



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

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

**Estudio de la dinámica de solvatación de
nanogotas de ^4He a temperaturas ultrafrías**

TESIS PROFESIONAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA:

LESLEY MARIANA SEDANO ORTEGA

DIRECTOR: DR. ANTONIO GAMBOA SUÁREZ

CUERNAVACA, MORELOS

ABRIL, 2024



A mi ángel en el cielo.

Esta tesis está dedicada a ti, quien siempre cuida de mí desde lo alto.

A veces siento tu presencia cuando la ciencia me desafía y la frustración parece abrumarme. Entonces, imagino tu sonrisa traviesa, burlándote con cariño de mis momentos de desconcierto. Sin embargo, también sé que estarías aplaudiendo hoy, orgulloso de cada logro alcanzado y de cada obstáculo superado.

Agradecimientos

En el emocionante camino hacia la culminación de esta investigación, reflexiono sobre cuál fue mi motivación inicial para emprender este proyecto. Recuerdo claramente el momento en que mi interés se despertó, remontándome a una clase con el Doctor Antonio Gamboa Suárez durante mis años de licenciatura. Recuerdo vivamente cómo nos sumergimos en la exploración de un problema aparentemente simple de una molécula diatómica interactuando con un átomo de Helio, que reveló capas infinitas de complejidad en el mundo de la físicoquímica teórica. Aquel momento desató mi curiosidad y me impulsó a adentrarme en un territorio desconocido pero apasionante.

Me llena de alegría recordar mi trayecto académico ha sido un viaje de descubrimiento y crecimiento. Durante mi maestría, amplié mis horizontes académicos, explorando temas que alguna vez me parecieron inalcanzables, lo cuál no podría ser posible sin las personas que están tras bambalinas en este trayecto. Por lo que quiero agradecer a todas las personas e instituciones que han desempeñado un papel crucial en el desarrollo y culminación de este proyecto de investigación:

En primer lugar, a mi tutor y asesor, el Doctor Antonio Gamboa Suárez, cuya guía experta y apoyo inquebrantable han sido el faro que me ha conducido a lo largo de los años de mi formación académica. Su dedicación y sabiduría fueron esenciales para moldear y materializar este trabajo. No solo ha compartido su profundo conocimiento y experiencia en el campo, sino que también ha demostrado un compromiso inquebrantable con mi crecimiento personal y profesional. El Dr. Gamboa ha sido un mentor compasivo y comprensivo. Siempre dispuesto a escuchar mis inquietudes y brindar apoyo, ha creado un ambiente de confianza y colaboración que ha permitido florecer mi creatividad y desarrollo académico. Su influencia perdurará más allá de los confines de esta investigación, ya que ha dejado

una marca indeleble en mi desarrollo académico y personal.

Quiero extender mi reconocimiento a mis respetados profesores que han sido un pilar importante para mi desarrollo académico, en particular a la Dra. Cercis Morera, que ha sido una inspiración constante, no solo por su vasto conocimiento en su campo de especialización, sino también por su pasión por compartirlo con sus estudiantes. Su dedicación en impartir conocimientos va más allá de lo académico; su enfoque pedagógico y su capacidad para transmitir conceptos complejos de manera clara y accesible han sido una verdadera revelación para mí.

Al Dr. Humberto Sanit Martín que ha sido un guía en este trayecto, a lo largo de nuestro recorrido juntos, sus preguntas en cada examen, aunque a veces consideradas complejas o difíciles de comprender en su totalidad, jugaron un papel crucial en la expansión de mis conocimientos. Su enfoque para explicar conceptos complejos de una manera más simple ha sido especialmente esclarecedor y ha contribuido significativamente a mi comprensión y desarrollo académico

Al Dr. Ramón Hernández su dedicación en impartir conocimientos y su disposición para brindar orientación y apoyo han enriquecido enormemente mi experiencia académica. A lo largo de las clases que tuve el privilegio de recibir de su parte, abordó temas sumamente complejos que enriquecieron mi comprensión del campo. Sus preguntas siempre desafiantes fueron una herramienta invaluable que me impulsó a reflexionar y a profundizar en mi aprendizaje. Su dedicación para corregir y orientarme en mis trabajos demuestra su compromiso inquebrantable con el desarrollo de sus estudiantes.

Además, deseo hacer una mención especial al Dr. David Farrely, quien desde la distancia ha brindado un apoyo a este proyecto. Su asesoramiento y aliento abrieron el camino para esta investigación.

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento al personal técnico y administrativo del Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas de la UAEM. Su dedicación incansable y eficiencia han sido pilares fundamentales en el desarrollo exitoso de este proyecto en todas sus etapas. Además, quiero agradecer a la UAEM por brindarme la oportunidad de hacer uso de las instalaciones y equipos que fueron de vital importancia para la realización de este proyecto. Asimismo, quiero expresar mi gratitud a CONACYT

por el apoyo financiero proporcionado, el cual fue fundamental para llevar a cabo esta investigación.

Este proyecto ha sido una verdadera muestra de apoyo de mis amigos y colegas, en especial quiero agradecer a C. Ariel Gonzáles Trejo y a Anthoni Alcaraz cuya contribución ha sido esencial en mi trayectoria académica. Más allá de nuestra colaboración en proyectos de investigación, su apoyo y aliento se han hecho evidentes en todas las facetas de nuestra vida académica.

Ariel ha sido más que un colega; ha sido mi compañero de aventuras y desvelos en este trayecto académico. Ha sido mi confidente, mi paño de lágrimas y uno de mis mayores impulsos para no rendirme. Nuestros momentos de celebración de logros, así como el apoyo mutuo durante los desafíos, han fortalecido nuestros lazos y han enriquecido nuestra amistad de una manera invaluable.

Quiero expresar mi sincero agradecimiento a Anthony por su continua disposición para compartir ideas, ofrecer perspectivas únicas y trabajar en equipo en cada etapa del camino. Su colaboración ha enriquecido enormemente nuestra experiencia académica, fortalecido nuestra amistad y ha sido una contribución significativa a nuestro éxito conjunto.

Agradezco de corazón a mis amigos y seres queridos por su inquebrantable apoyo, comprensión y aliento a lo largo de este desafiante proceso. Yeni, Angélica y Mauricio han sido pilares fundamentales, brindándome su respaldo tanto en los momentos cercanos como en la distancia, escuchándome practicar, alentándome y dándome ánimos para completar mi tesis. Esas noches de desvelo y conversaciones han sido, en muchas ocasiones, una fuente inagotable de energía que me ha impulsado hacia adelante. Su amistad y apoyo han sido mi roca en los momentos difíciles y una fuente de alegría durante las celebraciones.

A mi familia que me ha dado todo, su apoyo, su comprensión y cariño.

En especial, quiero dedicar unas palabras de agradecimiento a mi madre. Su amor incondicional, apoyo constante y sacrificio han sido los cimientos sobre los cuales he construido mi camino hacia la realización de este logro. Mamá, tu presencia ha sido más que una fuente de inspiración; ha sido la voz de aliento que nunca dejó de impulsarme hacia adelante. Te debo mi existencia y cada uno de mis logros, y espero que este logro sea un tributo a tu amor, tu valentía y tu inquebrantable fe en mí. Sin ti, nada de esto hubiera

sido posible. Gracias, mamá, por ser mi mayor inspiración y mi más grande apoyo.

Asimismo, quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mi padre. A lo largo de mi trayectoria académica y profesional, su apoyo inquebrantable ha sido fundamental. A pesar de las dificultades, siempre me ha alentado a alcanzar el éxito en mi carrera y trabajo. Agradezco profundamente su amor incondicional y la confianza que ha depositado en mí, espero sinceramente que este logro pueda retribuir de alguna manera todo el sacrificio y la guía que has brindado, ya que tu influencia ha sido indispensable en mi vida.

Tampoco puedo olvidar a mis Queridas abuelita Angelica y Nela, quienes siempre estuvieron presentes con buenos deseos y ánimos para que todo me saliera bien en la escuela. Sus bendiciones fueron un motor para mi motivación y determinación.

A mis hermanas les agradezco pues siempre me han motivado a explorar nuevos horizontes y adquirir conocimientos adicionales. Espero que este logro sirva como ejemplo para ustedes, demostrando que cualquier meta que se propongan es alcanzable.

Por último, pero no menos importante, quisiera dedicar unas palabras de agradecimiento a mi compañero de vida, Gibran Flores. Desde el inicio de este apasionante viaje, tú has sido mi más fiel compañero y mi mayor apoyo. Tu presencia constante y tu aliento inquebrantable han sido la brújula que me ha guiado en cada etapa de este proyecto de tesis.

Gibran, te agradezco infinitamente por creer en mí, incluso en los momentos en que yo misma dudaba de mis capacidades. Eres mi refugio durante las tormentas, mi compañero en las celebraciones y mi cómplice en los desafíos. Aprecio enormemente que siempre encuentres tiempo para escuchar mis ideas, incluso aquellas que parecen demasiado complejas. Valorizo tu paciencia y tu disposición para compartir momentos de reflexión conmigo.

También quiero agradecerte por tu comprensión y apoyo incondicional en los momentos de crisis, por tus gestos de cariño y por las deliciosas comidas que me comprabas cuando la presión parecía abrumarme. Tu presencia a mi lado ha sido mi mayor fortaleza y mi motivación constante para seguir adelante. Creo que este es el inicio de compartir nuestros logros y vamos por más.

Resumen

Esta tesis pretende profundizar en el estudio de un fenómeno muy interesante que presenta el ^4He a temperaturas y presiones muy bajas. Esta es su capacidad para solvatar moléculas y formar nanogotas, que al ser estudiadas estereoscópicamente presentan espectros rotacionales extremadamente bien resueltos, lo cual es completamente inusual para sistemas en fase líquida.

Está característica abre la puerta a numerosas aplicaciones en los campos de la síntesis, reactividad y caracterización moleculares.

El objetivo principal de esta investigación es comprender en profundidad cómo la anisotropía del potencial de interacción entre el helio y las moléculas afecta la solvatación de las nanogotas. La tesis se basa en la hipótesis de que la anisotropía del potencial desempeña un papel crucial en la distribución espacial y la solvatación de moléculas diatómicas. Centrándonos en el caso específico de rotores ligeros con constante rotacional relativamente grande.

Para abordar estos objetivos, se estudia estos sistemas cuánticamente utilizando el método de Difusión de Monte Carlo (DMC). La metodología se centra en simular la dinámica de moléculas diatómicas con constantes rotacionales relativamente altas y examinar cómo la anisotropía del potencial influye en el proceso de solvatación.

Para hacer este análisis de manera cuantitativa, se descompone el potencial en sus componentes isotrópicos y anisotrópicos, Y después, se modifican de manera artificial estas componentes permitiendo generar unas moléculas ficticias con una anisotropía del potencial modificada. Lo que permitirá estudiar sus efectos en la solvatación de moléculas específicas. En todos los casos, tanto en las moléculas originales, como en las modificadas, se realizan simulaciones dinámicas realizando cálculos cuánticos de DMC para investigar la dinámica

de solvatación de las nanogotas de ^4He , utilizando diversas moléculas con diferentes grados de anisotropía.

Las conclusiones de la investigación revelan información valiosa sobre la distribución espacial de los átomos de helio alrededor de las moléculas diatómicas seleccionadas durante el proceso de solvatación. Así como se revela que el potencial se encuentra relacionada con la renormalización de la constante rotacional, lo que reafirma y caracteriza de una manera más cuantitativa, lo que se ha encontrado en diversos estudios, que muestran que la anisotropía influye de manera importante en el alcance de la solvatación de la molécula, incluso en casos con moléculas de rotación rápida.

En resumen, esta tesis profundiza en el estudio de la solvatación de nanogotas de ^4He y su relación con la anisotropía del potencial. Proporciona información novedosa sobre la distribución espacial y la renormalización de constantes rotacionales en el proceso de solvatación de moléculas diatómicas. Los hallazgos tienen aplicaciones potenciales en diversas áreas, desde la química a la física.

Índice general

Agradecimientos	II
Resumen	VI
1. Introducción	1
2. Antecedentes	3
2.1. ^3He vs ^4He . Interacciones Débiles de Van der Waals.	5
2.2. Naturaleza del ^4He	6
2.3. Tipo de Rotores	7
2.3.1. Mecanismo de solvatación de Rotores Pesados	8
2.4. Mecanismo de solvatación de Rotores Ligeros	9
2.5. Anisotropía del Potencial	10
2.5.1. Sistemas He-HX (X=F,Cl,Br)	10
2.5.2. Sistemas con moléculas lineales con más de dos átomos)	11
2.6. Modelo de estudio	11
2.7. Superficies de energía potencial (SEP)	12
2.7.1. Sistemas He-HX (X=F,Cl,Br)	12
2.7.2. Desarrollo en series de las superficies de energía potencial	15
2.7.3. Método de cuadratura	16
2.8. Método de Difusión de Monte Carlo (DMC)	17
2.8.1. Fundamentos Teóricos del Método de DMC	17
2.8.2. Desplazamiento de la escala de energía	19

2.8.3. Algoritmo	20
2.8.4. Ajuste de la energía de referencia E_r	23
2.8.5. Método del nodo fijo	24
3. Justificación y Objetivos	29
3.1. Justificación	29
3.2. Objetivos	30
3.3. Hipótesis	31
4. Metodología	32
4.1. Cálculo del Potencial y Superficies de Energía Potencial	32
4.2. Medida de tendencia de Anisotropía del Potencial	36
4.3. Simulaciones utilizando el Método de Difusión de Monte Carlo	37
5. Resultados y Discusión	43
5.1. Análisis de la anisotropía del potencial en sistemas con HF, HCl y HBr: Cálculo del potencial a partir de componentes isotrópicas y anisotrópicas .	43
5.2. Resultados de Cálculos DMC	48
5.2.1. Distribución de distancias radiales	49
5.2.2. Histograma de distribución Angular	52
5.2.3. Función de distribución angular para cada Helio que conforma la simulación	55
5.3. Renormalización de la constante Rotacional	57
5.3.1. Renormalización de la constante Rotacional con sistemas NHe-HF .	59
5.3.2. Renormalización de la constante Rotacional con sistemas NHe-HCl	64
5.3.3. Renormalización de la constante Rotacional con sistemas NHe-HBr	68
6. Conclusiones	72
Bibliografía	74

Capítulo 1

Introducción

El ^4He presenta propiedades muy interesantes a muy bajas temperaturas. La experimentación con helio líquido llevó al descubrimiento en 1938, de que este se comporta como un superfluido bajo estas condiciones [1]. Este hallazgo fue realizado simultáneamente por Peter Kapitsa en la Academia Soviética de Ciencias y por Jack Allen y Donald Misener en los Laboratorios de la Royal Society en Cambridge, Inglaterra.

Desde entonces se han venido estudiado con detenimiento los fenómenos físico-químicos que presenta el ^4He a temperaturas y presiones bajas [2, 3, 1, 4, 5]. Entre algunas de sus propiedades se observa una viscosidad prácticamente nula y una conductividad térmica muy alta (30 veces mayor que la del cobre) además de muchos otros efectos sorprendentes e inusuales de observar para un fluido normal [6, 7].

Uno de ellos, es que a esas temperaturas y presiones resulta posible dopar al ^4He con diferentes moléculas, formando nanogotas en donde los átomos de ^4He envuelven a la misma, solvatándola [5, 8, 9].

Al estudiar estos sistemas espectroscópicamente, los espectros rotacionales se encuentran extremadamente bien resueltos [10, 2], lo cual es completamente inusual para sistemas en fase líquida, en donde la interacción solvente-soluto perturba de manera importante la resolución del mismo.

Los factores dinámicos que dan lugar a este comportamiento aún no han sido comprendidos en su totalidad, actualmente pero se sabe que existen dos factores primordiales que

influyen en la solvatación de la molécula en la nanogota.

El primero de ellos es el valor de la constante rotacional de la molécula solvatada. De una manera general, podemos clasificar a las moléculas en dos grandes grupos: rotores pesados con constante rotacional pequeña y rotores ligeros con constante rotacional grande. Dependiendo del tipo de rotor que se tenga se tendrán diferentes regímenes de solvatación [11, 12]. No obstante, existen muchos casos donde no es posible explicar la dinámica involucrada solamente a partir de este factor, dado que resulta muy importante considerar un segundo factor. Este es el grado de anisotropía del potencial de interacción helio-molécula [13, 14].

La influencia relativa de estas dos características de los sistemas, las constantes rotacionales y la anisotropía del potencial en la dinámica de solvatación de las nanogotas es un problema abierto que aún no ha sido comprendido en su totalidad, aunque se sabe que la correlación entre ellas está íntimamente relacionada con el régimen de solvatación que se esté tratando.

Este proyecto de tesis está enfocado en estudiar más a fondo la influencia de la anisotropía del potencial helio-molécula en la dinámica de solvatación de las nanogotas. Para ello, se realizarán simulaciones de la dinámica de los núcleos mediante métodos cuánticos. En particular, esto se realiza mediante la utilización del método de Difusión de Monte Carlo (DMC), el cual ha demostrado ser uno de los más efectivos para resolver la ecuación de Schrödinger para problemas que involucran varios núcleos.

Capítulo 2

Antecedentes

El ^4He es un isótopo del Helio de naturaleza bósónica, formado por dos neutrones, dos protones y dos electrones. A temperaturas cercanas al cero absoluto (por debajo de 2.17 K) es líquido que presenta un comportamiento superfluido, teniendo una viscosidad prácticamente nula, una conductividad térmica mayor que la del cobre (30 veces mayor) [2] y muchos otros efectos adicionales [1]. El dímero ^4He es famoso por su energía de enlace extremadamente pequeña ($\approx 1\text{mK}$ o $8,46 \times 10^{-7}\text{eV}$) y por su gran longitud de enlace ($\langle r \rangle \approx 100$ bohr) [15].

Una de las propiedades que resultan interesantes bajo estas condiciones es que resulta posible dopar al ^4He con diferentes moléculas, a estas temperaturas y presiones bajas, formando nanogotas en donde los átomos de ^4He envuelven a la misma, solvatándola [2]. En 1961, Becker et. al. informaron sobre la formación de haces de nanogotas de ^4He en experimentos que utilizaban expansiones criogénicas de gas de chorro libre [2]. Este es un procedimiento experimental que consiste en pasar el gas a alta presión a través de un orificio de 5 mm de diámetro en el vacío. Gracias a esto, se produce la evaporación de átomos de helio, consiguiendo enfriar las gotas de ^4He hasta temperaturas de 0.37 K, a esta temperatura el ^4He se comporta como superfluido.

Una vez formadas las nanogotas, es posible introducir en ellas, alguna molécula distinta que será envuelta por los átomos. Para que esto suceda las nanogotas pasan a través de una

cámara de dispersión de captación, donde las nanogotas de ^4He son forzadas a atravesar un vapor a baja presión con la molécula de estudio. La energía impartida a una gota por una molécula absorbida se convierte rápidamente en la evaporación de varios cientos de átomos de ^4He , y la gota vuelve rápidamente a su temperatura de equilibrio (0.37 K). Entonces se le hace pasar por un proceso de absorción de fotones, la energía de un fotón absorbido se disipa rápidamente, produciendo una gran evaporación de los átomos de ^4He y una disminución del tamaño de las gotas (del 2 al 10 %). Como resultado se obtienen un sistema puro y listo para ser observado espectroscópicamente.

En 1992 Goyal et. al. utilizaron esta técnica para hacer el análisis espectroscópico con SF_6 como molécula dopante [16], usando infrarrojo de alta resolución, como resultado obtuvieron unas líneas de absorción especialmente estrechas, estas son características de sistemas en fase gaseosa e inusuales en sistemas de fase líquida como el que estaban analizando.

Sin embargo, los espectros no son exactamente iguales a los que se esperaría tener si la sustancia fuese un gas, sino que se observa un desplazamiento de los valores de las constantes espectroscópicas. En particular, la constante rotacional B que se encontró para el complejo con SF_6 era de aproximadamente un tercio de B_0 , que es la constante rotacional del SF_6 en fase gaseosa.

En 1994, Vilesov y Toennies [10] realizaron mediciones de alta resolución que revelaron que las líneas espectrales del SF_6 solvatadas con ^4He eran inusualmente nítidas, como observamos en la figura 2.1, y presentaban evidencia de una estructura fina rotacional, lo que indica que las moléculas incrustadas pueden rotar libremente dentro de las nanogotas ^4He .

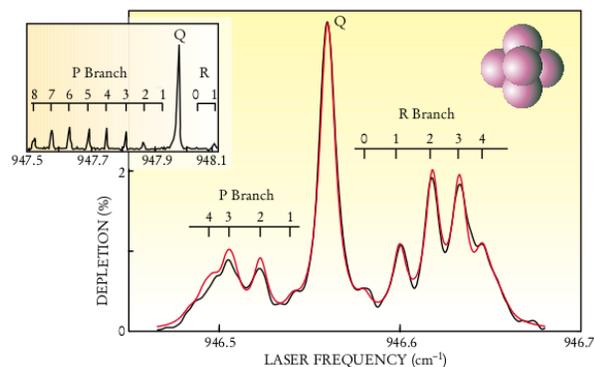


Figura 2.1: Transiciones rotacionales. Se pueden ver en el espectro infrarrojo (negro) de una molécula de SF_6 en una gota de ^4He de 2700 átomos. El espectro se parece mucho al de una molécula que gira libremente (rojo). (Figura tomada de [2].)

Las líneas son casi tan estrechas como las medidas para moléculas libres. Por el contrario, las líneas de rotación en líquidos clásicos rara vez se resuelven de una manera tan clara. Sin embargo, para la molécula de SF₆ octaédrica, el espectro rotacional presenta unas líneas más cercanas cuando la molécula se encuentra en medio del ⁴He que cuando se tiene una molécula libre en fase gaseosa. Dado que las energías de rotación para esta molécula están dadas aproximadamente por $E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I}(J(J+1))$ donde I es el momento de inercia de la molécula y J es su número cuántico de rotación, el espaciado más estrecho indica un mayor momento efectivo de inercia de la molécula en ⁴He.

2.1. ³He vs ⁴He. Interacciones Débiles de Van der Waals.

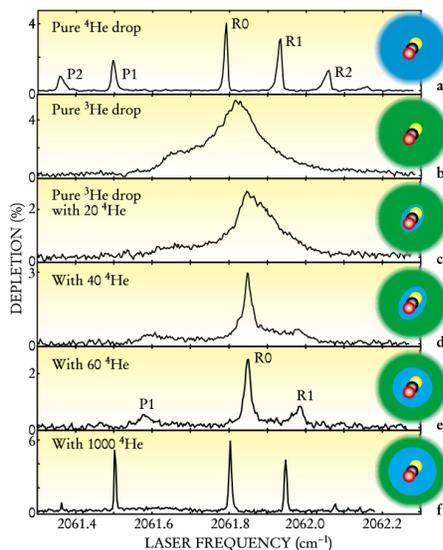


Figura 2.2: a) OCS en gota de ⁴He de 6000 átomos. b) OCS en una gota ³He que consiste en 12000 átomos. c-f) se agregan números crecientes de átomos ⁴He a ³He gotitas. Tomado de Tomado de Superfluid helium droplets: an ultracold nanolaboratory. (p.35)2001 [2].

Ante el comportamiento antes descrito, no quedaba claro si estas líneas rotacionales agudas podrían ser solo una consecuencia exclusiva de las interacciones extremadamente débiles de van der Waals entre los átomos de He con las moléculas dopantes. Para poder descartar la idea se realizó un experimento donde se medían los espectros de rotación de nanogotas de ³He dopadas con la molécula de sulfuro de carbonilo y oxígeno (OCS) [8] y agregando átomos de ⁴He aumentando de esa manera, la proporción ⁴He / ³He en cada experimento sucesivo.

En el caso donde el solvente es el ³He puro, a pesar de tener una interacción igualmente débil con la molécula, no se presentan las líneas de absorción bien definidas en los espectros (Fig.2.2.b), observándose en este caso un espectro similar al que se tendría en fase líquida.

A medida que se aumenta la cantidad de átomos de ^4He se van recuperando gradualmente las líneas de absorción bien definidas en el espectro (Fig.2.2.f). Si estas líneas en el espectro fuesen sólo consecuencia de interacciones extremadamente débiles de Van der Waals, entonces en ^3He , las líneas deberían ser aún más nítidas debido a que este último presenta mayor energía de punto cero. Entonces, una hipótesis plausible es que el comportamiento bosónico del ^4He debe ser un factor importante en el mecanismo de solvatación de la molécula.

Este fenómeno fue investigado en 2004 por López-Durán et al. [17], quienes en su artículo analizaron el impacto del carácter bosónico o fermiónico de los átomos de helio alrededor de una molécula de $\text{Br}_2(\text{X})$, a través de simulaciones de espectros Raman vibrorrotacionales. Mediante cálculos de tipo química cuántica, demostraron que el espín del helio desempeña un papel crucial en las diferencias observadas en la estructura rotacional de las moléculas dopadas en gotas de helio, siendo responsable de la diferencia drástica observada en los espectros de OCS en ^3He con respecto a lo observado con con nanogotas de ^4He [8].

2.2. Naturaleza del ^4He

El ^4He es de naturaleza bosónica, debido a que su espín es igual a cero, entre sus características esta que la función de onda cuántica que describe sistemas de bosones es simétrica respecto al intercambio de partículas y no cumple con el principio de exclusión de Pauli.

El experimento descrito anteriormente [8], se puede explicar a partir de esta naturaleza bosónica del ^4He , donde los átomos alrededor de la molécula solvatada podrán ocupar el mismo estado cuántico. Dado que se tienen temperaturas muy bajas, existirá una tendencia a ocupar los estados cuánticos más bajos, con un momento angular muy pequeño. El momento angular total del sistema está dado por: $J_{sis} = j_{mol} + \sum_{i=\text{He}} \ell_i$, siendo J_{sis} el momento angular total, j_{mol} el de la molécula dopante y ℓ_i el de cada uno de los átomos de helio con respecto al centro de masas del complejo. Sólo el momento angular total es una cantidad que se conserva; por tanto, va a existir intercambio de momento angular de la

molécula con los diferentes ℓ_i y por tanto, éstas cantidades no se conservan por separado. Entonces, el hecho de ir agregando más átomos de helio en interacción con la molécula, hará que la transferencia de momento angular átomos-molécula se encuentre cada vez más repartida entre los diferentes helios, lo cual va gradualmente generando un ambiente isotópico alrededor de la molécula, en donde los momentos angulares de la molécula y los helios se vayan conservando cada vez de mayor manera ocasionando una rotación libre de la molécula.

Esto mismo es imposible en el caso del ^3He , que es un fermión, ya que debido al principio de exclusión de Pauli, al ir agregando más átomos, estos se verán obligados a ocupar estados cuánticos donde el momento angular es cada vez mayor, siendo el proceso de transferencia de momento angular átomo-molécula cada vez más intenso y localizado, lo cual desestabilizará el sistema imposibilitando que se observe la rotación libre dentro de las nanogotas.

La dinámica que da lugar a este fenómeno, aún no se comprende en su totalidad, pero se sabe que existen dos factores primordiales que influyen en la solvatación. El primero es el valor de la constante rotacional.

2.3. Tipo de Rotores

Se puede clasificar, de manera muy general, a los rotores en dos grupos, dependiendo del valor de la constante rotacional, siendo estos rotores ligeros o pesados. Recordemos que la constante de rotacional está relacionada con el momento de inercia de manera inversa: $B = \frac{\hbar^2}{2I}$. El momento de inercia refleja la distribución de masa de un cuerpo o de un sistema de partículas en rotación, respecto a un eje de giro, es decir, el momento de inercia mide la resistencia que un cuerpo en rotación opone al cambio de su velocidad de giro. Por lo que, al hablar de una constante rotacional de valor pequeño nos indica mayor resistencia a rotar, hablando entonces de un rotor pesado, mientras que una constante rotacional más

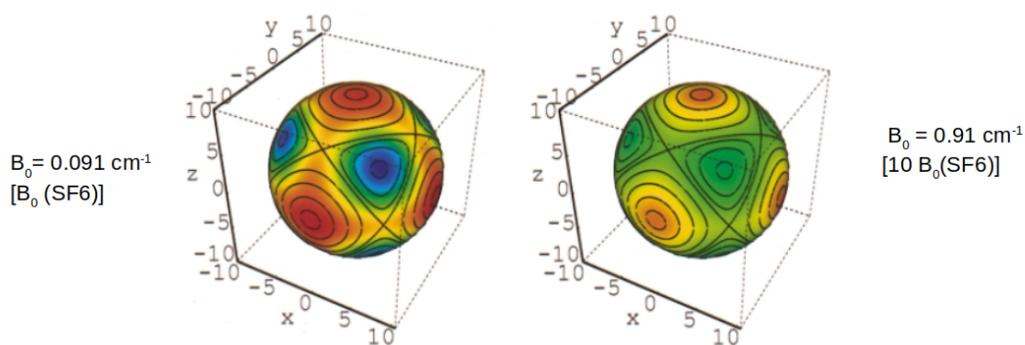


Figura 2.3: Función de onda de estado fundamental para ${}^4\text{He}_8 \text{SF}_6$, proyectada en una esfera de radio $r = 8$ a.u. La molécula de SF_6 está en el centro de la esfera y los enlaces S-F están alineados con los ejes. El azul que denota valores altos (en los ejes C_3) El rojo con valores bajos (en los ejes C_4). Las líneas negras superpuestas muestran niveles de contorno del potencial de $\text{SF}_6 - {}^4\text{He}$ en este radio. Distancias en a.u. Tomado de Rotational Level Structure of SF_6 -Doped ${}^4\text{He}_N$ Clusters.(p.3814)1999 [12].

grande nos indica que tenemos en rotor más ligero.

2.3.1. Mecanismo de solvatación de Rotores Pesados

Uno de los primeros sistemas estudiados fue el de SF_6 el cual presenta un comportamiento de **rotor pesado** ya que su constante de rotación es pequeña. En 1999 se realizó un estudio donde en primera instancia se analizó lo que pasaba con cúmulos de ${}^4\text{He}_8$ dopados con SF_6 [12], donde se encontró que existía una disminución de la constante rotacional de la molécula al ir aumentando el número de átomos. Esto se explica a partir de un seguimiento adiabático de los átomos de Helio a medida que la molécula rota, es decir, la molécula, arrastra una fracción de la densidad de helio a medida que gira. En la figura 2.3 (lado izquierdo) se muestra una esfera donde se proyecta la función de onda, que representa la probabilidad de densidad, en los puntos azules es donde se tiene mayor probabilidad de encontrar a los ${}^4\text{He}$ esto significa que pueden seguir la rotación adiabáticamente de la molécula de SF_6 , es decir, se pueden ajustar de forma esencialmente instantánea a la rotación del SF_6 , mientras que cuando se aumenta 10 veces la constante rotacional (Fig.2.3 lado derecho) la función de onda está notablemente más deslocalizada, indicando que el grado de seguimiento adiabático disminuye, lo que resulta en una distribución más isotrópica de ${}^4\text{He}$ en el marco fijo de la molécula.

Se observa entonces en la figura 2.3 (lado derecho) una rotación como rotor libre del complejo molécula-átomos de helio, sin embargo el momento de inercia del sistema en conjunto es mayor que el que se tendría si se tuviera al SF₆ rotando libremente en fase gaseosa, esto se ve reflejado en la disminución de la constante rotacional.

2.4. Mecanismo de solvatación de Rotores Ligeros

El otro caso es de los **rotores ligeros**, donde la constante rotacional es grande. Como ejemplo tenemos el trabajo elaborado por Ramilowski et. al. [13] en 2007, en donde se realizaron cálculos de DMC para los estados de rotación HX-(⁴He)_N, complejos con $N \leq 20$ y $X = \text{F, Cl, Br}$. En este, también se encuentra una rotación de cada uno los sistemas HX-(⁴He)_N como un rotor libre, sin embargo en estos casos apenas se da el seguimiento adiabático, esto lo podemos observar en la figura 2.4, donde B_{eff} es el valor calculado de la constante rotacional en función del número de helios, B_{eff} al ir aumentando el número de helios va tomando el valor que se tendría cuando la molécula gira libremente en fase gas (B_0), es decir, hay una renormalización de la constante rotacional. La pequeña disminución en la constante rotacional de éstas moléculas con respecto a la que tienen en fase gaseosa, implica que el seguimiento adiabático tiene que ser poco importante en estos casos. Ya que estas moléculas tienen una constante rotacional grande se tendrá entonces una rotación muy rápida de la molécula con un cierto número de átomos de helio a su alrededor. Conforme este número se va incrementando, la molécula se encontrará rotando en un entorno cada vez más isotrópico, dando lugar a una conservación de los momentos angulares por separado.

Sin embargo existen muchos casos donde no es posible explicar la dinámica de solvatación solamente a partir del valor de la constante rotacional, por lo que el segundo factor de importancia en la dinámica de solvatación de las nanogotas es el grado de anisotropía del potencial de los sistemas.

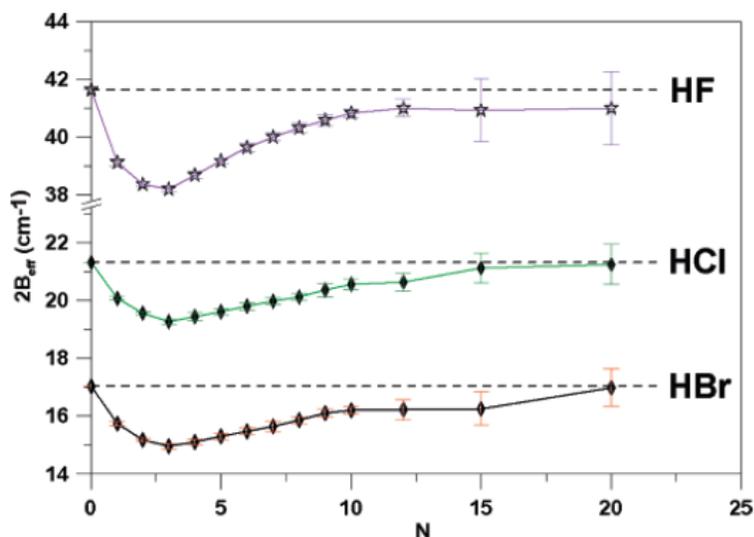


Figura 2.4: Los valores de la energía rotacional para las tres moléculas HX en función del número de átomos de He, N. ($B_{eff} = \frac{E_{(101)} - E_{(000)}}{2}$), esta es el equivalente a B_0 . Tomado de Rotational Structure of small ^4He

Clusters Seeded with HF, HCl and HBr Molecules.(p.12287)2007 [?].

2.5. Anisotropía del Potencial

2.5.1. Sistemas He-HX (X=F,Cl,Br)

Uno de los casos donde el grado de anisotropía resulto un factor de gran importancia es justo en el experimento de Ramilowski et. al. [13], se esperaba que la disminución de la constante rotacional de los sistemas HBr y HCl en nanogotas ^4He fuese mayor que para HF en la nanogota, debido al valor de la constante rotacional de los sistemas, HF tiene una constante de rotación considerablemente mayor que las otras dos moléculas. Sin embargo este no fue el resultado, obteniendo una disminución mayor en el valor de la constante rotacional en el sistema con HF (Fig.2.4) y de hecho el valor al que llega la B_{eff} no es el valor de la constante rotacional en fase gas B_0 como en los otros casos, este sistema tiene la característica de tener un potencial de mayor anisotropía en comparación con HCl y HBr. Esto último sugiere que la constante de rotación no es el único factor que tiene influencia en la dinámica de solvatación, sino que también se debe tomar en cuenta el nivel de anisotropía del potencial para explicar con mayor profundidad el mecanismo de solvatación de las moléculas.

2.5.2. Sistemas con moléculas lineales con más de dos átomos)

Otro ejemplo de que la anisotropía del potencial es de importancia en la solvatación de las nanogotas de ^4He es en el trabajo de Paolini et al [14]. En el se compara lo que ocurre en la dinámica de solvatación las moléculas de OCS ($B_0 = 0,203\text{cm}^{-1}$) y HCN ($B_0 = 1,478\text{cm}^{-1}$) en nanogotas de ^4He con sus contra partes modificadas artificialmente: f -OCS ($B_0 = 1,478\text{cm}^{-1}$) y f -HCN ($B_0 = 0,203\text{cm}^{-1}$). En estos casos, se mantiene el mismo potencial de interacción, pero las constantes rotacionales se intercambian, haciendo a OCS más ligero cuando es f -OCS y a HCN más pesado cuando es f -HCN.

Para hacer la comparación se utiliza algo llamado **Renormalización de la constante rotacional**, que se ha mencionado anteriormente, en el trabajo se mide como:

$$\Delta = B_{eff}/B_0 \quad (2.1)$$

En el caso de OCS, se tiene una renormalización $\Delta = 0,36$, mientras que para el HCN, $\Delta = 0,90$. Se espera entonces que para el f -OCS, al ser más ligero, se obtenga una renormalización (Δ) mayor que su original. En el caso del f -HCN se espera obtener una renormalización menor que su original, al ser más pesado. A pesar de ello, se obtiene un grado de renormalización similar al que se tenía con las moléculas originales; teniéndose una renormalización de $\Delta = 0,33$ para f -OCS y de $\Delta = 0,81$ para f -HCN. Estos resultados muestran que existen casos donde el grado de anisotropía del potencial resulta el factor fundamental a tomar en cuenta para explicar la solvatación, mientras que el valor de la constante rotacional en sí misma no es demasiado relevante.

2.6. Modelo de estudio

Los sistemas que se estudiarán en este proyecto son: He-HX (X=F,Cl,Br) representados en la figura 2.5. En estos casos se tiene moléculas lineales HX, donde la orientación en un marco de referencia fijo en el espacio está dada por los ángulos α_r y β_r y la coordenada r mide la separación entre los átomos H y X que conforman la molécula, la cual se considerará constante e igual a la distancia de equilibrio r_e de la diatómica.

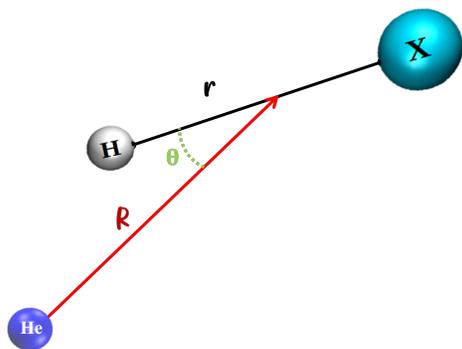


Figura 2.5: Representación de las coordenadas del sistema

XH, respectivamente.

El vector r va desde el átomo más pesado X al hidrógeno. La orientación del vector que conecta al helio con la molécula, en el mismo marco de referencia fijo esta dada por los ángulos α_R y β_R . $R = |\mathbf{R}|$ es la distancia desde el átomo de He al centro de masa molecular y θ es el ángulo relativo entre este vector y el eje molecular r . Por lo que $\theta = 0$ y $\theta = \pi$ corresponden a las configuraciones lineales He-HX y He-

2.7. Superficies de energía potencial (SEP)

Todos los cálculos que se realizaron suponen potenciales de interacción molécula-He y He-He por pares. Para la interacción He-He, se utilizó la superficie de energía potencial de Aziz. et al. 1987 [18]. El potencial es simplemente una función de la distancia entre dos átomos de He cualesquiera.

2.7.1. Sistemas He-HX (X=F,Cl,Br)

En el artículo de Farelly et al. [13] se calcularon directamente los SEP ab initio de los tres complejos He-HX van der Waals. Esencialmente, las tres SEP se obtuvieron ajustando un número considerable de energías de interacción obtenidas en los niveles de singulares y dobles de cuple cluster, incluidas las correcciones triples conectadas (CCSD(T)). Esto se hizo usando el quintuplete zeta de valencia polarizada consistente de correlación aumentada (He-HF y He-HCl) y los conjuntos de bases SDB-aug-cc-pVQZ (He-HBr) extendidos con un conjunto de funciones de enlace medio $3s3p2d1f1g$. Estos conjuntos de bases se

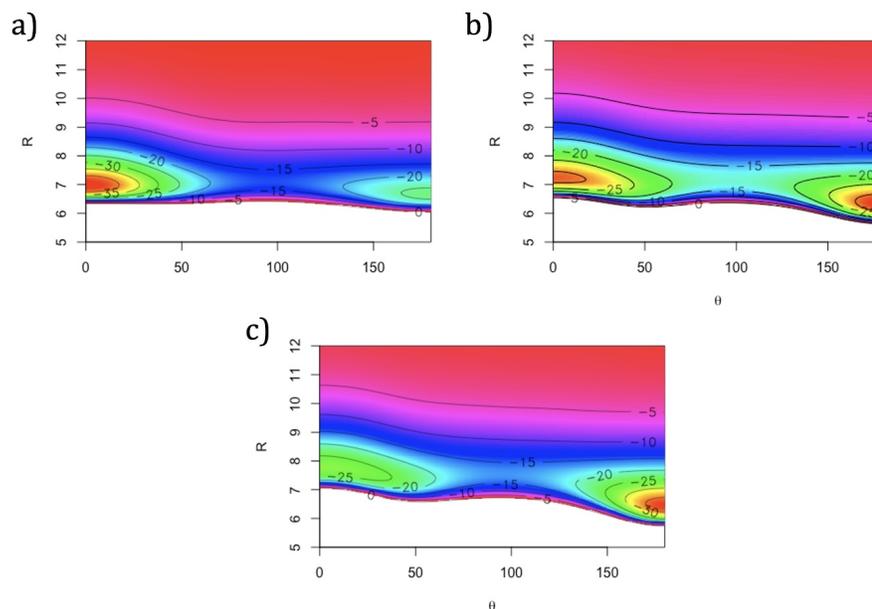


Figura 2.6: Diagramas de contorno de la SEP, He-HX, a)HF, b)HCl y c)HBr

seleccionaron después de estudios sistemáticos llevados a cabo en geometrías intermoleculares representativas. El error de superposición de conjuntos de bases se corrigió utilizando el método de contrapeso de Boys y Bernardi [19]. Para posteriormente ajustar funciones analíticas a estos resultados, que se describen más adelante.

La caracterización de las superficies de energía potencial para los complejos de la forma He-HX (X=F, Cl, Br) en dos dimensiones se ha realizado previamente en el artículo de Ramilowski et al. [13] se encuentra que cada potencial se caracteriza por dos mínimos correspondientes a configuraciones lineales, es decir, He-HX para el mínimo global y He-XH el otro mínimo. Como podemos observarlo en los diagramas de contorno de la SEP en la figura 2.6 y en la tabla 2.1 se enumeran los mínimos para cada uno de los sistemas.

Las energías de interacción de un solo punto ab initio se ajustaron a la función analítica $V(R, \theta)$ sugerida originalmente por Bukowski et al.[20]. La función de energía potencial $V(R, \theta)$ es la suma de dos términos: un término de corto alcance, V_{sh} , y un término asintótico, V_{as} :

$$V(R, \theta) = V_{sh}(R, \theta) + V_{as}(R, \theta) \quad (2.2)$$

molécula	Tipo	θ (deg)	R(bohr)	V(cm^{-1})
He-HF	Mínimo	0.00*	5.983*	-43.844*
	Mínimo	180.0	5.679	-26.164
	P. Silla	95.94	6.080	-16.877
He-HCl	Mínimo	180.0*	6.344*	-32.733*
	Mínimo	0.00	7.240	-31.160
	P. Silla	97.19	7.120	-17.226
He-HBr	Mínimo	180.0*	6.428*	-37.462*
	Mínimo	0.00	7.772	-27.723
	P. Silla	95.94	7.529	-16.425

Tabla 2.1: Potenciales HX-He(X=F,Cl,Br) calculados a partir de la Ec. 2.2

(*)Corresponde al mínimo global

Donde:

$$V_{sh}(R, \theta) = G(R, \theta)e^{D(\theta)+B(\theta)R} \quad (2.3)$$

y:

$$V_{as}(R, \theta) = f_6(|D(\theta)R|) \frac{C_6^0 P_0(\cos\theta) + C_6^2 P_2(\cos\theta)}{R^6} + f_7(|D(\theta)R|) \frac{C_1^7 P_1(\cos\theta) + C_7^3 P_3(\cos\theta)}{R^7} \quad (2.4)$$

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

$$X(\theta) = \sum_{l=0}^5 x_l P_l(\cos\theta) \quad (2.5)$$

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

$$G(R, \theta) = \sum_{l=0}^5 (g_{0,l} + g_{1,l}R + g_{2,l}R^2 + g_{3,l}R^3) P_l(\cos\theta) \quad (2.6)$$

y

$$f_n(x) = 1 - e^x \sum_{k=0}^n \frac{|x|^k}{k!} \quad (2.7)$$

Es una función de amortiguación Tang-Toennies [21] con $x = R \times \mathbf{D}(\theta)$; b_l , d_l , g_{kl} , y los parámetros C_l^n son todos ajustables. Estos valores están dados en todos los casos, de tal manera que se tenga el valor de $V(R, \theta) = 0$ para $R \rightarrow \infty$.

2.7.2. Desarrollo en series de las superficies de energía potencial

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

$$V(R, \theta) = \sum_{\lambda} V_{\lambda}(R) P_{\lambda}(\cos\theta) \quad (2.8)$$

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

Para calcular el potencial con esta nueva función necesitamos calcular las funciones radiales, $V_{\lambda}(R)$, para ello, se hará uso de las propiedades de ortogonalidad de los polinomios de Legendre. Multiplicando la ecuación 2.8 por $P_{\gamma}(\cos\theta)$ e integrando de $[-1,1]$, se tiene:

$$\begin{aligned} & \int_{-1}^1 V(R, \theta) P_{\gamma}(\cos\theta) d \cos \theta \\ &= \int_{-1}^1 \sum_{\lambda} V_{\lambda}(R) P_{\lambda}(\cos\theta) P_{\gamma}(\cos\theta) d \cos \theta \end{aligned} \quad (2.9)$$

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

$$= \sum_{\lambda} V_{\lambda}(R) \int_{-1}^1 P_{\lambda}(\cos\theta) P_{\gamma}(\cos\theta) d \cos \theta \quad (2.10)$$

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

$$\begin{aligned} &= \sum_{\lambda} V_{\lambda}(R) \delta_{\lambda\gamma} \\ &= V_{\gamma}(R) \end{aligned} \quad (2.11)$$

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

$$V_\lambda(R) = \int_{-1}^1 V(R, \theta) P_\lambda(\cos\theta) d \cos \theta \quad (2.12)$$

Para resolver este tipo de integrales se puede recurrir a diferentes métodos numéricos; tales como el del trapecio, Simpson, etcétera. En este caso, al estar haciendo una integración sobre los ángulos se utiliza el método de Cuadratura de Gauss-Legendre, dada su alta precisión.

2.7.3. Método de cuadratura

El método de cuadratura es una aproximación de una integral definida de una función [22].

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

$$\int_{-1}^1 f(x) dx \approx w_0 f(x_0) + w_1 f(x_1) + \dots + w_n f(x_n) = \sum_{i=1}^k w_k f(x_k) \quad (2.13)$$

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

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

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

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

2.8. Método de Difusión de Monte Carlo (DMC)

2.8.1. Fundamentos Teóricos del Método de DMC

El método de Difusión de Monte Carlo resulta altamente eficiente y exacto para obtener la energía y la función de onda del estado fundamental de un sistema determinado [23]. Para ser implementado se requiere que la función de onda en dicho estado sea real y positiva. Como es el caso de los sistemas bonicos que estudiamos. El método puede ser formulado esencialmente de dos maneras distintas.

La primera está basada en la similitud que existe entre la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo utilizando un tiempo imaginario, y una ecuación de difusión-reacción [24]. El término de energía cinética en la ecuación de Schrödinger corresponde a la parte difusiva de la ecuación, mientras el término dependiente del potencial es equivalente a la parte reactiva. La ecuación de Schrödinger correspondiente puede ser resuelta de manera análoga por medio de simulaciones de procesos de difusión aleatorios junto con procesos de nacimiento y muerte. La densidad de probabilidad de estas caminatas al azar es idéntica a la función de onda en el estado fundamental para los casos en que esta es positiva en todas partes.

La otra formulación se puede hacer utilizando el formalismo de la integral de caminos de Feynman [?]. Al utilizar este método se puede expresar la función de onda como una integral multidimensional que tendrá que ser evaluada utilizando integración de Monte Carlo [23].

Para estas formulaciones se lleva cabo el mismo algoritmo, que representa el método de DMC.

Tiempo imaginario en la Ecuación de Schrödinger

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

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (2.14)$$

donde el hamiltoniano tiene la siguiente forma:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \quad (2.15)$$

Suponiendo que el potencial para $x \rightarrow \pm\infty$ se vuelve infinito, es decir, el movimiento de partículas se limita a un dominio espacial finito, la solución formal de la Ec. (2.14) puede escribirse como un desarrollo en serie en términos de las funciones propias de \hat{H}

$$\Psi(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \varphi_n(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \quad (2.16)$$

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

$$\hat{H} \varphi_n(x) = E_n \varphi_n(x) \quad (2.17)$$

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

$$E_0 < E_1 \leq E_2 \leq \dots \quad (2.18)$$

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

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \varphi_n(x) \varphi_m(x) = \delta_{nm} \quad (2.19)$$

Los coeficientes de la serie c_n en (2.16) son entonces

$$c_n = \int_{-\infty}^{\infty} dx \varphi_n(x) \Psi(x, 0), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.20)$$

describen la superposición del estado inicial $\Psi(x, 0)$, de lo contrario se supone real, con las funciones propias $\varphi_n(x)$ en (2.17).

2.8.2. Desplazamiento de la escala de energía

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

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + [V(x) - E_R] \Psi \quad (2.21)$$

y el desarrollo

$$\Psi(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \varphi_n(x) e^{-i \frac{E_n - E_R}{\hbar} t} \quad (2.22)$$

Rotación del tiempo de Wick.

Ahora realicemos una transformación del tiempo real al tiempo imaginario (también conocido como rotación de Wick) introduciendo la nueva variable $\tau = it$. La Ecuación de Schrödinger (2.21) se convierte en

$$\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial \tau} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + [V(x) - E_R] \Psi \quad (2.23)$$

y el desarrollo (2.22):

$$\Psi(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \varphi_n(x) e^{-\frac{E_n - E_R}{\hbar} \tau} \quad (2.24)$$

Al observar el ordenamiento energético (2.18), se puede inferir de (2.24) el siguiente comportamiento asintótico para $\tau \rightarrow \infty$

- I. Si $E_R > E_0$, $\lim_{\tau \rightarrow \infty} \Psi(x, \tau) = \infty$, la función de onda diverge exponencialmente rápido;
- II. Si $E_R < E_0$, $\lim_{\tau \rightarrow \infty} \Psi(x, \tau) = 0$, la función de onda desaparece exponencialmente rápido;

- III. Si $E_R = E_0$, $\lim_{\tau \rightarrow \infty} \Psi(x, \tau) = c_0 \Phi_0(x)$, la función de onda converge, hasta un factor constante c_0 definido a través de (2.7), a la función de onda del estado fundamental

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

La función de onda de estado fundamental, para una sola partícula, no tiene nodos y siempre se puede cumplir el requisito de no desaparecer eligiendo una función de onda inicial definida positiva centrada en una región del espacio donde $\varphi_0(x)$ es suficientemente grande. Ahora buscamos una forma práctica de integrar la ecuación (2.23) para una energía de referencia arbitraria E_R y la función de onda inicial $\Psi(x, 0)$, esto se logra utilizando el formalismo de la integral de caminos, el procedimiento matemático que comprende dicho formalismo excede los propósitos de este trabajo.

2.8.3. Algoritmo

El algoritmo del método sigue de los pasos:

- a. **Paso 0.** Configuración inicial. En este paso es necesario dar posiciones iniciales para cada una de las N_0 réplicas iniciales. Al hacer esto, se está definiendo la función de onda inicial $\psi(x, 0)$. Mientras peor sea la aproximación de $\psi(x, 0)$ a la función de onda en el estado fundamental $\varphi(x)$, se requerirá un mayor número de iteraciones para que el proceso de simulación converja. Normalmente se definen las posiciones iniciales de manera aleatoria, pero dentro de un intervalo de valores donde se espera tener mayor densidad de probabilidad de la función de onda. Esto se hace a partir de un análisis físico cualitativo del sistema.

- b. **Proceso de difusión.** Una vez definidas todas las posiciones iniciales, se van calculando las sucesivas posiciones $x_1^{(i)}, \dots, x_{N_p}^{(i)}$ a partir de la ecuación:

$$x_n^{(i)} = x_{n-1}^{(i)} + \sigma \rho_n^{(i)} \quad (2.25)$$

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

- c. **Procesos de nacimientos y muertes.** Cada vez que se da un paso según el proceso anterior, con el fin de calcular la integral de caminos, sería necesario ir calculando los valores de $W(x_j)$ e irlos multiplicando por los valores de $P(x_j, x_{j-1})$, hasta llegar al paso final. Sin embargo, desde el punto de vista computacional, resulta más eficiente ir generando nuevas réplicas de los caminantes, con una probabilidad que será proporcional a $W(x_j)$. De esta manera, después de cada paso, se tendrá un histograma con las distribuciones espaciales de los caminantes, el cual, al normalizarse, será igual al valor de la función de onda en ese momento. En este proceso, cada caminante es reemplazado por un cierto número m_n de caminantes, donde este número está dado por:

$$m_n = \text{mín} [[W(x_n) + u], 3] \quad (2.26)$$

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

- $m_n = 0$: La réplica se elimina y desaparece de la simulación. Es decir, se tiene una “muerte”.
- $m_n = 1$: La réplica se mantiene sin ninguna modificación y se manda al siguiente proceso de difusión.
- $m_n = 2$: La réplica se mantiene, pero se inicia además una nueva réplica. La posición de la réplica será la misma que la original.

- $m_n = 3$: La réplica se mantiene, pero se inicia además dos nuevas réplicas. Una vez efectuados estos “nacimientos”, todas los caminantes obtenidos se envían a un nuevo proceso de difusión.

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

$$W(x_n) = \exp\left[\frac{[V(x_n) - E_R]\Delta\tau}{\hbar}\right] \quad (2.27)$$

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

$$W(x) \approx 1 - \frac{V(x) - E_r}{\hbar} \Delta\tau \quad (2.28)$$

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

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

Al finalizar el proceso de nacimientos y muertes, el conjunto de réplicas está listo para ser sometido a un nuevo proceso de difusión. Sin embargo, antes de hacerlo es necesario

ir ajustando el valor de la energía de referencia con el fin de conseguir que ésta se vaya acercando al valor de la energía en el estado fundamental E_0 , y por tanto la función de onda resultante converja de la misma manera. El procedimiento de ajuste se explica a continuación.

2.8.4. Ajuste de la energía de referencia E_r

Debido al proceso de nacimientos y muertes, el número total de réplicas N_j en un paso determinado variará con respecto al valor original N_0 . Como se mostró previamente, para valores de E_R mayores que la energía en el estado fundamental E_0 , la función de onda tiende a cero de manera exponencial. Es decir, se tendrá que todos los caminantes, eventualmente morirán. Por otro lado, para valores de E_R menores que E_0 , la función de onda crece también exponencialmente. Es decir, el número N_j crece de manera continua a cada paso. Solamente para un valor de $E_R = E_0$, uno tendrá una distribución estable en la cual el número de réplicas fluctúe en torno al valor de N_0 . Este comportamiento proporciona un criterio para ir ajustando el valor de la energía de referencia, de tal forma que cada vez se aproxime más al valor de E_0 . En un paso j determinado la ecuación (2.28) promediada sobre todas las réplicas es:

$$\langle W \rangle_j \approx 1 - \frac{\langle V \rangle_j - E_r}{\hbar} \Delta\tau \quad (2.29)$$

siendo la media del potencial:

$$\langle V \rangle = \frac{1}{N_j} \sum_{i=1}^{N_j} V(x_j^{(i)}) \quad (2.30)$$

donde el subíndice j contabiliza el paso y el superíndice (i) se utiliza para numerar la i -ésima réplica. Se busca un comportamiento donde el número de réplicas no aumente ni disminuya demasiado en cada paso, sino que oscile en torno al valor de N_0 . Esto se consigue cuando el valor de $\langle W \rangle_j$ está cercano a la unidad. Por tanto, una posible elección de la energía E_R en el primer paso sería:

$$E_R^{(1)} = \langle V \rangle_1 \quad (2.31)$$

Sin embargo, dado que al principio, la distribución inicial de réplicas, en general diferirá de manera importante de $\varphi_0(x)$, pueden llegarse a dar cambios considerables en el número de caminantes. Por eso, en el siguiente paso, será necesario realizar una corrección adicional para tratar de compensar este efecto. Si se tiene $N_j/N_0 < 1$, uno debería elegir un valor para E_R que aumentara el número de réplicas con el fin de acercarse al número original. Esto se consigue eligiendo un valor mayor que el dado por la ecuación (2.31). Por otro lado, si $N_j/N_0 > 1$, se deberá disminuir el número de réplicas, por lo que deberemos dar un valor de E_R menor que el dado por (2.31). Una posible ecuación que cumple con estas condiciones, está dada por:

$$E_R^{(2)} = \langle V \rangle_1 + \frac{\hbar}{\Delta\tau} \left(1 - \frac{N_1}{N_0} \right) \quad (2.32)$$

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

2.8.5. Método del nodo fijo

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

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

Un ejemplo fácil que logra explicar este método es el caso de la partícula en una caja, el problema trata de una partícula libre confinada a permanecer en una región finita del espacio definida de 0 a L (L es la longitud de la caja), La partícula es limitada poniendo barreras en el punto 0 y en el punto L donde le potencial tenga valor infinito, el valor del potencial dentro de los límites es igual a cero, haciendo imposible el paso de la partícula fuera de sus barreras. En este caso a ecuación de Schrödinger es:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \Psi(x, y) = E\Psi(x, y) \quad (2.33)$$

y cuyas energías se obtienen de la siguiente manera:

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mL^2} = n^2 \frac{h^2}{8mL^2} \quad (2.34)$$

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

En este caso la función de onda en el estado fundamental $n = 1$ con energía $E_0 = \frac{h^2}{8mL^2}$ no tiene nodos (Fig.2.7), pero la función para el primer estado excitado $n = 2$ con energía $E_{n=2} = 4 \frac{h^2}{8mL^2}$ tiene un nodo en $L/2$, donde la la función de onda es siempre positiva para $0 < x < L/2$, mientras que para $L > x > L/2$ la función de onda es siempre negativa antisimétrica con respecto a la parte positiva de la función de onda, esto lo observamos en la Figura 2.7.

De esta manera el problema para $n = 2$ se divide en dos cajas, al simular el problema por medio del método cuántico de Difusión de Monte Carlo, se parte de una distribución aleatoria de réplicas, de esta manera tendremos caminantes de un lado del nodo y del otro lado. Y cuando alguna réplica cruce el nodo esta será eliminada y la distribución de caminantes en el nodo será nula. Por otra parte, estaremos calculando simulaciones simultáneas en dos regiones del espacio en donde en ninguna de ellas se tiene la presencia de nodos, por lo que el método será aplicable a cada región por separado.

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

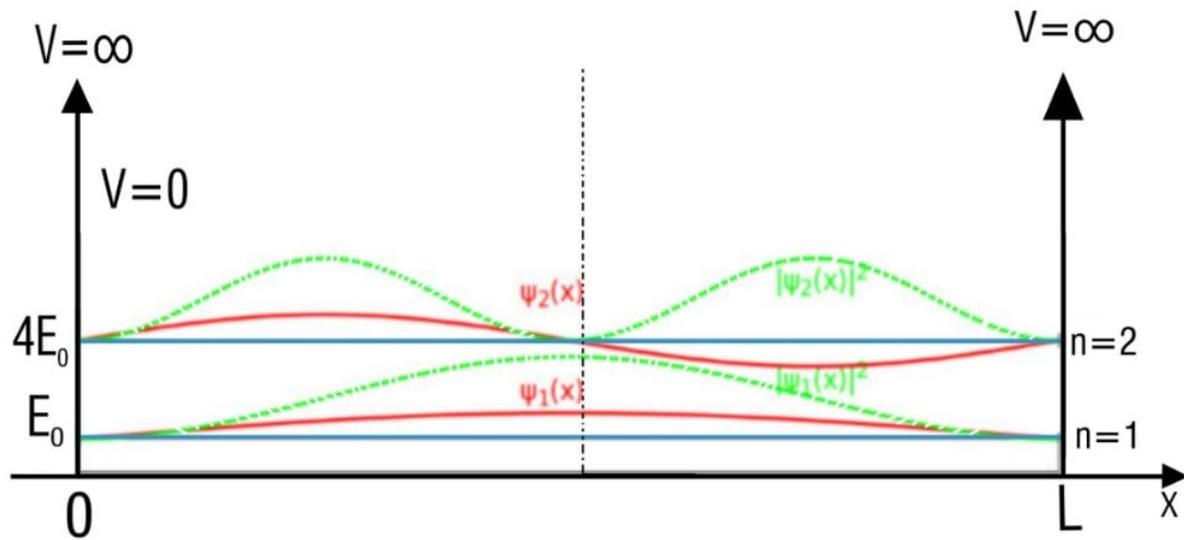


Figura 2.7: Funciones de onda de la partícula en una caja (líneas rojas continuas) y el cuadrado de la función de onda (líneas verdes discontinuas). Las líneas azules son la representación de la energía de cada estado en función de la energía del estado fundamental.

$$E = E_{n_x} + E_{n_y} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right) \quad (2.35)$$

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

$$E_{n_x=2, n_y=2} = \frac{\pi^2}{2L^2} (n_x^2 + n_y^2) = 4\pi^2 \quad (2.36)$$

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

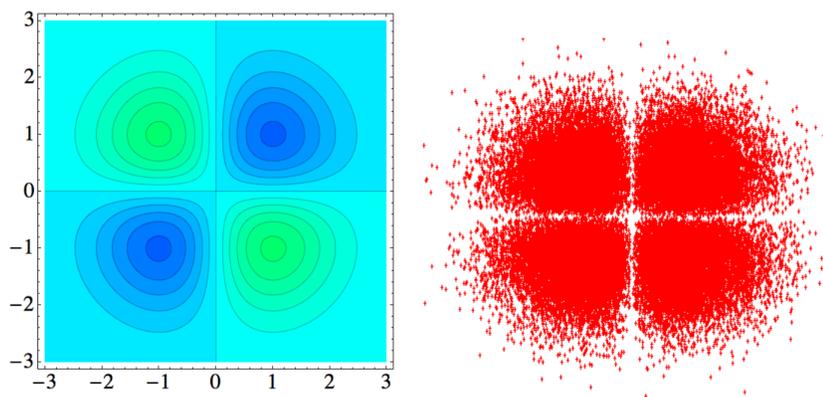


Figura 2.8: $n_x = n_y = 2$ Estado 2D

En estos casos resulta sencillo encontrar el valor del nodo, sin embargo, existen casos más complejos donde obtener el valor del nodo parece casi tan complicado como obtener la función de onda en si misma. Una forma de obtener los nodos de forma eficiente en muchos casos es encontrar algunos de los nodos de manera exacta sobre ciertos sistemas a partir de consideraciones de simetría, como en el artículo de Bressanini y Reynolds [25]

En otros casos, es suficiente con calcular la superficie nodal de forma aproximada. Una de las aproximaciones más sencillas es considerar el caso límite de potencial isotrópico.

Funciones nodales isotrópicas.

Este tipo de funciones son las más sencillas de calcular, y corresponden a los nodos que tendría la función de onda en el límite de potencial isotrópico, en este caso el potencial de interacción no presenta dependencia angular.

Cuando se tiene un potencial isotrópico, el hamiltoniano es separable y entonces no solamente el momento angular total J se conserva sino que también el momento angular de la molécula j y los de los helios con respecto al centro de masas de la molécula ℓ también son constantes . Los nodos calculados a partir de las funciones nodales isotrópicas son simplemente productos de dos armónicos esféricos :

$$\Phi_{j\ell}^{JM}(\hat{R}\hat{r}) = Y_{\ell}^{m_{\ell}}(\hat{R})Y_j^{m_j}(\hat{r}) \quad (2.37)$$

En el caso de complejos de van der Waals como los que se utilizan en el estudio de este proyecto, el utilizar funciones nodales isotrópicas ha demostrado ser una buena aproximación para el caso de rotores ligeros [13].

A pesar de que la aproximación isotrópica es suficiente para algunos casos, existen otros sistemas donde al utilizar este tipo de funciones se obtienen resultados que difieren de manera importante al compararlos con métodos más exactos como el de Método de Canales Acoplados.

Capítulo 3

Justificación y Objetivos

3.1. Justificación

Alrededor del año 1908 comenzó la experimentación con helio 4 (^4He) líquido a bajas presiones y temperaturas, llevando al descubrimiento de la superfluides en el año de 1938 [1]. Desde entonces hasta la actualidad se ha estudiado con detenimiento los fenómenos físico-químicos que presenta el ^4He a estas temperaturas y presiones. Una de las más importantes y de interés para este proyecto de tesis es que en estas condiciones resulta posible dopar al ^4He con diferentes moléculas, formando nanogotas en donde los átomos de ^4He envuelven a la misma, solvatándola. Al ser estudiadas espectroscópicamente, presentan espectros rotacionales extremadamente bien resueltos, lo cual es completamente inusual para sistemas en fase líquida. Esto proporciona una sonda espectroscópica para el estudio de las moléculas dopantes, presentándose un amplio panorama de posibles aplicaciones futuras, tanto en el campo de la síntesis como en el de caracterización.

Sin embargo, los factores dinámicos que dan lugar a este comportamiento aún no han sido explicados por completo. En particular, aún no es comprendida completamente la influencia relativa de la anisotropía del potencial en la solvatación de las nanogotas. Por ello el trabajo realizado en el proyecto de tesis contribuirá a la exploración y profundización en la comprensión de la influencia de esta propiedad en el caso de rotores ligeros con potenciales que presentarán distintos grados de anisotropía. Para ello se realizarán cálculos

cuánticos de las nanogotas de helio utilizando el método de Difusión de Monte Carlo.

3.2. Objetivos

Objetivo General:

Realizar un estudio detallado de la influencia de la anisotropía del potencial helio-molécula en la solvatación de las nanogotas así como establecer una correlación con los valores de las constantes rotacionales, de las moléculas. Para ello se realizarán cálculos cuánticos de las funciones de onda nucleares empleando el método de Difusión de Monte Carlo para diferentes moléculas y condiciones de anisotropía.

Objetivos Particulares:

- Realizar la descomposición del potencial en su componente isotrópica y las anisotrópicas, a fin de contar con expresiones versátiles en donde se pueda modificar la anisotropía del potencial de manera artificial, a fin de poder estudiar los efectos de la modificación del potencial en la solvatación de moléculas específicas.
- Encontrar una manera de cuantificar la anisotropía del potencial que resulte efectiva en la comparación de las diferentes simulaciones a realizar.
- Aplicar el método cuántico de Difusión de Monte Carlo para investigar la dinámica de solvatación de las nanogotas de ^4He , utilizando diferentes moléculas y potenciales con diferentes grados de anisotropía.
- Realizar el análisis de las diferentes simulaciones a fin de encontrar correlaciones entre la constante rotacional y el grado de anisotropía del potencial en la solvatación de nanogotas de ^4He .
- Obtener funciones de distribución radial y angular para condiciones cercanas a la solvatación, a fin de comprender aspectos estructurales de la configuración de las nanogotas.

3.3. Hipótesis

Basándonos en la naturaleza de las interacciones entre los átomos de helio y las moléculas de HF, HCl y HBr, planteamos la siguiente hipótesis: "Se espera que la anisotropía del potencial juegue un papel importante en la distribución espacial y la solvatación de las moléculas de HF, HCl y HBr".

Considerando las características de los átomos de helio y las moléculas estudiadas, se espera que exista una relación entre la forma y la anisotropía del potencial con la distribución de los átomos de helio durante el proceso de solvatación. Específicamente, se espera que una mayor anisotropía del potencial resulte en una renormalización más lenta de la constante rotacional, mientras que una menor anisotropía del potencial favorecería la renormalización de la constante rotacional con un menor número de átomos de helio.

Capítulo 4

Metodología

Para este trabajo se optó por elegir moléculas diatómicas con una constante rotacional relativamente alta, por lo que se espera tener una renormalización cercana al 100 %, tal y como se demostró en el trabajo de Farrelly et al. [13]. A partir de la hipótesis del artículo de que propone que los efectos en la renormalización de la constante rotacional van ligados al grado de anisotropía que tiene el potencial de los sistemas estudiados, He-HX (X = F, Cl y Br), se encontró interés por el estudio de estos sistemas para enfocarnos en el estudio de la influencia del potencial.

Por lo que se seleccionaron estas moléculas para el estudio del proyecto: HF, HCl, HBr. Debido a que se ha encontrado en el caso de HF la renormalización de la constante rotacional era menor y no se alcanzaba a tener el 100 % de está a pesar de tener una constante rotacional mayor, por lo que se esperaría que la renormalización del HF se diera de manera más rápida y completa que en los otros sistemas.

4.1. Cálculo del Potencial y Superficies de Energía Potencial

Para realizar el cálculo del Potencial y Superficies de Energía Potencial se ha construido un programa escrito en Fortran 90, que permite calcular los distintos valores de $V_\lambda(R)$, así como $P_\lambda(\cos\theta)$ descritos en la ecuación 2.8 de la sección 2.7.2 de esta tesis, el valor de

lamda se toma como $v_\lambda = 20$. para los sistemas He-HF, He-HCl y He-HBr se recurre al cálculo del potencial descrito en el artículo de Farrelly et. al. [13].

Para el cálculo de $V_\lambda(R)$ se requiere fijar una R, que hace un barrido de 2 angstroms a 30 angstroms. Esto se realiza con una subrutina de cuadratura basado en la sección 2.7.3 que explica el método de cuadratura de Gauss-Legendre, donde el resultado de la integral es la suma de la función evaluada en puntos óptimos multiplicada por un peso ponderado, estos ya están calculados y solo son utilizados en la integración.

En el caso del cálculo de los $P_\lambda(\cos\theta)$, se realiza el cálculo variando $\cos\theta$ de 1 a -1 . La ecuación que los cálcula es la siguiente:

$$x = \cos\theta$$

$$(1 - x^2)\frac{d^2P(x)}{dx^2} - 2x\frac{dP}{dx} + l(l + 1)P(x) \tag{4.1}$$

Sim embargo se utiliza una subrutina que ya calcula los polinomios de legendre como un desarrollo de sumas.

Así obtenemos archivos con listas que lucen de la siguiente manera:

Archivo que contiene la información de $V_\lambda(R)$ para HF, donde la columna 1 es el varor de R la columna 2 es el valor de $V_0(R)$ y así sucesivamente hasta llegar a $V_{20}(R)$

2.000	73182.937	16900.061	...	0.0063	0.0015
2.033	68646.733	15998.663	...	0.0058	0.0014
2.066	64383.601	15142.348	...	0.0054	0.0012
...		
...		
34.933	-0.35E-9	-0.11E-11	...	-0.3E-16	0.2E-15
34.966	-0.35E-9	-0.10E-11	...	-0.3E-15	0.2E-16
35.000	-0.34E-9	-0.10E-11	...	-0.3E-15	0.2E-16

Al graficar los datos del archivo que contiene los $V_\lambda(R)$ se obtienen gráficos como la Fig.4.1.

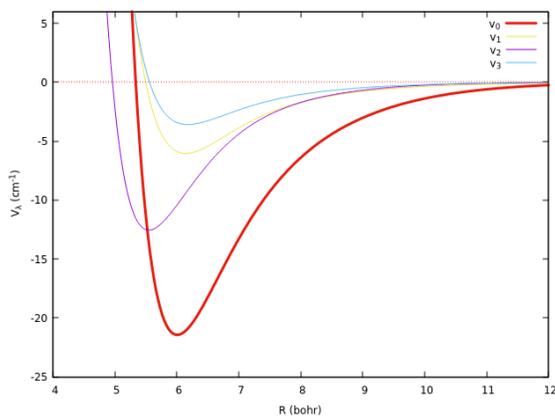


Figura 4.1: Perfil Radial del Potencial para He-HF en SEP

Archivo que contiene la información de $P_\lambda(\cos\theta)$ para HF, donde la columna 1 es el valor de $\cos\theta$ la columna 2 es el valor de $P_0(\cos\theta)$ y así sucesivamente hasta llegar a $P_{20}(\cos\theta)$

1.000	1.000	1.000	...	1.000	1.000
0.998	1.000	0.998	...	0.654	0.621
0.996	1.000	0.996	...	0.372	0.320
...		
...		
-0.996	1.000	-0.996	...	-0.372	0.320
-0.998	1.000	-0.998	...	-0.654	0.621
-1.000	1.000	-1.000	...	-1.000	1.000

De esta forma tenemos separadas las componentes isotrópicas y anisotrópicas del potencial. Para realizar el cálculo de $V(R, \theta)$, recurrimos a la ecuación 2.8.

Se construyó para ello un programa, en Fortran90, que realizar el cálculo del potencial $V(R, \theta)$. En este programa se generan nuevos puntos de R y θ , se eligen el número de lambdas que se quieren utilizar para el cálculo, esto de $\lambda = 0 - 20$ y el sistema con el que se va a trabajar. Se creó un modulo que calcula los nuevos valores de $V_\lambda(R)$ y $P_\lambda(\cos\theta)$ a partir de la interpolación de puntos con los datos de las litas previamente calculados.

De esta manera para cada punto R y θ podemos calcular el $V(R, \theta)$ y además podemos

modificar nuestro sistema de manera artificial, ya que podemos cambiar cuantos términos de λ se utilizan y así mismo, podemos multiplicar cada término por algún número o peso para que este término tenga menor o mayor influencia en el cálculo del potencial.

Al graficar el potencial con respecto a R y θ se obtienen los diagramas de contorno de la SEP. Para poder estar seguros que el Potencial se está calculando de la forma correcta y que es fiable se compara con el potencial de la Ecuación 2.2 [13].

Anteriormente en la tesis de licenciatura se hizo la implementación de este programa, por lo cual para explorar la influencia de la anisotropía se modificaron los potenciales de manera ficticia para crear sistemas más con potenciales anisotrópicos y más anisotrópicos de forma hipotética.

Uno de los componentes del potencial que observa tienen mayor influencia en la anisotropía del potencial es el término v_2 , ya que su contribución se ve mayor en los gráficos de los perfiles del potencial que dependen de la componente radial Fig.4.1.

Debido a ello se ha seleccionado este término para su modificación para de esta manera hacer cada uno de los potenciales más isotrópicos o más anisotrópicos.

Se realizó el cálculo del potencial con los sistemas:

- Sistema He-HF potencial Ec. 2.8 con $V_\lambda = 20$
- Sistema He-HF modificando de manera ficticia el potencial con $V_\lambda = 20$ y $0,5 * v_2$
- Sistema He-HF modificando de manera ficticia el potencial con $V_\lambda = 20$ y $2 * v_2$
- Sistema He-HCl potencial Ec. 2.8 con $V_\lambda = 20$
- Sistema He-HCl modificando de manera ficticia el potencial con $V_\lambda = 20$ y $0,5 * v_2$
- Sistema He-HCl modificando de manera ficticia el potencial con $V_\lambda = 20$ y $2 * v_2$
- Sistema He-HBr potencial Ec. 2.8 con $V_\lambda = 20$
- Sistema He-HBr modificando de manera ficticia el potencial con $V_\lambda = 20$ y $0,5 * v_2$
- Sistema He-HBr modificando de manera ficticia el potencial con $V_\lambda = 20$ y $2 * v_2$

4.2. Medida de tendencia de Anisotropía del Potencial

Si bien ahora contamos con una forma de modificar el potencial, haciéndolo más o menos anisotrópico otorgando diferentes pesos a las componentes, no contábamos con una forma de dar un estimado de cuan isotrópico o anisotrópico puede ser este.

Para ello hemos propuesto una forma de determinar la medida de anisotropía del potencial. Calculando esta tendencia a partir de la desviación estándar de los valores del mismo a lo largo del camino de reacción o camino de mínima energía, que configuracionalmente va de un mínimo a otro, esto se muestra en la siguientes imágenes:

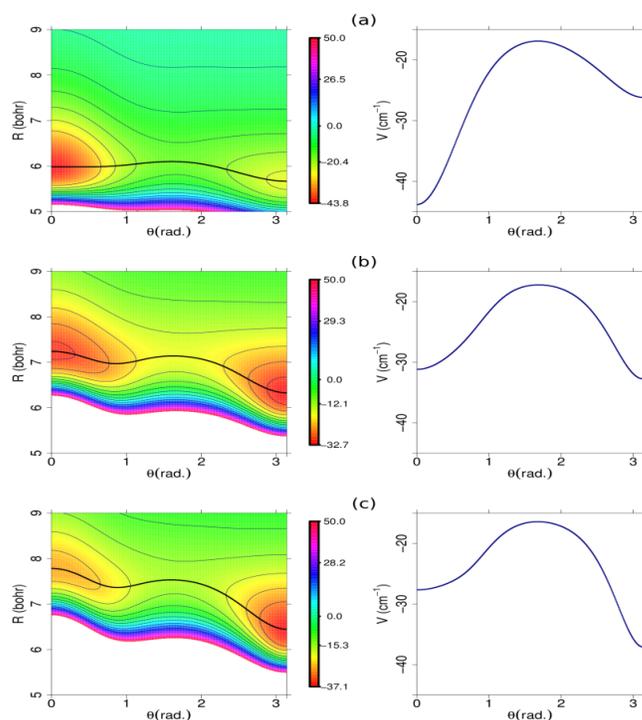


Figura 4.2: Columna derecha SEP calculada a partir de Ec. 2.2 a)HF, b)HCl, c)HBr y en línea negra se muestra el camino de mínima energía. En la columna derecha se muestran los valores del potencial a lo largo del camino de mínima energía.

Del lado izquierdo observamos que para cruzar de un mínimo a otro se debe pasar por el punto de silla, si mapeamos la dinámica del sistema a lo largo de la SEP, encontraremos que esta se encuentra alrededor del camino de reacción.

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

$$\alpha = \frac{1}{n} \frac{[\sum_i^n (V_i - \langle V \rangle)^2]^{1/2}}{|\langle V \rangle|} \quad (4.2)$$

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

Una vez que se tienen una forma de calcular el potencial a partir de sus componentes isotrópicas y anisotrópicas para poder modificarlo y crear un sistema ficticio con un potencial más anisotrópico o más isotrópico según se quiera; y además podemos tener una medida de tendencia que nos indique que tan isotrópico o anisotrópico lo estamos haciendo, podemos proceder al cálculo de la dinámica con estos sistemas: He-HF, He-HCl y He-HBr.

4.3. Simulaciones utilizando el Método de Difusión de Monte Carlo

En la sección 2.8 se explica cuales son los fundamentos teóricos que dan lugar a la implementación del método de DMC para un caso general, así como el algoritmo de implementación.

Éste método es el que utilizamos para el cálculo de las energías y las funciones de onda del sistema. Los pasos seguidos para realizar Input de la simulación son los siguientes:

- Dentro de nuestro input en el programa se puede modificar el cálculo para las los diferentes sistemas con las moléculas: HF, HCl y HBr. Así como podemos seleccionar el cálculo de la constante rotacional de los sistemas o se puede meter de manera manual, de esta forma también tenemos la posibilidad de modificar al sistema con una constante rotacional ficticia que crea un sistema hipotético con la constante rotacional deseada. Además de poder modificar en número de helios con los cuales queremos realizar el cálculo.

- Se fija el número de réplicas de $N_0 = 5000$. Este valor se determina a base de prueba y error, al hacer la comparación de los valores de energía que se obtienen al calcular las energías del sistema considerando un sólo átomo de helio y comparando los resultados en el artículo de Farrelly et. al. [13] de los cálculos con el método de Canales Acoplados (para la resolución de problemas que involucran un mayor número de partículas). Al igual que se fija el número de pasos que se utilizarán para realizar el cálculo, en nuestro caso realizamos la simulación durante 1000000 pasos, esto asegura que el cálculo converge de manera correcta. Y se Utilizan 5 cálculos diferentes para obtener medias de energía por cada cálculo.
- Es necesario definir el intervalo de tiempo $\Delta\tau$ que se va a utilizar. La determinación adecuada de este parámetro es crucial en el proceso de simulación. Si este valor llega a ser demasiado pequeño la distribución de caminantes que se calcula convergerá muy lentamente a la función de onda que se quiere calcular lo que hace que el tiempo de simulación requerido sea demasiado grande y por otro lado es necesario que este valor sea pequeño para que los operadores de energía cinética y de energía potencial en la ecuación de Schrödinger conmuten, obteniéndose resultados suficientemente exactos. Para nuestro problema hemos utilizado un $\Delta\tau = 1u.a.$ para el cálculo de los estados fundamentales y de estados excitados.
- Dentro del input también podemos seleccionar la forma en la que queremos que se calcule el potencial, una de ellas es el cálculo del potencial con la ecuación 2.2 descrita en la sección 2.7.1 o de la forma a partir de las componentes isotrópicas y anisotrópicas del potencial descrito en la sección 3.1, esto fue previamente introducido en el proyecto de Licenciatura.
- Para utilizar el cálculo del potencial a partir de las componentes isotrópicas y anisotrópicas, se debe considerar el uso de lambdas que tendrán para el cálculo del potencial, se tiene el uso de $\lambda = 1$ a 20 y si se requiere cambiar el valor de alguna componente, de manera que se modifique el potencial para crear un sistema hipotético con cierta característica del potencial.

- Para el cálculo de estados excitados: Dentro del input se puede seleccionar que estado se quiere calcular, si el estado fundamental o el primer estado excitado

A partir de estos datos de entrada podemos correr los cálculos de diferentes sistemas, modificando el potencial de manera ficticia para crear sistemas mas isotrópicos o más anisotrópicos de manera ficticia.

Con la finalidad de estudiar el efecto de la anisotropía del potencial y su relación con la solvatación de las moléculas hemos realizado los siguientes protocolos de cálculo:

- Calcular el estado fundamental y primer estado excitado del sistema He-HF con:
 - 1 - 8 He
 - Potencial Ec. 2.8 con $V_\lambda = 20$
 - 5000 caminantes
 - 1000000 pasos
 - 5 corridas
 - $\Delta\tau = 1$
- Calcular el estado fundamental y primer estado excitado del sistema He-HF, haciendo más isotrópico el potencial , con:
 - 1 - 8 He
 - Potencial Ec. 2.8 con $V_\lambda = 20, 0,5 * V_2$
 - 5000 caminantes
 - 1000000 pasos
 - 5 corridas
 - $\Delta\tau = 1$
- Calcular el estado fundamental y primer estado excitado del sistema He-HF , haciendo más anisotrópico el potencial, con:

- 1 - 8 He
 - Potencial Ec. 2.8 con $V_\lambda = 20, 2 * V_2$
 - 5000 caminantes
 - 1000000 pasos
 - 5 corridas
 - $\Delta\tau = 1$
- Calcular el estado fundamental de la molécula HCl con:
- 1 - 8 He
 - Potencial Ec. 2.8 con $V_\lambda = 20$
 - 5000 caminantes
 - 1000000 pasos
 - 5 corridas
 - $\Delta\tau = 1$
- Calcular el estado fundamental y primer estado excitado del sistema He-HCl, haciendo más isotrópico el potencial , con:
- 1 - 8 He
 - Potencial Ec. 2.8 con $V_\lambda = 20, 0,5 * V_2$
 - 5000 caminantes
 - 1000000 pasos
 - 5 corridas
 - $\Delta\tau = 1$
- Calcular el estado fundamental y primer estado excitado del sistema He-HCl , haciendo más anisotrópico el potencial, con:
- 1 - 8 He

- Potencial Ec. 2.8 con $V_\lambda = 20, 2 * V_2$
- 5000 caminantes
- 1000000 pasos
- 5 corridas
- $\Delta\tau = 1$
- Calcular el estado fundamental y primer estado excitado del sistema He-HBr con:
 - 1 - 8 He
 - Potencial Ec. 2.8 con $V_\lambda = 20$
 - 5000 caminantes
 - 1000000 pasos
 - 5 corridas
 - $\Delta\tau = 1$
- Calcular el estado fundamental y primer estado excitado del sistema He-HBr, haciendo más isotrópico el potencial , con:
 - 1 - 8 He
 - Potencial Ec. 2.8 con $V_\lambda = 20, 0,5 * V_2$
 - 5000 caminantes
 - 1000000 pasos
 - 5 corridas
 - $\Delta\tau = 1$
- Calcular el estado fundamental y primer estado excitado del sistema He-HBr, haciendo más anisotrópico el potencial, con:
 - 1 - 8 He
 - Potencial Ec. 2.8 con $V_\lambda = 20, 2 * V_2$

- 5000 caminantes
- 1000000 pasos
- 5 corridas
- $\Delta\tau = 1$

Capítulo 5

Resultados y Discusión

5.1. Análisis de la anisotropía del potencial en sistemas con HF, HCl y HBr: Cálculo del potencial a partir de componentes isotrópicas y anisotrópicas

Se llevaron a cabo cálculos utilizando potenciales en donde se modifica la anisotropía para simular un sistema hipotético y explorar el efecto de la misma en la interacción molécula-helio. Aunque estos potenciales son ficticios, su uso resulta de ayuda para estudiar y comprender los mecanismos involucrados en la anisotropía de esta interacción.

Al modificar artificialmente el potencial para aumentar o disminuir la anisotropía, logramos observar cambios significativos al aumentar o disminuir el término anisotrópico v_2 , que es el que tiene una mayor contribución si observamos las Figuras b) 5.1, 5.3 y 5.5.

Cuando aumentamos la anisotropía, notamos que el término v_2 compite de manera más equitativa con el término isotrópico v_0 . Esto indica que la anisotropía del potencial se vuelve más notable y que la contribución de v_2 se vuelve más relevante en el sistema, incluso en el caso extremo del HF se observa que el término v_2 aumenta de tal manera, que llega a representar una mayor contribución respecto al término v_0 (Fig. 5.1(c)).

Por otro lado, al disminuir la anisotropía, aunque el término v_2 contribuye menos, aún

existen otros términos anisotrópicos que influyen en la interacción, por lo que el efecto de disminuir el término v_2 tiene un menor efecto en la dinámica de solvatación. (Fig. a) 5.1, 5.3 y 5.5).

Diagramas de contorno de la SEP de He-HF con diferentes potenciales

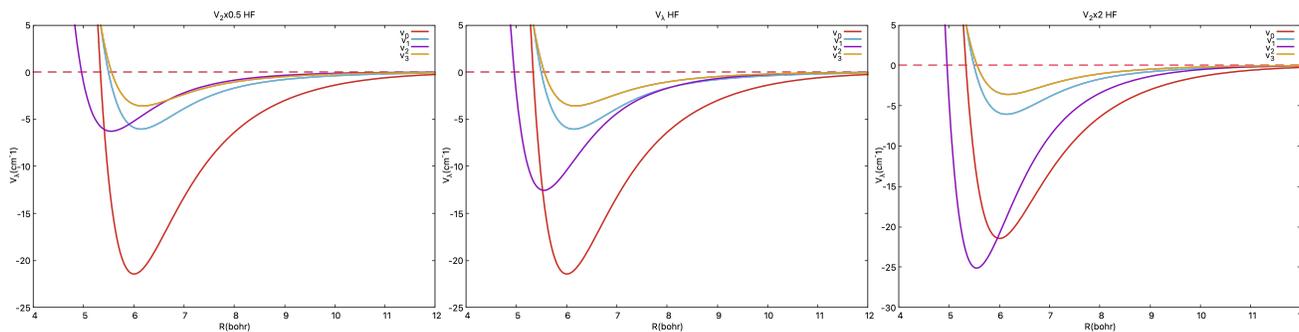


Figura 5.1: a) Perfil Radial de Potencial para He-HF en SEP con potencial ficticio con $0,5 * v_2$, b) He-HF sin modificaciones , c) He-HF con potencial ficticio con $2 * v_2$

En el caso de HF, al obtener gráficas de los potenciales con las diferentes modificaciones: se observó que en la Fig.5.2(a), los pozos presentaban menos profundidad en comparación con la Fig.5.2(b). Esto indica que al disminuir el término v_2 , los pozos se vuelven menos profundos. Por otro lado, al aumentar el término v_2 , se notó que los pozos de los mínimos se volvían más profundos (Fig.5.2(c)), lo cual es consistente con el aumento o disminución de la anisotropía.

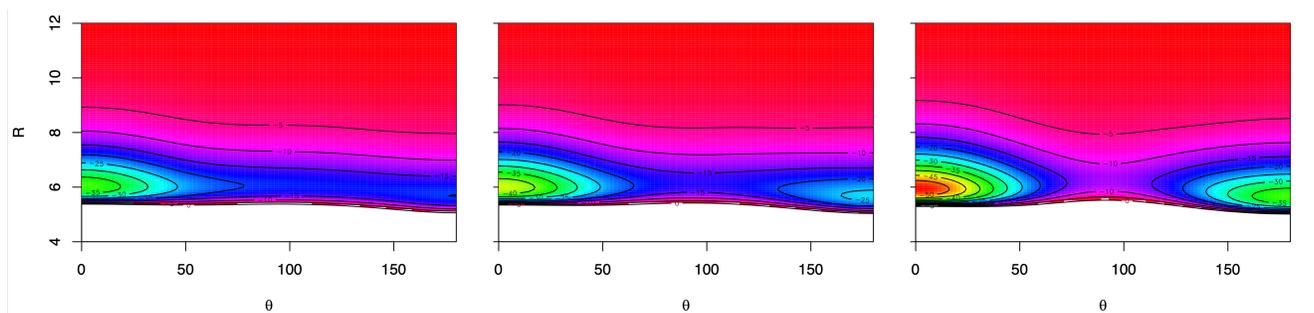


Figura 5.2: Superficie de Energía potencial calculada con potencial Ec.2.8 para a) HF con $V_\lambda = 20$ y $0,5 * v_2$, b) HF con $V_\lambda = 20$, c) HF con $V_\lambda = 20$ y $2 * v_2$

Además, se llevó a cabo un análisis de la anisotropía del potencial utilizando un método descrito en la sección de metodología (sección 3.2) utilizando la medida α . Los resultados

mostraron que al reducir el término v_2 , se produjo una disminución en la anisotropía, reflejada por un valor de $\alpha = 0,0269$ obtenido (Tabla 5.1). Por el contrario, al aumentar el término v_2 , se obtuvo una anisotropía de $\alpha = 0,0465$.

HF	
Términos de λ	α
20	0.032595514
20, $v_{\lambda=2} \times 0,5$	0.026935583
20, $v_{\lambda=2} \times 2$	0.046500454

Tabla 5.1: Tendencia de Anisotropía para el sistema ${}^4\text{He-HF}$

En el caso de HCl, realizamos un análisis de la superficie de energía potencial al disminuir el término v_2 . Observamos que esta disminución provocó una reducción en la profundidad de los mínimos de los pozos en la superficie (Fig.5.4(a)). Por otro lado, al aumentar el término v_2 , los pozos se volvieron más profundos.

Diagramas de contorno de la SEP de He-HCl con diferentes potenciales

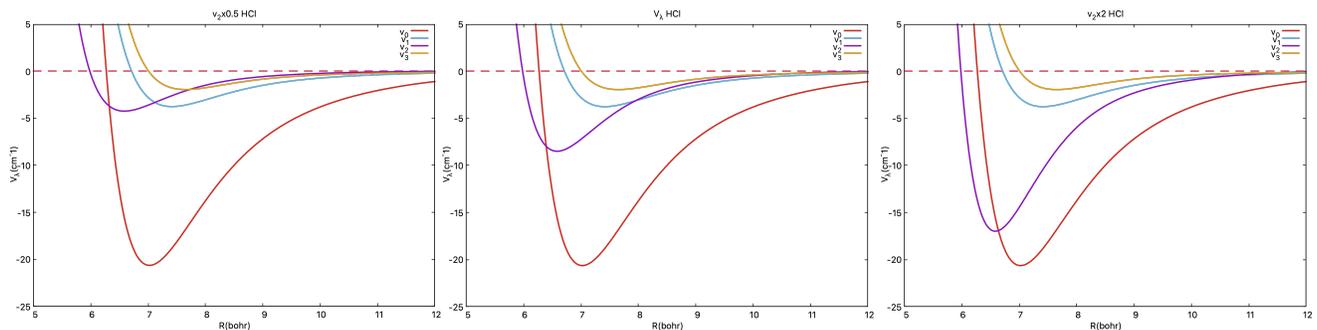


Figura 5.3: a) Perfil Radial de Potencial para He-HCl en SEP con potencial ficticio con $0,5 * v_2$, b) He-HCl sin modificaciones , c) He-HCl con potencial ficticio con $2 * v_2$

Para evaluar la transición del más isotrópico al más anisotrópico del potencial, calculamos el parámetro α (Tabla 5.2). En este caso, encontramos que el potencial modificado con una disminución del término v_2 presentó un valor de $\alpha = 0,0173$. Al compararlo con el potencial original sin modificaciones, donde $\alpha = 0,0221$, observamos una disminución en el valor de α .

Por otro lado, al aumentar el término v_2 duplicándolo, el valor de α aumentó a 0.0347. Esto indica que el potencial se volvió más anisotrópico en comparación con la configuración original.

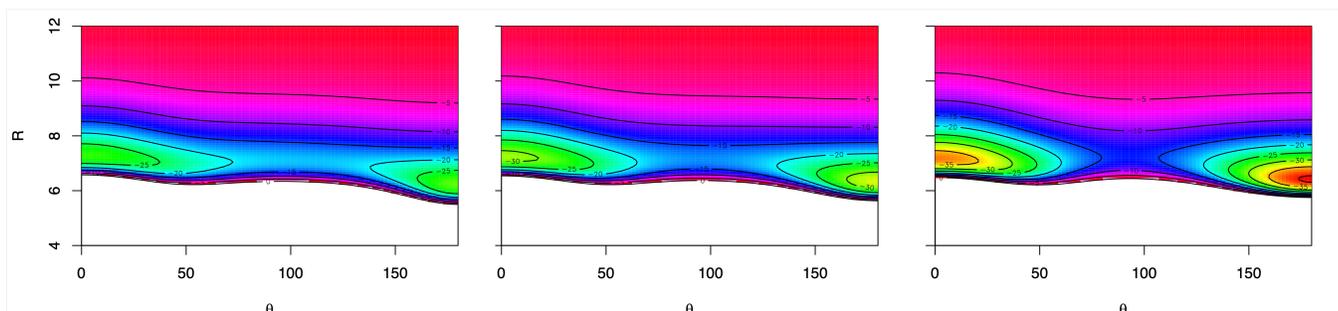


Figura 5.4: Superficie de Energía potencial calculada con potencial Ec. 2.8 para a) HCl con $V_\lambda = 20$ y $0,5 * v_2$, b) HCl con $V_\lambda = 20$, c) HCl con $V_\lambda = 20$ y $2 * v_2$

HCl	
Términos de λ	α
20	0.0221655
20, $v_{\lambda=2} \times 2$	0.0347102
20, $v_{\lambda=2} \times 0,5$	0.0173694

Tabla 5.2: Tendencia de Anisotropía para el sistema $^4\text{He-HCl}$

Diagramas de contorno de la SEP de He-HBr con difernetes potenciales

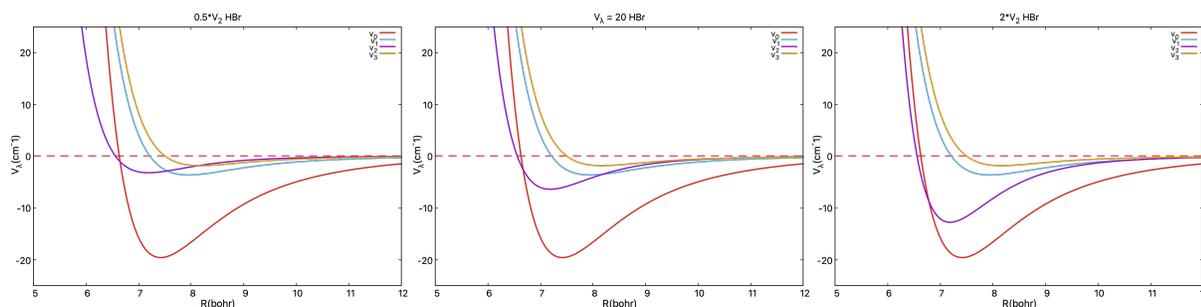


Figura 5.5: a) Perfil Radial de Potencial para He-HBr en SEP con potencial ficticio con $0,5 * v_2$, b) He-HBr sin modificaciones , c) He-HBr con potencial ficticio con $2 * v_2$

En el caso de HBr, llevamos a cabo un análisis de la superficie de energía potencial al modificar el término v_2 . Se observó que al disminuir este término, los pozos en la superficie se volvieron menos profundos (consultar Fig. 5.4(a)). Por otro lado, al aumentar el término v_2 , los pozos se incrementaron en su profundidad.

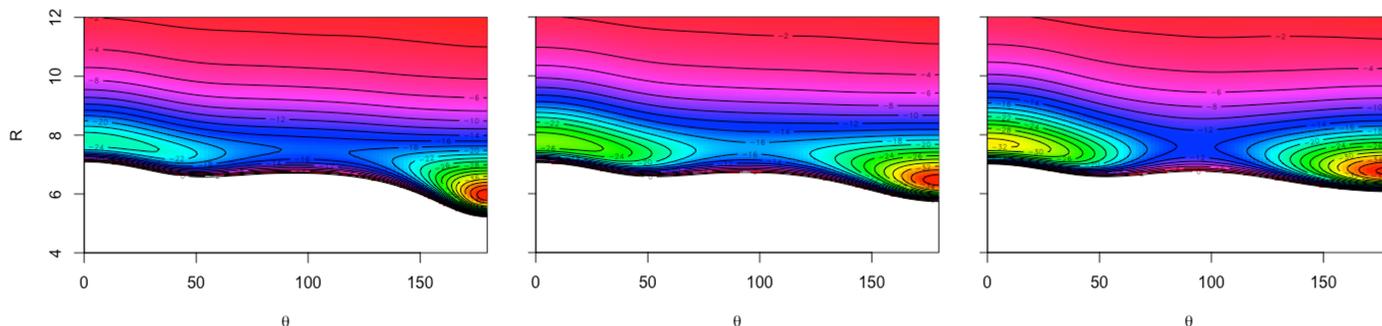


Figura 5.6: Superficie de Energía potencial calculada con potencial Ec. 2.8 para a) HBr con $V_\lambda = 20$ y $0,5 * v_2$, b) HBr con $V_\lambda = 20$, c) HBr con $V_\lambda = 20$ y $2 * v_2$

Realizamos el cálculo de α (Tabla 5.3) para evaluar la transición del potencial hacia uno de mayor anisotropía. Al disminuir el término v_2 en el potencial modificado, obtuvimos un valor de $\alpha = 0,0285$. Comparándolo con el potencial original sin modificaciones, donde $\alpha = 0,02505$, a pesar de que no se observa un aumento de α especialmente significativo, estas pequeñas diferencias tendrán un efecto cuantitativo en los cálculos dinámicos efectuados.

Y al duplicar el término v_2 en el potencial, el valor de α aumentó a 0.0328. Este incremento indica que el potencial se volvió más anisotrópico en comparación con el potencial original sin modificación.

HBr	
Términos de λ	α
20	0.02505905235
20, $v_{\lambda=2} \times 2$	0.0328793
20, $v_{\lambda=2} \times 0,5$	0.028578437

Tabla 5.3: Tendencia de la Anisotropía para el sistema $^4\text{He-HBr}$

Tras realizar un análisis exhaustivo de los potenciales que utilizaremos y determinar la tendencia de cuáles son más anisotrópicos, estamos preparados para realizar una comparación global en nuestra investigación.

Se ha logrado desarrollar un método efectivo para calcular el potencial molecular y modificarlo ficticiamente, lo que nos permite ajustar su grado de anisotropía. Esta capacidad de manipulación nos brinda una valiosa herramienta para explorar en detalle los efectos de la anisotropía.

Adicionalmente, hemos establecido una medida bastante precisa y confiable de la tendencia anisotrópica, lo que nos brinda una evaluación cuantitativa de la anisotropía del potencial. Esta medida nos permite cuantificar de manera precisa la magnitud de la anisotropía presente en nuestros sistemas

Con estas herramientas y medidas establecidas, podemos continuar con nuestra investigación y avanzar en el estudio de la solvatación de las moléculas con átomos de helio, esto utilizando el método de difusión de Monte Carlo. Este enfoque nos brinda la oportunidad de investigar cómo las interacciones entre las moléculas y los átomos de helio se ven afectadas por el grado de anisotropía del potencial.

5.2. Resultados de Cálculos DMC

Como se describe en la parte de Metodología (Sección 3.3), utilizamos el Método de Difusión de Monte Carlo (DMC) con el objetivo de estudiar la influencia de la anisotropía del potencial en la solvatación con nanogotas de Helio - 4. En particular, nos interesa calcular la renormalización de las constantes rotacionales de las moléculas HF, HCl y HBr a medida que se lleva a cabo el proceso de solvatación con diferentes potenciales anisotrópicos. La información obtenida de los cálculos también nos permitirá comprender como es que estructuralmente se están distribuyendo los átomos de helio al solvatar la molécula y explorar los mecanismos que se llevan a cabo en este proceso.

5.2.1. Distribución de distancias radiales

Como se mencionó anteriormente, el método de DMC nos permite obtener la función de onda exacta para el estado fundamental de nuestro sistema. Una vez calculada la energía y la función de onda, hemos llevado a cabo un análisis detallado mostrando la función de distribución de radios en función del número de átomos. Esta representación gráfica nos proporciona una visualización clara de cómo los átomos de helio se van distribuyendo a medida que ocurre la solvatación.

Histogramas de distribución de radios para HF-helio con diferentes potenciales

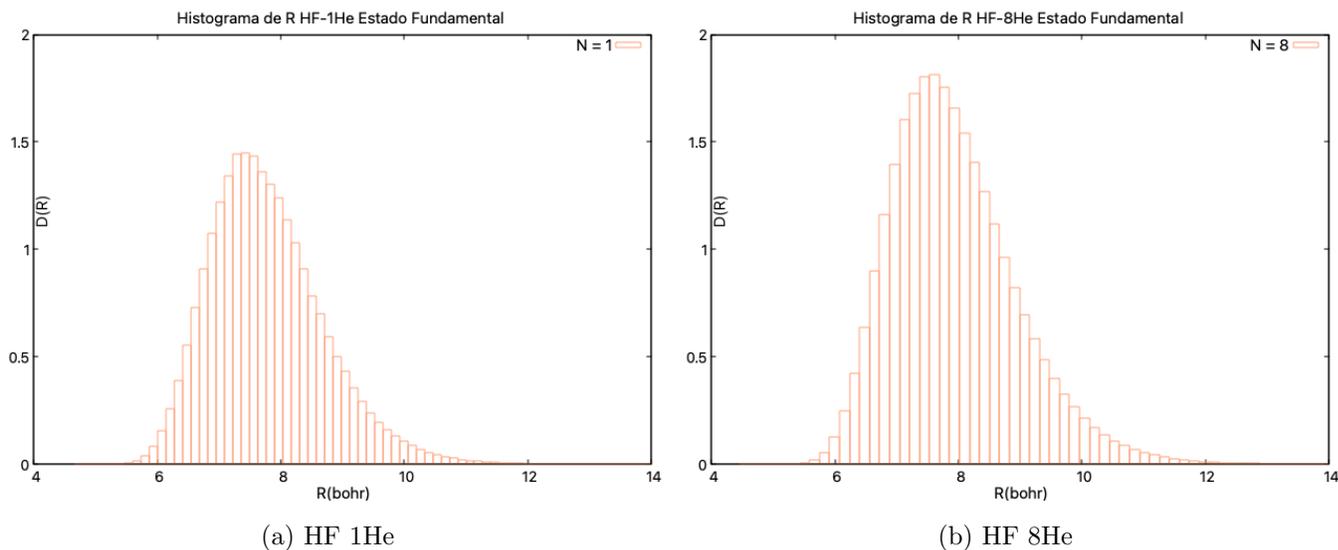
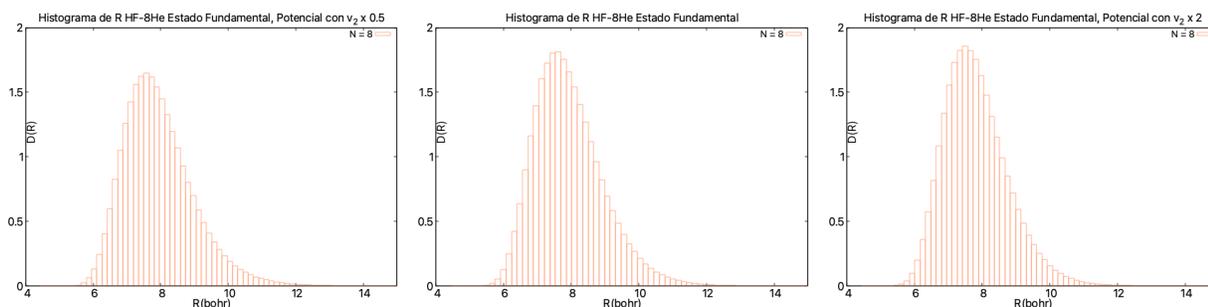


Figura 5.7: a) Histograma de R del sistema HF-1He del Estado Fundamental b) Histograma de R del sistema HF-8He del Estado Fundamental

En el caso del HF, hemos observado diferencias significativas en la distribución de la probabilidad cuando se tiene $N=1$ en comparación con $N=8$. En el escenario con un solo helio, la probabilidad de encontrarlo está menos localizada en una región específica alrededor de la molécula HF. Esto implica que el helio tiene más libertad para moverse y explorar diferentes posiciones cercanas al HF (Fig.5.7a).

Por otro lado, cuando se tienen 8 helios, la probabilidad de encontrarlos se concentra en

una región más específica y definida alrededor del HF (Fig.5.7b). Esto sugiere que los ocho helios se organizan de manera más ordenada y se distribuyen de manera más uniforme en torno al HF.



(a) HF 8He Potencial con $v_2 \times 0,5$ (b) HF 8He Potencial $v_\lambda = 20$ (c) HF 8He Potencial con $v_2 \times 2$

Figura 5.8: a) Histograma de R del sistema HF-8He del Estado Fundamental con el Potencial $v_\lambda = 20$, $v_2 \times 0,5$ b) Histograma de R del sistema HF-8He del Estado Fundamental con Potencial $v_\lambda = 20$ c) Histograma de R del sistema HF-8He del Estado Fundamental con Potencial $v_\lambda = 20$, $v_2 \times 2$

Se observa que todas las funciones de distribución de los radios alcanzan su punto máximo alrededor de, aproximadamente el mismo punto R (Fig.5.12a, Fig.5.12b y Fig.5.12c). Esto indica que, hasta $N=8$, los átomos de He se distribuyen de manera uniforme en la primera capa de solvatación alrededor del sistema molecular. A medida que aumenta el número de átomos de He, se van llenando progresivamente las posiciones disponibles en esta capa, sin extenderse hacia capas de solvatación adicionales.

Este comportamiento sugiere que la interacción entre los átomos de He y la molécula se mantiene en un rango cercano, lo que resulta en una distribución esférica ovalada simétrica alrededor del punto R. La presencia de átomos de He en esta capa indica que la molécula se encuentra casi solvatada.

Histogramas de distribución de radios para HCl-helio con diferentes potenciales

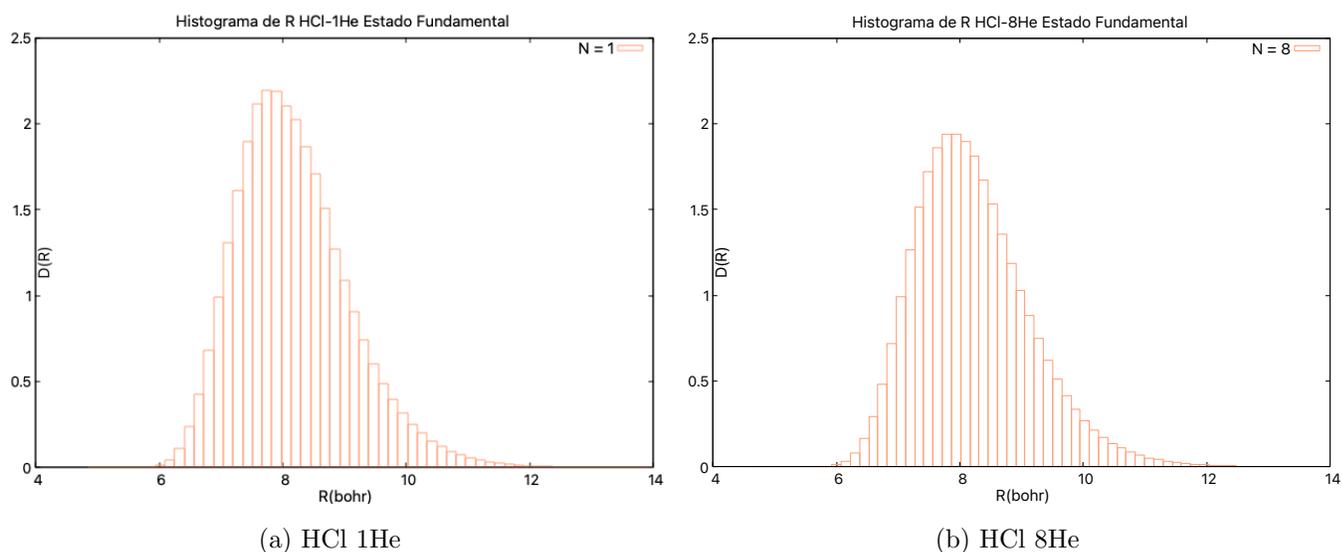


Figura 5.9: a) Histograma de R del sistema HCl-1He del Estado Fundamental b) Histograma de R del sistema HCl-8He del Estado Fundamental

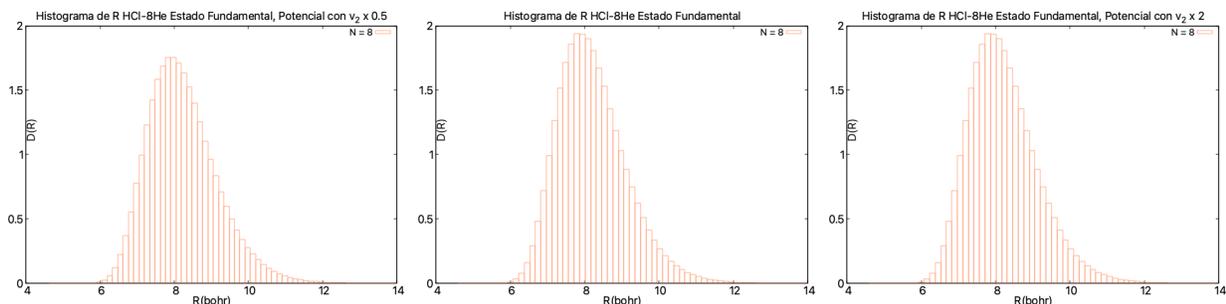


Figura 5.10: a) Histograma de R del sistema HCl-8He del Estado Fundamental con el Potencial $v_\lambda = 20$, $v_2 \times 0,5$ b) Histograma de R del sistema HCl-8He del Estado Fundamental con Potencial $v_\lambda = 20$ c) Histograma de R del sistema HCl-8He del Estado Fundamental con Potencial $v_\lambda = 20$, $v_2 \times 2$

Histogramas de distribución de radios para HBr-helio con diferentes potenciales

Histogramas de distribución angular para HF-helio

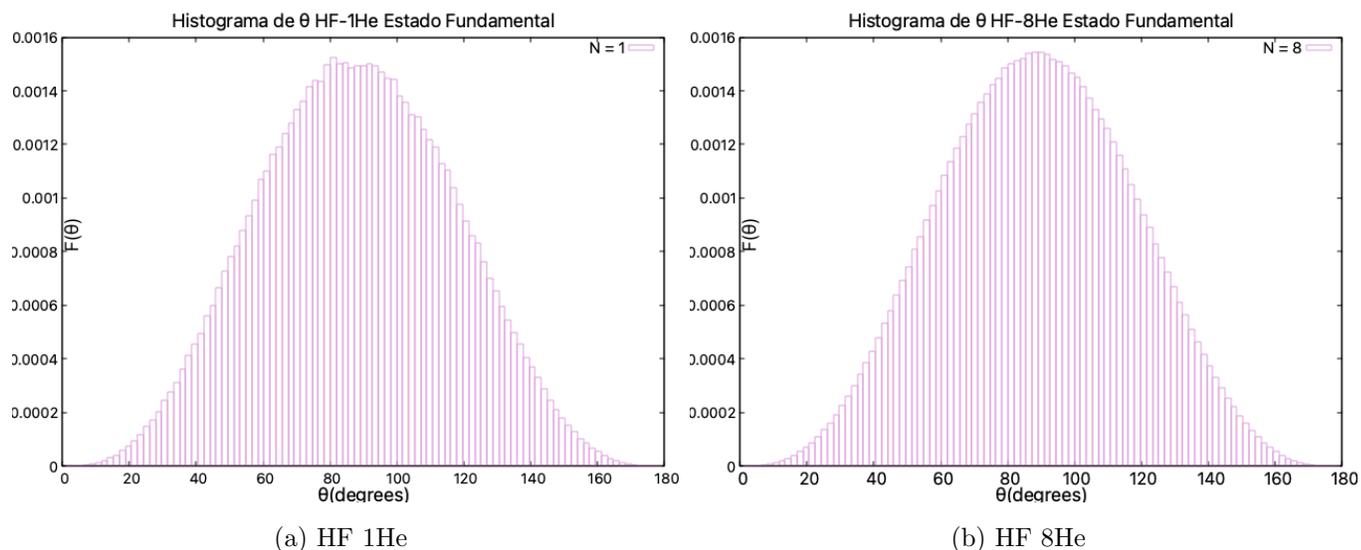


Figura 5.13: a) Histograma de θ del sistema HF-1He del Estado Fundamental b) Histograma de θ del sistema HF-8He del Estado Fundamental

Histogramas de distribución angular para HCl-helio

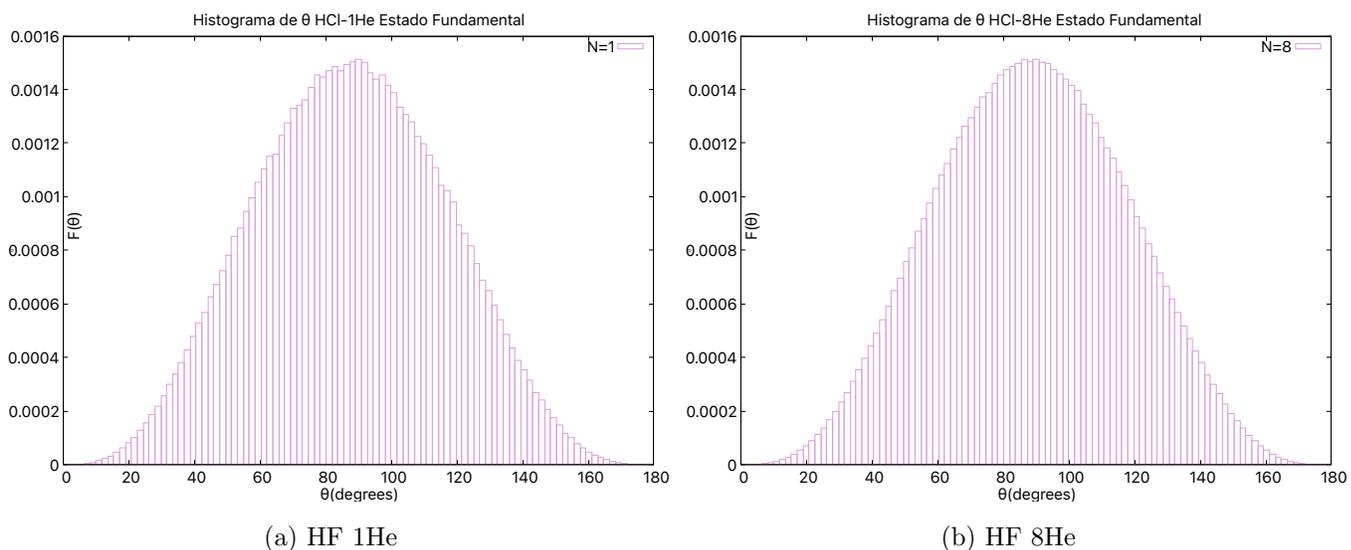


Figura 5.14: a) Histograma de θ del sistema HF-1He del Estado Fundamental b) Histograma de θ del sistema HF-8He del Estado Fundamental

Histogramas de distribución angular para HBr-helio

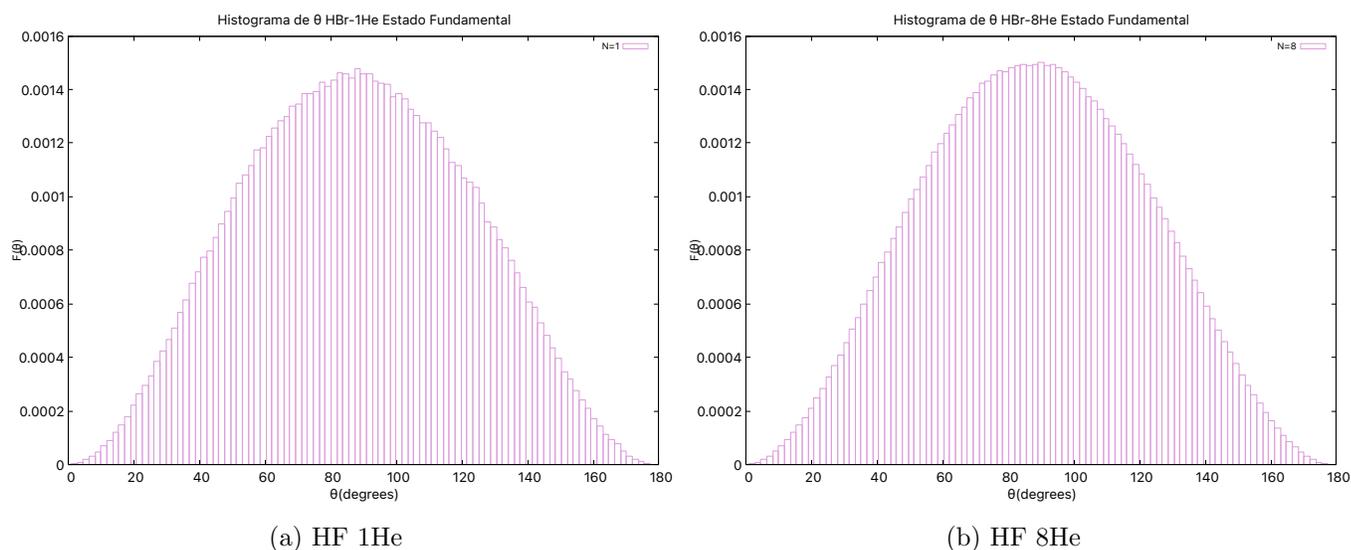


Figura 5.15: a) Histograma de θ del sistema HF-1He del Estado Fundamental b) Histograma de θ del sistema HF-8He del Estado Fundamental

Se esperaba que, al considerar un solo átomo de helio ($N=1$) alrededor de la molécula de HF, HCl y HBr, el histograma de distribución angular mostrara una mayor probabilidad en ángulos que acercaran el átomo de helio al extremo del hidrógeno, como se reportó en estudios anteriores (por ejemplo, en el artículo de Ramilowski). Sin embargo, nuestros resultados revelan un patrón inesperado: se observaron mayores probabilidades en valores de ángulo entre 80 y 100 grados, correspondientes a la posición de silla en la molécula de HF, HCl y HBr. Al realizar las simulaciones para $B=0$, recuperamos los mismos histogramas que reportan en el artículo antes citado, lo cual nos hace pensar que hubo un error en el reporte de los resultados obtenidos en dicho artículo.

Este fenómeno puede explicarse considerando la energía de punto cero para el HF, HCl y HBr, que resulta ser más alta que la energía necesaria para superar la barrera entre las dos configuraciones posibles del helio alrededor del hidrógeno. Debido a esta diferencia de energía, el átomo de helio puede transitar libremente de un lado al otro de la molécula, lo que a su vez aumenta la probabilidad de encontrarlo en la posición de silla.

5.2.3. Función de distribución angular para cada Helio que conforma la simulación

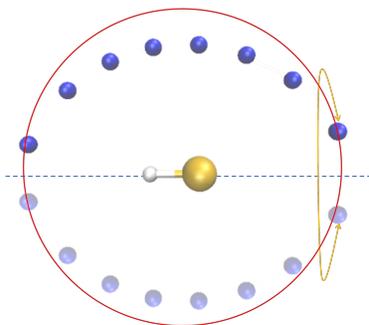


Figura 5.16: Representación de los Helios distribuidos alrededor de la molécula de HCl

Al investigar el efecto del número de helios en el proceso de solvatación, hemos observado que a medida que aumentamos el número de átomos de helio, observamos que se distribuyen de manera aproximadamente uniforme en un rango de 0° a 180° alrededor de la molécula, manteniendo una distancia constante R (Fig.5.17 y Fig.5.18). Este patrón se vuelve especialmente notable cuando alcanzamos los 8 Helios, donde la distribución se asemeja a una esfera.

Función de distribución angular para cada Helio con HCl

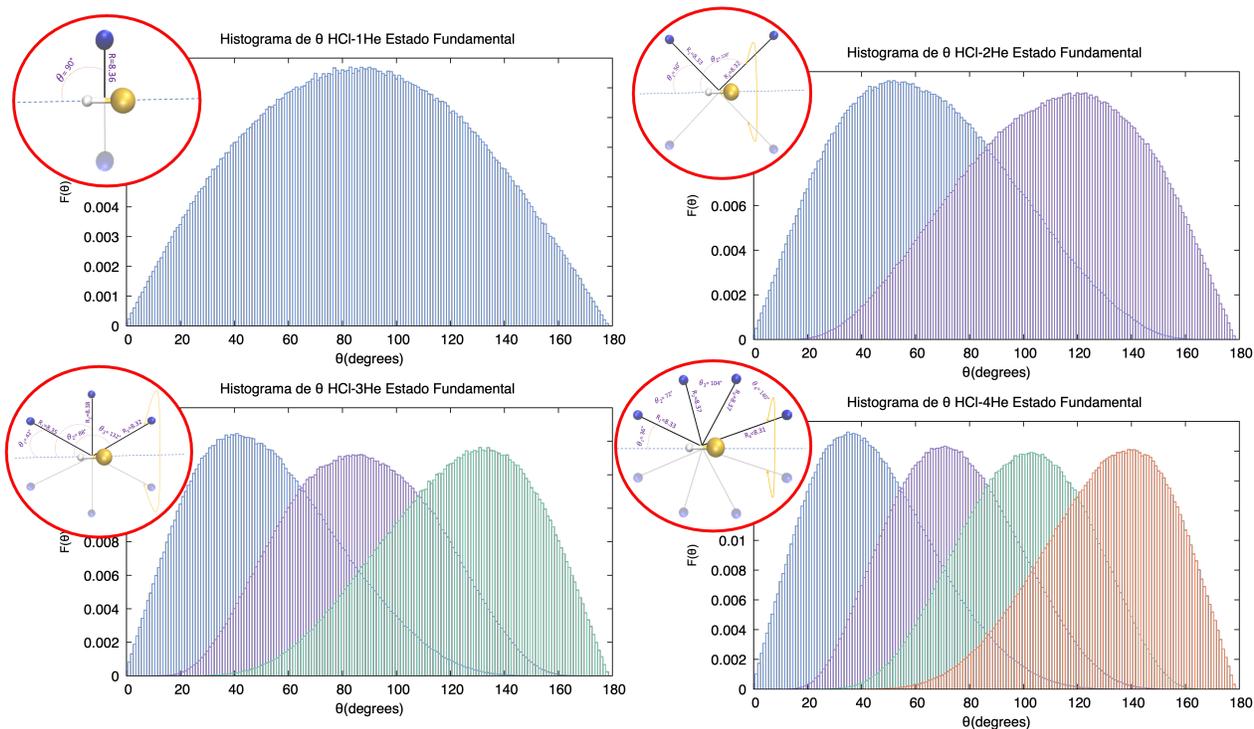


Figura 5.17: Funciones de Distribución angular para cada He, a) N = 1 He b) N = 2 c) N = 3 d) N = 4

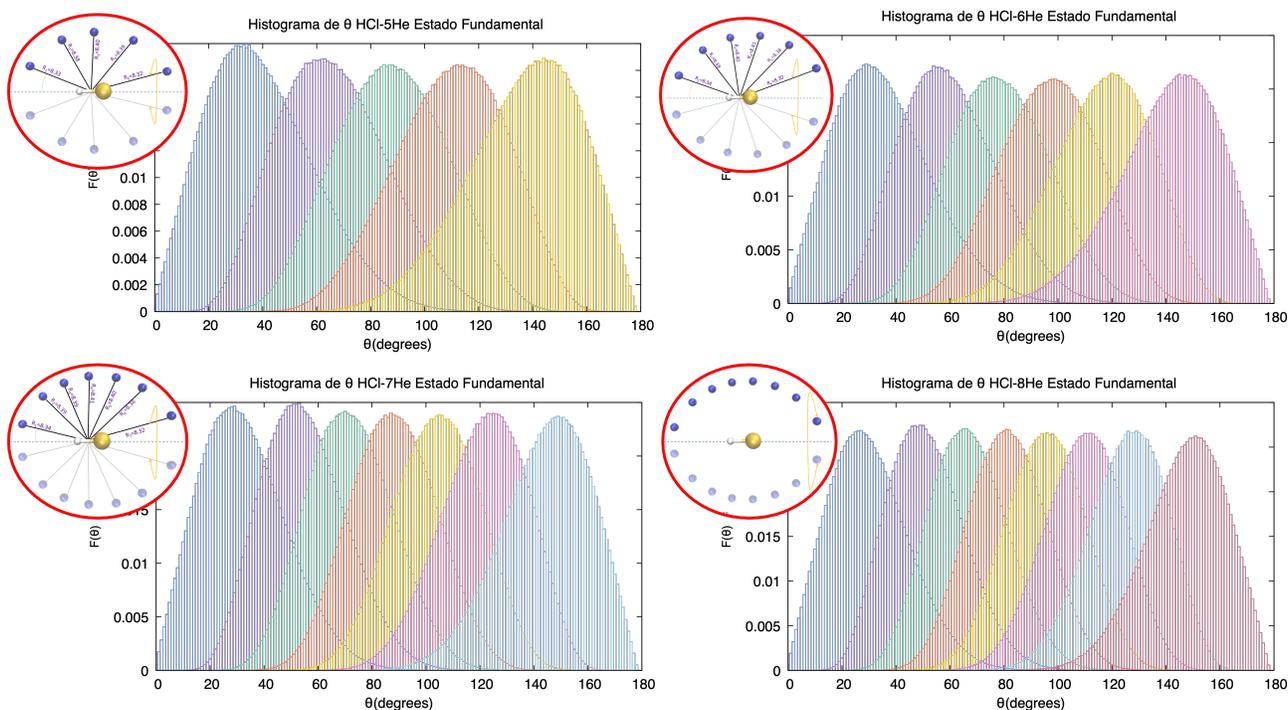


Figura 5.18: Funciones de Distribución angular para cada He, a) $N = 5$ He b) $N = 6$ c) $N = 7$ d) $N = 8$

Este fenómeno sugiere que, en este punto, la molécula está casi completamente solvatada. Los átomos de helio han ocupado posiciones estratégicas alrededor de la molécula, interactuando débilmente a través de fuerzas de Van der Waals. La formación de esta estructura esférica ovalada indica un equilibrio entre las interacciones atractivas y repulsivas entre los helios.

En la Fig.5.19 se observa la comparación de la distribución angular con $N=8$ para diferentes potenciales, en los 3 casos diferentes notamos que el He_8 muestra una distribución más difusa alrededor de la molécula en comparación con el He_1 tiende a estar más localizado. En otras palabras, He_8 puede interactuar con diferentes regiones de la molécula de manera más amplia y menos enfocada.

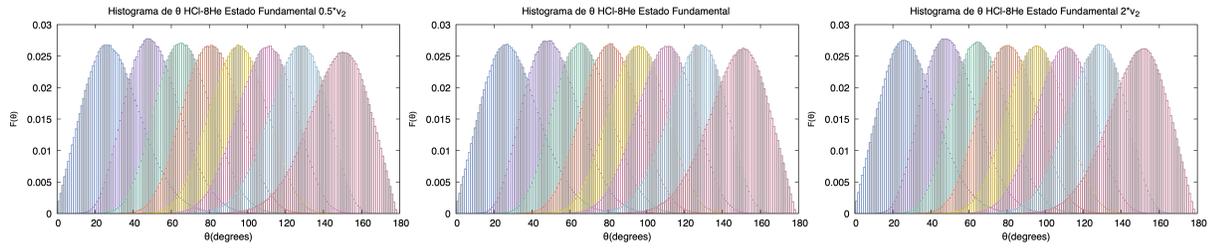


Figura 5.19: Funciones de distribución angular para cada He N = 8 a) Con Potencial $v_\lambda = 20$ y $v_2 \times 0,5$ b) Con Potencial sin modificación c) Con Potencial $v_\lambda = 20$ y $v_2 \times 0,2$

5.3. Renormalización de la constante Rotacional

Al realizarse cálculos de la energía del estado fundamental y el primer estado excitado de los sistemas en función del número de He, se puede obtener la constante rotacional de la diferencia entre las energías dividida entre dos, podemos hacer el cálculo de esta forma debido a que en comparando con el rotor rígido, para obtener la energía en cada estado se utiliza la ecuación:

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

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

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

Las energías del estado fundamental y el primer estado excitado se obtienen del cálculo con DMC, para corroborar que las energías obtenidas coinciden con las de cálculos previos. A partir de eso, podemos comprar con métodos más precisos, al menos con un helio. En las siguientes tablas podemos observar que las energías que obtenemos concuerdas con los datos calculados con el método de Canales Acoplados, las cuales son reportadas en el artículo de Farrelly et al. [13]:

Energías He-HF			
$ j\ell J\rangle$	CC	DMC*	DMC
$ 000\rangle$	-6.718	-6.720 ± 0.033	-6.653 ± 0.101
$ 101\rangle$	33.951	32.392 ± 0.117	32.085 ± 0.118

Tabla 5.4: Energías del estado fundamental y del estado excitado para He-HF en cm^{-1} . CC : Canales acoplados, DMC* : cálculo realizado en artículo Farrelly et. al. [13], DMC: calculado en este trabajo

Energías He-HCl			
$ j\ell J\rangle$	CC	DMC*	DMC
$ 000\rangle$	-7.753	-7.748 ± 0.033	-7.779 ± 0.0099
$ 101\rangle$	12.765	12.328 ± 0.057	11.681 ± 0.029

Tabla 5.5: Energías del estado fundamental y del estado excitado para He-HCl en cm^{-1} . CC : Canales acoplados, DMC * : cálculo realizado en artículo Farrelly et. al. [13], DMC: calculado en este trabajo

Energías He-HBr			
$ j\ell J\rangle$	CC	DMC*	DMC
$ 000\rangle$	-7.873	-7.861 ± 0.076	-7.881 ± 0.015
$ 101\rangle$	8.078	7.904 ± 0.081	8.209 ± 0.034

Tabla 5.6: Energías del estado fundamental y del estado excitado para He-HBr en cm^{-1} . CC : Canales acoplados, DMC * : cálculo realizado en artículo Farrelly et. al. [13], DMC: calculado en este trabajo

Se tienen 3 diferentes casos para cada sistema con las moléculas HF, HCl y HBr; con la finalidad de estudiar de la influencia del potencial anisotrópico se calcularon:

5.3.1. Renormalización de la constante Rotacional con sistemas NHe-HF

Las energías del sistema $\text{He}_N - \text{HF}$ donde N va desde 1 hasta 8 He, con $v_\lambda = 20$ y con $v_2 \times 0,5$, con el potencial sin modificación con $v_\lambda = 20$ y con el potencial $v_\lambda = 20$ y con $v_2 \times 2$:

Energías He-HF con Potencial $v_\lambda = 20$		
${}^4\text{He}$	$ j\ell J\rangle$	Energía (cm^{-1})
${}^4\text{He}_1$	$ 000\rangle$	-6.653 ± 0.101
	$ 101\rangle$	32.084 ± 0.117
${}^4\text{He}_2$	$ 000\rangle$	-13.716 ± 0.243
	$ 101\rangle$	24.507 ± 0.219
${}^4\text{He}_3$	$ 000\rangle$	-20.637 ± 0.424
	$ 101\rangle$	17.593 ± 0.546
${}^4\text{He}_4$	$ 000\rangle$	-27.550 ± 0.446
	$ 101\rangle$	11.107 ± 0.640
${}^4\text{He}_5$	$ 000\rangle$	-35.113 ± 0.293
	$ 101\rangle$	3.980 ± 0.688
${}^4\text{He}_6$	$ 000\rangle$	-42.036 ± 0.358
	$ 101\rangle$	-2.208 ± 0.625
${}^4\text{He}_7$	$ 000\rangle$	-48.184 ± 0.273
	$ 101\rangle$	-9.383 ± 0.447
${}^4\text{He}_8$	$ 000\rangle$	-55.804 ± 0.970
	$ 101\rangle$	-15.388 ± 0.684

Tabla 5.7: Energías de He-HF en función del número de Helios, N, en cm^{-1}

Energías He-HF con Potencial $v_\lambda = 20$ y con $v_2 \times 0,5$		
${}^4\text{He}$	$ j\ell J\rangle$	Energía (cm^{-1})
${}^4\text{He}_1$	$ 000\rangle$	-6.748 ± 0.143
	$ 101\rangle$	32.876 ± 0.115
${}^4\text{He}_2$	$ 000\rangle$	-13.267 ± 0.232
	$ 101\rangle$	25.052 ± 0.273
${}^4\text{He}_3$	$ 000\rangle$	-20.282 ± 0.260
	$ 101\rangle$	17.993 ± 0.122
${}^4\text{He}_4$	$ 000\rangle$	-27.784 ± 0.484
	$ 101\rangle$	11.517 ± 0.567
${}^4\text{He}_5$	$ 000\rangle$	-35.034 ± 0.500
	$ 101\rangle$	4.428 ± 0.674
${}^4\text{He}_6$	$ 000\rangle$	-41.451 ± 0.290
	$ 101\rangle$	-1.932 ± 0.782
${}^4\text{He}_7$	$ 000\rangle$	-49.657 ± 0.942
	$ 101\rangle$	-8.698 ± 0.497
${}^4\text{He}_8$	$ 000\rangle$	-55.255 ± 0.625
	$ 101\rangle$	-15.150 ± 1.109

Tabla 5.8: Energías de He-HF en función del número de Helios, N, en cm^{-1} , con potencial modificado $v_\lambda = 20$ y con $v_2 \times 0,5$

Energías He-HF con Potencial $v_\lambda = 20$ y con $v_2 \times 2$		
${}^4\text{He}$	$ j\ell J\rangle$	Energía (cm^{-1})
${}^4\text{He}_1$	$ 000\rangle$	-6.800 ± 0.116
	$ 101\rangle$	30.485 ± 0.069
${}^4\text{He}_2$	$ 000\rangle$	-14.024 ± 0.110
	$ 101\rangle$	22.624 ± 0.233
${}^4\text{He}_3$	$ 000\rangle$	-21.025 ± 0.211
	$ 101\rangle$	15.880 ± 0.363
${}^4\text{He}_4$	$ 000\rangle$	-28.473 ± 0.414
	$ 101\rangle$	9.006 ± 0.567
${}^4\text{He}_5$	$ 000\rangle$	-35.560 ± 0.187
	$ 101\rangle$	1.800 ± 0.472
${}^4\text{He}_6$	$ 000\rangle$	-43.192 ± 0.401
	$ 101\rangle$	-4.311 ± 0.391
${}^4\text{He}_7$	$ 000\rangle$	-49.405 ± 0.772
	$ 101\rangle$	-10.834 ± 0.497
${}^4\text{He}_7$	$ 000\rangle$	-49.405 ± 0.772
	$ 101\rangle$	-10.834 ± 0.497
${}^4\text{He}_8$	$ 000\rangle$	-55.968 ± 0.625
	$ 101\rangle$	-15.724 ± 1.039

Tabla 5.9: Energías de He-HF en función del número de Helios, N, en cm^{-1} , con potencial modificado $v_\lambda = 20$ y con $v_2 \times 2$

De estos datos de la energía se obtienen la constante rotacional efectiva B_{eff} para cada caso, dependiendo del número de helios :

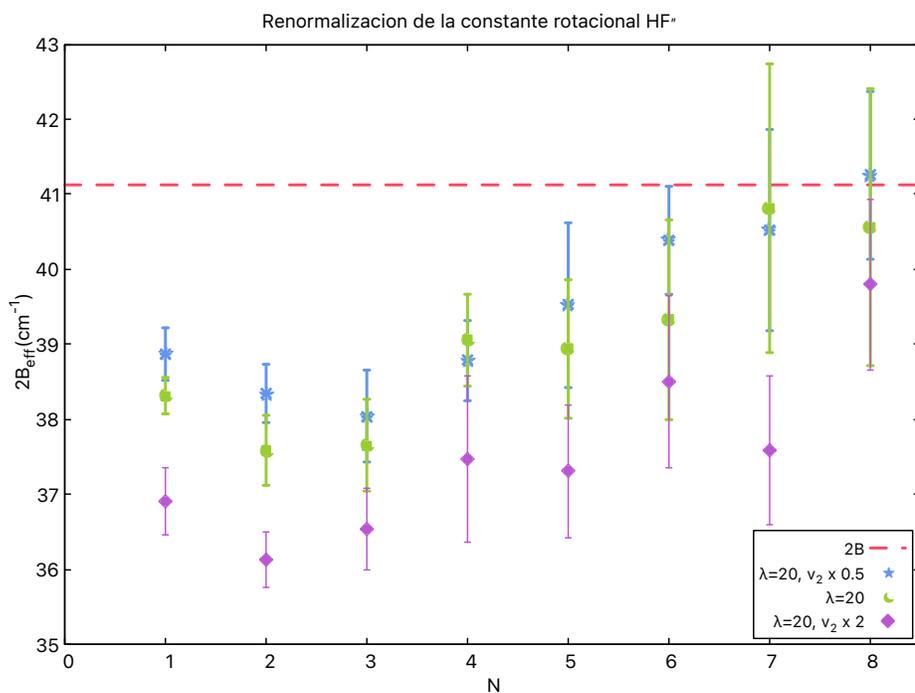


Figura 5.20: Los valores de la energía rotacional para la molécula HF en función del número de átomos He_N , donde B_{eff} es la Ec. 5.2. La línea roja punteada es $2B_{eff}$ de la molécula libre; puntos azul son la renormalización de la constante con el Potencial $v_\lambda = 20$ y $v_2 \times 0,5$; puntos verde son la renormalización de la constante con el Potencial $v_\lambda = 20$; puntos morados son la renormalización de la constante con el Potencial $v_\lambda = 20$ y $v_2 \times 2$

Este gráfico (Fig.5.20) nos proporciona una comparación entre los cálculos de 2 veces B_{eff} obtenidos a partir de la ecuación 5.2 para diferentes configuraciones de potencial.

Observamos que, para cada punto calculado, el valor de 2 veces B_{eff} es mayor cuando se utiliza el potencial con $v_\lambda = 20$ y $v_2 \times 0,5$ en comparación con el potencial sin modificaciones. Por otro lado, cuando se utiliza el potencial con $v_\lambda = 20$ y $v_2 \times 2$, el valor de 2 veces B_{eff} es menor en cada punto calculado. Esto implica que la renormalización final obtenida con el potencial más anisotrópico ($v_\lambda = 20$ y $v_2 \times 2$) es menor, mientras que la renormalización es mayor con el potencial más isotrópico ($v_\lambda = 20$ y $v_2 \times 0,5$).

Cabe destacar que, a pesar de la presencia de algunos puntos que exhiben irregularidades y se desvían de la tendencia general, se observa que estos errores se mantienen dentro de un rango aceptable. Es importante tener en cuenta que el método de cálculo utilizado

(DMC) está sujeto a errores estadísticos inherentes. Estos errores pueden manifestarse en ciertas fluctuaciones en los resultados, como se refleja en las desviaciones observadas en el gráfico. Para tener una representación completa y precisa de los datos, se incluyen los errores de desviación correspondientes en el gráfico.

A pesar de estas fluctuaciones y errores estadísticos, es evidente que los valores calculados de 2 veces B_{eff} se mantienen consistentes en general y siguen una tendencia coherente. Esto indica que, a pesar de las irregularidades puntuales, el método DMC proporciona resultados confiables y útiles para comprender la renormalización de las constantes rotacionales en el sistema de HF.

En términos porcentuales, el porcentaje de renormalización de la constante rotacional, calculado como $\Delta = B_{eff}/B_0 \times 100$ como se explica en la sección de antecedentes Ec.2.1, para el potencial más anisotrópico ($v_\lambda = 20$ y $v_2 \times 2$) en comparación con el potencial sin modificaciones es de 96,77% para $N=8$. En contraste, para el potencial sin modificaciones, que es menos anisotrópico que el anterior, con una renormalización del 98,63%. Finalmente, para el potencial más isotrópico ($v_\lambda = 20$ y $v_2 \times 0,5$), la renormalización alcanza un valor de 100,3%.

Observamos entonces que el nivel de anisotropía del potencia es crucial en la renormalización de las constantes rotacionales y por lo tanto en la solvatación de las nanogotas.

5.3.2. Renormalización de la constante Rotacional con sistemas NHe-HCl

Las energías del sistema $\text{He}_N - \text{HCl}$ donde N va desde 1 hasta 8 He, con $v_\lambda = 20$ y con $v_2 \times 0,5$, con el potencial sin modificación con $v_\lambda = 20$ y con el potencial $v_\lambda = 20$ y con $v_2 \times 2$:

Energías He-HCl con Potencial $v_\lambda = 20$		
${}^4\text{He}$	$ j\ell J\rangle$	Energía (cm^{-1})
${}^4\text{He}_1$	$ 000\rangle$	-7.779 ± 0.009
	$ 101\rangle$	11.681 ± 0.029
${}^4\text{He}_2$	$ 000\rangle$	-15.729 ± 0.034
	$ 101\rangle$	3.142 ± 0.044
${}^4\text{He}_3$	$ 000\rangle$	-23.921 ± 0.044
	$ 101\rangle$	-5.269 ± 0.072
${}^4\text{He}_4$	$ 000\rangle$	-32.301 ± 0.025
	$ 101\rangle$	-13.317 ± 0.115
${}^4\text{He}_5$	$ 000\rangle$	-40.788 ± 0.073
	$ 101\rangle$	-21.666 ± 0.086
${}^4\text{He}_6$	$ 000\rangle$	-49.463 ± 0.026
	$ 101\rangle$	-30.170 ± 0.088
${}^4\text{He}_7$	$ 000\rangle$	-58.103 ± 0.031
	$ 101\rangle$	-38.586 ± 0.128
${}^4\text{He}_8$	$ 000\rangle$	-66.862 ± 0.081
	$ 101\rangle$	-47.164 ± 0.096

Tabla 5.10: Energías de He-HCl en función del número de Helios, N, en cm^{-1}

Energías He-HCl con Potencial $v_\lambda = 20$ y con $v_2 \times 0,5$		
${}^4\text{He}$	$ j\ell J\rangle$	Energía (cm^{-1})
${}^4\text{He}_1$	$ 000\rangle$	-6.5211 ± 0.124
	$ 101\rangle$	12.119 ± 0.041
${}^4\text{He}_2$	$ 000\rangle$	-13.381 ± 0.172
	$ 101\rangle$	3.732 ± 0.075
${}^4\text{He}_3$	$ 000\rangle$	-20.515 ± 0.196
	$ 101\rangle$	-4.658 ± 0.137
${}^4\text{He}_4$	$ 000\rangle$	-27.838 ± 0.349
	$ 101\rangle$	-12.941 ± 0.111
${}^4\text{He}_5$	$ 000\rangle$	-34.529 ± 0.521
	$ 101\rangle$	-21.202 ± 0.074
${}^4\text{He}_6$	$ 000\rangle$	-42.658 ± 0.286
	$ 101\rangle$	-29.589 ± 0.082
${}^4\text{He}_7$	$ 000\rangle$	-49.067 ± 0.417
	$ 101\rangle$	-38.123 ± 0.125
${}^4\text{He}_8$	$ 000\rangle$	-55.581 ± 0.847
	$ 101\rangle$	-46.675 ± 0.123

Tabla 5.11: Energías de He-HCl en función del número de Helios, N, en cm^{-1} , con potencial modificado $v_\lambda = 20$ y con $v_2 \times 0,5$

Energías He-HCl con Potencial $v_\lambda = 20$ y con $v_2 \times 2$		
${}^4\text{He}$	$ j\ell J\rangle$	Energía (cm^{-1})
${}^4\text{He}_1$	$ 000\rangle$	-7.992 ± 0.028
	$ 101\rangle$	10.588 ± 0.028
${}^4\text{He}_2$	$ 000\rangle$	-16.070 ± 0.037
	$ 101\rangle$	1.671 ± 0.086

${}^4\text{He}_3$	$ 000\rangle$	-24.387 ± 0.023
	$ 101\rangle$	-6.935 ± 0.089
${}^4\text{He}_4$	$ 000\rangle$	-32.871 ± 0.021
	$ 101\rangle$	-15.512 ± 0.075
${}^4\text{He}_5$	$ 000\rangle$	-41.407 ± 0.050
	$ 101\rangle$	-23.858 ± 0.054
${}^4\text{He}_6$	$ 000\rangle$	-50.065 ± 0.043
	$ 101\rangle$	-32.205 ± 0.173
${}^4\text{He}_7$	$ 000\rangle$	-58.833 ± 0.033
	$ 101\rangle$	-40.790 ± 0.108
${}^4\text{He}_8$	$ 000\rangle$	-67.599 ± 0.094
	$ 101\rangle$	-49.020 ± 0.145

Tabla 5.12: Energías de He-HCl en función del número de Helios, N, en cm^{-1} , con potencial modificado $v_\lambda = 20$ y con $v_2 \times 2$

De estos datos de la energía se obtienen la constante rotacional efectiva B_{eff} para cada caso, dependiendo del número de helios, gráficado en la Fig.5.21

Al examinar los resultados, se observa una clara variación en los valores de 2 veces B_{eff} entre los diferentes potenciales. Específicamente, se encontró que los cálculos realizados con el potencial con $v_\lambda = 20$ y $v_2 \times 0,5$ muestran valores superiores en comparación con el potencial sin modificaciones. Por otro lado, los cálculos basados en el potencial con $v_\lambda = 20$ y $v_2 \times 2$ presentan valores inferiores en relación a los otros casos.

Estos hallazgos revelan que la renormalización alcanzada difiere significativamente dependiendo de la anisotropía del potencial utilizado. Para cuantificar estas diferencias, se cálculo el porcentaje de renormalización de la constante rotacional correspondiente al potencial más anisotrópico (Ec. 2.1, donde, para N=8 se obtuvo un valor de 89,27% en comparación con el potencial sin modificaciones, que tiene menor anisotropía presenta una renormalización de 94,64%; por último, el potencial con $v_\lambda = 20$ y $v_2 \times 0,5$, el cual es más

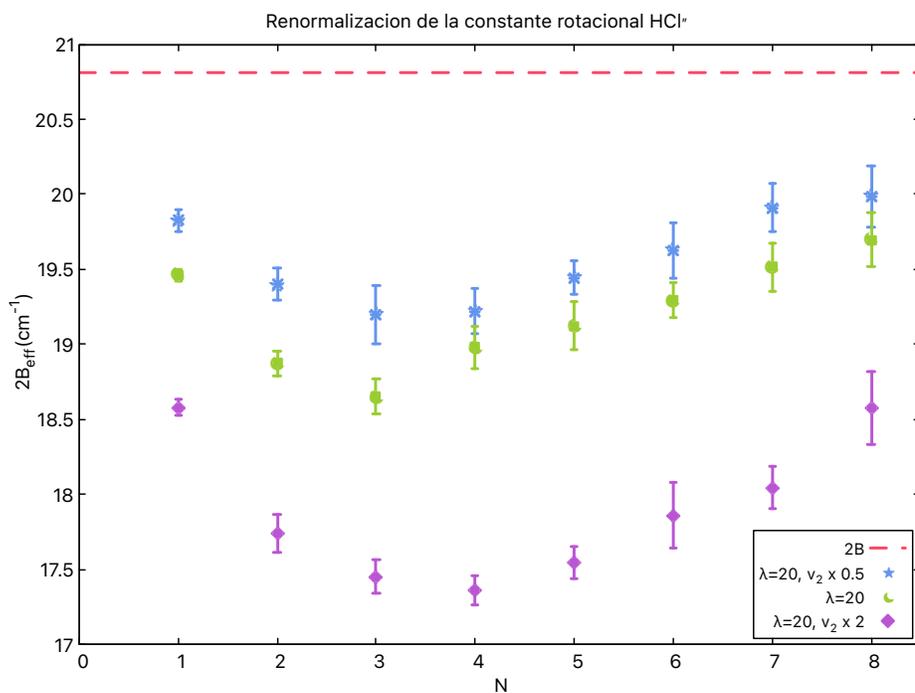


Figura 5.21: Los valores de la energía rotacional para la molécula HCl en función del número de átomos He_N , donde B_{eff} es la Ec. 5.2. La línea roja punteada es $2B_{eff}$ de la molécula libre; puntos azul son la renormalización de la constante con el Potencial $v_\lambda = 20$ y $v_2 \times 0,5$; puntos verde son la renormalización de la constante con el Potencial $v_\lambda = 20$; puntos morados son la renormalización de la constante con el Potencial $v_\lambda = 20$ y $v_2 \times 2$

isotrópico, muestra una renormalización 94,03 %

Estos resultados destacan la relevancia fundamental de la anisotropía del potencial en el proceso de renormalización de las constantes rotacionales.

5.3.3. Renormalización de la constante Rotacional con sistemas NHe-HBr

Las energías del sistema He_N – HBr donde N va desde 1 hasta 8 He, con $v_\lambda = 20$ y con $v_2 \times 0,5$, con el potencial sin modificación con $v_\lambda = 20$ y con el potencial $v_\lambda = 20$ y con $v_2 \times 2$:

Energías He-HBr con Potencial $v_\lambda = 20$		
⁴ He	$ j\ell J\rangle$	Energía (cm ⁻¹)
⁴ He ₁	$ 000\rangle$	-7.880 ±0.014
	$ 101\rangle$	8.208±0.033
⁴ He ₂	$ 000\rangle$	-15.975±0.042
	$ 101\rangle$	-0.267±0.087
⁴ He ₃	$ 000\rangle$	-24.200±0.049
	$ 101\rangle$	-8.785±0.095
⁴ He ₄	$ 000\rangle$	-32.702±0.025
	$ 101\rangle$	-17.213±0.073
⁴ He ₅	$ 000\rangle$	-41.255±0.018
	$ 101\rangle$	-25.802±0.082
⁴ He ₆	$ 000\rangle$	-49.950±0.067
	$ 101\rangle$	-34.560±0.051
⁴ He ₇	$ 000\rangle$	-58.738±0.068
	$ 101\rangle$	-43.115±0.087
⁴ He ₈	$ 000\rangle$	-67.621±0.049
	$ 101\rangle$	-52.016±0.119

Tabla 5.13: Energías de He-HBr en función del número de Helios, N, en cm⁻¹

Energías He-HBr con Potencial $v_\lambda = 20$ y con $v_2 \times 0,5$		
${}^4\text{He}$	$ j\ell J\rangle$	Energía (cm^{-1})
${}^4\text{He}_1$	$ 000\rangle$	-7.866 ± 0.020
	$ 101\rangle$	8.603 ± 0.044
${}^4\text{He}_2$	$ 000\rangle$	-15.967 ± 0.038
	$ 101\rangle$	0.123 ± 0.045
${}^4\text{He}_3$	$ 000\rangle$	-24.219 ± 0.070
	$ 101\rangle$	-8.314 ± 0.089
${}^4\text{He}_4$	$ 000\rangle$	-32.651 ± 0.042
	$ 101\rangle$	-16.819 ± 0.093
${}^4\text{He}_5$	$ 000\rangle$	-41.269 ± 0.046
	$ 101\rangle$	-25.383 ± 0.150
${}^4\text{He}_6$	$ 000\rangle$	-49.993 ± 0.072
	$ 101\rangle$	-33.994 ± 0.036
${}^4\text{He}_7$	$ 000\rangle$	-58.781 ± 0.058
	$ 101\rangle$	-42.798 ± 0.097
${}^4\text{He}_8$	$ 000\rangle$	-67.673 ± 0.111
	$ 101\rangle$	-51.675 ± 0.086

Tabla 5.14: Energías de He-HBr en función del número de Helios, N, en cm^{-1} , con potencial modificado $v_\lambda = 20$ y con $v_2 \times 0,5$

Energías He-HBr con Potencial $v_\lambda = 20$ y con $v_2 \times 2$		
${}^4\text{He}$	$ j\ell J\rangle$	Energía (cm^{-1})
${}^4\text{He}_1$	$ 000\rangle$	-8.019 ± 0.027
	$ 101\rangle$	7.233 ± 0.040
${}^4\text{He}_2$	$ 000\rangle$	-16.174 ± 0.020
	$ 101\rangle$	-1.584 ± 0.106

${}^4\text{He}_3$	$ 000\rangle$	-24.541 ± 0.026
	$ 101\rangle$	-10.601 ± 0.063
${}^4\text{He}_4$	$ 000\rangle$	-33.060 ± 0.042
	$ 101\rangle$	-19.186 ± 0.117
${}^4\text{He}_5$	$ 000\rangle$	-41.723 ± 0.030
	$ 101\rangle$	-27.764 ± 0.129
${}^4\text{He}_6$	$ 000\rangle$	-50.389 ± 0.019
	$ 101\rangle$	-36.334 ± 0.155
${}^4\text{He}_7$	$ 000\rangle$	-59.253 ± 0.080
	$ 101\rangle$	-44.950 ± 0.141
${}^4\text{He}_8$	$ 000\rangle$	-68.076 ± 0.035
	$ 101\rangle$	-53.560 ± 0.130

Tabla 5.15: Energías de He-HBr en función del número de Helios, N, en cm^{-1} , con potencial modificado $v_\lambda = 20$ y con $v_2 \times 2$

De estos datos de la energía se obtienen la constante rotacional efectiva B_{eff} para cada caso, dependiendo del número de helios. Al analizar detalladamente los resultados obtenidos en la Fig.5.22, se pudo apreciar una notable variación en los valores de 2 veces B_{eff} entre los diferentes potenciales. Específicamente, se encontró que los cálculos realizados con el potencial $v_\lambda = 20$ y $v_2 \times 0,5$ mostraron valores superiores en comparación con el potencial sin modificaciones, mientras que los cálculos basados en el potencial $v_\lambda = 20$ y $v_2 \times 2$ revelaron valores inferiores en comparación con los otros casos.

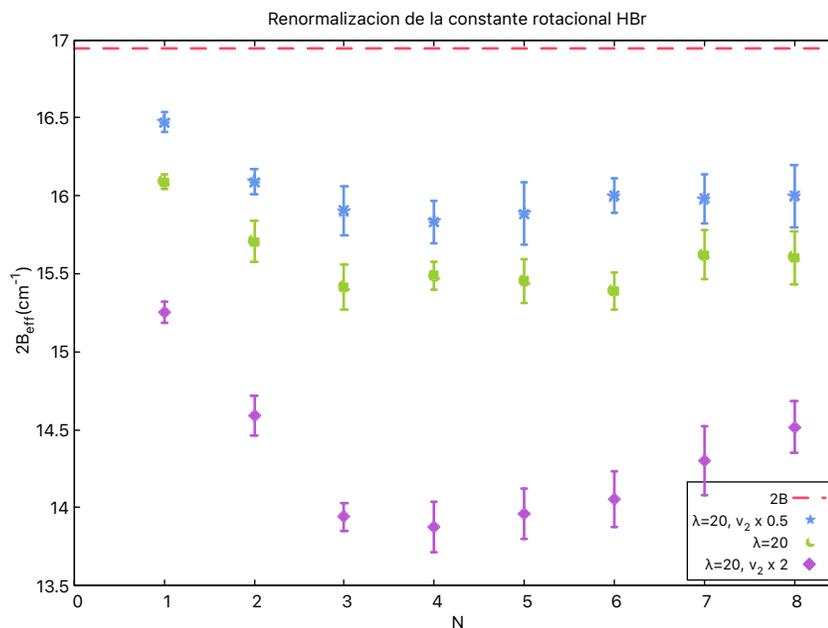


Figura 5.22: Los valores de la energía rotacional para la molécula HBr en función del número de átomos He_N , donde B_{eff} es la Ec. 5.2. La línea roja punteada es $2B_{eff}$ de la molécula libre; puntos azul son la renormalización de la constante con el Potencial $v_\lambda = 20$ y $v_2 \times 0,5$; puntos verde son la renormalización de la constante con el Potencial $v_\lambda = 20$; puntos morados son la renormalización de la constante con el Potencial $v_\lambda = 20$ y $v_2 \times 2$

Estos resultados resaltan de manera evidente el impacto significativo de la anisotropía del potencial en el proceso de renormalización de de las constantes rotacionales. Al realizar la cuantificación y comparación de estas diferencias, se calcularon los porcentajes de renormalización correspondientes (Ec. 2.1). En el caso del potencial más isotrópico, el Potencial con $v_\lambda = 20$ y $v_2 \times 0,5$, se observó una renormalización del 94,4%, superando el valor obtenido con el potencial sin modificaciones, que registró una renormalización del 92,08%. Por otro lado, para el potencial más anisotrópico, se evidenció una renormalización menor, alcanzando únicamente el 85,66%.

Estos resultados resaltan la importancia crucial de la anisotropía del potencial en la renormalización de las constantes rotacionales. Demuestran cómo la forma y la naturaleza anisotrópica del potencial tienen un impacto directo en los procesos de solvatación de las nanogotas.

Capítulo 6

Conclusiones

Hemos logrado obtener información valiosa sobre la distribución de los átomos de helio alrededor de las moléculas de HF, HCl y HBr durante el proceso de solvatación. . Mediante el análisis de las funciones de distribución radiales y angulares, hemos obtenido una comprensión más profunda de la disposición espacial de los átomos de helio en relación con cada molécula estudiada.

Al analizar la distribución espacial de los átomos de helio alrededor de la molécula de HF, HCl y HBr en el estado fundamental para las diferentes variaciones del potencial, encontramos una consistencia notable. Observamos que los átomos de helio se distribuyen en una distancia aproximadamente constante R , formando una especie de elipse alrededor de la molécula. Este hallazgo sugiere que, hasta cierto punto, los átomos de helio están llenando únicamente la primera capa de solvatación, sin extenderse a capas subsiguientes. Esta información es crucial para comprender cómo se establecen las interacciones entre los átomos de helio y la molécula durante el proceso de solvatación.

Una de las observaciones destacadas de nuestro estudio es la marcada diferencia en la localización de los átomos de helio el He_1 y He_8 . Descubrimos que He_1 tiende a estar más localizado en comparación con He_8 , lo cual sugiere una preferencia por una interacción más cercana y específica entre He_1 y la molécula. Por otro lado, He_8 muestra una distribución más difusa, lo que indica una interacción menos específica y más dispersa con la molécula. Esta diferencia en la localización de los átomos de helio nos brinda información importante sobre las interacciones moleculares y su influencia en el proceso de solvatación.

En conclusión, nuestra investigación ha proporcionado una visión detallada de la distribución espacial de los átomos de helio alrededor de las moléculas de HF, HCl y HBr durante el proceso de solvatación. Hemos observado patrones consistentes en la localización de los átomos de helio y la formación de capas de solvatación.

Además de analizar la distribución espacial, hemos investigado el impacto de la anisotropía del potencial en el proceso de solvatación. A través de cálculos de solvatación utilizando diferentes potenciales, incluidos potenciales ficticios con hasta 8 átomos de helio, hemos descubierto una relación significativa entre la anisotropía del potencial y la renormalización de la constante rotacional.

Encontramos que a medida que se disminuye la anisotropía del potencial, se produce una mayor renormalización de la constante rotacional para un número de helios determinado. Por el contrario, cuando se aumenta la anisotropía, se observa una renormalización más lenta. Este comportamiento se observa de manera general, independientemente de los valores de las constantes rotacionales de las tres moléculas que se estudiaron. Este comportamiento muestra que, para rotores ligeros, en los cuales la solvatación se va alcanzando a medida que el potencial se va volviendo más anisotrópico, el efecto de aumentar la anisotropía del potencial resultará en una ralentización de la llegada al régimen isotrópico de la nanogota. Así pues, a pesar de tener rotores muy ligeros y que puedan estar rotando rápidamente, existirán situaciones en donde la anisotropía será el efecto dominante en el alcance de la solvatación de la molécula.

Bibliografía

- [1] Donnelly, R.J.: *The Discovery of superfluidity*. Physics Today, 48:30 – 36, 1995.
- [2] Toennies J.P., Vilesov A.F. y Whaley K.B.: *Superfluid helium droplets : an ultracold nanolaboratory*. Physics Today, 54:31 – 37, 2001.
- [3] Wilks J., Betts D.S.: *An Introduction to Liquid Helium*. Clarendon Press: Oxford, New York, 2ª edición, 1987, ISBN 0198514719.
- [4] Slipchenko M. N., Kuma S., Momose T. y Vilesov A.F.: *Intense pulsed helium droplet beams*. Review of Scientific Instruments, 73, 2002.
- [5] Toennies J.P., Vilesov A.F.: *Spectroscopy of atoms and molecules in liquid helium*. Annual Review of Physical Chemistry, 49:1 – 41, 1998.
- [6] Wilhelm J. O., Misener A. D. y Clark A. R.: *The viscosity of liquid helium*. The Royal Society, 151:342 – 347, 1935.
- [7] Keesom A.P., Keesom W.H. y: *On the heat conductivity of liquid helium*, *Physica*, volumen 3, capítulo 10, páginas 359–360. Europhysics Journal, Mayo 1936.
- [8] Grebenev S., Toennies J. P. y Vilesov A. F.: *Superfluidity Within a Small Helium-4 Cluster: The Microscopic Andronikashvili Experiment*. Science, 279:2083 – 2086, 1998.
- [9] Toennies J. P., Vilesov A. F.: *Superfluid Helium Droplets: A Uniquely Cold Nanomatrix for Molecules and Molecular Complexes*. Angew Chem Int Ed Engl, 43:2622 — 2648, 2004.

- [10] Hartmann M., Miller R. E., Toennies J. P. y Vilesov A. F.: *Rotationally Resolved Spectroscopy of SF₆ in Liquid Helium Clusters: A Molecular Probe of Cluster Temperature*. Physical Review Letters, 75:1566—1569, 1995.
- [11] Gamboa A., Ramilowski J.A., Benito R.M. y Farrelly D.: *Renormalization of the rotational constants of an ammonia molecule seeded into a ⁴He droplet*. Chemical Physics Letters, 502:14 – 22, 2011.
- [12] Farrelly D., Lee E. y Whaley K. B.: *Rotational Level Structure of SF₆-Doped ⁴He_N Clusters*. Physical Review Letters, 83:3812 – 3815, 1999.
- [13] Ramilowski J.A., Mikosz A.A., Farrelly D. Fajin J.L. C. y Fernández B.: *Rotational Structure of small ⁴He Clusters Seeded with HF, HCl and HBr Molecules*. J Phys Chem A., 111:12275 – 12288, 2007.
- [14] Paolini S., Fantoni S., Moroni S. y Baroni S.: *Computational spectroscopy of helium-solvated molecules: Effective inertia, from small He clusters toward the nanodroplet regime*. The Journal of Chemical Physics, 123:114306, 2005.
- [15] Grisenti R. E., Schöllkopf W., Toennies J. P. Hegerfeldt G. C. Köhler T. y Stoll M.: *Determination of the Bond Length and Binding Energy of the Helium Dimer by Diffraction from a Transmission Grating*. Physical Review Letters, 85:2284 – 2287, 2000.
- [16] Goyal S., Schutt D. L. y Scoles G.: *Vibrational spectroscopy of sulfur hexafluoride attached to helium clusters*. Physical Review Letters, 69:933 – 936, 1992.
- [17] Lopez-Duran D., Lara Castells M. P., Delgado Barrio G. Villarreal P. Di Paola C. Gianturco F. A. y Jellinek J.: *Role of Boson-Fermion Statistics on the Raman Spectra of Br₂(X) in Helium Clusters*. Physical Review Letters, 93:053401, 2004.
- [18] Toennies J. P., Vilesov A. F.: *An examination of ab initio results for the helium potential energy curve*. The Journal of Chemical Physics, 94:8047 – 8053, 1991.

- [19] Bernardi F., Boys S. F. y: *The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors.* Molecular Physics, 19:553 – 566, 1970.
- [20] Bukowski R., Jeziorski B., Jankowski P. Szalewicks K. Kucharski S. A. Williams H. L. y Rice B. M.: *Intermolecular potential of carbon dioxide dimer for symmetry adapted perturbation theory.* The Journal of Chemical Physics, 110:3785 — 3803, 1999.
- [21] Toennies J. P., Tang K. T. y: *An improved simple model for the van der Waals potential based on universal damping functions for the dispersion coefficients.* The Journal of Chemical Physics, 80:3726 – 3741, 1984.
- [22] Faires J.D., Burden R.L. y: *Numerical Analysis*, capítulo 4, páginas 228–234. Brooks/Cole, Cengage Learning, Boston, 9^a edición, 2011.
- [23] Kosztin I., Faber B. y Schulten K.: *Introduction of the diffusion Monte Carlo method.* American Journal of Physics, 64:633 – 644, 1996.
- [24] Smoller, J.: *Shock Waves and Reaction-Diffusion Equations.* Springer-Verlag, 1983, ISBN 0198514719.
- [25] Bressanini D., Reynolds P. J.: *Unexpected Symmetry in the Nodal Structure of the He Atom.* Physical Review Letters, 95:110201–1 – 110201–4, 1977.
- [26] Lehmann K.K., Scoles G. y: *Molecular spectroscopy - Nanomatrices are cool.* Science, 287:2429 – 2430, 2000.
- [27] Nauta K., Miller R. E.: *Nonequilibrium Self-Assembly of Long Chains of Polar Molecules in Superfluid Helium.* Science, 283:1895 – 1897, 1999.
- [28] Hutson, J. M.: *An Introduction to the Dynamics of Van der Waals Molecules.* Advances in Molecular Vibrations and Collision Dynamics, 1:1–41, 1990.
- [29] Tilley D. R., Tilley J.: *Superfluidity and Superconductivity.* Adam Hilger, Bristol, UK, New York, 3^a edición, 1990.

- [30] Graf E. H., Lee D. M. y Reppy J. D.: *Phase Separation and the Superfluid Transition in Liquid $He^3 - He^4$ Mixtures*. Physical Review Letters, 19:417, 1967.
- [31] Donnelly, R.J.: *Quantized Vortices in Helium II*. Journal of Fluid Mechanics, 33:691 – 692, 1991.
- [32] Donnelly R. J., Francis A. W.: *Cryogenic Science and Technology: Contributions by Leo I. Dana*. Union Carbide Corp, 33, 1985.
- [33] Barranco M., Hernández S., Mayol R. Navarro J. y Pi M.: *Helium nanodroplets: An overview*. Journal of Low Temperature Physics, 142:1 – 81, 2006.
- [34] Whaley, K. B.: *Structure and dynamics of quantum clusters*. International Reviews in Physical Chemistry, 13(1):41–84, 1994.
- [35] Babichenko V. S., Kagan Y.: *Rotational Structure of Molecules in Quantum 4He and 3He Liquids*. Physical Review Letters, 83:3458–3461, 1999.
- [36] Holmgren S. L., Waldman M., Klemperer W.: *Internal dynamics of van der Waals complexes. I. Born–Oppenheimer separation of radial and angular motion*. The Journal of Chemical Physics, 67:4414–4422, 1977.
- [37] Ceperley D., Alder B.: *Quantum Monte-Carlo*. The Journal of Chemical Physics, 231:555–560, 1986.
- [38] Fajin J., Fernandez B., Mikosz A. y Farrelly D.: *Accurate computations of the rovibrational spectrum of the He–HF van der Waals complex*. Molecular Physics, 104:1413–1420, 2006.
- [39] Mikosz, A. A., Ramilowski J. A. y Farrelly D.: *Quantum solvation dynamics of HCN in a helium-4 droplet*. The Journal of Chemical Physics, 125:014312–1–014312–10, 2006.
- [40] Northby, J. A.: *Experimental studies of helium droplets*. The Journal of Chemical Physics, 115:10065–10077, 2001.

- [41] Shankar, R.: *Principles of Quantum Mechanics*. Plenum Press, 1994.
- [42] Toczyłowski R. R., Doloresco F. y Cybulski S. M.: *Theoretical study of the He-HCN, Ne-HCN, Ar-HCN and Kr-HCN complexes*. The Journal of Chemical Physics, 114:851–864, 2001.
- [43] Kalos, M. H.: *Monte Carlo methods in the physical sciences*. páginas 266–271, 2007.
- [44] Fajin J. L., Cacheiro J. L., Fernandez B. Mikosz A. y Farrelly D.: *Accurate intermolecular ground state potential of the Ne-HCl van der Waals complex*. Molecular Physics, 121:4599–4604, 2004.
- [45] Higgins K., Klemperer W.: *The intermolecular potential of He-OCS*. Journal of Chemical Physics, 110:1383–1388, 1999.
- [46] Atkins K. M., Hutson J. M.: *The potential energy surface of He-HCN determined by fitting to high-resolution spectroscopic data*. Journal of Chemical Physics, 105:440–450, 1996.
- [47] Tang J., McKellar A. R. W.: *Infrared spectrum of the OCS-He complex*. Journal of Chemical Physics, 115:3053–3056, 2001.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



Cuernavaca, Mor., a 21 de Marzo del 2024

DRA. LINA ANDREA RIVILLAS ACEVEDO
COORDINADORA DEL POSGRADO EN CIENCIAS
Presente

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la tesis titulada: Estudio de la dinámica de solvatación de nanogotas de ^4He a temperaturas ultrafrías, que presenta la alumna **Lesley Mariana Sedano Ortega** (10046088) para obtener el título de Maestra en Ciencias.

Director de tesis: Dr. Antonio Gamboa Suárez.
Unidad Académica: Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas (IICBA)

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
Dr. Ramón Hernández Lamoneda CIQ - UAEM	APROBADO	
Dr. Thomas Werner Buhse CIQ - UAEM	APROBADO	
Dra. Cercis Morera Boado Investigador Cátedra-CONACYT	APROBADO	
Dr. Humberto Saint Martin Posada ICF - UNAM	APROBADO	
Dr. Antonio Gamboa Suárez CIQ - UAEM	APROBADO	





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

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

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

Sello electrónico

ANTONIO GAMBOA SUAREZ | Fecha:2024-03-21 19:11:19 | Firmante

UDFcGNg6jhHE9uNpviRCdRMauCSuZ592sp6LO2qeMu4JQPkhkzfHl1oKvL1zHpglQli6B8e7CRGCI/n+FYVif6a3h9tp8CH/xqOIEcdax7jdjA6CR1YHtjsz4QBGMwpEkbJveaxPf/E dhNa0eNLhj6Zo/cyGZqcnom5O1Sn3Azlp+j+sW1HpzvF4tMdl8Vi332wN2iR6IHvu4HEA/Uyaz1wQcgsKDFoovPLkR8J05CR6671dy8PgRFqBgH3RUSL9GoQJcPjHra3mHGw0ny xAESXPawMB4wv4TsAb2eCEeMx0XyriKDibCwvslMfjyOWhdeFODlpBglDbur+shp0Q==

CERCIS MORERA BOADO | Fecha:2024-03-21 20:38:36 | Firmante

PhPtxoP0fbBPvGXUBFMHqo/ZGWslVvxiXsikLE5OCf4m7+B3Ow5v2lhmYjf3LqrN8yKjujeP6nBKWwHmXSdftNs/EbojxwgonMMd1O+x03kmEZkFHFCP87/+FO6D3AWHTM15Q 44M8EmUVJcQ+07Y1DfUshh6c7aQT5P5O00TEpSTH2kTdaWfQLwmK5KhdNxoC1tVtFAXWMT357zfHC0Ds/VglgKmxvO7LHx6ARNTVnbgttUKI9cFwXz+aSWjBo4U13Mz2jF m3JI0yP3aZik4+sahPGgn3A9koRNaGfyPgCuLoN5kMSQod3R4susZBB1yFztDxAha+Xq9CrtBodw==

THOMAS WERNER BUHSE | Fecha:2024-03-21 22:03:00 | Firmante

X/eRnTTBDEiWmYm8QKMW3jLq5VG4LdAJI3/l2cly7/jk43h9caiREQhPjDeT8KUMsLHgK3ns6TxGGGTDUzA7LrO29w9tH8JCKhHxgPfsr0z6izaUIODMF1OIHZv4SLRXX5Ku3ojrl gUO/BB4eQx+3LEoWJY27RE+ZBPNSYSLXwRs6qbMEJ+DO/adoH4ZHHiDluqbGOKgEtcE48Xf8qx6NC2K7TzGTIFvLxUWEhjbLzxcjqUin8B4FK+Ohs6bZFGesTOJRE67AU FLOCGabL8AT7HJ+R+75JHNc+vaE/tvloufcU92uQRnM5XLWUek5LgwzLNXyqNyKHuld+JFCg==

RAMON HERNANDEZ LAMONEDA | Fecha:2024-03-22 07:39:05 | Firmante

hnlPYJMKtzi2rZLN5ra8YdWm/KzShDInTcPmgCP1aEd6QZUm6lxaqWbtfkKGCn76BN0MEIvk4MWnMhs2r8UOO5pX7z0UcS9ztSdleQrToGzhOyIV6Dx0J4RZF5brip3Jzqgn6X6f MImJ2Wwzn0x+AyBaC5ZTkSEm7Jz3PRAC0HoDctSzuhBzjChyEn4Xhcxab3KbXYzaEE30NEIni4fZs5nDj6xQZZ96x+qYVxfD0AjVwx/OMnNENSm0OyG+oynujQRT3Mpi01H mael8S4kS/C06SbvD+NKIX0P5TM5dqUBJlGauHlFvNUMk7FqAKfyYBTZ4ourqXtcD6dmo/Q==

HUMBERTO SAINT MARTIN POSADA | Fecha:2024-03-22 09:52:55 | Firmante

QJ0r3Bjkj6D1gU3wwiVZQarmJfNEZJPzGGiVh6YjHzHAzE7Lae2GgP8XU4Bstm4TD4jQ+zo2ROQMZ54YENVg5xHBXP5InueYLYmCbH2dtsbpcP+tVBw3h8UWRUzje2wIEVedi 0VKlzip6TANe+EKINxtXnWAYfYCBagwKOao7SdbTmwcStfDgKaktNjy8HtwAGAybJqCxlLHFU77rU2de5feiVD6cYRI1NHvuJPU2jI5KCSOY7DjyeYKLWzuvu1IDOqZ58znWN mW1/sCRFyQdEYAuxqg+9nCxDmrmqD9YdFO9Foeh21y+mZEwXgQyE4mX8blcFvsn3BLkQaleoA==

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



b27wXrcTe

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/vyNGsogV83S74lhNyJBpPTrqQickfJo>



UAEM
RECTORÍA
2023-2029