# XXIII ESCUELA DE VERANO EN FÍSICA

junio 22-julio 3, 2015

Instituto de Física, UNAM, 22-26 de junio Instituto de Ciencias Físicas, UNAM, 29 de junio-3 de julio

Editores

José Récamier Rocío Jáuregui



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO 2016

Esta edición fue preparada por el Instituto de Física y el Instituto de Ciencias Físicas de la UNAM.

Primera edición electrónica: mayo de 2016

D.R. © 2016 UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO Ciudad Universitaria, 04510, Ciudad de México Instituto de Física Instituto de Ciencias Físicas

Prohibida la reproducción parcial o total por cualquier medio sin autorización escrita de su legítimo titular de derechos.

Hecho en México

# CONTENIDO

Introducción	5
Agradecimientos.	7
Profesores participantes	9
Instituciones participantes	11
Alumnos participantes	13
<ul> <li>Contribuciones</li> <li>Agustín E. González</li> <li>La maduración de Ostwald en el proceso de cristalización coloidal</li> </ul>	15
Ricardo Méndez Fragoso y Eugenio Ley Koo Angular momentum theory in bases of Lamé spheroconal harmonics	21
Luis Benet y David P. Sanders Forward automatic differentiation and Taylor series	51
Guadalupe Huelsz Física en el confort térmico en edificaciones	67
Antonio Gamboa Suárez Simulación de la fractura de grafeno policristalino mediante la utilización de potenciales reactivos empíricos	79
Maximino Aldana <i>Movimiento colectivo</i>	107
José Récamier, Ricardo Román, Manuel Berrondo Evolución de estados coherentes en un medio de Kerr	123
Margarita Bernal Uruchurtu Fuerzas pequeñas tras las propiedades de las fases condensadas	135

## INTRODUCCIÓN

La XXIII Escuela de Verano en Física fue organizada con apoyo de el Posgrado en Ciencias Físicas por el Instituto de Física y el Instituto de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Autónoma de México. Se llevó a cabo en las instalaciones del Instituto de Física en Ciudad Universitaria, del 22 al 26 de junio y en las instalaciones del Instituto de Ciencias Físicas, en Cuernavaca, Morelos, del 29 de junio al 3 de julio.

En esta Escuela se impartieron 16 cursos de 5 horas de duración cada uno y 17 conferencias. Los cursos y conferencias cubrieron un amplio espectro con temas como óptica cuántica, sistemas complejos, colisiones atómicas y moleculares, polímeros, mecánica cuántica, química cuántica, movimientos colectivos, y biofísica, entre otros.

José Récamier, Instituto de Ciencias Físicas Universidad Nacional Autónoma de México *Ciudad Universitaria, abril, 2016* 

# AGRADECIMIENTOS

Agradecemos los apoyos recibidos para la realización de esta escuela a la Universidad Nacional Autónoma de México a través de la Coordinación de la Investigación Científica, del Instituto de Física (IF) y del Instituto de Ciencias Físicas (ICF). Agradecemos también al programa de Becas de Movilidad Santander-Universia y a las Becas ECOES.

# PROFESORES PARTICIPANTES

- Maximino Aldana González, ICF, UNAM, Movimiento colectivo de muchos cuerpos: ¿Por qué los pájaros vuelan en parvadas?
- Iván Ortega Blake, ICF, UNAM, Biofísica molecular.
- Horacio Martínez Valencia, ICF, UNAM, Plasmas y sus interacciones.
- José Récamier Angelini, ICF, UNAM, Efecto Kerr dinámico.
- Antonio Juárez Reyes, ICF, UNAM, *Estudio de la interferencia a nivel atómico y molecular con láseres y sincrotrones*.
- Carmen Cisneros Gudiño, ICF, UNAM, Procesos multifotónicos.
- Gabriel Germán Velarde, ICF, UNAM, Cien años de relatividad general.
- Guadalupe Huelsz Lesbros, IER, UNAM, Física en el confort térmico de edificaciones.
- Ramón Garduño Juárez, ICF, UNAM, Simulaciones en biofísica computacional.
- Remigio Cabrera Trujillo, ICF, UNAM, Efectos de confinamiento en sistemas cuánticos.
- Juan Carlos Hidalgo Cuéllar, ICF, UNAM, *Colapso gravitacional en relatividad general y formación de estructura cosmológica.*
- Antonio Gamboa Suárez, CIQ, UAEMor, Cálculo de propiedades de fractura de grafenos policristalinos mediante la utilización de potenciales reactivos empíricos.
- Margarita Bernal Uruchurtu, CIQ, UAEMor, *Fuerzas pequeñas tras las propiedades de fases condensadas*.
- Luis Benet Fernández, ICF, UNAM, *Diferenciación automática y el método de Taylor de integración numérica*.
- Hernán Larralde Ridaura, ICF, UNAM, *Caminatas aleatorias en economía, biología y física*.
- Gustavo Martínez Mekler, ICF, UNAM, ¿Es la fecundación un fenómeno crítico?
- Humberto Saint Martin Posada, ICF, UNAM, *Modelado de sistemas moleculares en varias escalas.*
- Agustín González Flores, ICF, UNAM, Cristalización coloidal.

- Rocío Jáuregui Renaud, IF, UNAM, Sobre el año internacional de la luz.
- Isaac Pérez Castillo, IF, UNAM, ¿Para qué más sirve la física estadística?
- Eduardo Peinado Rodríguez, IF, UNAM, Física de partículas.
- Hermes León Vargas, IF, UNAM, Física experimental de altas energías.
- Alejandro Vásquez Arzola, IF, UNAM, *Pinzas ópticas: sistemas dinámicos en el mundo microscópico*.
- Denis Boyer, IF, UNAM, Redes neuronales.
- Carlos Villarreal Luján, IF, UNAM, Superfluidez y superconductividad.
- Juan Valentín Escobar Sotomayor, IF, UNAM, *Procesos dinámicos en supercies:* desde generación de rayos X hasta termodinámica fuera de equilibrio.
- Juan Carlos Cheang, IF, UNAM, *Fabricación y modificación de nanoestructuras por medio de haces de iones*.
- Andrea Valdés Hernández, IF, UNAM, Entrelazamiento cuántico.
- Daniel Sahagún Sánchez, IF, UNAM, Tecnología cuántica: Láseres atómicos.
- Jorge Séman Harutinian, IF, UNAM, Gases cuánticos degenerados y las temperaturas más bajas del universo.
- Luis Rodríguez Fernández, IF, UNAM, Conceptos básicos de colisiones ión-sólido.
- César Gustavo Ruiz Trejo, IF, UNAM, *Mejorando la detección temprana del cáncer de mama*.
- Luis Alberto Medina Velázquez, IF, UNAM, *Radioinmunoterapia en el tratamiento de cáncer: de planeación dosimétrica a la aplicación médica.*
- Saúl Noé Ramos Sánchez, IF, UNAM, Más allá de la física conocida.
- Rafael Pérez Pascual, IF, UNAM, La física del ring: Platón-Aristóteles vs Galileo-Newton.

# INSTITUCIONES PARTICIPANTES

- CIQ UAEMor Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos.
- FC Facultad de Ciencias, UNAM.
- FCFM Facultad Físico-Matemático, BUAP.
- FF Facultad de Física, Universidad Veracruzana.
- ICF Instituto de Ciencias Físicas, UNAM.
- IER Instituto de Energías Renovables, UNAM.
- IF Instituto de Física, UNAM.
- Universidad Autónoma de San Luis Potosí, UASLP.
- Universidad Autónoma de Sinaloa.
- Universidad Autónoma de Zacatecas.
- Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

# ALUMNOS PARTICIPANTES

- Arturo Villegas Juárez, Facultad de Ciencias, UNAM, avillegas@ciencias.unam.mx
- Víctor Hernán Torres, Universidad Veracruzana, victorhtb@hotmail.com
- Eleonor Gómez Rebolledo, Queretaro, UNAM, eleonor.gomez.rebolledo@gmail.com
- Diego Alberto Olvera Millán, Facultad de Ciencias, UNAM, omega 717@hotmail.com
- Anahí Segovia Miranda, U. Autónoma de Zacatecas, anahi.segovia@sica.uaz.edu.mx
- Miroslava Mosso Rojas, Facultad de Ciencias, UNAM, miroslava.mosso@gmail.com
- Lizbeth Analy Brito, UAEM, any liz azul@hotmail.com
- Marco Carrillo Bernal, Facultad de Física, U. Veracruzana, carrillo.marco1293@ gmail.com
- Laura Ivonne Álvarez, FCFM, BUAP, agli111992@gmail.com
- Rubén Omar Acuña, U. Autónoma de Zacatecas, roacaor@gmail.com
- Arantza B. Zavala, Facultad de Física, U. Veracruzana, abere92@gmail.com
- Diego Sierra Costa, Facultad de Ciencias, UNAM, shierra@ciencias.unam.mx
- Carlos Torres, U. Juárez, Autónoma de Tabasco, carlos\_hj\_19@hotmail.com
- Laura Gómez Bustamante, Facultad de Ciencias, UNAM, laura92@ciencias.unam.mx
- Jaqueline Carrillo Ortega, Facultad de Ciencias, UNAM, jacke\_carrillo@ciencias. unam.mx
- Irvin F. Ángeles, Facultad de Ciencias, UNAM, irvinangeles@ciencias.unam.mx
- Omar Soriano Romero, Fac. Físico-Matemático, BUAP, lancelot201006330@gmail.com
- Edna Loredana Ruiz, Facultad de Ciencias, UNAM, edna.ruve@gmail.com
- Gabriela Luna Amador, Facultad de Ciencias, UNAM, laluna@ciencias.unam.mx
- Ilya Orson Sandoval, Facultad de Ciencias, UNAM, ilya.orson@ciencias.unam.mx
- Cristian Cruz Pérez, Facultad Físico-Matemático, BUAP, cpaguila6@gmail.com
- Jordi Salinas San Martín, Facultad de Ciencias, UNAM, jordissm@ciencias.unam.mx

- Joaquín Alberto Ascencio, Universidad Veracruzana, j.albertoar10@gmail.com
- Olga Leticia Ramírez Ramírez, UASLP, plumasangel@gmail.com
- Irene Felix López, Universidad Autónoma de Sinaloa, irenefelo21@gmail.com
- Brenda Fabela Enríquez, U. Autónoma de Zacatecas, faebrenda.33@gmail.com
- Uriel Aceves Rodríguez, Facultad de Ciencias UNAM, uri.sico@ciencias.unam.mx
- Iván Darío Riuz Zárate

# LA MADURACIÓN DE OSTWALD EN EL PROCESO DE CRISTALIZACIÓN COLOIDAL

Agustín E. González

Instituto de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad S/N, Col. Chamilpa, 62210 Cuernavaca, Morelos, México Email: agus@fis.unam.mx

#### RESUMEN

Se estudia la maduración de Ostwald en el proceso de cristalización coloidal, que ocurre cuando en el conjunto de los granos cristalinos ya formados empiezan a desaparecer los más pequeños, al difundirse las partículas que los conforman hacia los granos cristalinos más grandes. De esta forma los cristales más grandes crecen a costa de los pequeños, los que finalmente desaparecen. Este estudio se hace por medio de simulaciones de Monte Carlo en 2D con dinámica de Metropolis, que es el método de simulación *ad hoc* para el caso de la cristalización coloidal

Existe un interés creciente en los cristales hechos de partículas coloidales [1, 2]. Una de las razones estriba en la posibilidad de ajustar el potencial de interacción entre las partículas modificando químicamente sus superficies, lo que nos permitiría estudiar las diferentes estructuras obtenidas por autoensamble. Otra razón importante está en la acapacidad de los investigadores para estudiar el proceso de cristalización con difracción laser y videomicroscopía óptica, dado que su tamaño y distancia entre partículas es usualmente comparable a la longitud de onda de la luz visible y a que su dinámica es lo suficientemente lenta para seguir las trayectorias de las partículas individuales. [3, 4, 5, 6, 7]. Por último, pero no por ello menos importante, es la posibilidad de aplicar algunos de los resultados de la cristalización coloidal al auto-ensamble de proteínas en su estado globular nativo, un tema al cual se le ha prestado una atención considerable en los años recientes [8].

En particular, las monocapas de partículas coloidales atrapadas por tensión superficial en la superficie libre de un líquido han sido propuestas como análogos bidimensionales (2D) de sistemas atómicos en fase condensada en 2D. P. Pieranski fue el primero en observar la formación de un cristal coloidal en 2D, hecho de esferas de poliestireno confinadas en el pozo de energía superficial en la interfaz aire-agua [9]. Como en este caso sólo una parte de la superficie de las esferas coloidales está sumergida en agua, permitiendo la disociación de los grupos de ácido sulfónico en esa parte de la superficie, se atribuyó el ordenamiento a la repulsión de dipolos eléctricos perpendiculares a la interfaz aire-agua. Una condición necesaria por lo tanto es que el rango de las interacciones repulsivas sea mayor a la distancia entre partículas vecinas cercanas. Para sistemas diluidos, se requiere un potencial de interacción atractivo para ordenar al sistema en un cristal. G. Y. Onoda [10] fue el primero en tener éxito en encontrar las partículas adecuadas en este otro caso. Consistían también en partículas de poliestireno de diferentes tamaños, estabilizadas con el tensoactivo dodecil sulfato de sodio injertado en sus superficies, para evitar la agregación de las partículas. El potencial de interacción atractivo consistía de las fuerzas de van der Waals experimentadas por dos partículas cercanas más la esfera dura al contacto. En sus experimentos encontró ordenamiento de las partículas del sistema y nucleación cristalina.

En la teoría clásica de la nucleación [11], a los núcleos de cristalización (llamados simplemente *cristalitos*) se les supone de forma esférica (circular en nuestro caso bidimensional).



Figure 1: La barrera de energía libre de un núcleo de cristalización. En general, los núcleos da tamaño subcrítico  $(r < r_c)$  se empequeñecen y desaparecen, mientras que los núcleos que alcanzan un tamaño poscrítico  $(r > r_c)$  continúa en su crecimiento, decreciendo de esta forma su energía

El crecimiento de estas regiones en un cristal depende de dos factores: (i) una disminución en la energía del bulto que favorece el crecimiento, y (ii) un aumento en la energía de la frontera que lo desfavorece. Estos factores se ven reflejados en el cambio de energía libre para la formación de un cristalito circular (en 2D) de radio r:

$$\Delta G = 2\pi r \,\gamma - \pi r^2 \Delta \mu \,n,\tag{1}$$

en donde  $\gamma$  es la tensión de línea de la frontera de los cristalitos con el fluido,  $\Delta \mu = \mu_{fluido} - \mu_{cristal}$  es la diferencia entre los potenciales químicos de las fases fluida y cristalina y n es el número de partículas en el cristal por unidad de área. Esta diferencia de energías libres tiene la forma de una barrera la que está bosquejada en la Fig. 1, en donde el radio del cristalito crítico viene dado por

$$r_c = \gamma / n \Delta \mu \quad . \tag{2}$$

Una vez que los cristalitos sobrepasan el tamaño crítico continúan creciendo, atrapando más particles del fluido que los rodea y que se pegan a sus fronteras. En este sentido, las fronteras cristalinas no son estáticas sino altamente dinámicas, colectando y soltando párticulas de y hacia los alrededores. Se encuentra notablemente un intercambio de partículas entre dos granos cristalinos cercanos, a través del líquido que los rodea, conllevando en ciertos casos a la contracción y eventual desaparición del más pequeño de los dos granos "interactuantes". Este resultado es debido a la mayor estabilidad de los granos más grandes según se describe en la Fig. 1 y en la Ec. 1: Los cristales más grandes tienen una menor curvatura de sus fronteras y una mayor energía libre (negativa) del bulto, lo que favorece su crecimiento. Los cristales más pequeños, en cambio, tienen una myor energía de frontera



Figure 2: El potencial de interacción entre dos partículas. r es la distancia entre los centros, normalizada por el diámetro del disco duro

y son "devorados" por los más grandes. A este proceso se le conoce como maduración de Ostwald y fue primeramente descrito por Wilhelm Ostwald hace más de un siglo [12], en el que las componentes de una fase discontinua (no necesariamente cristalina) se difunden preferencialmente de los cúmlos más pequeños a los más grandes a través de la fase continua.

Para describir este hecho, hemos efectuado simulaciones de Monte Carlo cinético. Aunque el Monte Carlo cinético es una forma de resolver la ecuación maestra y debe ser complementada con las probabilidades de transición aproximadas de un estado al siguiente, Kikuchi *et al* [13, 14, 15] han demostrado que usando una dinámica de Metropolis [16] pueden recuperar la ecuación de difusión de Fokker-Planck. La única restricción impuesta en su derivación es que el desplazamiento máximo de una partícula debe ser suficientemente pequeño comparado con el tamaño del sistema y con las irregularidades del potencial entre las partículas [15]. Por lo tanto, una simulación de Monte Carlo cinético con dinámica de Metropolis es equivalente a una simulación de dinámica Browniana, que es la que se supone que obedecen las partículas coloidales. El potencial de interacción utilizado es el que se muestra en la Fig. 2, cuya expresión matemática es como sigue:  $V/k_BT = (75/r^3)exp(-2.5(r-1))cos(10(r-1)^4)$ , en donde r es la distancia entre las partículas normalizada por el diámetro del disco duro. Después de que el coseno llega a cero por segunda ocasión, alrededor de  $r_0 \simeq 1.8285$ , el potencial se hace cero. Dicho potencial se tabuló para acelerar los cálculos.

Consideramos  $N_{tot} = 53715$  discos monodispersos distribuidos al azar en una caja cuadrada con condiciones de frontera periódicas, cuidando de no traslapar los discos duros, que ocupan una fracción de área de  $\phi = 0.15$ . El algoritmo es como sigue: (i) se escoge una partícula al azar y se mueve por una distancia igual a un décimo del diámetro del disco duro en una dirección al aleatoria. (ii) Se calcula la nueva energía de interacción  $U_f$  a la que se le sustrae la inicial:  $\Delta U = U_f - U_i$ . (iii) Si  $\Delta U \leq 0$  se acepta el movimiento. (iv) Si  $\Delta U > 0$  sólo se acepta el movimiento si  $exp (-\Delta U/k_BT) > R$ , en donde R es un número aleatorio uniformemente distribuido en [0,1). (v) Después de cada intento de movimiento, sea aceptado o no, el tiempo de Monte Carlo t se aumenta por  $1/N_{tot}$ . Nos vamos entonces



Figure 3: En (a) vemos doscristales vecinos, al tiempo de Monte carlo de 21001, "interaccionando" a través de una nube de partículas, mientras que en (b), para el tiempo de Monte Carlo de 35001, vemos que el más pequeño de los dos cristales ha casi desaparecido, dejando una nube de partículas como el único vestigio de su existencia. A tiempos subsecuentes esta nube tambián desaparecerá.

al punto (i). Cuando  $\Delta t = 1$ , que define una barrida de Monte Carlo, cada partícula ha intentado moverse una vez *en promedio*. De ahora en adelante el tiempo de Monte Carlo t significará el tiempo en barridas de Monte Carlo.

Para un sistema experimental o simulacional usual con un número constante de partículas coloidales en un espacio fijo (una caja cuadrada de área A en nuestro caso), y debido al hecho de que la densidad en los cristales es mayor que en el fluido (al menos para potenciales con un pozo atractivo como en nuestro caso), cuando la cristalización continúa el fluido se vuelve cada vez menos denso de partículas coloidales. Esto a su vez obliga al potential químico de la zona fluida a disminuir, haciendo la  $\Delta \mu$  en la Ec. (2) que disminuya también. Por lo tanto, el radio crítico aumenta en el transcurso del tiempo. Entonces, algunos de los cristales supercríticos a tiempos anteriores se vuelven subcríticos y propensos a empequeñecerse y desaparecer. Como ya se mencionó, cuando dos cristales cercanos con tamaños disímiles, "interaccionando" por medio de un intercambio de partículas entre ellos, ocurre que las partículas se difunden preferentemente del menor al mayor de los cristales, debido a la menor energía por unidad de longitud de la frontera (en nuestro caso 2D) del mayor de los cristales. A este fenómeno se le conoce como maduración de Ostwald.

En la Fig. 3 se ilustra este fenómeno en donde, a la izquierda, vemos dos cristales vecinos cercanos "interaccionando" a través de una nube de partículas al tiempo de Monte Carlo de 21001 mientras que, a la derecha para el tiempo de monte carlo de 35001, el más pequeño de los dos cristales ha desaparecido casi completamente, dejando una nube de partículas com o el único vestigio de su existencia. El mismo fenómeno fue observado en otras regiones de la caja de la simulación. Todo esto sugiere que, si en lugar de trabajar en el ensamble canónico (con  $N_{tot}$ , T and A fijos), trabajáramos en el emsamble gran canónico poniendo un sistema *abierto* en contacto con un reservorio de partículas a potencial químico fijo  $\mu$  (el llamado  $\mu T A$  ensamble), no obtendríamos maduración de Ostwald, que es algo que se debe confirmar [17].

Experimentalmente, las partículas coloidales han demostrado ser un modelo útil con el que podemos probar fenómenos atómicos [3, 4, 6]. Su tamaño grande ( $\sim \mu m$ ) y dinámica

lenta ( $\sim s$ ) nos permite usar técnicas ópticas simples, (como videomicroscopía), para estudiar el fenómeno de cristalización. La contraparte simulacional del estudio coloidal es el método de la dinámica Browniana la que, como hemos visto, es equivalente a una simulación de Monte Carlo cinético con dinámica de Metropolis. por lo tanto, en el futuro cercano, esperamos ver un interés creciente en el uso de partículas coloidales para probar fenómenos atómicos. No obstante, hay muchos retos quer superar en este estudio, que merecen el esfuerzo intelectual debido a su aplicación práctica como sistemas modelos.

El autor agradece a DGAPA-UNAM (proyecto PAPIIT IN-106008) por el apoyo parcial. Agradece también al Comité de Supercómputo de la UNAM por los recursos computacionales asignados a través de DGTIC-UNAM.

# References

- [1] Pieranski, P. Colloidal crystals. Contemp. Phys. 1983, 24, 25-73.
- [2] Gasser, U. Crystallization in three- and two-dimensional colloidal suspensions. J. Phys.: Condens. Matter 2009, 21, 203101:1-203101:24.
- [3] Schall, P.; Cohen, I.; Weitz, D.A.; Spaepen, F. Visualization of dislocation dynamics in colloidal crystals. *Science* 2004, 305, 1944-1948.
- [4] Schall, P.; Cohen, I.; Weitz, D.A.; Spaepen, F. Visualizing dislocation nucleation by indenting colloidal crystals. *Nature* 2006, 440, 319-323.
- [5] Suresh, S. Colloid model for atoms Nature Mater. 2006, 5, 253-254.
- [6] Schall, P. Laser diffraction microscopy Rep. Prog. Phys. 2009, 72, 076601:1-076601:34.
- [7] Wang, Z.; Wang, F.; Peng, Y.; Zheng, Z.; Han, Y. Imaging the homogeneous nucleation during the melting of superheated colloidal crystals. *Science* 2012, *338*, 87-90.
- [8] Véase por ejemplo Crystallization of nucleic acids and proteins: A practical approach, 2nd Edition; Ducruix, A., Giegé, R., Eds.; Oxford University Press: Oxford, U. K., 2000.
- [9] P. Pieranski, Phys. Rev. Lett. 45, 569 (1980).
- [10] G. Y. Onoda, Phys. Rev. Lett. 55, 226 (1985).
- [11] Kelton, K.F. Crystal nucleation in liquids and glasses. In Solid State Physics, Vol. 45; Ehrenreich, H., Turnbull, D., Eds.; Academic Press: San Diego, U.S.A., 1991; pp 75-177
- [12] Ostwald, W. Studien uber die Bildung und Umwandlung fester Korper. Z. Phys. Chem. 1897, 22, 289.
- [13] Kikuchi, K.; Yoshida, M.; Maekawa, T.; Watanabe, H. Metropolis Monte Carlo method as a numerical technique to solve the Fokker-Planck equation. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 185, 335-338.

- [14] Kikuchi, K.; Yoshida, M.; Maekawa, T.; Watanabe, H. Metropolis Monte Carlo method for Brownian dynamics simulation generalized to include hydrodynamics interactions. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *196*, 57-61.
- [15] Yoshida, M.; Kikuchi, K. Metropolis Monte Carlo Brownian dynamics simulation of the ion atmosphere polarization around a rodlike polyion. J. Phys. Chem. 1994, 98, 10303.
- [16] Metropolis, N; Rosenbluth, A.W.; Rosenbluth, M.N.; Teller, A.H.; Teller, E. Equation of state calculations by fast computing machines. J. Chem. Phys. 1953, 21, 1087-1092.
- [17] González, A.E. en preparación.

# Angular Momentum Theory in Bases of Lamé Spheroconal Harmonics

R. Méndez-Fragoso<sup>a</sup>\*and E. Ley-Koo<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México.

Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria, C. P. 04510, D. F., México.

<sup>b</sup>Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México.

Apartado Postal 20-364, 01000 México, D. F., México

February 9, 2015

### Contents

1	INTR	ODUCTION	<b>2</b>	
2	SYMM 2.1 T 2.2 C di	<b>METRIES IN THE ROTATIONS OF ASYMMETRIC MOLECULE</b> he complete hamiltonian and its separation in the spherical-rotor and symmetry-distribution contributions	2 <b>S</b> 5 7	4
	2.5 A	on parameter.	9	
	2.4 T	he most symmetric eigenstates of the most asymmetric molecules	10	
3	<b>ACTI</b> <b>EAR</b> 1 3.1 St 3.2 St 3.3 A 3.4 L	ONS OF OPERATORS OF ANGULAR MOMENTUM AND LIN- MOMENTUM ON ROTATIONAL EIGENSTATES tructure and actions of linear momentum operators	<b>12</b> 13 15 16 20	
4	DISC	USSION	22	
5	APPE           5.1         C           5.2         L           5.3         A	<b>CNDIX</b> artesian and spheroconal coordinate transformations	<b>23</b> 23 24 25	

 $<sup>^* {\</sup>rm Financial}$  support from DGAPA PAPIIT IA 102414 is gratefully acknowledged.

 $\mathbf{28}$ 

#### 6 ACKNOWLEDGEMENTS

This contribution reviews and illustrates some of the key concepts of angular momentum theory in bases of Lamé spheroconal harmonics, which has been developed in connection with research about the free rotations of asymmetric molecules. The review starts from the reparametrization of the Hamiltonian of the physical system, separating it into its spherical rotor and asymmetry distribution Hamiltonian, including their symmetries and commutativities; the symmetries of their common eigenfunctions and eigenenergies are also identified and explicitly illustrated, as functions of the asymmetry parameters of the molecule. The review also covers the identification of three sets of ladder operators for the rotational eigenstates of molecules with any asymmetry, and of four-step ladder operators for the most symmetric eigenstates in four different species of the most asymmetric molecules. Our most recent work illustrated the combined use of the four-step ladder operators and the cartesian components of the angular momentum operators to connect all the eigenstates of the most asymmetric molecules within each of the four different species. The reviews of the last two paragraphs include also pending matters in our previous works, for which the present contribution contains the answers: the matrix elements of the angular momentum operators between the rotational normalized eigenstates 1) with the same eigenvalue of angular momentum and different species; 2) with neighboring values of angular momentum  $\ell' = \ell \pm 1$ , different parities and species, connected by the linear momentum operators, for molecules of any asymmetry including the most asymmetric.

Keywords: Lamé polynomials; Spheroconal harmonics; Ladder operators.

#### 1. INTRODUCTION

This is the written version of our contribution to the Festschrift in honor of Professor Frank Harris, preceded by the Workshop Concepts of Mathematical Physics in Chemistry, held in Playa del Carmen, Quintana Roo, México in the second week of December 2014. The relevant references go back to the pioneering work of Kramers and Ittmann [1], who showed that the Schrödinger equation for the rotations of free asymmetric molecules involve exact solutions in terms of Lamé spheroconal harmonic polynomials; and to the work of Patera and Winternitz on the representations of the rotational group using Lamé and Heun polynomials [2]. The field of rotational molecular spectroscopy did not develop within the framework of [1], because at that time the numerical evaluation of Lamé polynomials was not sufficiently developed; instead, the development took place along the perturbation theory approach from the starting points of the prolate and oblate symmetric molecules [3]. More recently, Piña [4] and Valdés & Piña [5] made use of the separation of the Hamiltonian of asymmetric molecules into its spherical rotor and asymmetric Hamiltonian contributions, in order to study some properties of the spectra of rotational spectra of asymmetric molecules and, in particular, the most asymmetric molecules; for the latter, [4] identified that the eigenstates of species [1], [y], [xz] and [xyz] with vanishing asymmetry try distribution energies involve Lamé polynomials that become Jacobi polynomials, for which another previous work of the same author [6] had constructed ladder operators allowing the four-step changes of angular momentum among the states with  $\ell = 4n, 4n+1$ , 4n + 2 and 4n + 3, with  $n = 0, 1, 2, \dots$  respectively.

Our own works [7,8] were initially motivated by reference [4] and implemented within its framework of separating the Hamiltonian into its spherical rotor and asymmetry distribution contributions, with the objective of developing and implementing methods of reliable evaluations of the Lamé spheroconal polynomials for the characterization of the rotational states of any asymmetry. The first one [7] introduced the matrix evaluation of the common eigenfunctions and eigenenergies of the three Hamiltonians by constructing the matrix of the asymmetry-distribution Hamiltonian in the alternative bases of spherical harmonics with rotational symmetries around the axes x, y or z; such a matrix for each value of the angular momentum label  $\ell$  is of finite size  $(2\ell \times +1) \times (2\ell +1)$  and tridiagonal, due to the quadratic dependence of the Hamiltonian on the components of the angular momentum. Under the diagonalization of such matrices the eigenvectors and eigenenergies are obtained for the eigenstates of the successive species: [1], [xy], [xz], [yz]with positive parities for  $\ell$  even in numbers of  $(\ell/2) + 1$  for the first,  $\ell/2$  for the last three, and a total  $2\ell + 1$ ; [x], [y], [z], [xyz] with negative parity for  $\ell$  odd in numbers of  $(\ell+1)/2$  for the first three,  $(\ell-1)/2$  for the last one, and again a total of  $2\ell+1$ . The second reference [8] was implemented by using spheroconal coordinates, showing the separation of the Schrödinger equation for the asymmetry-distribution Hamiltonian, provided the geometric parameters of the coordinates have the proper connection with the dynamical asymmetry-distribution parameters, into Lamé ordinary differential equations on the respective elliptical-cone coordinates. The construction of the solutions of the latter involves the identification and separation of their singularities with the complementary polynomial factors. The coefficients in the polynomials satisfy three-term recurrence relations involving the separation constants; such relations can be written in the matrix form of an eigenvalue problem, which after diagonalization yields the respective eigenvalues of the separation constant and eigenvectors as the sets of coefficients of each Lamé polynomial. The relevant equations of this reference are included in the Appendix of this manuscript for the readers interested in the details. In the comparison of the two methods of evaluating the rotational states, using spherical harmonics and spheroconal harmonics, the second reference pointed out "it may be worthwhile exploring the extension of the theory of angular momentum based on spheroconal harmonics".

Our subsequent set of investigations dealt successively with the identification and construction of a common generating function for the hydrogen atom wave functions in spherical, spheroconal, parabolic and prolate spheroidal coordinates [9], the hydrogen atom confined in a semi-infinite space with elliptical-cone boundary [10], our contribution to the  $50^{th}$  Sanibel Symposium on "Lamé spheroconal harmonics in atoms and molecules" [11], and on the rotations of asymmetric molecules and the hydrogen atom in free and confined configurations [12]. The latter was motivated by the previous one, as a review of the set of investigations including the original results for the molecules confined by elliptical-cone boundaries. Its Sect. 4 "On developing the theory of angular momentum in bases of Lamé spheroconal harmonics" identified complete radial and angular momentum raising and lowering operators for a free particle in three dimensions in 1) spherical and 2.2) spheroconal coordinates, 2.1) angular momentum transformations of Lamé spheroconal harmonic polynomials and 3) a spheroconal toolbox to continue the constructions of the theory. Our participation in the International Symposium on Superintegrability, Exact Solvability and Special Functions, motivated us to identify and construct three sets of ladder operators for spheroconal harmonic polynomials [13]. The first set connects rotational eigenstates with the same magnitude of the angular momentum  $\ell$  and the same species [AB], and different and complementary angular excitations  $n'_1 = n_1 \pm 2$ ,  $n'_2 = n_2 \mp 2$ , subject to  $n_1 + n_2 = n'_1 + n'_2 = \ell + n^{[AB]}$ ,  $h^A_{n_1} + h^B_{n_2} = h^A_{n'_1} + h^B_{n'_2} = \ell(\ell + 1)$ , where  $n^{[AB]} = 0, 1, 2, 3$  according to the number of cartesian coordinate factors in AB. The second set connects eigenstates with the same  $\ell$  and different species, corresponding to the cartesian components of the angular momentum operator  $\hat{L}_x$ ,  $\hat{L}_y$ ,  $\hat{L}_z$ . The third set connects eigenstates with neighboring values of angular momentum,  $\ell' = \ell \pm 1$ , different parities, kinds and species corresponding to the linear momentum operators  $\hat{p}_x$ ,  $\hat{p}_y$ ,  $\hat{p}_z$ .

Our recent participation in the "30<sup>th</sup> International Symposium on Methods of Group Theory in Physics" allowed us to extend the connections of the most symmetric eigenstates of the most asymmetric molecules with Piña's four-step ladder operators, by applying the angular momentum operators  $\hat{L}_x$ ,  $\hat{L}_y$ ,  $\hat{L}_z$  to those eigenstates in order to connect them with their companions sharing the same eigenvalues  $\ell$  and changing to the appropriate species, as illustrated in Figs. 2 and 3 in [14]. Due to space restrictions these illustrations are schematic, and restricted to the connections leading to the 2 $\ell$  companion eigenstates for each values of  $\ell$ . The problem contains more connections deserving a complete analysis, which we have implemented for the present contribution.

The main body of the paper is structured as follows: Section 2 reviews the symmetries in the rotations of the asymmetric molecules at the levels of the complete sphericalrotor and asymmetry-distribution Hamiltonians, their common eigenfunctions, and their eigenenergies , for any asymmetry, including the particular case of the most asymmetric molecules. Section 3 reviews briefly the successive ladder and shift operators, illustrating their actions between rotational eigenstates for molecules of any asymmetry, including the most asymmetric. The actions of the angular momentum operators already discussed in the previous paragraph can be represented in a compact way presenting their matrices in the bases of spheroconal harmonics. The actions of the linear momentum operators on the successive eigenstates with  $\ell = 0, 1, 2, 3, 4$  illustrate the connections between eigenstates of neighboring columns in the Figs. 3 of [14], including the equivalent connections à la Piña. Section 4 discusses the new results presented in this contribution in connection with the development of the theory of angular momentum. The Appendix includes the explicit spheroconal descriptions of the positions, linear and angular momentum , and Hamiltonian operators. The main text makes reference to them where appropriate.

#### 2. SYMMETRIES IN THE ROTATIONS OF ASYMMETRIC MOLECULES

This section reviews successively the symmetries in the rotations of asymmetric molecules at the levels of their Hamiltonians, their eigenfunctions and their eigenenergies as functions of their asymmetry distribution parameters, including their manifestations for the most asymmetric molecules.

# 2.1. The complete hamiltonian and its separation in the spherical-rotor and asymmetry-distribution contributions.

The Hamiltonian for a molecule in the body-fixed frame of reference, with moments of inertia  $I_1 < I_2 < I_3$  relative to the principal axes, has the form [4]:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \left( \frac{\hat{L}_x^2}{I_1} + \frac{\hat{L}_y^2}{I_2} + \frac{\hat{L}_z^2}{I_3} \right) \tag{1}$$

Piña chose the reparametrization

$$\frac{1}{I_i} = Q + Pe_i \tag{2}$$

in which,

$$Q = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{I_1} + \frac{1}{I_2} + \frac{1}{I_3} \right)$$
(3)

is the average of the trace of the matrix of inverses of the moments of inertia,

$$P^{2} = \frac{2}{9} \left[ \left( \frac{1}{I_{1}} - \frac{1}{I_{2}} \right)^{2} + \left( \frac{1}{I_{1}} - \frac{1}{I_{3}} \right)^{2} + \left( \frac{1}{I_{2}} - \frac{1}{I_{3}} \right)^{2} \right]$$
(4)

defines the magnitude of the asymmetry P of the molecule; and the asymmetry distribution parameters  $e_i$  are such that  $e_1 > e_2 > e_3$ , following the ordering of the moments of inertia,

$$e_1 + e_2 + e_3 = 0$$
 and  $e_1^2 + e_2^2 + e_3^2 = 3/2.$  (5)

Notice that the last two equations indicate that only one of the  $e_i$ s can be chosen independently; the reparametrization goes from three moments of inertia to Q, P and one of the  $e_i$ s.

The Hamiltonian takes the new form

$$\hat{H} = \frac{1}{2}Q\hat{L}^2 + \frac{1}{2}P\left(e_1L_x^2 + e_2L_y^2 + e_3L_z^2\right) = \frac{1}{2}Q\hat{L}^2 + P\hat{H}^*$$
(6)

showing its separation into its first term, as the spherical-rotor Hamiltonian, and its second term the asymmetry-distribution Hamiltonian involving the product of the magnitude of the asymmetry and

$$\hat{H}^* = \frac{1}{2} \left( e_1 L_x^2 + e_2 L_y^2 + e_3 L_z^2 \right) \tag{7}$$

with only one independent parameter  $e_i$ . This can be contrasted with the dependence on three independent parameters of the complete Hamiltonian, as used by Kramers and Ittmann [1].

The square of the angular momentum operator commutes with any of its cartesian components  $\hat{L}_i$ , i = x, y, z, as well as with their squares. Correspondingly, it also commutes with  $\hat{H}$  and  $\hat{H}^*$ :

$$\left[\hat{L}^{2},\hat{H}\right] = 0, \ \left[\hat{L}^{2},\hat{H}^{*}\right] = 0,$$
(8)

The complete, spherical-rotor and asymmetry-distribution Hamiltonians also commute by pairs:

$$\left[\hat{H}^{Q},\hat{H}\right] = 0, \ \left[\hat{H}^{Q},\hat{H}^{*}\right] = 0, \ \left[\hat{H}^{*},\hat{H}\right] = 0.$$
 (9)

Consequently, the three Hamiltonians share common eigenfunctions. The eigenfunctions of  $\hat{H}^Q$  are eigenfunctions of  $\hat{L}^2$  and have the spectrum  $\frac{\hbar^2}{2}Q\ell(\ell+1)$ ,  $\ell=0,1,2,...$  The common eigenfunctions of  $\hat{L}^2$  and  $\hat{H}^*$  are analyzed in the next subsection. Since the Hamiltonians are quadratic in the components of the angular momentum, they are invariant under the parity transformations  $x \to -x$ ,  $y \to -y$ ,  $z \to -z$  and also commute with each of those operations. As a consequence, they also share eigenfunctions with the respective parities.

The restrictions on the asymmetry-distribution parameters in Eqs. (5) suggest an alternative parametrization in terms of an angle  $0^{\circ} < \sigma < 60^{\circ}$ :

$$e_1 = \cos \sigma , \ e_2 = \cos(\sigma - 120^\circ) , \ e_3 = \cos(\sigma + 120^\circ)$$
 (10)



Figure 1. Angular positions of asymmetry distribution circle.

A Mercedes-Benz logo, Figure 1, symbolic of one of our birthday presents for Frank, illustrates the values of the asymmetry distribution parameters for symmetric prolate molecules  $e_1 = 1$ ,  $e_2 = e_3 = -1/2$ ,  $\sigma = 0^{\circ}$ ; symmetric oblate molecules  $e_1 = e_2 = 1/2$ ,  $e_3 = -1$ ,  $\sigma = 60^{\circ}$ ; and for the most asymmetric molecules  $e_1 = \sqrt{3}/2$ ,  $e_2 = 0$ ,  $e_3 = -\sqrt{3}/2$ ,  $\sigma = 30^{\circ}$ , half way angularly between the two previous extreme positions.

When the asymmetry distribution Hamiltonian in Eq. (7) is considered for the asymmetry parameters  $\sigma$  and  $60^{\circ} - \sigma$ , it may be established that  $e_1(60^{\circ} - \sigma) = -e_3(\sigma)$ ,  $e_2(60^{\circ} - \sigma) = -e_2(\sigma)$ ,  $e_3(60^{\circ} - \sigma) = -e_1(\sigma)$ , i. e., the parameters  $e_i$  for "complementary" angles are the negatives of the values of the original ones with the exchange between  $1 \rightleftharpoons 3$  and  $2 \rightarrow 2$ . If these transformations are accompanied with the exchange of  $\hat{L}_x^2$  and  $\hat{L}_x^2$ , and  $\hat{L}_y^2 \rightarrow \hat{L}_y^2$  it follows that  $\hat{H}^*(60^{\circ} - \sigma) = -\hat{H}^*(60^{\circ})$ . Some of the consequences of this symmetry of the asymmetry distribution Hamiltonian on its eigenfunctions and eigenenergies are described and illustrated in the following subsections.

# 2.2. Common eigenfunctions of the square of angular momentum and asymmetrydistribution Hamiltonian.

Our second symbolic gift for Frank consisted of spheroconal harmonic balloons and flowers, as depicted in Figure 2, [8]. The interested readers may find in the reference and in the Appendix of this manuscript the mathematical details about the construction and classification of the common eigenfunctions of  $\hat{L}^2$  and  $\hat{H}^*$ .

Here we limit ourselves to point out that under the exchange of the elliptical cone coordinates and their parameters  $\chi_i$ ,  $k_i^2$  with i = 1, 2: 1 $\rightleftharpoons$ 2, the cartesian coordinates, Eq. (14), the linear momentum operators, Eq. (21), and the angular momentum operators, Eq. (25), behave in the respective ways  $x \rightleftharpoons z$ ,  $y \to y$ ;  $\hat{p}_x \rightleftharpoons \hat{p}_z$ ,  $\hat{p}_y \to \hat{p}_y$ ;  $\hat{L}_x \rightleftharpoons -\hat{L}_z$ ,  $\hat{L}_y \to -\hat{L}_y$ .

The separability of the two eigenvalue equations requires the condition that the geometric parameters of the spheroconal coordinates and the asymmetric distribution parameters of the molecule are related by Eq. (29). This means that the geometry of the coordinates is tailored to fit the asymmetry of the molecule. The geometric parameters for the prolate and oblate symmetric molecules are  $(k_1^2 = 0, k_2^2 = 1)$  and  $(k_1^2 = 1, k_2^2 = 0)$ , respectively; and for the most asymmetric molecules  $(k_1^2 = k_2^2 = 1/2)$ , also halfway between the others. The parameters for any given molecule are restricted by the condition  $k_1^2 + k_2^2 = 1$ , needed for the sum of the squares of x, y, z in Eq. (14) to add up to the square of the radial coordinate. The exchange  $k_1^2 \rightleftharpoons k_2^2$  goes together with the changes  $e_1 \rightleftharpoons -e_3, e_2 \to -e_2$ .

Now, we are in the position to describe Figure 2, which contains the eleven spheroconal harmonics for  $\ell = 5$ : three of each species  $u_x$ ,  $u_y$  and  $u_z$ , and two of species  $u_x u_y u_z$ displayed from bottom to top in that order in succession; it also corresponds to the order of increasing values of their eigenenergies  $E^*$ . Their variations from left to right illustrate the effects of the change in the asymmetry distribution for different molecules. Starting from the outer columns on the left and on the right, corresponding to the symmetric prolate and oblate molecules, the reader may recognize the familiar spherical harmonics shapes: from balloon shape with the x-axis symmetry at the bottom on the left, the successive changes along the way going up, until the flower shape at the top is reached. Jumping to the extreme right at the top, the balloon shape is met again with the z-axis of symmetry, and going down the same shapes as before are found successively, including the flower shape around the xy-plane. The most asymmetric molecule belongs in the middle column; starting from the bottom and top flowers with the same shape and different orientations, the reader may go up and down to identify the same characteristics in each successive pair of eigenfunctions, until the center of the figure is reached for the most symmetric eigenstate of the most asymmetric molecule. The reader may also compare the same correspondences in shape and orientations for the "complementary" asymmetries for molecules going up the second column and down for the fourth column, with  $\sigma = 15^{\circ}$ and  $45^{\circ}$ , respectively. All the spheroconal harmonics exhibit five nodal surfaces: for the symmetric molecules there are combinations of circular cones, including equatorial planes, and meridian planes; for the asymmetric molecules they are elliptic cylindrical cones, including cartesian coordinate planes determinated by their respective parities, behind their classification in species.



Figure 2. Polar graphs of rotational eigenfunctions with  $\ell = 5$ .

# 2.3. Asymmetry-distribution energies as functions of the asymmetry distribution parameter.

This section illustrates graphically the symmetries of the asymmetry-distribution eigenenergies  $E_{n_1n_2}^{*\ell[AB]}$  as functions of the asymmetry-distribution parameter. We do it also borrowing some data from our previous work [7], appearing here in Table 1 and Figure 3. The symmetries are naturally connected with those of the Hamiltonian and the associated eigenfunctions.

Energy eiger	ivalues	101 $\ell = 5$ 01 III0leCt	lies with different	values of the paran	leter $o$ .
$\sigma$	$0^{\circ}$	$15^{\circ}$	$30^{\circ}$	$45^{\circ}$	$60^{\circ}$
$ ABn_1n_2\rangle$					
$ z40\rangle$	11.25	10.91578693906	9.954222983497	8.536090033911	7.5
$ y40\rangle$	11.25	10.91568701090	9.949874371066	8.474382041736	6.75
$ x40\rangle$	4.5	4.508041166928	4.644434067912	5.303300858899	6.75
$ xyz20\rangle$	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
$ z22\rangle$	-0.75	-0.30918522126	1.185401612798	3.216394830184	4.5
$ y22\rangle$	-0.75	-0.50016213090	0	0.50016213090	0.75
$ x22\rangle$	-4.5	-3.216394830184	-1.185401612798	0.30918522126	0.75
$ xyz02\rangle$	-4.5	-4.5	-4.5	-4.5	-4.5
$ z04\rangle$	-6.75	-5.303300858899	-4.644434067912	-4.508041166928	-4.5
$ y04\rangle$	-6.75	-8.474382041736	-9.949874371066	-10.91568701090	-11.25
$ x04\rangle$	-7.5	-8.536090033911	-9.954222983497	-10.91578693906	-11.25

Table 1 Energy eigenvalues for  $\ell = 5$  of molecules with different values of the parameter  $\sigma$ 

The analysis of the data in Table 1 follows the same order as the one of the previous subsection. In fact, the left and right side columns correspond to the symmetric prolate and oblate molecules. For the prolate case, the lowest energy state at the bottom is non degenerate at -7.5, and the five following pairs, going up, are degenerate. For the oblate case, the top energy state is non degenerate at 7.5, and the five following pairs, going down, are degenerate sharing the eigenvalues with same magnitudes and opposite signs as their counterparts of the prolate molecules. It is interesting to follow the changes of the eigenenergies as the asymmetry parameter changes from  $\sigma = 0^{\circ}$  to  $\sigma = 60^{\circ}$ . For  $\sigma = 15^{\circ}$ , notice the removal of the degeneracies and change of the eigenenergies, going up, compared to the prolate case, and similarly, for  $\sigma = 45^{\circ}$  going down compared with the oblate case; also notice the same number in both columns with their opposite signs, on the way up on the left and down on the right. For  $\sigma = 30^{\circ}$ , the most asymmetric molecules, notice the vanishing eigenenergy of the most symmetric state at the middle. and its equidistant pairs of energy levels below and above with energies of the same magnitude and opposite sign [ds]22 & [sd]22, [dcsscd]02 & [dcsscd]20, [ds]04 & [sd]40,[cc]04 & [cc]40 and [sd]04 & [ds]40, respectively. When the five columns and eleven rows of eigenenergies are considered together their antisymmetry relative to  $E_{22}^*(\sigma = 30^\circ) = 0$ is recognized. Of course, it is an illustration of the connection of the symmetry of the Hamiltonians  $\hat{H}^*_{x \neq z}(60^\circ - \sigma) = -\hat{H}^*(\sigma)$ . Going back from the middle to the right and to

the left, we can follow also the restoration of the double degeneracies in the oblate and prolate molecules, respectively.



Figure 3. Eigenenergy lines as functions of the asymmetry parameter  $\sigma$ .

Figure 3 displays the data of the table in graphical form. The description of the symmetry exhibited by the eigenenergy lines can be stated very concisely: They are antisymmetric under inversion relative to the point  $\sigma = 0^{\circ}$ ,  $E^* = 0$ , in agreement with the analysis of the previous paragraph. Equivalently, rotation of the figure itself by 180° around the same point is self-mapping.

Here the illustration has been implemented for  $\ell = 5$ , but its conclusion is general. The interested reader may find the figures for other values of  $\ell$  in [7].

#### 2.4. The most symmetric eigenstates of the most asymmetric molecules.

The last section of Piña's reference [4], with the title "The most asymmetric molecule" was focused in the most symmetric eigenstates of such a molecule with vanishing asymmetry distribution energy. In fact, the solutions of the Lamé ordinary differential equation for such cases after removal of the respective singularity factors become Jacobi polynomials, represented in that reference as  $f_n(\alpha, \gamma, z^2)$  in its Eqs. (102) - (106). The subsequent Eqs. (107) - (108) describe the four-step ladder operators [6] connecting the successive eigenstates  $\Lambda_{\ell+4,0}$  and  $\Lambda_{\ell,0}$  where  $\ell$  is the angular momentum quantum number and  $E^* = 0$ refers to the vanishing value of the asymmetry-distribution energy.

Our comments about such eigenstates is motivated by our need to use them explicitly in our recent work [14], and in the present one. First, we prefer to use the hypergeometric function representation for the Jacobi polynomials,  ${}_{2}F_{1}(-n, n + \alpha; \gamma; z^{2})$ , which allows its direct evaluation [15] as illustrated in Table 2.

Second, for the most asymmetric molecules, with parameters  $e_1 = -e_3 = \sqrt{3}/2$  and  $e_2 = 0$ , Eqs. (98) - (100) in [4] involve the variables  $x = e_3 + (e_2 - e_3) \operatorname{sn}^2(\chi_1 | k_1^2) = \sqrt{3}z/2$ , and parameters  $2E^*/\hbar^2 = -\sqrt{3}b/2$ . It must be recognized that for the most asymmetric molecules the relevant variable is  $z = 1 - \operatorname{sn}^2(\chi_1 | k_1^2) = \operatorname{cn}^2(\chi_1 | k_1^2)$ , and b = 0 for the most symmetric eigenstates.

Table 2Jacobi polynomials from hypergeometric function representation.

	- •	•- •	-	
	$\ell = 4n$	$\ell = 4n + 1$	$\ell = 4n + 2$	$\ell = 4n + 3$
n	$\alpha = \frac{1}{4} \ \gamma = \frac{3}{4}$	$\alpha = \frac{3}{4} \ \gamma = \frac{5}{4}$	$\alpha = \frac{5}{4} \ \gamma = \frac{3}{4}$	$\alpha = \frac{7}{4} \ \gamma = \frac{5}{4}$
0	1	1	1	1
1	$1 - \frac{5}{3}z^4$	$1 - \frac{7}{5}z^4$	$1 - 3z^4$	$1 - \frac{11}{5}z^4$
2	$1 - 6z^4 + \frac{39}{7}z^8$	$1 - \frac{22}{5}z^4 + \frac{11}{3}z^8$	$1 - \frac{26}{3}z^4 + \frac{13 \cdot 17}{3 \cdot 7}z^8$	$1 - 6z^4 + \frac{19}{3}z^8$
3	$1 - 13z^4 + \frac{13 \cdot 17}{7}z^8$	$1 - 9z^4 + 19z^8$	$1 - 17z^4 + 17z^8$	$1 - \frac{3 \cdot 19}{5} z^4 + \frac{19 \cdot 23}{15} z^8$
	$-\frac{13\cdot 17}{11}z^{12}$	$-rac{3\cdot 19\cdot 23}{9\cdot 13}z^{12}$	$-17\cdot 25z^{12}$	$-rac{3\cdot 19\cdot 23}{5\cdot 13}z^{12}$

We can also add our own version of such eigenstates. In fact, the vanishing of the asymmetry-distribution energy

$$E^* = e_1 h_{n_1}^A + e_3 h_{n_2}^B = \frac{\sqrt{3}}{2} (h_{n_1}^A - h_{n_2}^B)$$
(11)

for the most asymmetric molecules demands the equality of the complementary eigenvalues of the Lamé equation  $h_{n_1}^A = h_{n_2}^B$ , which in turn requires the equalities of the species [A] = [B] and the degrees of excitations  $n_1 = n_2$ . The corresponding eigenvalues, satisfying the restriction  $h_{n_1}^A + h_{n_2}^B = \ell(\ell + 1)$ , are simply  $h_n^A = \ell(\ell + 1)/2$ . For the species [1], [y = cc], [xz = dssd] and [xyz = dcsscd] and the respective values of  $\ell = 4n$ , 4n+1, 4n+2, 4n+3 for a chosen value of n, the number of nodes is also  $\ell = n_1 + n_2 + n^{AB} = 4n + n^{AB}$ ; therefore, the common degree of excitation is  $n_1 = n_2 = 2n$ , as identified in Figures 2 and 3 of [14]. The eigenfunctions themselves can be generated from the recurrence relations of Eqs. (32), (34) (37) and (39) of [8]. Table 3 illustrates such Lamé polynomials as the counterparts of those in Table 2. The reader may ascertain their equivalences except for a normalization constant.

Here we also cite Eqs. (107) and (108) from [4] for the four-step ladder operators

$$\left[2z(z^{2}-1)\frac{d}{dz} - (\ell+4)\left(z^{2} - \frac{\ell+2}{2\ell+5}\right)\right]\Lambda_{\ell+4,0} = -\frac{\sqrt{(\ell+1)(\ell+2)(\ell+3)(\ell+4)}}{2\ell+5}\Lambda_{\ell,0} , \qquad (12)$$

$$\left[2z(z^{2}-1)\frac{d}{dz} + (\ell+1)\left(z^{2}-\frac{\ell+3}{2\ell+5}\right)\right]\Lambda_{\ell,0} = \frac{\sqrt{(\ell+1)(\ell+2)(\ell+3)(\ell+4)}}{2\ell+5}\Lambda_{\ell+4,0} , \qquad (13)$$

useful for the readers interested in their lowering and raising actions connecting the most symmetric eigenstates in the entries of the Tables above.

Lame	e polynomials for	the most symmetric	eigenstates of the	most asymmetric me	oleci
n	$\ell = 4n \ [1]$	$\ell = 4n + 1 \ [y]$	$\ell = 4n + 2 \ [xz]$	$\ell = 4n + 3 \ [xyz]$	
0	1	1	1	1	
1	$1 - 5\mathrm{sn}^2(\chi_i)$	$1 - 7\mathrm{sn}^2(\chi_i)$	$1 - 3\mathrm{sn}^2(\chi_i)$	$1 - \frac{11}{3} \operatorname{sn}^2(\chi_i)$	
	$+\frac{5}{2}\mathrm{sn}^4(\chi_i)$	$+\frac{7}{2}\mathrm{sn}^4(\chi_i)$	$+\frac{3}{2}\mathrm{sn}^4(\chi_i)$	$+\frac{11}{6}\operatorname{sn}^4(\chi_i)$	
2	$1-18\mathrm{sn}^2(\chi_i)$	$1-22\mathrm{sn}^2(\chi_i)$	$1 - \frac{26}{3} \sin^2(\chi_i)$	$1 - 10 \operatorname{sn}^2(\chi_i)$	
	$+48\mathrm{sn}^4(\chi_i)$	$+66\mathrm{sn}^4(\chi_i)$	$+\frac{11\cdot 26}{3\cdot 5}\operatorname{sn}^4(\chi_i)$	$+24\mathrm{sn}^4(\chi_i)$	
	$-39\mathrm{sn}^6(\chi_i)$	$-55\mathrm{sn}^6(\chi_i)$	$-\frac{13\cdot17}{3\cdot5}\mathrm{sn}^{6}(\chi_{i})$	$-19\mathrm{sn}^6(\chi_i)$	
	$+\frac{39}{4}\mathrm{sn}^8(\chi_i)$	$+\frac{55}{4}\mathrm{sn}^8(\chi_i)$	$+\frac{13\cdot17}{3\cdot4\cdot5}$ sn <sup>8</sup> ( $\chi_i$ )	$+\frac{19}{4}\mathrm{sn}^8(\chi_i)$	
3	$1 - 39 \operatorname{sn}^2(\chi_i)$	$1 - 45 \operatorname{sn}^2(\chi_i)$	$1 - 17 \operatorname{sn}^2(\chi_i)$	$1 - 19 \operatorname{sn}^2(\chi_i)$	
	$+\frac{13\cdot37}{2}\mathrm{sn}^4(\chi_i)$	$+\frac{15\cdot41}{2}\mathrm{sn}^4(\chi_i)$	$+\frac{17\cdot47}{10}\mathrm{sn}^4(\chi_i)$	$+\frac{3\cdot17\cdot19}{10}\mathrm{sn}^4(\chi_i)$	
	$-\frac{12\cdot\overline{13}\cdot17}{5}\mathrm{sn}^6(\chi_i)$	$-7 \cdot 4\overline{1} \cdot 19 \mathrm{sn}^6(\chi_i)$	$-\frac{2\cdot 17\cdot 23}{5}\mathrm{sn}^6(\chi_i)$	$-\frac{2^4 \cdot \bar{19} \cdot 23}{5 \cdot 7 \cdot 8} \mathrm{sn}^6(\chi_i)$	
	$+\frac{13\cdot17\cdot47}{20}$ sn <sup>8</sup> ( $\chi_i$ )	$+3 \cdot 16 \cdot 19 \mathrm{sn}^8(\chi_i)$	$+\frac{3^2\cdot17\cdot19}{4\cdot5}\mathrm{sn}^8(\chi_i)$	$+\frac{3\cdot 19\cdot 23\cdot 61}{5\cdot 7\cdot 8} \operatorname{sn}^{8}(\chi_{i})$	
	$-\frac{3\cdot7\cdot13\cdot17}{20}\mathrm{sn}^{10}(\chi_i)$	$-\frac{3\cdot19\cdot23}{4}$ sn <sup>10</sup> ( $\chi_i$ )	$-\frac{3\cdot15\cdot17}{4}\mathrm{sn}^{10}(\chi_i)$	$-\frac{3^{3}\cdot19\cdot23}{2^{2}\cdot5\cdot7}$ sn <sup>10</sup> ( $\chi_{i}$ )	
	$+\frac{7\cdot\tilde{13}\cdot17}{40}\mathrm{sn}^{12}(\chi_i)$	$+\frac{19\cdot23}{8}$ sn <sup>12</sup> ( $\chi_i$ )	$+\frac{5\cdot\overline{17}}{8}\mathrm{sn}^{12}(\chi_i)$	$+\frac{3^{2}\cdot19\cdot23}{2^{3}\cdot7\cdot5}\mathrm{sn}^{12}(\chi_{i})$	

Table 3 Lamé polynomials for the most symmetric eigenstates of the most asymmetric molecules.

# 3. ACTIONS OF OPERATORS OF ANGULAR MOMENTUM AND LIN-EAR MOMENTUM ON ROTATIONAL EIGENSTATES

This section is motivated by some questions left open in our most recent work [14], and for which we have constructed some illustrative and quantitative answers. In fact, Figures 3 in that work were intended to illustrate how angular momentum operators, applied to the most symmetric eigenstates of the most asymmetric molecules, lead to their  $2\ell$  companion eigenstates of the same and other species and excitations with the common value  $\ell$ . The calculations themselves, as already performed in [13] for the lower values of  $\ell$  and any asymmetry, indicate that the connections involve not only the individual eigenstate of our choice, but also all its companions of the same species. Subsections 3.2 and 3.3 address this question, starting from an analysis of the angular momentum operators and their actions on an eigenstate of a specific species leading to all the eigenstates of another well defined species, guiding the reader along the successive steps of the calculations, and using the matrix representation of the operators in the spheroconal harmonic basis to exhibit quantitatively the connected eigenstates, including their proportions. On the other hand, the penultimate sentence in [14] suggested how four successive applications of the linear momentum operators on the most symmetric eigenstates of the most asymmetric molecules should have an action equivalent to Piña's four-step ladder operators. Here we illustrate the schematic connections for the first tier of eigenstates and on to the next tier.

Of course, the connections can be continued for the successive values of  $\ell$ . Again, the connections occur not only for the specific eigenstate of our choice but for all companion eigenstates of the same species. Subsections 3.1 and 3.4 are the counterparts of 3.2 and 3.3 for the actions and matrix representations of the linear momentum operators.

While the  $L_i$  ladder operators produce vertical displacements within each column and tier in Figs. 3 of [14], the  $\hat{p}_i$  shift operators produce horizontal displacements connecting



Figure 4. Actions of the linear momentum operators on the rotational eigenstates connecting them with eigenstates in neighboring columns.

states of neighboring columns, including when they are in the next tier, above or below. It is also appropriate to dedicate this "QUANTUM LEGO" set of ladder and shift operators to Frank.

#### 3.1. Structure and actions of linear momentum operators.

The cartesian components of the linear momentum operators of Eq. (21) in spheroconal coordinates contain the following common elements: the angular part of the square of the scale factor in the denominator of the common factor; the terms in the first order partial derivatives with respect to the radial coordinate with the director cosines of the radial unit vector as coefficients, and with respect to  $\chi_1$  and  $\chi_2$ , with coefficients corresponding to the components of the unit vectors  $\hat{\chi}_1$  and  $\hat{\chi}_2$  along the respective cartesian unit vectors Eqs. (19), including their scale factors which have already been factored out. The rotational eigenfunctions are the products of the singularity removing factors  $A(\chi_1)B(\chi_2)$  and their associated Lamé polynomials  $\Lambda^A_{n_1}(\chi_1)\Lambda^B_{n_2}(\chi_2)$  with even power of  $\operatorname{sn}^2(\chi_i)$ .

Now we proceed to describe the actions of the successive terms of the operators on the successive factors of the eigenfunctions, with special attention on the changes in their angular parts in order to identify the species of the resulting eigenfunctions, as well as their orders of excitations.

Table 4 Multiplication table of cartesian species.

AB	1	x	y	z	xy	xz	yz	xyz
x	x	$x^2$	xy	xz	$x^2y$	$x^2z$	xyz	$x^2yz$
y	y	xy	$y^2$	yz	$xy^2$	xyz	$y^2 z$	$xy^2z$
z	z	xz	yz	$z^2$	xyz	$xz^2$	$yz^2$	$xyz^2$

The terms with the radial derivative are easier to analyze, since they require a simple

multiplication of  $dn(\chi_1)sn(\chi_2)$ ,  $cn(\chi_1)cn(\chi_2)$  and  $sn(\chi_1)dn(\chi_2)$  by the respective  $A(\chi_1)$ and  $B(\chi_2)$ . Actually, the multiplication can be carried out directly in the cartesian representation with the results of Table 4.

The entries with squares of the cartesian coordinates are equivalent to [1] as species, since they become polynomials in  $\operatorname{sn}^2(\chi_i)$ . The derivatives with respect to  $\chi_i$  of the even powers  $\operatorname{sn}^2(\chi_1)$  contain the common factor  $2\operatorname{sn}(\chi_i)\operatorname{cn}(\chi_i)\operatorname{dn}(\chi_i)$ . Upon multiplication by the coefficients of the respective derivatives and the original species factors, the respective Tables 5 and 6 can be constructed with the corresponding identifications of the connected species. The entries for AB = 1 involve only the product of the common derivative and the components of  $\hat{\chi}_1$  and  $\hat{\chi}_2$ .

Table 5

Multiplication table for contributions of derivatives with respect to  $\chi_1$  in  $\hat{p}_x$ ,  $\hat{p}_y$ , and  $\hat{p}_z$  for the successive species.

AB		1	x	y	z	xy	xz	yz	xyz
$\hat{p}_x$	$\chi_1$	$s^2 dc^2$	$s^2c^2d^2$	$s^2c^2cd$	$s^2 dc^2 s$	$s^2 d^2 c^2 c$	$s^2 d^2 c^2 s$	$s^2 dc^2 cs$	$s^2 s^2 c^2 cs$
	$\chi_2$	s	$s^2$	sc	sd	$s^2c$	$s^2d$	scd	$s^2cd$
		x	1	xy	xz	y	z	xyz	yz
$\hat{p}_y$	$\chi_1$	$s^2 d^2 c$	$s^2 d^2 c d$	$s^2 d^2 c^2$	$s^2 d^2 cs$	$s^2 d^2 c^2 d$	$s^2 d^2 c ds$	$s^2 d^2 c^2 s$	$s^2 d^2 c^2 ds$
	$\chi_2$	c	cs	$c^2$	cd	s	csd	$c^2d$	$c^2sd$
		y	xy	1	yz	x	xyz	z	xz
$\hat{p}_{z}$	$\chi_1$	$c^2 d^2 s$	$c^2 d^2 s d$	$c^2 d^2 s c$	$c^2 d^2 s^2$	$c^2 d^2 s dc$	$c^2 d^2 ds^2$	$c^2 d^2 s^2 c$	$c^2 d^2 s^2 c d$
	$\chi_2$	d	ds	dc	$d^2$	dsc	$d^2s$	$d^2c$	$d^2cs$
		z	xz	yz	1	xyz	x	y	xy

Table 6

Multiplication table for contributions of derivatives with respect to  $\chi_2$  in  $\hat{p}_x$ ,  $\hat{p}_y$ , and  $\hat{p}_z$  for the successive species.

AB		1	x	y	z	xy	xz	yz	xyz
$\hat{p}_x$	$\chi_1$	d	$d^2$	dc	ds	$d^2c$	$d^2s$	dcs	$d^2cs$
	$\chi_2$	$sc^2d^2$	$s^2c^2d^2$	$sc^2d^2c$	$sc^2d^2d$	$s^2c^2d^2c$	$s^2c^2d^2d$	$sc^2d^2cd$	$s^2c^2d^2cd$
		x	1	xy	xz	y	z	xyz	yz
$\hat{p}_y$	$\chi_1$	c	cd	$c^2$	cs	$c^2d$	cds	$c^2s$	$c^2 ds$
	$\chi_2$	$s^2cd^2$	$s^2cd^2s$	$s^2c^2d^2$	$s^2cd^2d$	$s^2c^2s$	$s^2 csd$	$s^2c^2d^2d$	$s^2c^2sd$
		y	xy	1	yz	x	xyz	z	xz
$\hat{p}_{z}$	$\chi_1$	s	sd	sc	$s^2$	sdc	$s^2d$	$s^2c$	$s^2 dc$
	$\chi_2$	$dc^2s^2$	$dc^2s^2s$	$dc^2s^2c$	$d^2c^2s^2$	$dc^2s^2sc$	$d^2c^2s^2s$	$d^2c^2s^2c$	$d^2c^2s^2sc$
		z	xz	yz	1	xyz	x	y	xy

Comparison of the three tables lead us to the conclusion that the three terms in  $\hat{p}_x$ ,  $\hat{p}_y$  and  $\hat{p}_z$  lead to the same connections of eigenstates according to their species.

After the common species factors are factorized, the tables also contain the even power factors of the elliptical integral functions in the respective  $\chi_1$  and  $\chi_2$  coordinates associated with each of the three terms. They still have to be multiplied, including the necessary coefficients and signs, with the two polynomials in the radial term, and the derivative polynomial that was factorized and the other polynomial in the two angular terms.

Now we have to analyze how to identify the target Lamé polynomials of each species and different excitations. The presence of the square of the scale factor in the denominator is the key to find the answer: The polynomial obtained from the combination of the three terms must be divisible by the square of the scale factor, so that the quotient leads in general to a superposition of the Lamé functions of the chosen species with coefficients to be determined. The product of the factors must be equal to the polynomial and the coefficients can be determined by comparing the coefficients of the linearly independent powers of  $\operatorname{sn}^{2s}(\chi_1)\operatorname{sn}^{2t}(\chi_2)$ . Our experience is that the task can be accomplished by considering only the angular terms; except when starting from the  $\ell = 0$  state, which requires the multiplication by x, y and z to reach the eigenstates with  $\ell = 1$ .

#### 3.2. Structure and actions of the angular momentum operators.

The cartesian components of angular momentum operators in spheroconal coordinates, Eqs. (25), contain the same elements appearing in the linear momentum ones, but in different combinations. This is easy to understand via Eq. (24), which ensures that the radial component does not exist, and the  $\hat{\chi}_1$  and  $\hat{\chi}_2$  components are exchanged including a change of sign. The square of the scale factor is also a common factor.

Now, the action of the  $L_i$  operators on the rotational eigenstates leads only to two angular terms; in the first one there is the common factor  $2\operatorname{sn}(\chi_1)\operatorname{cn}(\chi_1)\operatorname{dn}(\chi_1)$  from deriving the polynomials in powers of  $\operatorname{sn}^2(\chi_1)$ ; and likewise for the second with  $1 \to 2$ . Let us proceed to identify the changes in species of the eigenstates in the respective terms following the same methodology of the previous section and leading to Tables 7 and 8.

Table 7 Changes of species due to angular momentum operators on  $A(\chi_1)$ .

	0	-		0			-	() () -	- /
A		1	x	y	z	xy	xz	yz	xyz
$\hat{L}_x$	$\chi_1$	$sd^2c$	$sd^2cd$	$sd^2c^2$	$s^2 d^2 c$	$sd^2c^2d$	$s^2 d^2 c d$	$s^2 d^2 c^2$	$s^2 d^2 c^2 d$
	$\chi_2$	cd	cds	$c^2d$	$cd^2$	$sc^2d$	$cd^2s$	$c^2 d^2$	$c^2sd^2$
		yz	xyz	z	y	xz	xy	1	x
$\hat{L}_y$	$\chi_1$	$sc^2d$	$sc^2d^2$	$sc^2dc$	$s^2c^2d$	$sc^2d^2c$	$s^2c^2d^2$	$s^2c^2dc$	$s^2c^2d^2c$
0	$\chi_2$	sd	$s^2d$	sdc	$sd^2$	$s^2 dc$	$s^2 d^2$	$sd^2c$	$s^2 d^2 c$
		xz	z	xyz	x	yz	1	xy	y
$\hat{L}_z$	$\chi_1$	$s^2cd$	$s^2cd^2$	$s^2c^2d$	$s^2 c ds$	$s^2c^2d^2$	$s^2cd^2s$	$s^2c^2ds$	$s^2c^2d^2s$
	$\chi_2$	sc	$s^2c$	$sc^2$	scd	$s^2c^2$	$s^2cd$	$sc^2d$	$s^2c^2d$
		xy	y	x	xyz	1	yz	xz	z

Comparison between the species of rotational eigenstates connected by the derivative terms for  $\chi_1$  and  $\chi_2$  elliptical cone coordinates in the successive components of the angular

	-			-				÷ -	,
B		1	x	y	z	xy	xz	yz	xyz
$\hat{L}_x$	$\chi_1$	sc	scd	$sc^2$	$s^2c$	$sc^2d$	$s^2cd$	$s^2c^2$	$s^2c^2d$
	$\chi_2$	$s^2cd$	$s^{c}ds$	$s^2c^2d$	$s^2cd^2$	$s^2c^2sd$	$s^2 cs d^2$	$s^2c^2d^2$	$s^2c^2d^2s$
		yz	xyz	z	y	xz	xy	1	x
$\hat{L}_{y}$	$\chi_1$	sd	$sd^2$	scd	$s^2d$	$sd^2c$	$s^2 d^2$	$s^2 dc$	$s^2 d^2 c$
Ŭ	$\chi_2$	$sc^2d$	$s^2c^2d$	$sc^2dc$	$sc^2d^2$	$s^2c^2dc$	$s^2c^2d^2$	$sc^2d^2c$	$s^2c^2d^2c$
		xz	z	xyz	x	yz	1	xy	y
$\hat{L}_{z}$	$\chi_1$	cd	$cd^2$	$c^2d$	dcs	$c^2 d^2$	$cd^2s$	$c^2 ds$	$c^2 d^2 s$
	$\chi_2$	$scd^2$	$s^2cd^2$	$sc^2d^2$	$scd^2d$	$s^2c^2d^2$	$s^2cd^2d$	$sc^2d^2d$	$s^2c^2d^2d$
		xy	y	x	xyz	1	yz	xz	z

Table 8 Changes of species due to angular momentum operators on  $B(\chi_2)$ .

momentum are found to be the same, respectively. They also coincide with the connections using the cartesian coordinate representation of the operators and harmonic functions. The information can be presented in a concise graphical manner as in Figure 5.



Figure 5. Part "a" involves the even parity states in their four species and part "b" holds for the corresponding species with odd parities.

From here on, the discussion about completing the evaluation of the actions of the  $\hat{L}_i$ operators on the rotational eigenfunctions of a given species is an adaptation of the same methodology at the end of section 3.1. It involves the identification of the polynomial obtained after the factorization of the common species removing singularity factor. Such a polynomial can be written as the product of the square of the scale factor and a linear superposition of the Lamé polynomials of the same species and all the different excitations. The coefficients in the linear superposition become determined by comparing the polynomial with the product of its factors via the linear independence of the products of even powers of  $\operatorname{sn}(\chi_1)$  and  $\operatorname{sn}(\chi_2)$ .

#### 3.3. Angular momentum matrices in spheroconal harmonic bases.

In our work on ladder operators for Lamé harmonic polynomials [13], we evaluated explicitly the actions of the angular momentum operators on the  $\ell = 1, 2, 3$  eigenstates
for any value of the asymmetry distribution parameter. In writing the present contribution we realize that the most precise manner to present that information is in a matrix form, specially in relation with the eigenstates connected by each of the three operators and in what proportions.

First, we illustrate the structure of the successive matrices of  $\hat{L}_x$ ,  $\hat{L}_y$  and  $\hat{L}_z$  divided by  $(-i\hbar)$ , indicating with a dark circle,  $\bullet$ , the position of the connected eigenstates and zeros in the others, complemented by the tables of the numerical values of the non zero entries. Some of the circles are replaced with an asterisk, \*, for the connections in Figure 3 of [14].

For  $\ell = 1$ 

(	0	0	0			0	0	-1			0	-1	0 \
	0	0	-1		,	0	0	0		,	1	0	0
	0	1	0	)		$\setminus 1$	0	0	Ϊ		0	0	0 /

For  $\ell = 2$ .

1	0	0	0	٠	0 \		0 \	0	*	0	0 \		0	•	0	0	0 \
	0	0	-1	0	0		0	0	0	-1	0		•	0	0	0	•
	0	1	0	0	0	,	•	0	0	0	•	,	0	0	0	1	0
	٠	0	0	0	•		0	1	0	0	0		0	0	-1	0	0
	0	0	0	•	0 /		$\int 0$	0	*	0	0 /		$\int 0$	•	0	0	0 /

Table 9

Matrix elements for  $\ell = 2$ . The common factor below is  $C^1 = -4\sqrt{1-k_1^2k_2^2}$ .

					· · · ·
(i, j)	$ig \langle i    \hat{L}_x    j  angle$	(i, j)	$ig \langle i    \hat{L}_y    j  angle$	(i, j)	$\langle i   \hat{L}_z   j \rangle$
$1,\!4$	$C^1(2k_2^2 -$	$1,\!3$	$-2C^{1}$	1,2	$C^1(2k_1^2 +$
	$-2\sqrt{1-k_1^2k_2^2})$				$+2\sqrt{1-k_1^2k_2^2})$
$^{4,1}$	$-2(1+k_1^2)+$	$^{3,1}$	$2(k_1^2 - k_2^2) -$	$^{2,1}$	$2(1+k_2^2)+$
	$+2\sqrt{1-k_1^2k_2^2}$		$-4\sqrt{1-k_1^2k_2^2}$		$+2\sqrt{1-k_1^2k_2^2}$
$^{4,5}$	$-2(1+k_1^2)-$	$_{3,5}$	$2(k_1^2 - k_2^2) +$	$^{2,5}$	$2(1+k_2^2)-$
	$-2\sqrt{1-k_1^2k_2^2}$		$+4\sqrt{1-k_1^2k_2^2}$		$-2\sqrt{1-k_1^2k_2^2}$
$^{5,4}$	$C^{1}(-2k_{1}^{2}-$	$5,\!3$	$2C^1$	$^{5,2}$	$C^{1}(-2k_{1}^{2}+$
	$-2\sqrt{1-k_1^2k_2^2})$				$+2\sqrt{1-k_1^2k_2^2})$

For  $\ell = 3$ 

( 0	0	0	*	0	0	0 \	`	( 0	0	•	0	0	0	• \		0	•	0	0	0	•	0 \
0	0	٠	0	0	0	•		0	0	0	*	0	0	0		•	0	0	0	٠	0	0
0	٠	0	0	0	٠	0		•	0	0	0	٠	0	0		0	0	0	*	0	0	0
٠	0	0	0	٠	0	0	,	0	٠	0	0	0	٠	0	,	0	0	٠	0	0	0	•
0	0	0	*	0	0	0		0	0	٠	0	0	0	•		0	٠	0	0	0	٠	0
0	0	•	0	0	0	•		0	0	0	*	0	0	0		٠	0	0	0	•	0	0
0	٠	0	0	0	•	0 /	/	• /	0	0	0	٠	0	0 /		0	0	0	*	0	0	0 /

1110001111			intaini operatorio rer e e.		
(i,j)	$\langle i   \hat{L}_x   j \rangle$	(i, j)	$\langle i    \hat{L}_y    j  angle$	(i, j)	$\langle i   \hat{L}_z   j \rangle$
1,4	$C^{1}_{4,1}$	$1,\!3$	$C^{1}_{3,2}$	$1,\!2$	$C_{2,3}^1$
$^{2,3}$	$C^{1}_{3,1}$	1,7	$C^{1}_{7,2}$	1,7	$C_{6,3}^1$
2,7	$C_{7,1}^{1}$	$^{2,4}$	$C_{4,2}^{1}$	2,1	$C_{1,2}^{1}$
$_{3,2}$	$C_{2,1}^{1}$	$^{3,1}$	$C_{1,2}^{1}$	$2,\!6$	$C_{5,3}^{1}$
$3,\!6$	$C_{6,1}^1$	$^{3,5}$	$C_{5,2}^{1}$	$^{3,4}$	$C_{4,3}^{1}$
$^{4,1}$	$2\bar{a}_1^d(h_0^d(k_1^2))$	$^{4,2}$	$2(k_1^2 - k_2^2) - 4\sqrt{4 - k_1^2 k_2^2}$	$^{4,3}$	$-2\bar{a}_1^d(h_2^d(k_2^2))$
$^{4,5}$	$2\bar{a}_1^d(h_2^d(k_1^2))$	$4,\!6$	$2(k_1^2 - k_2^2) + 4\sqrt{4 - k_1^2 k_2^2}$	4,7	$2\bar{a}_1^d(h_0^d(k_2^2))$
$^{5,4}$	$C_{4,1}^2$	$^{5,3}$	$C_{3,2}^2$	$^{5,2}$	$C_{2,3}^2$
6,3	$C^{2}_{3,1}$	5,7	$C_{7,2}^{2}$	$5,\!6$	$C_{6,3}^{2}$
6,7	$C_{7,1}^{2}$	6,4	$C_{4,2}^{2}$	$^{6,1}$	$C_{1,3}^{2}$
$^{7,2}$	$C_{2,1}^{2}$	$^{7,1}$	$C_{1,2}^{2}$	$^{6,5}$	$C_{5,3}^{2}$
7,6	$C_{6,1}^{2}$	$^{7,5}$	$C_{5,2}^{2}$	$^{7,4}$	$C_{4,3}^{2}$

Table 10 Matrix elements of angular momentum operators for  $\ell = 3$ .

The explicit expressions for the entries in this table are found for any asymmetry in [13].

Notice that the number of significant entries in the successive matrices are 2, 6, 12 with the generalization to  $\ell(\ell + 1)$ . Notice the symmetrical positions of the entries relative to the main diagonal, associated with the double arrows in Figure 5, including the zeros in the main diagonal. Notice that under reflection in the other diagonal: the positions in  $\hat{L}_y$  are symmetric, but for  $\hat{L}_x$  and  $\hat{L}_z$  they get exchanged. For those rows or columns with a single entry the connection is unique, which occurs only between the monomial solutions for  $\ell = 1$  and 2; and for several entries their number counts also the number of connections with the companion states of the connected species. For the latter, the relative values of the entries measure the probability amplitudes of the connections.

Next, we also present the matrices for  $\ell = 4$  and the numerical Table 11 of their respective twenty entries, only for the most asymmetric molecules, evaluated after the Workshop. Here for the first time, there appear three entries in the yz, xz and xy columns of the respective matrices connecting them with the three  $|[1] 04\rangle$ ,  $|[1] 22\rangle$ ,  $|[1] 40\rangle$  eigenstates.

1	0	0	0	•	0	0	0	•	0 \	<b>`</b>	/ 0	0	•	0	0	0	•	0	0 \		0 \	*	0	0	0	•	0	0	0 \
1	0	0	٠	0	0	0	٠	0	0	1	0	0	0	٠	0	0	0	٠	0		•	0	0	0	*	0	0	0	• )
L	0	٠	0	0	0	٠	0	0	0		•	0	0	0	*	0	0	0	•		0	0	0	٠	0	0	0	٠	0
I	٠	0	0	0	*	0	0	0	•		0	٠	0	0	0	٠	0	0	0		0	0	٠	0	0	0	٠	0	0
	0	0	0	٠	0	0	0	٠	0		0	0	٠	0	0	0	٠	0	0		0	٠	0	0	0	٠	0	0	0
L	0	0	٠	0	0	0	٠	0	0	Ĺ	0	0	0	٠	0	0	0	٠	0	Ĺ	•	0	0	0	*	0	0	0	•
	0	٠	0	0	0	٠	0	0	0		•	0	0	0	*	0	0	0	•		0	0	0	٠	0	0	0	٠	0
L	٠	0	0	0	*	0	0	0	•	1	0	٠	0	0	0	٠	0	0	0		0	0	٠	0	0	0	٠	0	0
/	0	0	0	٠	0	0	0	*	0 /	/	0	0	٠	0	0	0	٠	0	0 /	/	0	٠	0	0	0	٠	0	0	0 /

The squares of the matrices of angular momentum can be calculated and the entries for the three cartesian components include diagonal and off diagonal contributions in common positions. The addition of the three matrices leads to the matrix of the square of angular momentum: all its diagonal elements are found to be  $\ell(\ell + 1)$ , as it should be; and the off diagonal contributions from its components cancel out, ensuring that the

matrix is  $\ell(\ell+1)$  times the unit matrix. The combinations  $e_1\hat{L}_x^2 + e_2\hat{L}_y^2 + e_3\hat{L}_z^2$  lead to the diagonal matrix of  $\hat{H}^*$  with the diagonal entries  $E_{n_1n_2}^{*\ell[AB]}$ .

#### 3.4. Linear momentum matrices in spheroconal harmonic bases.

In references [12] and [13] we also evaluated the actions of the linear momentum operators on the spheroconal eigenstates of the free particle and the rotations of symmetric molecules, respectively, and only for the lowest values of  $\ell$ . Here, we also want to refer to the Figure at the beginning of Sect. 3 sketching the connections between the eigenstates in neighboring columns in order to go from the  $\ell = 0$  to the  $\ell = 4$  most asymmetric eigenstates of species [1], in order to make some clarifying remarks based on the content of subsection 3.1. Indeed, we must emphasize that the radial derivative coefficients in the operators, Eq. (21), are the director cosines of the radial unit vector, and also the spheroconal harmonics for  $\ell = 1$ . Their existence makes it possible to accomplish the shift from  $\ell = 0$  to  $\ell = 1$  in the three species x, y, z. The return from  $\ell = 1$  states to the  $\ell = 0$ state uses the derivative terms; or alternatively, via the multiplication by the respective director cosines of the unit radial vectors and adding them up to obtain 1 as the  $\ell = 0$ eigenfunction. Naturally, the multiplication mentioned in the last sentence accomplishes at the same time the connection with the two eigenstates with  $\ell = 2$  and species [1]. In the successive applications of the operators on any eigenstate  $\ell[AB]$  the connections with the neighboring  $\ell' = \ell \pm 1$  of the appropriate species [A'B'], described in the Tables of Sect. 3.1, must be taken into consideration.

Next we illustrate the explicit connections for the successive lower  $\ell$  eigenstates by showing the matrices of the cartesian components of the linear momentum operators in the bases of spheroconal harmonics. Due to the negative parity of the operators and the well-defined parities of the eigenfunctions the matrix contains blocks of diagonal vanishing matrices of dimensions  $(2\ell + 1) \times (2\ell + 1)$  for the successive values of  $\ell$ , bordered by rectangular matrices of dimensions  $(2(\ell-1)+1) \times (2\ell+1)$  and  $(2\ell+1) \times (2(\ell-1)+1)$  above and to the left, respectively, as well as matrices of dimension  $(2(\ell+1)+1) \times (2\ell+1)$  below and  $(2\ell+1) \times (2(\ell-1)+1)$  to the right associated with the selection rule  $\ell' = \ell \pm 1$  for the angular momentum states connected by the operators, and additional blocks of vanishing matrices beyond the rectangular matrices. The rectangular matrices are illustrated for  $\ell = 1, 2, 3, 4$ : Their non vanishing entries are identified from Tables in section 3.1, and their numbers are counted to be 1, 4, 9, 16 and  $\ell^2$  in general. The symmetry of the  $p_y$  matrices stands out, while the complementarity of the  $p_x$  and  $p_z$ , matrices can be recognized also.

Notice that the  $1 \times 3$  and  $3 \times 1$  matrices connecting the  $\ell = 0$  to  $\ell = 1$  states and viceversa, respectively, have only one entry making the connections unique. In turn, the two  $3 \times 5$  and  $5 \times 3$  matrices, connecting the  $\ell = 1 \rightleftharpoons \ell = 2$  eigenstates, show two rows or columns with single entries, with the third one with two entries associated with the two states of species [1]. For the two  $5 \times 7$  and  $7 \times 5$  matrices connecting the  $\ell = 2 \rightleftharpoons \ell = 3$  eigenstates, there is only one row or column with a single entry, and their companions contain two entries each associated with the xyz state, and the x, y, z species with excitations 02 and 20, respectively. For the  $7 \times 9$  and  $9 \times 7$  matrices connecting  $\ell = 3 \rightleftharpoons \ell = 4$  eigenstates, and from there on there are no single entries; their numbers correspond to the number of excited states for a given species  $\ell - n^{AB} = n_1 + n_2$ , Sect.

5.4. When a linear momentum operator is applied to the eigenstates of a chosen value of  $\ell$  and species [AB], the connections to the eigenstates of both neighbors with  $\ell' = \ell - 1$  and  $\ell' = \ell + 1$  and the common matching species [A'B'], in the matrices to the left and right, or above and below, are obtained together. The graphic structure of matrices  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ , in bases of rotational eigenstates  $\ell[AB]n_1n_2$ , is illustrated below. The entries for the lowest values of  $\ell$  for any asymmetry can be found in [13]. Work is in progress to make the extensions contemplated in Figure 4 and beyond. Table 12 contains a sample of the initial extensions for the most asymmetric molecules.





··· 41 ···

Table 12

(i, j)	$p_x^{(i,j)}$	(i, j)	$p_y^{(i,j)}$	(i, j)	$p_z^{(i,j)}$
1,2	$\frac{2}{3}$	$1,\!3$	$\frac{2}{3}$	$1,\!4$	$\frac{2}{3}$
$^{2,5}$	$-\frac{3}{5}(1+\sqrt{3})$	$2,\!6$	$\frac{2}{5}$	2,7	$\frac{3}{5}$
$2,\!9$	$-\frac{3}{5}(1-\sqrt{3})$	$_{3,5}$	$\frac{6}{5}$	$_{3,8}$	$\frac{3}{5}$
$^{3,6}$	$\frac{2}{5}$	$3,\!9$	$\frac{6}{5}$	$^{4,5}$	$\frac{3}{5}(1-\sqrt{3})$
$^{4,7}$	$\frac{3}{5}$	$4,\!8$	$\frac{3}{5}$	$4,\!9$	$\frac{3}{5}(-1-\sqrt{3})$
$^{5,2}$	$\frac{1+\sqrt{3}}{6}$	$^{5,3}$	$-\frac{1}{3}$	$^{5,4}$	$\frac{1-\sqrt{3}}{6}$
9,2	$\frac{1-\sqrt{3}}{6}$	$9,\!3$	$-\frac{1}{3}$	$9,\!4$	$\frac{1+\sqrt{3}}{6}$
10,5	$\frac{1}{5}\left(-6-\sqrt{3}-\frac{9}{\sqrt{6}}(1+\sqrt{3})\right)$	$10,\!6$	$\frac{-4-\sqrt{6}}{5}$	10,7	$\frac{1-\sqrt{3}}{5}$
10,9	$\frac{1}{5}\left(-6+\sqrt{3}+\frac{9}{\sqrt{6}}(1-\sqrt{3})\right)$	$11,\!5$	$\frac{-3-\sqrt{5}}{5}$	$11,\!8$	$\frac{3-\sqrt{15}}{15}$
$11,\!6$	$\frac{3+\sqrt{15}}{15}$	$11,\!9$	$\frac{-3+\sqrt{5}}{5}$	$12,\!5$	$\frac{1}{5}\left(-6+\sqrt{3}+\frac{9}{\sqrt{6}}(1-\sqrt{3})\right)$
12,7	$\frac{1+\sqrt{6}}{5}$	$12,\!8$	$\frac{-4+\sqrt{6}}{5}$	$12,\!9$	$\frac{1}{5}\left(-6-\sqrt{3}+\frac{9}{\sqrt{6}}(1+\sqrt{3})\right)$
$13,\!8$	-2	13,7	-2	$13,\!6$	-2
$14,\!5$	$\frac{1}{5}\left(-6-\sqrt{3}+\frac{9}{\sqrt{6}}(1+\sqrt{3})\right)$	$14,\! 6$	$\frac{-4+\sqrt{6}}{5}$	14,7	$\frac{1+\sqrt{3}}{5}$
$14,\!9$	$\frac{1}{5}\left(-6+\sqrt{3}-\frac{9}{\sqrt{6}}(1-\sqrt{3})\right)$	$15,\!5$	$\frac{-3+\sqrt{5}}{5}$	$15,\!8$	$\frac{3+\sqrt{15}}{5}$
$15,\! 6$	$\frac{3-\sqrt{15}}{15}$	$15,\!9$	$\frac{-3-\sqrt{5}}{5}$	$16,\!5$	$\frac{1}{5} \left( -6 + \sqrt{3} + \frac{9}{\sqrt{6}} (-1 + \sqrt{3}) \right)$
16,7	$\frac{1-\sqrt{6}}{5}$	$16,\!8$	$\frac{-4-\sqrt{6}}{5}$	16,9	$\frac{1}{5}\left(-6-\sqrt{3}+\frac{9}{\sqrt{6}}(-1-\sqrt{3})\right)$

Linear momentum matrix elements connecting neighboring eigenstates starting from  $\ell = 1$ ,  $\ell = 2$ , and arriving up to  $\ell = 3$ .

#### 4. DISCUSSION

The oral presentation of our contribution at the Workshop was focused on the key concepts of the theory of angular momentum in the bases of Lamé spheroconal harmonics, with illustrations from the recent work on the most asymmetric molecules. This written version shares the same focus, with emphasis on the general validity and applicability of the concepts and methods for the molecules with any asymmetry. It is within this point of view that the symmetries of the Hamiltonians, their eigenfunctions and eigenenergies can be understood together, for molecules with a specific asymmetry distribution and also for all the asymmetry distributions, including their changes and connections as the asymmetry distribution parameter changes, as discussed and illustrated in Sect. 2. On the other hand, Sect. 3 has analysed in parallel the structures of the linear momentum and angular momentum operators, their connections as well as details on their actions on any rotational eigenstate  $\ell[AB]$  leading to the complete sets of their matching companions  $\ell'[A'B']$  with  $\ell' = \ell \pm 1$ , and  $\ell[A'B']$ , respectively, in the same calculation. The construction of their matrices in the bases of the rotational eigenstates is a significant step, providing quantitative answers to some of the problems recognized in [12–14]. We intend to follow this line of inquiring to identify and calculate Clebsch-Gordan coefficients from the entries in those matrices.

The angular momentum theory reviewed in this contribution is a natural extension of the familiar theory using the basis of spherical harmonics. Figures 2 and 3 illustrate that the familiar cases of the prolate and oblate symmetric molecules, with the respective xand z axes of rotational rotational symmetry, involve such harmonics, eigenfunctions of the corresponding components of angular momentum. The traditional analysis of the rotational spectra of asymmetric molecules was developed using perturbation theory, taking the eigenfunctions and eigenenergies of those symmetric molecules as the starting points. The same figures also illustrate the exact solutions for molecules with all the possible distributions of asymmetry, including the most asymmetric, as well as the connections between the eigensolutions for molecules with "complementary" asymmetry distributions. The authors invite the interested readers to take the steps from circular to elliptical integral functions, in order to take some additional steps between the left and right sides of the figures, and further develop the theory as a tool for the analysis of the rotational spectra of asymmetric molecules and the processes in which they participate. The spheroconal harmonics also have applications in other asymmetric physical and chemical systems.

#### 5. APPENDIX

#### 5.1. Cartesian and spheroconal coordinate transformations.

The transformation equations between the coordinates of our interest are

$$\begin{aligned} x &= r \mathrm{dn}(\chi_1 | k_1^2) \mathrm{sn}(\chi_2 | k_2^2) ,\\ y &= r \mathrm{cn}(\chi_1 | k_1^2) \mathrm{cn}(\chi_2 | k_2^2) ,\\ z &= r \mathrm{sn}(\chi_1 | k_1^2) \mathrm{dn}(\chi_2 | k_2^2) , \end{aligned}$$
(14)

using Jacobi elliptical integral functions. The latter are connected by the relations:

$$\operatorname{cn}^{2}(\chi_{i}|k_{i}^{2}) = 1 - \operatorname{sn}^{2}(\chi_{i}|k_{i}^{2}) , \ \operatorname{dn}^{2}(\chi_{i}|k_{i}^{2}) = 1 - k_{i}^{2}\operatorname{sn}^{2}(\chi_{i}|k_{i}^{2}) ,$$
(15)

and their derivatives are

$$\frac{d}{d\chi_{i}} \operatorname{sn}(\chi_{i}|k_{i}^{2}) = \operatorname{cn}(\chi_{i}|k_{i}^{2})\operatorname{dn}(\chi_{i}|k_{i}^{2}), 
\frac{d}{d\chi_{i}} \operatorname{cn}(\chi_{i}|k_{i}^{2}) = -\operatorname{sn}(\chi_{i}|k_{i}^{2})\operatorname{dn}(\chi_{i}|k_{i}^{2}), 
\frac{d}{d\chi_{i}}\operatorname{dn}(\chi_{i}|k_{i}^{2}) = -k_{i}^{2}\operatorname{sn}(\chi_{i}|k_{i}^{2})\operatorname{cn}(\chi_{i}|k_{i}^{2}).$$
(16)

The parameters  $k_1^2$  and  $k_2^2$  are connected such that  $k_1^2 + k_2^2 = 1$ , in order to guarantee that the sum of the squares of x, y and z equals the square of the radial coordinate r. Fixed values of  $\chi_1$  and  $\chi_2$  define elliptical cones with axes along the z-axis and x-axis, respectively [8]. Notice that under the exchange of  $\chi_1, k_i^2$  and  $\chi_2, k_2^2$ :  $x \rightleftharpoons z$  and  $y \to y$ .

The differential displacements in the three-dimensional space in the respective coordi-

nates take the following forms:

$$d\vec{r} = \hat{i}dx + \hat{j}dy + \hat{k}dz = \begin{bmatrix} \hat{i}dn(\chi_1)sn(\chi_2) + \hat{j}cn(\chi_1)cn(\chi_2) + \hat{k}sn(\chi_1)dn(\chi_2) \end{bmatrix} dr + + \begin{bmatrix} -\hat{i}k_1^2sn(\chi_1)cn(\chi_1)sn(\chi_2) - \hat{j}sn(\chi_1)dn(\chi_1)cn(\chi_2) + \\ + \hat{k}cn(\chi_1)dn(\chi_1)dn(\chi_2) \end{bmatrix} rd\chi_1 + + \begin{bmatrix} \hat{i}dn(\chi_1)cn(\chi_2)dn(\chi_2) - \hat{j}cn(\chi_1)sn(\chi_2)dn(\chi_2) \\ - \hat{k}sn(\chi_1)k_2^2sn(\chi_2)cn(\chi_2) \end{bmatrix} rd\chi_2 ,$$
(17)

leading to the identification of the scale fators,

$$h_r = 1$$
 ,  $h_{\chi} = h_{\chi_1} = h_{\chi_2} = r\sqrt{1 - k_1^2 \mathrm{sn}^2(\chi_1) + k_2^2 \mathrm{sn}^2(\chi_2)}$  (18)

and the unit vectors,

$$\hat{r} = \left[ \hat{i} dn(\chi_{1}) sn(\chi_{2}) + \hat{j} cn(\chi_{1}) cn(\chi_{2}) + \hat{k} sn(\chi_{1}) dn(\chi_{2}) \right]$$

$$\hat{\chi}_{1} = \frac{r}{h_{\chi}} \left[ -\hat{i} k_{1}^{2} sn(\chi_{1}) cn(\chi_{1}) sn(\chi_{2}) - \hat{j} sn(\chi_{1}) dn(\chi_{1}) cn(\chi_{2}) + \hat{k} cn(\chi_{1}) dn(\chi_{1}) dn(\chi_{2}) \right]$$

$$\hat{\chi}_{2} = \frac{r}{h_{\chi}} \left[ \hat{i} dn(\chi_{1}) cn(\chi_{2}) dn(\chi_{2}) - \hat{j} cn(\chi_{1}) sn(\chi_{2}) dn(\chi_{2}) - \hat{k} sn(\chi_{1}) k_{2}^{2} sn(\chi_{2}) cn(\chi_{2}) \right] .$$
(19)

Here we simplify the notation for the arguments of the Jacobi functions  $(\chi_i | k_i^2) \rightarrow (\chi_i)$ , i = 1, 2. The director cosines of the unit radial vector  $\hat{r}$  are identified in both Eqs. (14) and the first of Eqs. (19). The reader may ascertain that the set of unit vectors  $\hat{r}$ ,  $\hat{\chi}_1$ ,  $\hat{\chi}_2$  is orthonormal and right handed.

#### 5.2. Linear momentum operators.

The gradient operator in spheroconal coordinates can be written immediately, by using the unit vectors and scale factors of Eqs. (18) and (19):

$$\nabla = \hat{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{h_{\chi}} \left( \hat{\chi}_1 \frac{\partial}{\partial \chi_1} + \hat{\chi}_2 \frac{\partial}{\partial \chi_2} \right) .$$
<sup>(20)</sup>

The linear momentum quantum operator is simply  $\hat{\vec{p}} = -i\hbar\nabla$ . Our interest here is in its cartesian components, which follow directly by taking the projections of  $\hat{r}$ ,  $\hat{\chi}_1$  and  $\hat{\chi}_2$  along  $\hat{i}$ ,  $\hat{j}$ ,  $\hat{k}$ , respectively to obtain:

$$\hat{p}_x = -i\hbar \left[ \mathrm{dn}(\chi_1) \mathrm{sn}(\chi_2) \frac{\partial}{\partial r} + \frac{r}{h_\chi^2} \left( -k_1^2 \mathrm{sn}(\chi_1) \mathrm{cn}(\chi_1) \mathrm{sn}(\chi_2) \frac{\partial}{\partial \chi_1} + \mathrm{dn}(\chi_1) \mathrm{cn}(\chi_2) \mathrm{dn}(\chi_2) \frac{\partial}{\partial \chi_2} \right) \right] ,$$

$$\hat{p}_{y} = -i\hbar \left[ \operatorname{cn}(\chi_{1}) \operatorname{cn}(\chi_{2}) \frac{\partial}{\partial r} + \frac{r}{h_{\chi}^{2}} \left[ -\operatorname{sn}(\chi_{1}) \operatorname{dn}(\chi_{1}) \operatorname{cn}(\chi_{2}) \frac{\partial}{\partial \chi_{1}} - \operatorname{cn}(\chi_{1}) \operatorname{sn}(\chi_{2}) \operatorname{dn}(\chi_{2}) \frac{\partial}{\partial \chi_{2}} \right) \right], \quad (21)$$

$$\hat{p}_{z} = -i\hbar \left[ \operatorname{sn}(\chi_{1}) \operatorname{dn}(\chi_{2}) \frac{\partial}{\partial r} + \frac{r}{h_{\chi}^{2}} \left( \operatorname{cn}(\chi_{1}) \operatorname{dn}(\chi_{1}) \operatorname{dn}(\chi_{2}) \frac{\partial}{\partial \chi_{1}} - k_{2}^{2} \operatorname{sn}(\chi_{1}) \operatorname{sn}(\chi_{2}) \operatorname{cn}(\chi_{2}) \frac{\partial}{\partial \chi_{2}} \right) \right].$$

Notice that under the exchange  $1 \rightleftharpoons 2$  of the elliptical cone arguments and parameters:  $p_x \rightleftharpoons p_z$  and  $p_y \to p_y$  similar to the exchange of their canonically conjugate cartesian coordinates.

The Laplacian operator can also be written directly in terms of the partial derivatives with respect to r,  $\chi_1$  and  $\chi_2$  and the scale factors:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{h_{\chi}^2} \left( \frac{\partial^2}{\partial \chi_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial \chi_2^2} \right) .$$
(22)

From here we can identify the square of the angular momentum operator as the angular part including its natural units and signs:

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \frac{r^2}{h_\chi^2} \left( \frac{\partial^2}{\partial \chi_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial \chi_2^2} \right) .$$
(23)

Notice its invariance under the exchange of  $1 \rightleftharpoons 2$ , including in the scale factor Eq. (18).

#### 5.3. Angular momentum operators.

The angular momentum vector operator can be written as

$$\hat{\vec{L}} = \vec{r} \times \hat{\vec{p}} = -i\hbar\vec{r} \times \nabla = -\frac{i\hbar r^2}{h_{\chi}^2} \left( \hat{\chi}_2 \frac{\partial}{\partial \chi_1} - \hat{\chi}_1 \frac{\partial}{\partial \chi_2} \right)$$
(24)

by using Eq. (20) for the gradient, and the properties of the unit vectors. Obviously, there is no radial part, and the directions of the derivatives have been exchanged, including a change in sign. The cartesian components can be written at once by projecting the unit vectors  $\hat{\chi}_i$  in Eqs. (19):

$$\hat{L}_{x} = \frac{-i\hbar^{2}r^{2}}{h_{\chi}^{2}} \left[ \mathrm{dn}(\chi_{1})\mathrm{cn}(\chi_{2})\mathrm{dn}(\chi_{2})\frac{\partial}{\partial\chi_{1}} + k_{1}^{2}\mathrm{sn}(\chi_{1})\mathrm{cn}(\chi_{1})\mathrm{sn}(\chi_{2})\frac{\partial}{\partial\chi_{2}} \right] ,$$

$$\hat{L}_{y} = \frac{-i\hbar^{2}r^{2}}{h_{\chi}^{2}} \left[ -\mathrm{cn}(\chi_{1})\mathrm{sn}(\chi_{2})\mathrm{dn}(\chi_{2})\frac{\partial}{\partial\chi_{1}} + \mathrm{sn}(\chi_{1})\mathrm{dn}(\chi_{1})\mathrm{cn}(\chi_{2})\frac{\partial}{\partial\chi_{2}} \right] , \qquad (25)$$

$$\hat{L}_{z} = \frac{-i\hbar^{2}r^{2}}{h_{\chi}^{2}} \left[ -k_{2}^{2}\mathrm{sn}(\chi_{1})\mathrm{sn}(\chi_{2})\mathrm{cn}(\chi_{2})\frac{\partial}{\partial\chi_{1}} - \mathrm{cn}(\chi_{1})\mathrm{dn}(\chi_{1})\mathrm{dn}(\chi_{2})\frac{\partial}{\partial\chi_{2}} \right] .$$

Not surprisingly, the elements in Eqs. (21) and (25) are the same in exchanged positions and with some changes in sign, as determined by the comparison of Eqs. (20) and (24). Notice now that the exchange  $1 \rightleftharpoons 2$  in Eq. (25) leads to  $\hat{L}_x \rightleftharpoons -\hat{L}_z$  and  $\hat{L}_y \to -\hat{L}_y$ . It is also possible to use Eq. (24) to go back to the linear momentum, by taking the cross product,  $\hat{r} \times$ , in both sides of the equation:

$$\frac{\vec{r}}{r} \times \hat{\vec{L}} = \frac{\vec{r}}{r} \times (\vec{r} \times \hat{\vec{p}}) = \vec{r} \left(\frac{\vec{r}}{r} \cdot \hat{\vec{p}}\right) - \left(\frac{\vec{r}}{r} \cdot \vec{r}\right) \hat{\vec{p}},$$
(26)

leading to the decomposition of the vector of our interest into its radial and transverse components

$$\hat{\vec{p}} = \hat{r}\hat{p}_r - \frac{\vec{r} \times \hat{\vec{L}}}{r}$$
(27)

which coincide with Eqs. (20) and (21).

The asymmetry distribution Hamiltonian of Eq. (7) can be written in spheroconal coordinates by using Eqs. (25), with the result:

$$\hat{H}^* = -\frac{\hbar^2 r^2}{2h_{\chi}^2} \left[ \left( e_1 - (e_1 - e_2) \operatorname{sn}^2(\chi_2) \right) \frac{\partial^2}{\partial \chi_1^2} + \left( e_3 + (e_2 - e_3) \operatorname{sn}^2(\chi_1) \right) \frac{\partial^2}{\partial \chi_2^2} \right]$$
(28)

provided that the geometric parameters  $k_i^2$  of the coordinates and the dynamic parameters of asymmetry distribution  $e_i$  of the molecule are connected by the relationships:

$$k_1^2 = \frac{e_2 - e_3}{e_1 - e_3} , \ k_2^2 = \frac{e_1 - e_2}{e_1 - e_3} .$$
 (29)

Otherwise, there is a term with the second partial derivative with respect to  $\chi_1$  and  $\chi_2$ . Additionally, these relationships lead to the simultaneous separation of the eigenvalue problems in Eqs. (23) and (28). The values of the geometric parameters for the symmetric prolate and oblate molecules are respectively  $k_1^2 = 1$ ,  $k_2^2 = 0$  and  $k_1^2 = 0$ ,  $k_2^2 = 1$ ; and for the most asymmetric molecules  $k_1^2 = k_2^2 = 1/2$ . Notice also the exchange  $k_1^2 \rightleftharpoons k_2^2$ associated with the changes  $e_1 \rightleftharpoons -e_3$  and  $e_2 \to -e_2$ , discussed in section 2.1 for molecules with complementary angular asymmetry-distribution parameters  $\sigma$  and  $60^\circ - \sigma$ . The corresponding changes  $1 \rightleftharpoons 2$  in Eq. (28) lead to the relationship between the Hamiltonians with complementary asymmetry distribution:

$$\hat{H}_{1\not{\leftarrow}2}^{*}(e_{1} \to -e_{3}, e_{2} \to -e_{2}, e_{3} \to -e_{1}) = -\hat{H}^{*}(e_{1}, e_{2}, e_{3}) .$$
(30)

# 5.4. Simultaneous separation and eigenfunctions of $\hat{L}^2$ and $\hat{H}^*$ .

The explicit form of the eigenvalue equations for the square of the angular momentum and asymmetry-distribution Hamiltonian follow from the use of Eqs. (23) and (28) for the respective operators:

$$-\hbar^2 \frac{r^2}{h_\chi^2} \left( \frac{\partial^2}{\partial \chi_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial \chi_2^2} \right) \Psi(\chi_1, \chi_2) = \hbar^2 \ell(\ell+1) \Psi(\chi_1, \chi_2) .$$
(31)

$$-\frac{\hbar^2 r^2}{2h_{\chi}^2} \left[ \left( e_1 - (e_1 - e_2) \operatorname{sn}^2(\chi_2) \right) \frac{\partial^2}{\partial \chi_1^2} + \left( e_3 + (e_2 - e_3) \operatorname{sn}^2(\chi_2) \right) \frac{\partial^2}{\partial \chi_2^2} \right] \Psi(\chi_1, \chi_2) = E^* \Psi(\chi_1, \chi_2) , \qquad (32)$$

where the scale factor squared, Eq. (18), appears as a common factor in both operators. The eigenfunctions have the factorizable form

$$\Psi(\chi_1, \chi_2) = \Lambda_1(\chi_1) \Lambda_2(\chi_2) , \qquad (33)$$

which allows the simultaneous separation of both equations, leading to ordinary differential equations of the Lamé type in each variable:

$$\left[-\frac{d^2}{d\chi_i^2} + \ell(\ell+1)k_i^2 \operatorname{sn}^2(\chi_i)\right]\Lambda_i(\chi_i) = h_i\Lambda_i(\chi_i)$$
(34)

for i = 1, 2. The separation constants, playing the role of the eigenvalues of the Lamé operator, are combinations of the angular momentum and asymmetry-distribution energy eigenvalues of Eqs. (31) and (32):

$$h_1 = -\frac{\ell(\ell+1)e_3}{e_1 - e_3} + \frac{2E^*}{\hbar^2(e_1 - e_3)} \qquad , \qquad h_2 = \frac{\ell(\ell+1)e_1}{e_1 - e_3} - \frac{2E^*}{\hbar^2(e_1 - e_3)} .$$
(35)

Their combinations

$$h_1 + h_2 = \ell(\ell + 1)$$
 and  $e_1 h_1 + e_3 h_2 = 2E^*$ , (36)

provide the physical eigenvalues for the rotational eigenstates of our interest. Notice also the exchange  $h_1 \rightleftharpoons h_2$  accompanying that of  $e_1 \rightleftharpoons -e_3$ ; as well as the invariance of the angular momentum and the change of sign of the energy  $E^* \rightleftharpoons -E^*$ .

Concerning the solutions of the Lamé equation Eq. (34), we must recognize their singularities associated with the derivatives of the Jacobi elliptical integrals, specifically of the  $\operatorname{sn}^2(\chi_i)$  term in the same equation:  $2 \operatorname{sn}(\chi_i) \operatorname{cn}(\chi_i) \operatorname{dn}(\chi_i)$ . The respective singularity removing factors for i = 1, 2 and their matching products are illustrated in Table 13, using only the initial letter of the functions involved.

Table 13 Spheroconal [A], [B] and cartesian species and their parities.

I I	Ľ	J/L	1				L	
A	1	d	c	s	dc	ds	cs	dcs
B	1	s	c	d	sc	sd	cd	scd
AB	1	x	y	z	xy	xz	yz	xyz
$x \to -x$	+	—	+	+	_	_	+	_
$y \rightarrow -y$	+	+	_	+	_	+	_	—
$z \rightarrow -z$	+	+	+	—	+	—	—	—

Their products are identified as the successive powers and products of the cartesian coordinates. Notice that all of them are harmonic functions, and can be classified in two kinds, with overall positive and negative parity according to their numbers of cartesian coordinate factors even and odd, respectively; in turn, each kind appears in four species 1, xy, xz, yz and x, y, z, xyz belonging to eigenfunctions with even and odd values of the angular momentum  $\ell$ , respectively.

The eigensolutions of the Lamé equation are constructed correspondingly with their singularity removing factors multiplied by a polynomial:

$$\Lambda_i(\chi_i) = A(\chi_i) \sum_{s=0}^{N_{max}} a_s^A \operatorname{sn}^{2s}(\chi_i) .$$
(37)

The polynomials involve even powers of the elliptical sine function ensuring that their parity is positive. The substitution of the form of  $\Lambda$  of Eq. (37) in Eq. (34) leads to three-term recurrence relations for the expansion coefficients  $a_s^A$ . For even and odd values of  $\ell$ , the upper limits in the sum of Eq. (37) are respectively:  $N_{max} = \frac{\ell}{2} + 1$  for species 1,  $N_{max} = \frac{\ell}{2}$  for species xy, xz, yz with a total of  $2\ell + 1$  different states;  $N_{max} = \frac{\ell+1}{2}$  for species  $x, y, z, N_{max} = \frac{\ell-1}{2}$  for species xyz with the same number of  $2\ell + 1$  different states.

The three term-recurrence relations for the expansion coefficients can be written in a matrix form, which upon diagonalization yields the eigenvalues  $h_n^A(k_i^2)$  and eigenvectors  $a_s^A(h_n^A)$ , following Hunter and Pritchard [16].

The matching species in Table 13 is applied to the Lamé polynomials of Eq. (37) in the respective coordinates to construct the rotational eigenfunctions of Eq. (33), and to check that the first of Eq. (36) is satisfied and to evaluate the energy in the second:

$$h_{n_1}^A(k_1^2) + h_{n_2}^B(k_2^2) = \ell(\ell+1) \qquad , \qquad e_1 h_{n_1}^A(k_1^2) + e_3 h_{n_2}^B(k_2^2) = 2E_{n_1 n_2}^{*\ell[AB]} .$$
(38)

The subindices  $n_1$  and  $n_2$  count the number of excitations and elliptical-cone nodes in the respective eigenfunctions, apart from the cartesian plane nodes associated with the singularity removing factors:  $n^{AB} = 0, 1, 2, 3$  according to the number of cartesian coordinate factors in [AB]. For a given value of  $\ell$ , all the harmonic eigenfunctions have the same number of nodes,  $n^{AB} + n_1 + n_2 = \ell$ . Since the Lamé polynomials in Eq. (37) appear with even powers of  $\operatorname{sn}^2(\chi_i)$ , their nodes are pairs of elliptical cone sheets, mirrored in the z = 0 plane for i = 1, and x = 0 for i = 2, respectively. Correspondingly  $n_1$  and  $n_2$  take even values adding up to  $\ell - n^{AB}$ .

#### 6. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors have the pleasure to congratulate Professor Frank Harris for his birthday, and to thank the organizers of the Workshop and the editors of the Festschrift in Advances in Quantum Chemistry, Professors John R. Sabin and Remigio Cabrera-Trujillo, for the invitations to participate in both.

#### REFERENCES

- 1. H.A. Kramers and G.P. Ittmann, Zeits. Phys. No. 53 (1929) 553.
- 2. J. Patera and P. Winternitz, J. Math. Phys. Vol. 14 No. 8 (1973) 1130.
- 3. H.W. Kroto, John Wiley & Sons, Great Britain, 1975.
- 4. E. Piña, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) No. 493 (1999) 159.
- 5. M.T. Valdéz and E. Piña, Rev. Mex. Fís. No. 52 (3) (2006) 220.
- 6. E. Piña, Rev. Mex. Fís. No. 41 (6) (1994) 913.

- 7. E. Ley-Koo and R. Méndez-Fragoso, Rev. Mex. Fís. No. 54 (1) (2008) 69.
- 8. E. Ley-Koo and R. Méndez-Fragoso, Rev. Mex. Fís. No. 54 (2) (2008) 162.
- 9. E. Ley-Koo and A. Góngora, Int. J. Quantum Chem. No. 109 (2009) 790.
- 10. R. Méndez-Fragoso and E. Ley Koo, Int. J. Quantum Chem. No. 111 (2011) 2882.
- 11. R. Méndez-Fragoso and E. Ley-Koo, Int. J. Quantum Chem. No. 110 (2010) 2765.
- R. Méndez-Fragoso and E. Ley-Koo, Adv. Quantum Chem. Vol. 62 Chap. 4 (2011) 137.
- 13. R. Méndez-Fragoso and E. Ley-Koo Symmetry, Integrability and Geometry: Methods and Applications (SIGMA) 8 (2012) 74.
- E. Ley-Koo, Rotations of the most asymmetric molecules via 4-step and 1-step ladder operators, Proceedings 30<sup>th</sup> International Symposium on Methods of Group Theory in Physics 2014, IOP Conference Series (in press).
- 15. M. Abramowitz and I.A. Stegun (eds.), Handbook of Mathematical Functions, Dover, New York, 1965.
- 16. G. Hunter and H.O. Pritchard, J. Chem. Phys. 46 (1967) 2146.

# Forward automatic differentiation and Taylor series

Luis Benet<sup>\*</sup>

Instituto de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Autónoma de México C.P. 62210 Cuernavaca, Mexico

David P. Sanders<sup>†</sup>

Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México Ciudad Universitaria, México DF 04510, Mexico

In these (two-hour lecture) notes, we briefly describe what is forward automatic differentiation and a basic implementation in Julia, a new language aimed for technical computing. Its generalization to higher-order derivatives leads naturally to compute Taylor series expansions. Both methods permit to calculate numerically derivatives to essentially machine precision. The accuracy obtained by Taylor's integration method for ordinary differential equations is briefly exemplified for the two-body Kepler problem.

### I. MOTIVATION

In many situations of interest in physics, one encounters the need to calculate the first derivative of a function, or more generally, of an algorithm that depends on one

<sup>\*</sup>Electronic address: benet@fis.unam.mx

<sup>&</sup>lt;sup>†</sup>Electronic address: dpsanders@ciencias.unam.mx

variable. Applications include real parameter optimization, root finding (Newton's method), local stability analysis, among others, in a vast variety of applications [1].

Usually, one relies on a finite difference approximation, which is a straightforward discretization of the definition of the derivative. For the first derivative we have

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x}(x_0) \approx \Delta_+(x_0) = \frac{f(x_0 + h) - f(x_0)}{h},\tag{1}$$

where h, the step size, is assumed to be small enough. The error of this approximation is  $\mathcal{O}(h)$ , which then implies that smaller values of h yield better results. A better approximation is obtained by symmetrizing the appearance of h, namely,

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x}(x_0) \approx \Delta_{\mathrm{sym}}(x_0) = \frac{f(x_0 + h) - f(x_0 - h)}{2h}.$$
(2)

In this case, the error is  $\mathcal{O}(h^2)$ . These statements can be easily verified by Taylor expanding  $f(x_0 + h)$  and  $f(x_0 - h)$ .

It is instructive to illustrate the error numerically, which we shall do using the language Julia, a new language for technical computing [2] (version 0.4). As a simple example, we shall use the polynomial  $f_{\text{test}}(x) = 3x^3 - 2$ , our aim is to evaluate numerically the first derivative  $f'_{\text{test}}(x)$  at  $x_0 = 1$ . Obviously, the expected result is 9, which we shall use to compute the error of each approximation.

The Julia code below (shown as if in an interactive session) defines three functions: ftest implements  $f_{\text{test}}(x)$ ; and finitediff and finitediffsym that implement the functions in Eqs. (1) and (2), respectively; the code is quite straightforward to read.

```
In [1]: ftest(x) = 3x^3 - 2
```

Out[1]: ftest (generic function with 1 method)

```
In [2]: finitediff(func::Function, x0, h) = (func(x0+h)-func(x0))/h
finitediffsym(func::Function, x0, h) = (func(x0+h)-func(x0-h))/(2h)
```

Out[2]: finitediffsym (generic function with 1 method)

Now, we simply evaluate the functions at  $x_0 = 1$  and  $h = 10^{-4}$ , obtaining

In [3]: finitediff(ftest,1.0,1e-4)

Out[3]: 9.000900029993986

In [4]: finitediffsym(ftest,1.0,1e-4)

### Out[4]: 9.00000029995014

From these results, we observe that the error obtained using finitediff is larger than the error from finitediffsym, using the same value of h. From the discussion above, we would expect that even smaller values of h improve the accuracy of the result. Figure 1 shows the behavior of the relative error in terms of h. As expected, the slope corresponding to values of h larger than  $10^{-6}$  in the figure shows that the error decays as h for finitediff and as  $h^2$  for finitediffsym; clearly, it is worth implementing the symmetric finite difference method, Eq. (2). However, our naive expectation that the error improves for smaller values of h is definitely wrong: by decreasing h beyond a threshold, the error of the derivative actually grows. This is due to the fact that we are computing with double-precision floating point numbers and not real numbers, and subtraction induces a loss in the number of (accurate) significant digits, which eventually dominates the calculation and yields nonsense.

While it is arguable if we actually require relative errors to be smaller than  $\sim 10^{-10}$  for finitediffsym, the question is if we can improve this. The next section shows how to calculate derivatives to essentially machine precision.



FIG. 1: Relative error of the derivative of  $f_{test}(x)$  at  $x_0 = 1$ , using the finite difference approximations  $\Delta_+$  (blue data) and  $\Delta_{sym}$  (red data), as a function of h in log-log scale. While the error decreases initially as h or  $h^2$  for  $\Delta_+$  and  $\Delta_{sym}$ , respectively, it eventually grows.

#### **II. FORWARD AUTOMATIC DIFFERENTIATION**

Automatic differentiation (AD), also called algorithmic differentiation, is a set of tools to *numerically* compute the derivative of a function specified by a computer program or algorithm [1, 3]. Essentially, these techniques exploit the fact that the usual techniques taught in calculus, including the chain rule, can be implemented numerically in a rather efficient way. Automatic differentiation techniques are distinguished as forward or backward. The former corresponds to fixing the independent variables, much in the same sense that differentiation is taught in elementary calculus; below we shall focus on forward automatic differentiation. In backward differentiation, also called reverse differentiation, one fixes the dependent variable [1, 3].

Following the book of W. Tucker [4], one way to illustrate how AD works is by introducing an ordered pair, which we shall refer to as dual, where the first component corresponds to the value of the function f(x) evaluated at  $x_0$ , i.e.  $f(x_0)$ , and the second corresponds to the value of the derivative evaluated at the same point,  $f'(x_0)$ . We write

$$\vec{f}(x_0) = (f_0, f'_0),$$
 (3)

where the vector notation refers to duals; we have used the abbreviations  $f_0 = f(x_0)$ and  $f'_0 = \frac{df}{dx}(x_0)$ . Note that for the constant function c(x) = c we have  $\vec{c}(x_0) = (c, 0)$ , and for the identity function we have  $\vec{x}(x_0) = (x_0, 1)$ .

The basic arithmetic operations for duals are given by

$$\vec{u} \pm \vec{w} = (u_0 \pm w_0, u'_0 \pm w'_0),$$
(4)

$$\vec{u} \cdot \vec{w} = (u_0 \cdot w_0, u_0 w'_0 + w_0 u'_0), \tag{5}$$

$$\frac{u}{\vec{w}} = \left(\frac{u_0}{w_0}, \frac{u'_0 - (u_0/w_0)w'_0}{w_0}\right),\tag{6}$$

$$\vec{u}^{\alpha} = \left(u_0^{\alpha}, \, \alpha u_0^{\alpha-1} u_0'\right). \tag{7}$$

In Eq. (7), the chain rule is used through the appearance of  $u'_0$  in the second component.

One possible implementation of this in Julia is the following, which defines the **Dual** type structure.

```
In [5]: """Definition of the type 'Dual'; the first component (f) is the
   value of the function at a given point, and the second is the value
   of the derivative evaluated at the same point."""
   type Dual{T <: Real}
      f :: T
      d :: T
   end</pre>
```

# Dual for a constant
Dual{T<:Real}(c::T) = Dual{T}(c, zero(T))
# 'xdual' is the independent variable
xdual(x0) = Dual(x0, one(x0))
# Promotion, so it works mixing types of the entries
Dual(f,d) = Dual(promote(f,d)...);</pre>

```
In [6]: # Implementing the arithmetic operations among 'Dual's
    import Base: +, -, *, /, ^
    +(u::Dual, w::Dual) = Dual( u.f + w.f, u.d + w.d )
    -(u::Dual, w::Dual) = Dual( u.f - w.f, u.d - w.d )
    *(u::Dual, w::Dual) = Dual( u.f*w.f, u.d*w.f + u.f*w.d )
    function /(u::Dual, w::Dual)
        ff = u.f/w.f
        dd = (u.d - ff*w.d)/w.f
        Dual( ff, dd )
```

# $\operatorname{end}$

```
^(u::Dual, a::Integer) = Dual( u.f^a, a*u.f^(a-1)*u.d )
function ^(u::Dual, a::Real)
    ff = u.f^(a-1)
    Dual( ff*u.f, a*ff*u.d)
```

#### $\operatorname{end}$

```
# This overloads operations involving 'Dual' and 'Real'
for op in (:+, :-, :*, :/)
@eval begin
$op(u::Dual, c::Real) = $op(u, Dual(c))
$op(c::Real, u::Dual) = $op(Dual(c), u)
```

```
end
end
# Unary + and - for 'Dual'
+(u::Dual) = u
-(u::Dual) = Dual(-u.f, -u.d);
```

Let us return to our example with  $f_{\text{test}}(x)$ , which involves only the arithmetic operations that we have overloaded so far. (Technically, in Julia we have actually exploited the *multiple dispatch* capabilities of the language; see [2].) In Julia, we need only to evaluate ftest(xdual(1.0)) since we are interested in the derivative of  $f_{\text{test}}(x)$  at  $x_0 = 1$ ; here, xdual(x0) represents the independent variable x at  $x_0$ .

```
In [7]: ftest( xdual(1.0) )
```

- Out[7]: Dual{Float64}(1.0,9.0)
- In [8]: ans.d

#### Out[8]: 9.0

The second component of the answer above, which corresponds to the derivative at  $x_0 = 1$ , is identical to the exact answer. We notice that in this example, the true answer is an exactly representable number; if the number is not exactly representable as a floating point, the error of the answer is due only to the machine rounding, and not to truncation errors.

We now turn to a slightly more complicated example, the rational function

$$g_{\text{test}}(x) = (3x^2 - 8x + 5)/(7x^3 - 1), \tag{8}$$

which we evaluate at  $x_0 = 2$  again. The exact answer is  $g'_{\text{test}}(2) = 136/3025$ . Following the same steps as above, we have:

### Out[9]: Dual{Float64}(0.01818181818181818,0.04495867768595041)

The answer above is the floating point representation of 136/3025, which in this case is as good as it can be, i.e., to machine precision. In this concrete case, in Julia, we can do better using rational arithmetic, as shown below.

```
In [10]: gtest( xdual(2//1) )
```

```
Out[10]: Dual{Rational{Int64}}(1//55,136//3025)
```

To understand why this works, we evaluate  $g_{\text{test}}(x)$  directly at  $\vec{x} = (2, 1)$ , using the arithmetic rules of duals given by Eqs. (4)–(7). We obtain

$$\vec{g}_{\text{test}}(\vec{x}) = \frac{\vec{3} \cdot \vec{x}^2 - \vec{8} \cdot \vec{x} + \vec{5}}{\vec{7} \cdot \vec{x}^3 - \vec{1}}$$

$$= \frac{\left(3 \cdot 2^2 - 8 \cdot 2 + 5, 2 \cdot 3 \cdot 2 - 8\right)}{\left(7 \cdot 2^3 - 1, 3 \cdot 7 \cdot 2^2\right)} = \frac{\left(1, 4\right)}{\left(55, 84\right)}$$

$$= \left(\frac{1}{55}, \frac{4 - (1/55) \cdot 84}{55}\right) = \left(\frac{1}{55}, \frac{136}{55^2}\right).$$

In order to compute more general functions, we need to extend this to cover other standard functions (exp, log, etc). These functions are defined for duals as

$$\exp[\vec{f}(x_0)] = \left(\exp(f_0), \, f'_0 \exp(f_0)\right), \tag{9}$$

$$\log[\vec{f}(x_0)] = \left(\log(f_0), \frac{f_0}{f_0}\right),$$
(10)

$$\sin[\vec{f}(x_0)] = \left(\sin(f_0), f'_0 \cos(f_0)\right), \tag{11}$$

$$\cos[\vec{f}(x_0)] = \left(\cos(f_0), -f'_0\sin(f_0)\right), \tag{12}$$

$$\tan[\vec{f}(x_0)] = (\tan(f_0), f'_0 \sec^2(f_0)).$$
(13)

Again, we have applied the chain rule systematically in the second component of the duals. Other standard functions can be defined likewise.

Calculating the derivative of functions using these functions yields, again, results that are exact to machine precision, stored in the second component of the duals. A straightforward application of these techniques is, for instance, in Newton's method to find the zeros of complicated functions whose building blocks are the standard functions.

### **III. HIGHER-ORDER DERIVATIVES AND TAYLOR EXPANSIONS**

One can extend the above techniques to calculate the second derivatives. However, the expressions become increasingly complicated, especially for the standard functions, and therefore prone to error. As an example, the division of two *triplets* reads

$$\frac{\vec{u}}{\vec{v}} = \left(\frac{u}{v}, \frac{u' - (u/v)v'}{v}, \frac{u'' - 2(u/v)'v' - (u/v)v''}{v}\right).$$
(14)

Instead, we can observe that second and higher-order derivatives of f(x) at  $x_0$  are encoded in the Taylor expansion of f(x):

$$f(x) = f(x_0) + f^{(1)}(x_0)(x - x_0) + \dots + \frac{f^{(k)}(x_0)}{k!}(x - x_0)^k + \dots$$
  
=  $f_0 + f_1(x - x_0) + f_2(x - x_0)^2 + \dots + f_k(x - x_0)^k + \dots$ , (15)

where, in the second expression, we have introduced the normalized Taylor coefficients defined by

$$f_k = \frac{f^{(k)}(x_0)}{k!} = \frac{1}{k!} \frac{\mathrm{d}^k f}{\mathrm{d}x^k}(x_0).$$
(16)

The basic arithmetic operations are rather straightforward, if we consider that

truncated Taylor series are simply polynomials. Then, we have

$$(f \pm g)_k = f_k \pm g_k \tag{17}$$

$$(f \cdot g)_k = \sum_{i=0}^{n} f_i g_{k-i}$$
(18)

$$\left(\frac{f}{g}\right)_{k} = \frac{1}{g_{0}} \left[ f_{k} - \sum_{i=0}^{k-1} \left(\frac{f}{g}\right)_{i} g_{k-i} \right], \qquad (19)$$

where the subindex indicates the normalized Taylor coefficient. Equation (18) corresponds to the Leibniz rule, and Eq. (19) assumes that  $g_0 \neq 0$ . Note that in this latter equation, the *k*th coefficient is given as a recurrence relation in terms of the previous coefficients from i = 0 to k - 1, which thus must be calculated in order.

From these relations, it is not clear, however, how to proceed for the other standard functions. In order to illustrate how to proceed, we consider the simplest case, the exponential  $E(x) = \exp(g(x))$ . The important starting point is to observe that E(x)satisfies the differential equation

$$\frac{\mathrm{d}E(x)}{\mathrm{d}x} = g'(x)E(x),\tag{20}$$

with the initial condition  $E_0 = \exp(g(x_0)) = \exp(g_0)$ .

We assume that the Taylor expansion of g(x) around  $x_0$  is known, and thus write  $g(x) = \sum_k g_k (x - x_0)^k$ . Similarly, we write  $E(x) = \sum_n E_k (x - x_0)^k$ , where the coefficients  $E_k$  are to be found. Then, the left hand-side of Eq. (20) reads

$$\frac{\mathrm{d}E(x)}{\mathrm{d}x} = \sum_{k=0}^{\infty} k E_k (x - x_0)^{k-1},$$
(21)

and the right hand-side is given by

$$g'(x)E(x) = \left(\sum_{k=0}^{\infty} kg_k(x-x_0)^{k-1}\right) \left(\sum_{k=0}^{\infty} E_k(x-x_0)^k\right)$$
$$= \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{k} jg_j E_{k-j}(x-x_0)^k.$$
(22)

Equating both sides, we obtain recurrence relations for the coefficients,

$$E_0 = E(x_0) = \exp[g(x_0)],$$
(23)

$$E_k = \frac{1}{k} \sum_{j=0}^{\kappa} j g_j E_{k-j} = \frac{1}{k} \sum_{j=0}^{\kappa} (k-j) g_{k-j} E_j, \qquad k = 1, 2, \dots$$
(24)

It is an easy exercise to prove that, for g(x) = x and  $x_0 = 0$ , these relations lead to the usual Taylor expansion for the exponential around zero.

Similar recurrence relations can be obtained for other standard functions; see e.g. [4, 5]. This can be implemented in the computer, and overloading of the standard functions constitutes a basic (numeric) algebraic polynomial manipulator; see. e.g. [6, 7]. In Julia, this is implemented in the package TaylorSeries.jl [8], which also includes the (significantly more complicated) case of Taylor expansions in <u>several</u> independent variables. A reliable computation of higher order derivatives is obtained by computing the Taylor series of the function around the point of interest.

A simple example using TaylorSeries.jl is, for instance, to obtain the sixth derivative of  $y = \exp(x)$  at  $x_0 = 0$ .

```
In [11]: using TaylorSeries
```

```
+ 0.0013888888888888888 t<sup>6</sup> + 0.0001984126984126984 t<sup>7</sup> + O(t^8)
```

In [13]: deriv(y,6) # 6th derivative of y

#### Out[13]: 1.0

An interesting point to observe is the natural occurrence of an ODE to obtain the recurrence relations. More generally, for an initial value problem

$$y' = \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x} = f(x), \qquad y_0 = y(x_0),$$
 (25)

assuming that y(x) and f(x) are  $\mathcal{C}^{\infty}$ , expanding in Taylor series around  $x_0$  yields the recurrence relation

$$y_{k+1} = \frac{f_k}{k+1}.$$
 (26)

Equation (26) can be used to construct locally the solution to the ODE (25); this constitutes the basic idea behind the Taylor method of integration [9, 10].

In practice, the Taylor series is truncated to some order of the polynomial; the order of the truncation has to be large enough to guarantee that we have reached the convergent tail of the series. Also, one introduces a maximum value for the (absolute or relative) error  $\varepsilon$ ; together with the maximum order, these parameters allow to fix the step size of the integration, ensuring that we are within the radius of convergence of the series [10]. Once the step size is obtained, the series is added up,  $y(x_0 + \delta) = \sum_n y_k \delta^k$ , and the resulting value is used as the new initial condition for the next iteration of the method. Notice that the series is valid also for times before the step size; this is used for instance to compute a Poincaré section.

As an illustration of the accuracy achieved with Taylor's method, in Fig. 2 we show the relative error of the energy (blue points) and of the z component of the angular momentum (green points) for the two-body Kepler problem for initial conditions corresponding to an elliptic orbit of 0.8 eccentricity. The error is expressed in units of the machine epsilon around 1.0; time units are chosen such that  $2\pi$  is the period of the orbit. As shown in Fig. 2, the error in the conserved quantities after  $10^4$  orbits behaves like a random walk, since it is essentially due to numeric round-off.



FIG. 2: Relative error of the energy and z component of the angular momentum, in units of the epsilon of the machine, for the integration of the two-body Kepler problem corresponding to an orbit of eccentricity 0.8. The errors behave as a random walker, due to the rounding.

#### IV. CONCLUSIONS

Modern computing languages allow for simple implementation of forward automatic differentiation techniques, including higher-order differentials. Here we have shown a basic implementation using Julia. The obvious advantage of these tools is that they yield impressively accurate results in comparison with finite difference methods, whenever they may be used. We believe that these techniques are important and simple enough to be included in the curriculum of basic courses in calculus and numerical methods in undergraduate level courses in mathematics, physics and engineering.

#### V. ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge financial support from DGAPA-PAPIME grants PE-105911 and PE-107114, and DGAPA-PAPIIT grants IG-101113 and IN-117214 (UNAM). LB acknowledges support through a Cátedra Marcos Moshinsky (2013).

- A. Griewank, "A mathematical view of automatic differentiation", Acta Numerica, 12, 321-398 (2003).
- [2] J. Bezanson, A. Edelman, S. Karpinski and V. B. Shah, "Julia: A fresh approach to numerical computing", arXiv:1411.1607 (2014). See also: http://julialang.org
- [3] Wikipedia contributors, "Automatic differentiation", Wikipedia, The Free Encyclopedia, https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Automatic\_ differentiation.
- [4] W. Tucker, "Validated Numerics: A Short Introduction to Rigorous Computations", Princeton University Press, 2011.
- [5] A. Haro, "Automatic differentiation methods in computational dynamical systems: Invariant manifolds and normal forms of vector fields at fixed points", preprint (http: //www.maia.ub.es/~alex/admcds/admcds.pdf).
- [6] G.F. Corliss and A. Griewanck "Operator Overloading as an Enabling Technology for Automatic Differentiation", Technical Report CRPC-TR93431 (1993).
- [7] R. Neidinger, "Introduction to Automatic Differentiation and MATLAB Object-Oriented Programming", SIAM Review 52, 545-563 (2010).
- [8] L. Benet and D.P. Sanders, TaylorSeries.jl, available at https://github.com/ JuliaDiff/TaylorSeries.jl.
- [9] G. Corliss and Y.F. Chang, "Solving Ordinary Differential Equations Using Taylor

Series", ACM Trans. Math. Software 8, 114-144 (1982).

[10] À. Jorba and M. Zoub, "A Software Package for the Numerical Integration of ODEs by Means of High-Order Taylor Methods", Experiment. Math. 14, 99-117 (2005).

### Física en el confort térmico en edificaciones

# Guadalupe Huelsz Instituto de Energías Renovables, UNAM A.P. 34. Temixco, Mor. 62580 México ghl@ier.unam.mx

### Resumen

En este artículo se hace una breve presentación de los mecanismos de transferencia de calor y sus implicaciones en edificaciones. También se presenta el concepto de confort térmico y su relación a la transferencia de calor entre el cuerpo humano y sus alrededores. Se describen tres ejemplos de los estudios sobre transferencia de calor en edificaciones realizados por el Grupo de Energía en Edificaciones del Instituto de Energías Renovables (GEE-IER) de la UNAM.

### 1 Introducción

En México aproximadamente el 18% del total del consumo de energía corresponde al consumo en edificaciones, lo que comprende a los sectores residencial, comercial y de servicios (Secretaría de Energía, 2014). Cerca del 90% de la energía que se consume en nuestro país tiene su origen en la quema de recursos no renovables, con una consecuente alta producción de contaminantes, en particular de  $CO_2$  (Secretaría de Energía, 2014). Estos datos muestran lo importante que puede ser el ahorro de energía en las edificaciones, propiciaría una reducción de la demanda energética y por consiguiente una disminución de emisiones de  $CO_2$  a la atmósfera.

Dos terceras partes de la superficie del país presentan condiciones de clima cálido, seco en el norte y húmedo en las costas, y existen ciertas zonas que presentan inviernos con bajas temperaturas, en estas regiones las edificaciones requieren diferente grado de acondicionamiento higrotérmico (de temperatura y de humedad), que cada vez más se resuelve con sistemas mecánicos consumidores de energía, pero que en gran medida se podrían resolver con un diseño de las edificaciones de acuerdo al clima, lo que se conoce como diseño bioclimático, e incorporando sistemas pasivos y de bajo consumo de energía para el acondicionamiento higrotérmico.

Para lograr la reducción del consumo de energía por acondicionamiento higrotérmico de las edificaciones de nuestro país, los arquitectos y constructores deben trabajar con ingenieros y físicos que entiendan los mecanismos físicos de transferencia de calor en las edificaciones y el ser humano y así poder diseñar edificaciones más confortables térmicamente con el menor consumo posible de energía. A continuación se presentan los elementos básicos de los mecanismos de transferencia de calor y sus implicaciones en la transferencia de calor en las edificaciones y en el confort térmico, espero con ello entusiasmar a los estudiantes de física, ingenierías y arquitectura a dedicarse a este interesante tema y contribuir con ello a la mejor edificación en nuestro país.

### 2 Mecanismos de transferencia de calor

Se conoce como transferencia de calor al tránsito de energía térmica debido a una diferencia de temperatura. En forma natural, esta transferencia de calor siempre será desde el cuerpo o zona con mayor temperatura hacia la de menor temperatura. Entre mayor sea la diferencia de temperatura mayor será la transferencia de calor (Incropera & De Witt, 2006). La transferencia de calor puede darse por cuatro mecanismos que son conducción, convección, radiación y cambio de fase. En la Figura 1 se muestra un ejemplo simple donde se presentan todos los mecanismos de transferencia de calor.



Figura 1. Ejemplo donde se presentan todos los mecanismos de transferencia de calor. Tomado de: Huelsz et al. 2014.

### 2.1 Conducción

La conducción de calor es el proceso en el que la energía térmica se transfiere a través de un medio material por las colisiones de las moléculas adyacentes. Las moléculas de la parte con mayor temperatura se mueven con mayor intensidad y comunican este movimiento a la parte con menor temperatura. Por lo tanto, en la conducción, la transferencia de calor se da por movimientos del material a nivel microscópico, ya sea en un sólido, un líquido o un gas. En el ejemplo de la Figura 1, se transfiere calor por conducción a través de la olla. La transferencia de calor por conducción depende de la conductividad térmica, la densidad y el calor específico del material.

### 2.2 Convección

En la convección la energía térmica se transfiere mediante el movimiento macroscópico de un líquido o un gas, es decir de un fluido. Este movimiento puede ser ocasionado por dos causas, por diferencias de densidad del fluido y por un agente externo. Cuando el movimiento del fluido es producido por diferencias de densidad se denomina convección natural. Las moléculas de un fluido al aumentar su temperatura se separan por lo que el fluido disminuye su densidad, esto provoca que partes del fluido con mayor temperatura sean menos densas y se desplacen hacia arriba y las partes del fluido con menor temperatura sean más densas y se muevan hacia abajo. La convección natural depende de la configuración geométrica, del coeficiente de expansión térmica del fluido,

así como de la aceleración de la gravedad. Cuando el movimiento del fluido es ocasionado por un agente o fuerzas externas se denomina convección forzada. La convección forzada depende principalmente de la velocidad del fluido. En el ejemplo de la Figura 1, se transfiere calor por convección natural en el agua que se mueve de la parte de abajo a mayor temperatura hacia arriba y del agua de la parte superior a menor temperatura que se desplaza hacia abajo. También por convección natural se transfiere calor a la olla por el aire calentado por las llamas y que asciende. Se transfiere calor por convección forzada de la olla al aire que se mueve alrededor por efecto del viento.

### 2.3 Radiación

La radiación es el único de los mecanismos de transferencia de calor que no requiere de un medio material, es decir puede darse en el vacío, aunque también se da a través de líquidos, sólidos y gases. En el caso de la radiación se transfiere energía en forma de ondas electromagnéticas. Todos los cuerpos emiten radiación electromagnética, el rango de longitud de onda en que emiten es función de la temperatura superficial del cuerpo. La radiación emitida por el Sol está en longitudes de onda entre 0.18 y 3 micras, ya que la temperatura de la parte exterior es cercana a los 5250°C, dentro de este rango se encuentra el rango visible, entre 0.4 (violeta) a 0.75 (rojo) micras. La radiación emitida por la mayoría de los cuerpos en la Tierra está en el infrarrojo, es decir su longitud de onda es mayor a 0.75 micras. A esta radiación se le conoce como radiación infrarroja o de onda larga. Para que veamos la radiación emitida por un cuerpo, este debe tener una temperatura mayor a los 600°C. El intercambio de calor por radiación depende de la absortancia y de la emitancia de las superficies en el rango de longitud de onda involucrado. En el ejemplo de la Figura 1, se transfiere calor por radiación desde las llamas a la superficie exterior de la olla.

Los tres mecanismos anteriores se refieren a la transferencia de calor sensible, esto es, que al recibir energía térmica un material aumenta su temperatura o al ceder energía térmica disminuye su temperatura, esto sin afectar su estructura molecular y por lo tanto sin cambiar su estado físico (sólido, líquido o gas).

### 2.4 Cambio de fase

El cambio de fase o cambio de estado físico de la materia es otro mecanismo de transferencia de calor, es el fenómeno en el cual una sustancia al recibir o ceder energía térmica en vez de cambiar su temperatura cambia de un estado físico a otro, esto sin modificar su naturaleza química. El cambio de fase ocurre a una temperatura o un rango de temperatura específico para cada material, en el cual el material al recibir (o ceder) energía térmica empieza a cambiar su estado físico, hasta que acaba de recibir (o ceder) toda la energía térmica necesaria para cambiar de fase. El cambio de fase puede ocurrir en ambos sentidos. Se denomina calor latente a la energía térmica necesaria para llevar a cabo un cambio de fase, en particular se denomina calor de fusión a la energía requerida para cambiar de sólido a líquido, calor de vaporización a la energía requerida para cambiar de líquido a gas y energía de sublimación a la energía necesaria para cambiar de sólido a gas. Al cambiar de fase en el otro sentido se libera la misma cantidad de energía térmica. El cambio de fase de líquido a vapor se puede llevar a cabo en el seno del fluido (ebullición) o en la superficie del fluido (evaporación). En el ejemplo de la Figura 1, se transfiere calor de la olla al agua provocando la ebullición del agua, las burbujas de vapor de agua ascienden, al encontrarse con agua a menor temperatura estas burbujas de vapor de agua cambian de fase nuevamente a líquido liberando energía térmica que calienta el agua de los alrededores. También hay transferencia de calor al aire por cambio de fase en la evaporación del agua de la superficie entre el agua y el aire. El mecanismo de transferencia de calor por cambio de fase depende principalmente del calor latente o energía de cambio de fase del material.

### 3 Transferencia de calor en edificaciones

A través de la envolvente de una edificación, es decir muros, techos, pisos, ventanas y puertas que separan el interior del edificio del exterior, se transfiere calor entre el interior y el exterior. Esta transferencia de calor involucra a los cuatro mecanismos (Figura 2). Las superficies exteriores de la envolvente reciben radiación solar y radiación infrarroja de las superficies aledañas a mayor temperatura y a su vez emiten radiación infrarroja hacia el cielo y otras superficies aledañas a menor temperatura. Por convección y por cambio de fase (evaporación de agua en la superficie y condensación del vapor de agua del aire) las superficies exteriores de la envolvente intercambian calor con el aire a su alrededor. Por conducción las componentes sólidas de la envolvente transfieren calor del exterior al interior o viceversa. Por convección producida por el viento (convección forzada) y por convección producida por la diferencia de la temperatura del aire del interior y la del exterior (convección natural), el interior y el exterior intercambian calor a través de las ventanas u otras aberturas de la envolvente. Recientemente se ha propuesto utilizar materiales de cambio de fase en muros o techos de la envolvente con el fin de disminuir la transferencia de calor entre el exterior y el interior (Zhou et al 2012), con lo cual también en este aspecto el mecanismo de transferencia de calor por cambio de fase estaría involucrado en las edificaciones.



Figura 2. Mecanismos de transferencia de calor en la edificación. Tomado de: Huelsz et al. 2014.

### 4 Confort térmico

Se dice que un espacio habitable está en condiciones de confort térmico o higrotérmico cuando la temperatura, humedad relativa, velocidad del aire y radiación (el efecto de la radiación se mide como temperatura radiante (ASHRAE 2005)) son tales que la mayoría de las personas se sienten confortables.

El ser humano consume energía química de los alimentos y la convierte en energía mecánica y energía térmica. Entre mayor sea la actividad física que el individuo realice mayor será la tasa de generación de energía térmica. Para sentirse en confort térmico, el ser humano debe conservar un balance de energía térmica sin que esto le cause estrés. El balance de la tasa de energía térmica del cuerpo está dado por la tasa de generación de energía térmica del cuerpo está dado por la tasa de calor del ambiente hacia el cuerpo humano (términos +) y restado con la transferencia de calor del cuerpo humano al ambiente (términos -),

 $M \pm C \pm R \pm K - E \pm C_r - E_r = 0.$ 

En esta expresión *C*, *R*, *K* y *E* indican la transferencia de calor a través de la piel; por convección al medio circundante (generalmente aire), por radiación con las superficies de los objetos y cuerpos aledaños, por conducción con objetos en contacto y por la evaporación del sudor en la piel, respectivamente.  $C_r$  y  $E_r$  corresponden a la transferencia de calor por la respiración; por convección del aire que entra y que sale del cuerpo y por evaporación de líquidos en el tracto respiratorio, respectivamente. Nótese que los términos correspondientes a los mecanismos de conducción, convección y radiación pueden ser positivos o negativos. Serán positivos cuando la temperatura de la piel sea menor que la temperatura del medio con el que intercambia energía y negativa cuando sea mayor. Sin embargo los términos correspondientes a evaporación (mecanismo de cambio de fase) siempre son negativos, ya que la evaporación requiere energía térmica para llevarse a cabo.

El nivel metabólico se acostumbra expresar en met. En términos generales 1 met corresponde al nivel metabólico que tiene una persona sedentaria, 0.8 met a una persona durmiendo, 4 met jugando tenis y 8 met corriendo. Met equivale a una tasa de generación de energía térmica (potencia) por unidad de área de 58W/m<sup>2</sup>. Se considera que un adulto estándar tiene una superficie de piel de 1.7m<sup>2</sup>, por lo que una persona estándar sedentaria tiene una tasa de producción de energía térmica de aproximadamente de 100W (Kvisgaard 2002).

La vestimenta modifica la transferencia de calor a través de la piel. Se acostumbra usar como unidad del nivel de aislamiento de la ropa el clo. Una persona vestida con un traje típico de negocio tiene un nivel de aislamiento de 1.0 clo. Clo equivale a una resistencia térmica de 0.155m<sup>20</sup>C/W (Kvisgaard 2002). También la radiación que recibe una persona del Sol se ve modificada por la vestimenta, si la vestimenta es blanca o de colores claros (baja absortancia solar), la radiación del Sol absorbida por la vestimenta, y por tanto la trasmitida por conducción a la piel, será menor que si la vestimenta es negra o de colores obscuros (alta absortancia solar). Recientemente se han desarrollado calcetines, guantes y ropa interior para lugares fríos que tienen acabado metálico en la superficie de la tela en contacto con la piel. Los metales tienen una baja absortancia y emitancia en el infrarrojo, con lo cual el acabado metálico de la ropa disminuye la transferencia de calor por radiación de la piel a la ropa con respecto a la misma tela sin acabado metálico.

5 Estudios sobre transferencia de calor en edificaciones del GEE-IER

Con el objetivo de contribuir a la reducción del consumo de energía por climatización de edificaciones en México, dentro del Instituto de Energías Renovables creamos el Grupo de Energía en Edificaciones (GEE-IER). En este grupo realizamos investigaciones experimentales y numéricas sobre transferencia de calor en edificaciones. A continuación se presentan, como ejemplo, tres estudios realizados. El primero tiene por objetivo final desarrollar guías de diseño para arquitectos, el segundo elaborar una herramienta numérica para arquitectos y el tercero tiene por objetivo mejorar el confort térmico de un edificio en particular, que sirve como laboratorio para evaluar el desempeño de diferentes estrategias de climatización.

# 5.1 Ventilación natural por intercambiadores de viento

Se conoce como ventilación natural a la ventilación producida por efecto del viento o por efecto de diferencias térmicas, por lo que no consume energía externa, en contraposición con la ventilación mecánica producida por algún sistema mecánico que consume energía externa para su funcionamiento.

La ventilación es una estrategia para propiciar el confort térmico en climas cálidos ya que aumenta la transferencia de calor de la piel al aire por evaporación del sudor, sobre todo en climas con baja humedad relativa del aire. La ventilación también aumenta la transferencia de calor por convección, lo cual será benéfico en un clima cálido si la temperatura del aire es menor a la temperatura de la piel.

Para aumentar la ventilación natural en una habitación lo mejor es que esta tenga dos ventanas, una hacia la dirección del viento (a barlovento) y otra al contrario (a sotavento). Sin embargo dadas las limitaciones de espacio no siempre es posible esto. Cuando el techo de la habitación está en contacto con el exterior, como en muchas de las viviendas de nuestro país, una alternativa es utilizar los llamados intercambiadores de viento, que son estructuras adosadas al techo y que permiten la entrada y salida del aire a través de él, como se muestra en la Figura 3.



Figura 3. Esquema de una habitación con una ventana y un intercambiador de viento. Elaborado por J.A. Castillo.

En el GEE-IER estamos estudiado el desempeño de diferentes configuraciones de intercambiadores de viento usados en habitaciones con ventana a barlovento o a sotavento. Estos estudios los llevamos a cabo con experimentos a escala de laboratorio
utilizando maquetas y un canal de agua (Figura 4). Medimos el campo de velocidad en el plano central con velocimetría por imágenes de partículas estereoscópica (SPVI del inglés *Stereoscopic Particle Image Velocimetry*). Utilizando obstáculos a la entrada del canal generamos un perfil de velocidad que asemeja la capa límite atmosférica para un determinado tipo de situación geográfica, por ejemplo para una ciudad pequeña sin montañas cercanas. Más detalles de esta investigación los puedes consultar en (Cruz-Salas et al. 2014). Actualmente estamos llevando a cabo simulaciones numéricas de dinámica de fluidos computacional (CFD del inglés *Computational Fluid Dynamics*), estas simulaciones debidamente validadas con los experimentos que ya realizamos, nos permitirán llevar a cabo mayor variación de parámetros.



Figura 4. Maqueta de una habitación con una ventana y un intercambiador de viento dentro del canal de agua e iluminada por un plano de luz láser. Fotografía tomada por M. V. Cruz-Salas.

5.2 Transferencia de calor a través de muros y techos de la envolvente

Las normas mexicanas para la eficiencia energética de la envolvente de edificios: NOM-008-ENER-2001 para edificaciones no residenciales (Secretaría de Energía 2001) y NOM-020-ENER-2011 para edificaciones de uso habitacional (Secretaría de Energía 2011) están basadas en el modelo de transferencia de calor independiente del tiempo, por lo que para las componentes opacas de la envolvente solo presentan requisitos para la resistencia térmica. Recuérdese que para una capa homogénea la resistencia térmica está dada por el espesor de la capa dividido entre la conductividad térmica del material (Incropera 2002). El modelo de transferencia de calor independiente del tiempo es utilizado en países cuyo problema de climatización de edificaciones es por frío en el invierno, cuando la variación diaria de la temperatura del aire al exterior es pequeña con relación a la diferencia entre la temperatura promedio del aire al exterior con la temperatura promedio del aire al interior. Además de tener una baja radiación solar, por lo que su variación a lo largo del día también puede despreciarse. Bajo esas condiciones el modelo independiente del tiempo, que considera que las temperaturas se mantienen constantes a lo largo del día (Figura 5a) resulta ser una buena aproximación. Sin embargo este modelo no es adecuado para climas de México, para los cuales se tienen grandes variaciones de la temperatura del aire a lo largo del día y una alta radiación solar. En estos casos se debería usar el modelo de transferencia de calor dependiente del tiempo, que si considera la variación diaria de la temperatura exterior y en caso de no aire acondicionado también la del aire al interior (Figura 5b). En este modelo se involucra no solo la conductividad térmica del material, sino también su densidad y su calor específico, es decir su capacidad de almacenamiento térmico. Más detalles de estos dos modelos los puedes consultar en (Huelsz et al 2014).



Figura 5. Temperatura del aire al exterior (azul) y temperatura del aire al interior (roja) como función del tiempo durante un día para a) el modelo independiente del tiempo y b) el modelo dependiente del tiempo.

En el GEE-IER hemos realizado investigaciones sobre la transferencia de calor a través de muros y techos de la envolvente. Hemos demostrado, utilizando el modelo dependiente del tiempo, que el comportamiento de los sistemas constructivos de la envolvente es diferente si estos se usan en edificaciones sin aire acondicionado o en edificaciones con aire acondicionado (de calentamiento o enfriamiento) (Barrios et al. 2011). También hemos comparado los resultados de la evaluación del comportamiento térmico de los sistemas constructivos con el modelo independiente del tiempo y el dependiente del tiempo en climas de nuestro país, demostrando que los errores cuando se usan en edificaciones sin aire acondicionado pueden ser incluso mayores al 800% (Huelsz et al 2014). Para facilitar el que los arguitectos puedan seleccionar el sistema constructivo más adecuado para el clima donde van a construir una edificación, hemos desarrollado junto con colegas de otras universidades, una herramienta numérica de acceso gratuito vía internet denominada Ener-Habitat, que resuelve la ecuación de transferencia de calor dependiente del tiempo en una dimensión para sistemas constructivos formados por varias capas homogéneas, como son el concreto, tabique, adobe, etc. Para sistemas constructivos con una capa no homogénea, como es por ejemplo el muro formado por blogues de concreto hueco, muy usado en la construcción en México, Ener-Habitat resuelve la ecuación de transferencia de calor dependiente del tiempo en dos dimensiones (Barrios et al 2014). Ener-Habitat está disponible en www.enerhabitat.unam.mx. En la documentación de este portal se pueden encontrar varios artículos que hemos escrito sobre el tema.

#### 5.3 Análisis y modificaciones al auditorio Tonatiuh del IER

El auditorio Tonatiuh del IER fue diseñado, a principios de los años ochenta del siglo pasado, con criterios bioclimáticos. Esto es, se tomó en cuenta para su diseño que estaría construido en un lugar de clima cálido subhúmedo, se incorporaron varias estrategias como son el uso de una cámara ventilada entre techo y plafón lo que permite disminuir la transferencia de calor desde el techo al interior, uso de paredes dobles que también reduce la transferencia de calor con respecto a paredes sencillas, uso de ventanas remetidas para evitar la entrada de radiación solar directa a horas cercanas al medio día solar que presentan mayor insolación, ventilación cruzada con ventilas en la parte inferior para la entrada del aire y turbinas eólicas en el plafón para la extracción del aire a mayor temperatura, junto con fuentes laterales para el enfriamiento evaporativo del aire que entra por las ventilas (Figura 6).



Figura 6. Auditorio Tonatiuh del IER, a) esquemas del alzado y planta y b) fotografía del muro oeste donde se notan las ventanas remetidas, las ventilas inferiores y la fuente lateral.

En el GEE-IER hemos realizado mediciones de temperatura en varios puntos del auditorio a lo largo de varios años, hemos encontrado que en general su desempeño térmico es bueno, ya que logra reducir considerablemente la oscilación de la temperatura del aire al interior comparada con la oscilación de la temperatura del aire al exterior (Figura 7). Sin embargo, anualmente cerca del 20% del tiempo la temperatura del aire al interior se encuentra en condición de disconfort cálido y 16% en disconfort por frío. Los periodos en disconfort cálido ocurren a horas de uso del auditorio por lo que hemos estudiado y propuesto modificaciones para propiciar condiciones de confort térmico en horas de ocupación.



Figura 7. Temperatura del aire al exterior (línea punteada) y temperatura del aire al interior del auditorio Tonatiuh del IER (línea continua) como función del tiempo durante varios días en el mes de abril. Se muestra (con achurado) el rango de temperatura de confort según el modelo de Humphreys y Nicol (1998).

Ya que el auditorio no se usa de noche y que existe una gran variación diaria de la temperatura del aire exterior, sobre todo en la época de mayor calor, propusimos utilizar la estrategia conocida como ventilación nocturna. Esta consiste en mantener cerrada la edificación durante el día (cuando no esté ocupado) y permitir ventilación durante la noche, con esto la temperatura al interior de la edificación se reduce significativamente. Esta estrategia requirió modificar las ventilas que siempre estaban abiertas por ventilas con apertura y cerradura programables. Con la ventilación nocturna se redujo la temperatura a la hora que entran los usuarios al auditorio, pero se requirió añadir otra estrategia de enfriamiento para el periodo de ocupación. Analizamos el funcionamiento del enfriamiento evaporativo proporcionado por las fuentes laterales existentes y concluimos que su efecto era muy pequeño (lograba disminuir la temperatura del aire a la entrada de las ventilas en menos de medio grado centígrado). Ya que el enfriamiento del aire por evaporación de agua es más efectivo cuando el agua se encuentra en forma de gotas que en espejos de agua, se incorporó un sistema de tuberías con boquillas nebulizadoras para la salida de pequeñas gotas de agua justo arriba de las ventilas y las fuentes fueron reemplazadas por jardineras (Figura 8). Para tener mayor control del flujo de ventilación se cambiaron las turbinas eólicas por turbinas eléctricas alimentadas por pequeños módulos fotovoltaicos.





Figura 8. a) Lateral del auditorio Tonatiuh del IER con el sistema de tuberías con boquillas nebulizadoras para la salida de pequeñas gotas de agua arriba de las ventilas y jardinera, b) detalle de una boquilla nebulizadora.

#### Agradecimientos

Agradezco a los colegas del GEE-IER y de la Universidad de Saltillo por permitir el uso de las figuras que se muestran en este artículo y a Sonny Díaz sus comentarios que ayudaron a mejorar este artículo.

#### Referencias

- ASHRAE 2005. ASHRAE Handbook Fundamentals, SI Edition, American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers.
- Barrios G, Huelsz G, Rechtman R, Rojas J, 2011. Wall/roof thermal performance differences between air-conditioned and non air-conditioned rooms. Energy and Buildings 43, 219-223.
- Barrios G, Huelsz G, Rojas J, 2014. Ener-Habitat: A cloud computing numerical tool to evaluate the thermal performance of walls/roofs. Energy Procedia 57, 2042-2051 (2013 ISES Solar World Congress).
- Huelsz G, Molar M E, Velázquez J, 2014a. Transferencia de calor en la envolvente arquitectónica y en el ser humano. En el libro Vivienda II Trabajos de Investigación. Coordinadores CA de Tecnología en la Arquitectura. Coordinación General de Estudios de Posgrado e Investigación, Universidad Autónoma de Coahuila (ISBN: 978-607-506-199-3), 7-23.
- Huelsz G, Barrios G, Rojas J, 2014b. Differences on Results from Steady-state and Time-dependent Wall/roof Heat Transfer Models in Mexican Climates. Energy Procedia 57, 1825-1833 (2013 ISES Solar World Congress).
- Humphreys MA, Nicol FJ. Outdoor temperature and indoor thermal comfort-raising the precision of the relationship for the
- 1998 ASHRAE database files studies, ASHRAE Transactions 200;106 : 485-492.
- Incropera FP. & De Witt DP. 2002. Fundamentals of heat and mass transfer, Fifth Ed., John Willey & Sons, Hoboken.
- Kvisgaard B 2002, INNOVA, La comodidad Térmica, Título original: "Thermal Comfort" 1997 INNOVA Air Tech Instruments A/S, Denmark [Brüel &Kjær]. Disponible en: <u>http://editorial.cda.ulpgc.es/ftp/icaro/Anexos/2-%20CALOR/1-</u> Comodidad/C.6.1%20La%20Comodidad%20Termica-INNOVA.pdf

Secretaría de Energía, 2001. Norma Oficial Mexicana NOM-008-ENER-2001 para eficiencia energética en edificaciones, envolvente de edificios no residenciales, Diario Oficial. 25 de abril 2001, 59-100. Disponible en: <u>http://conuee.gob.mx/work/sites/CONAE/resources/LocalContent/6933/9/NOM008E</u> <u>NER2001.pdf</u>

Secretaría de Energía, 2011. Norma oficial Mexicana NOM-020-ENER-2011 para eficiencia energética en edificaciones.- Envolvente de edificios para uso habitacional, Diario Oficial. 9 de agosto 2011, 44-89. Disponible en: <u>http://dof.gob.mx/nota\_detalle.php?codigo=5203931&fecha=09/08/2011</u>

Secretaría de Energía, 2014. Balance Nacional de Energía 2014. <u>http://www.energia.gob.mx/res/PE y DT/pub/2013/Balance 2013.pdf</u> Zhou, D., Zhao, C.Y., and Tian, Y., 2012. Review on thermal energy storage with phase change materials (PCMs) in building applications, Applied Energy, 92, 593-605.

# Simulación de la fractura de grafeno policristalino mediante la utilización de potenciales reactivos empíricos.

Antonio Gamboa Suárez

Centro de Investigaciones Químicas

#### Resumen

En este trabajo, se realizan simulaciones de dinámica molecular, para reproducir la fractura de una hoja de grafeno policristalino. La utilización del recientemente desarrollado potencial SED-REBO permite predecir una fractura de tipo frágil acorde con los resultados experimentales. Esto representa una mejora notable con respecto a simulaciones que habián venido siendo realizadas hasta ahora mediante la utilización del potencial REBO tradicional, el cual no resulta apropiado para ser utilizado en sistemas cuyos átomos son llevados lejos de sus longitudes de enlace de equilibrio, como es el caso que se aborda en este trabajo.

## 1. Introducción

El grafeno es un material que presenta una gran cantidad de propiedades sorprendentes, tanto desde el punto de vista térmico como electrónico y mecánico. Esto ha atraído un creciente interés en su estudio desde el momento de su descubrimiento por Novoselov et al. [16]. Actualmente es considerado como un material promisorio para ser utilizado en diferentes aplicaciones tecnológicas, tales como transistores [20] y en electrónica flexible [5], entre otras.

El método mayormente utilizado en la actualidad para producir grafeno es el conocido como CVD (de las siglas en inglés chemical vapor deposition) [13]. Este método de fabricación es el más barato encontrado hasta ahora para su fabricación en grandes cantidades. Sin embargo, presenta algunos problemas de policristalinidad. Es decir, el producto final no corresponde a un grafeno perfecto consistente sólo en arreglos hexagonales de átomos de carbono, sino que se presentan defectos. El más importante de estos consiste en la formación de cadenas de pares de pentágonos y heptágonos [18, 9, 10] y se les conoce como defectos de Stone-Wales. Se forman al girar 90° dos de los átomos de carbono constituyentes de un hexágono como se muestra en la figura 1. Aparte de este tipo de alteración, también se han observado otros tipos de defectos topológicos, tales como agujeros [12]. La manera en la cual estos defectos alteran las propiedades mecánicas del grafeno es algo que aún no se comprende del todo. Cuando el grafeno presenta este tipo de defectos en su estructura es denominado como grafeno policristalino (PCG) <sup>1</sup>.

El objetivo principal de este trabajo es el de caracterizar algunas propiedades mecánicas y de fractura de estos materiales y comparar las diferencias entre el grafeno puro y con dife-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Por sus siglas en inglés



Figura 1: Defectos de Stone-Wales

rentes grados de policistalinidad. Para ello se realizarán simulaciones de tracción mediante la utilización de dinámica molecular. Dado que este tipo de simulaciones implican tiempos considerablemente largos (del orden de nanosegundos), así como la necesidad de tratar con sistemas de tamaño apreciable (del orden de decenas de miles de átomos). Resulta pues de gran importancia la elección del método para calcular el potencial de interacción entre los diferentes átomos de carbono. Cualquier tipo de calculo del tipo "ab-initio" resultaría del todo impracticable dada la considerable cantidad de tiempo que lleva calcular la interacción con este tipo de procedimientos. Inclusive métodos considerablemente más rápidos como el de funcionales de la densidad (DFT), continúan siendo demasiado elaborados para poder realizar una simulación en un tiempo razonable.Es entonces necesario encontrar un método aproximado, pero que al mismo tiempo consiga reproducir de manera adecuada los resultados experimentales.

Una elección a considerar consiste en el uso de potenciales reactivos empíricos. En particu-

lar, el potencial REBO (Reactive Empirical Bond Order Potential) desarrollado por Brenner et. al. [2, 3], ha demostrado ser un método eficiente para realizar diversos tipos de simulaciones de dinámica molecular que involucren sistemas de carbono [4, 6]. El problema de este potencial es que, si bien da buenos resultados cuando se tienen sistemas cuyos átomos se encuentran en posiciones cercanas a sus longitudes de enlace de equilibrio, proporciona resultados inadecuados cuando se lleva al sistema lejos de sus geometrías de equilibrio como se mostrará más adelante en detalle. Dado que el cálculo de la fractura de estos materiales implica lidiar con situaciones lejos del equilibrio, el potencial REBO queda descartado para la realización de este tipo de cálculos.

En el año 2013, Perriot et. al. [17], diseñaron un nuevo potencial basado en el potencial REBO, al que llamaron SED-REBO (Screened Enviroment Dependent-REBO). Este potencial realiza algunas modificaciones al potencial REBO tradicional permitiendo de esta manera realizar cálculos de manera adecuada para sistemas incluso muy alejados de las posiciones de equilibrio y cercanos a la fractura. Para mostrar ésto, Perriot et. al. muestran algunos ejemplos en donde comparan los dos potenciales. Uno de ellos es la expansión isotrópica de una hoja de grafeno (Figura 2) mostrando que a ciertas longitudes de enlace, el potencial REBO sobrecalcula los valores de las fuerzas involucradas, lo cual proporciona resultados incorrectos. Por otro lado, el método SED-REBO muestra una buena correspondencia con métodos más exactos como es el de DFT.

El sobredimensionamiento de estas fuerzas lleva al potencial REBO a predecir una fractura de grafeno totalmente plástica, lo cual no está de acuerdo con los resultados experimentales que predicen una fractura de tipo frágil. Además, los esfuerzos de fractura y las deformaciones predichas por este modelo, son también mucho mayores que los resultados experimentales.



Figura 2: Expansión isotrópica de una hoja de grafeno puro. A la izquierda se muestra la energía como función de la distancia entre una pareja de carbonos vecinos. A la derecha se muestra la fuerza entre éstos mismos átomos. Las gráficas en rojo corresponden al potencial SED-REBO, mientras que las gráficas en azul fueron calculadas con el potencial REBO

En las dos siguientes secciones, se presentan las características fundamentales de los potenciales REBO y SED-REBO respectivamente; posteriormente, en la sección 4 se explica la metodología utilizada para realizar las simulaciones. Finalmente, en la sección 5 se exponen los resultados principales. Las conclusiones se encuentran en la sección 6.

# 2. Potencial REBO

El potencial REBO se define como una suma de interacciones entre pares de átomos:

$$V = \sum_{i}^{N} \sum_{j>i}^{N} V^{R}(r_{ij}) + b_{ij} V^{A}(r_{ij})$$
(1)

donde  $V^R$  y  $V^A$  son dos potenciales repulsivo y atractivo respectivamente. Éstos sólo dependen de los átomos i y j y están dados por las siguientes expresiones:

$$V^{R}(r_{ij}) = f^{c}_{ij}(r_{ij})(1 + \frac{Q}{r_{ij}})Ae^{-\alpha r_{ij}}$$
(2)

$$V^{A}(r_{ij}) = f^{c}_{ij}(r_{ij}) \sum_{n=1,3} B_{n} e^{-\beta_{n} r_{ij}}$$
(3)

La función  $f_{ij}^c(r)$  es lo que le da el carácter de potencial reactivo. Se trata de una función cuyo objetivo es eliminar la interacción más allá de una cierta distancia máxima. Ésta función vale la unidad hasta llegar a una distancia  $r_1$ , donde comienza a disminuír de manera continua hasta hacerse nula a una distancia crítica  $r_2$ . Esto tiene el efecto de eliminar todo tipo de interacción entre los átomos i y j más allá de esta distancia crítica, asegurando la continuidad tanto en el potencial como en las fuerzas. En el caso del potencial REBO, esta función está dada por:

$$f_{ij}^{c}(r_{ij}) = \begin{cases} 1 & r_{ij} < r_{1} \\ \frac{1}{2} \left[ 1 + \cos \left[ \pi \left( \frac{r_{ij} - r_{1}}{r_{2} - r_{1}} \right) \right] \right] & r_{1} < r_{ij} < r_{2} \end{cases}$$
(4)  
$$0 & r_{ij} > r_{2} \end{cases}$$

Para una interacción C - C,  $r_1$  y  $r_2$  toman los valores de 1,7 Å y 2,0 Å respectivamente. En la figura 3 se puede observar el efecto que la función de apagado ejerce sobre la forma de la curva de potencial entre dos átomos i y j para el caso  $b_{ij} = 1$ . Por un lado, a la izquierda, la curva en verde muestra la forma que tendría el potencial simplemente sumando  $V^R(r_{ij})$  con  $V^A(r_{ij})$ . Es decir, considerando  $f_{ij}^c = 1$  en todo momento. Como se observa,



Figura 3: Efecto de la función de apagado sobre el potencial entre dos átomos i y j para el caso  $b_{ij} = 1$ , En la figura se muestran los potenciales repulsivo  $V^R(r_{ij})$  y atractivo  $V^A(r_{ij})$ , así como su suma para el caso  $f_{ij}^c = 1$  (curva en verde). En el lado derecho se muestra la gráfica de la ecuación (1) considerando sólo un par de átomos de carbono.

el potencial se aproxima a cero de manera asintótica. Por otro lado, al incluir la función de apagado, la interacción desaparace para cualquier distancia mayor a  $r_2$  como se observa en la parte derecha de la figura 3. Esta aproximación permite realizar cálculos con un gran número de átomos en un tiempo razonable debido a que solamente será necesario considerar la interacción entre átomos vecinos. Además tiene el efecto de escalar el tiempo de cálculo de una manera aproximadamente lineal con respecto al tamaño del sistema y no a su cuadrado como sería el caso si se considerasen todas las interacciones.

Por otro lado, el término  $b_{ij}$  en la ecuación (1) depende no sólamente de los átomos iy j, sino que también depende de las interacciones con los átomos vecinos en el entorno de i y j. Éste término resulta ser la parte más complicada durante el cálculo de la energía ya que involucra parametrizaciones cuyos valores han sido ajustados para reproducir de manera correcta tanto longitudes de enlace como energías de enlace de un gran número de compuestos de carbono, así como de hidrocarburos. Consta de tres términos principales.

$$b_{ij} = \frac{1}{2} \left( b_{ij}^{\sigma-\pi} + b_{ji}^{\sigma-\pi} \right) + \pi_{ij} + b_{ij}^{dh}$$
(5)

El término  $b_{ij}^{\sigma-\pi}$  está dado por:

$$b_{ij}^{\sigma-\pi} = \left[1 + \sum_{k(\neq i,j)} f_{ik}^c G(\cos\theta_{jik})\right]^{-1/2} \tag{6}$$

donde  $G(\cos\theta_{jik})$  es una función de ajuste que depende del ángulo entre los vectores  $\mathbf{r}_{ji}$  y  $\mathbf{r}_{ik}$  (Figura 4). Dicha función está parametrizada y su objetivo es el de favorecer las configuraciones cuyos ángulos presenten menores energías. Por ejemplo, para el caso de un grafeno puro, ésta función tiene el efecto de favorecer arreglos con ángulos de 120° entre triadas de átomos.

Por otro lado, la función  $\pi_{ij}$  es también una función de ajuste que depende de diferentes parámetros y que depende del número de conjugación de los átomos i y j. El objetivo de esta función es el de ajustar las longitudes de enlace dependiendo del tipo de hibirdación del enlace C - C.

Finalmente, el término  $b_{ij}^{dh}$  es una pequeña corrección, la cual depende de los ángulos dihedros entre átomos  $k, j, i \neq p$ . Involucra entonces, términos de cuatro cuerpos y toma en cuenta las energías necesarias para realizar torsiones entre grupos de cuatro átomos vecinos. Para estudiar en detalle todas las funciones que constituyen el término  $b_{ij}$ , recomiendo la consulta del apéndice del artículo de Stuart et. al. [19]. En ese trabajo, además se introduce



Figura 4: Ángulo  $\theta_{jik}$  entre tres átomos

una modificación al potencial REBO que permite tomar en cuenta efectos debidos a las fuerzas de dispersión, los cuales son eliminados en nuestro caso por la función de apagado.

# 3. Potencial SED-REBO

Como se mencionó en la sección anterior, la función  $f_{ij}^c$ , comienza a disminuir a partir de  $r_1=1,7$  Å. Con esto, se asegura la continuidad del potencial y de las fuerzas al realizar simulaciones que involucren, tanto el cálculo de geometrías de equilibrio, como de dinámica molecular. A pesar de ello, esta función introduce ciertos problemas a pesar de preservar la continuidad. A partir de la figura 3, en la parte derecha se observa un cambio abrupto en la pendiente de la curva potencial a una distancia de  $r_1=1,7$  Å. Esto conlleva al cálculo de unas fuerzas mayores a las físicamente reales cuando nos movemos alrededor de esas longitudes de enlace, tal y como se mostró en la introducción para el caso de una expansión isotrópica. Por tanto, el potencial REBO resulta inadecuado para realizar simulaciones que impliquen configuraciones donde las distancias de enlace estén muy alejadas de sus posiciones de equilibrio. Este es justamente el caso cuando se trata de cálculos de fractura.

El potencial SED-REBO corrige en gran manera estos problemas. Dicho potencial está basado en el potencial REBO, pero realiza las siguientes modificaciones:

- 1. Cambia las formas funcionales de los potenciales  $V^R(r_{ij})$  y  $V^A(r_{ij})$  utilizando polinomios en lugar de las funciones exponenciales mostradas en la ecuación (2). Este cambio representa una modificación poco importante dado que las gráficas de los potenciales atractivo y repulsivo son muy similares a las que se tenían anteriormente.
- 2. Se realiza un desplazamiento de los valores de  $r_1$  y  $r_2$  en la función de apagado. El valor de  $r_1$  pasa a ser de 3,0 Å en lugar de 1,7 Å y el de  $r_2$  de 3,3 Å en lugar de 2,0 Å. Esto soluciona en gran manera el problema del sobredimensionamiento de las fuerzas, pero también aumenta el número de interacciones a considerar ocasionando que el tiempo de cálculo se eleve de manera considerable, volviendo la simulación impracticable en muchos de los casos. Sin embargo, se incluye también una tercera modificación que conseguirá paliar este problema.
- 3. Se introduce una función de apantallamiento  $S_{ij}$ , entre diferentes parejas de átomos, iy j. Esta función se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$S_{ij}(r_{ij}, vec(i, j)) = exp\left(-\sum_{k \neq i, j} (g_{ijk})^n)\right)$$
(7)

donde:

$$g_{ijk} = \begin{cases} \frac{r_{ij}}{\bar{R}_{ik} + \bar{R}_{jk} - r_{ij}} & \bar{R}_{ik} + \bar{R}_{jk} \le 3r_{ij} \\ 0 & \bar{R}_{ik} + \bar{R}_{jk} > 3r_{ij} \end{cases}$$
(8)

Y  $\overline{R}_{ik}$  es una distancia normalizada:

$$\bar{R}_{ik} = \frac{r_{ik}}{1 - (r_{ik}/r_c)^m}$$
(9)

En la ecuación (7), la suma se realiza sobre todos los vec(i, j), es decir, sobre todos los átomos k que son vecinos tanto del átomo i como del j.

Para entender mejor el papel de la función de apantallamiento  $S_{ij}$  puede analizarse el caso particular donde se mantienen fijos los átomos  $i \ge j$  y vamos moviendo un tercer átomo k sobre la vertical que corresponde al punto medio entre  $i \ge j$ . Los valores de  $S_{ij}$  para este caso particular se muestran en la figura (5). Como puede observarse, cuando el átomo k se enuentra cerca de la línea que une a i con j, resultará mucho más importante la interacción entre  $i \ge k$  y entre  $j \ge k$  que entre  $i \ge j$ . En otras palabras, el átomo k enmascara la interacción, haciendo que esta no sea relevante en la simulación y por tanto pueda ignorarse. Si por el contrario, el átomo k se va alejando de la línea que une a i con j, el enmascaramiento es menor o nulo y será por tanto necesario considerar, parcialmente o en su totalidad, la interacción i - j.



Figura 5: Función de enmascaramiento  $S_{ij}$ . Mientras el ángulo  $\theta_{jik}$  sea menor a 45°, el átomo k enmascarará completamente la interacción i-j. A partir de ese ángulo, el enmascaramiento va siendo cada vez menor, hasta que, a un ángulo aproximado de 62°, no existe enmascaramiento y deberá considerarse la interacción i-j en su totalidad

La introducción de la función  $S_{ij}$  modifica el potencial de la siguiente manera:

$$V = \sum_{i}^{N} \sum_{j>i}^{N} S_{ij} \left( V^{R}(r_{ij}) + b_{ij} V^{A}(r_{ij}) \right)$$
(10)

Asimismo, la función de apagado  $f_{ij}^c$  se sustituye por el producto  $f_{ij}^c S_{ij}$  en todos los lugares donde ésta aparece, con ello, se conseguirá reducir de manera significativa la cantidad de interacciones y por tanto el tiempo de cálculo. A pesar de ello, las simulaciones resultarán ser del orden de 3 a 4 veces más largas con respecto las que se tendrían utilizando el potencial REBO.

# 4. Metodología

En esta sección describimos en detalle el procedimiento de simulación empleado en los cálculos. En todos los casos, el sistema consta de una hoja ya sea de grafeno o de grafeno policristalino de un tamaño aproximado de 10,000 átomos. Se considera al sistema como tridimensional ya que existe una cierta deformación en la dirección perpendicular al plano de la hoja. Por otro lado, en todos los cálculos se utilizarán condiciones periódicas [1]. Es decir, se considera una cantidad infinita de copias de la hoja de grafeno en todas las direcciones. Para calcular la distancia entre un átomo i y otro j en una dirección determinada se observan los dos átomos en la hoja original. Si la distancia en esa dirección determinada resulta ser mayor a la mitad de la longitud de la caja en esa dirección, se calculará la distancia como la más cercana entre el átomo i en la hoja original y el átomo j en alguna de las copias.

El procedimiento de simulación consiste en ir aumentando el tamaño de la caja de manera continua en una de las dos posibles direcciones, realizando una tracción. En la figura 6 se muestran las dos posibles direcciones independientes en las que ésta se puede realizar, conocidas como "brazo de silla" y "zig-zag". En el caso de grafeno policristalino no existen direcciones preferenciales, así que simplemente se realiza la tracción en las direcciones vertical u horizontal. Durante toda la simulación, se realizan cálculos de dinámica molecular a temperatura constante sobre la hoja de grafeno. La temperatura se fija mediante un termostato de Berendsen, el cual a cada paso de integración, escala las velocidades por un factor:

$$\chi_T = \left(1 + \frac{\delta t}{t_T} \left(\frac{T}{\tau} - 1\right)\right)^{\frac{1}{2}} \tag{11}$$



Figura 6: Direcciones de tracción sobre grafeno puro. Brazo de silla (izquierda) y Zig-Zag (derecha)

Asimismo, se permite un cambio de tamaño en la longitud de la caja perpendicular a la dirección de tracción. El cambio de longitud se ajusta para tener un esfuerzo nulo en esa dirección. Para ello se utiliza un barostato de Berendsen, el cual escala la longitud de la caja en la dirección correspondiente multiplicándola por el siguiente factor a cada paso de integración:

$$\chi_P = 1 - \beta_T * \frac{\delta t}{t_p} \left( \sigma_{ii} - \sigma_0 \right) \tag{12}$$

El procedimiento de simulación se continúa hasta alcanzar la fractura del material.

# 5. Resultados

#### 5.1. Fractura a 300 K

Las simulaciones de tracción descritas en la sección anterior se llevan a cabo tanto para grafeno puro, como para grafeno policristalino con diferentes grados de policristalinidad. La preparación de los distintos grafenos fue realizada previamente a partir de simulaciones en donde átomos de carbono dentro de una caja e inicialmente a altas temperaturas, se van enfriando y depositando en una placa localizada en el centro de la caja, formándose asi una hoja de grafeno policristalino. Variando la velocidad de enfriamiento de los sistemas, se obtienen hojas con diferentes grados de defectos de Stone-Wales. Asimismo, en algunos casos se forman agujeros en medio de las hojas. Los diferentes tipos de sistemas preparados de esta manera se ilustran en la figura 7. Por otro lado, la figura 8 muestra una gráfica que relaciona el esfuerzo con la deformación hasta llegar a la fractura del material. Existen diferentes cosas a notar a partir del análisis de la figura:

- Las diferentes curvas presentan una primera zona de comportamiento no lineal para esfuerzos pequeños. La razón de esta no linealidad tiene que ver con el hecho de que las hojas de grafeno no son perfectamente planas al iniciar la tracción. Ésto ocasiona que durante la primera etapa, el esfuerzo aumente más lentamente hasta conseguir tener una hoja practicamente bidimensional.
- Posteriormente se tiene una zona en donde el esfuerzo se comporta de manera lineal con respecto a la deformación. Esto corresponde a la zona de comportamiento elástico



Figura 7: Diferentes hojas de grafeno policristalino con mayor o menor número de defectos



Figura 8: Gráficas de esfuerzo vs deformación para diferentes modelos de grafeno policristalino

en donde se cumple la ley de Hooke.

$$\sigma_{ii} = E\epsilon_{ii} \tag{13}$$

siendo *E* el módulo de Young del sistema. Es interesante notar que el potencial SED-REBO es capaz de reproducir de manera correcta esta zona de comportamiento elástico, aunque proporciona valores inferiores del módulo de Young a los calculados experimentalmente. Esto mismo sucede con el potencial REBO. Para una amplia discusión sobre este aspecto de los potenciales reactivos, puede consultarse un trabajo reciente realizado por nuestro grupo [8]. Durante la zona elástica existe un aumento en la formación de diferentes defectos. Es un hecho conocido que la presencia de estos defectos disminuye de manera importante la resistencia mecánica del grafeno conduciendo eventualmente a la ruptura del mismo cuando se tiene una cantidad crítica de defectos. Sin embargo, los defectos que se forman durante el régimen lineal son de naturaleza reversible. Desde el punto de vista de la dinámica molecular, esto quiere decir que si se invierte la dirección de tracción disminuyendo la deformación del sistema, se consigue la eliminación de dichos defectos.

 Conforme se va aumentando la deformación, se alcanza un punto donde la relación entre esfuerzo y deformación deja de ser lineal. Nos encontramos en una zona cercana a la fractura del material. La formación de defectos de Stone-Wales e resulta más importante que en la zona elástica. Además, muchos de éstos efectos dejan de ser reversibles ya que persisten incluso si se invierte el sentido de la deformación del sistema. • Finalmente, existe un punto donde el esfuerzo cae de manera brusca hasta hacerse nulo. Estamos en el punto de la fractura de la hoja de grafeno. El hecho de que esta caída a cero sea tan brusca es un indicativo de una fractura frágil, tal y como se predice experimentalmente, y no una fractura de tipo plástica que se tiene utilizando el potencial REBO y que no resulta adecuada para describir la fractura de este tipo de materiales.

Un resultado importante encontrado en esta sección es que no necesariamente un mayor grado de cristalinidad conlleva una mayor resistencia mecánica sino que frecuentemente ocurre exactamente lo contrario. Éste fenómeno se discute en profundidad en [7]

# 5.2. Comparación de los cálculos de fractura entre el potencial RE-BO y el potencial SED-REBO

Existen diferentes trabajos donde se simula la fractura de hojas de grafeno a temperatura ambiente mediante la utilización del potencial REBO [21, 15]. En particular, el artículo de Kotakoski et. al. [11] muestra unas gráficas esfuerzo-deformación cualitativamente muy similares a las obtenidas en este trabajo, aunque los esfuerzos y las deformaciones de fractura son significativamente menores. Sin embargo, éstos resultados no fueron obtenidos mediante el potencial REBO tradicional porque este produce resultados que dan lugar a una fractura de tipo plástico, tal y como se expone en la introducción. No resulta del todo claro cual fue la modificación que se realiza en el potencial en el trabajo de Kotakowsk et. al. ya que simplemente menciona que la función de apagado fue recorrida de 1,7Å a 2,0Å . Esto puede tener diferentes interpretaciones. Por un lado, que la función de apagado se activa a 2Å en lugar de los 1,7Å originales. Por otro, que se prescinde de la función de apagado, eliminando bruscamente la interacción entre los sistemas a 2Å. Para dilucidar cual de los dos casos corresponde a las simulaciones realizadas por Kotakoski et. al., realizamos simulaciones de tracción con cuatro potenciales distintos:

- a) Potencial REBO original.
- b) Potencial REBO eliminando la función de apagado y eliminando la interacción a 2Å.
- c) Potencial REBO pero con una función de apagado que se activa en 2 Å y elimina la interacción completamente a una distancia de 2.3 Å
- d) Potencial SED-REBO exactamente igual que en la sección anterior.

Los resultados se muestran en la figura 9. Como se observa, tanto los casos a) y c), correspondientes a la utilización de un potencial REBO con la inclusión de una función de apagado simulan unas curvas esfuerzo-deformación que no son acordes en modo alguno con el comportamiento físico del material, teniéndose diversas zonas de comportamiento elástico entre zonas de comportamiento no lineal del material, además de que la fractura predicha resulta ser plástica y no frágil como se ha expuesto anteriormente. Por tanto, estos potenciales no resultan adecuados para simular la fractura de grafeno. Por otro lado, el modelo b), produce gráficas similares a las obtenidas en este trabajo, aunque con unos esfuerzos de ruptura menores a los que predice el potencial SED-REBO. Parece, por tanto que este es el potencial utilizado por Kotakowski et. al. y en otros trabajos para predecir la fractura del grafeno mediante la utilización de un potencial REBO modificado.



Figura 9: Comparación entre los diferentes potenciales para calcular la tracción.

A pesar de que este modelo predice, al menos de manera cualitativa el comportamiento de fractura de una hoja de grafeno, creemos que resulta desaconsejable su utilización por varias razones. La primera de ellas es que la eliminación de la función de apagado genera un potencial que presentará discontinuidades tanto en la función potencial como en las fuerzas asociadas. Esto genera una serie de problemas matemáticos en las simulaciones de dinámica molecular y creemos que los resultados que arroja no pueden ser confiables de ninguna manera. Por otro lado, si bien este modelo parece funcionar a temperatura ambiente, muestra numerosos defectos a temperaturas superiores, tal y como se discute en la próxima sección.

#### 5.3. Traccion a diferentes temperaturas

Además de las simulaciones a 300 K, se realizaron experimentos de tracción a diferentes temperaturas. Los resultados se muestran en las figuras 10 y 11 para grafeno puro y en las figuras 12 y 13 para uno de los ejemplos de grafeno policristalino calculados en la sección a 300 K. Del análisis de las gráficas, se observa tanto para el caso del grafeno puro, como para el de grafeno policristalino en mayor medida, que la fractura del material se va volviendo cada vez más plástica a medida que se aumenta la temperatura. Éste comportamiento vuelve a ser consistente con resultados experimentales e incluso sugiere la posibilidad de encontrar un punto de transición de fractura fragil-plástica mediante la utilización de este potencial.

La fusión del material se presenta a temperaturas un poco superiores a 5000K. Lo anterior es aproximadamente consistente con otros cálculos teóricos [14] que sitúan el punto de fusión del grafeno en torno a los 4500K. La utilización de un potencial REBO sin función de apagado para realizar el cálculo a diferentes temperaturas produce resultados totalmente erróneos, teniéndose la fusión del material a una temperatura menor a 2000K.



Figura 10: Curvas de esfuerzo deformación para grafeno puro



Figura 11: Curvas de esfuerzo deformación para grafeno puro



Figura 12: Curvas de esfuerzo deformación para grafeno policristalino



Figura 13: Curvas de esfuerzo deformación para grafeno policristalino

# 6. Conclusiones

Se han realizado diferentes cálculos de tracción hasta llegar al estado de fractura para hojas de grafeno con diferentes grados de policristalinidad. El potencial SED-REBO ha mostrado ser adecuado para este tipo de simulaciones, ya que consigue predecir una fractura de tipo frágil de las hojas de grafeno, lo cual es acorde con los resultados experimentales. Además, se consiguen reproducir unas curvas esfuerzo-deformación acordes con el comportamiento esperado para el grafeno. Es posible obtener este tipo de curvas también con una modificación del potencial REBO consistentes en eliminar la función de apagado. Sin embargo, esto presenta diversos problemas matemáticos, dada la discontinudad del potencial resultante y por tanto también de las fuerzas. Este tipo de problemas se ponen en claramente en evidencia cuando se realizan las simulaciones de tracción a altas temperaturas. En estos casos, el potencial REBO modificado predice una fusión de grafeno a temperaturas incluso menores a 2000 K. Por otro lado, el potencial SED-REBO permite realizar cálculos hasta 5000 K, siendo consistente este valor con diferentes cálculos teóricos del punto de fusión del grafeno. Además, aparentemente puede observarse una transición frágil-plástica de la fractura del grafeno policristalino como función de la temperatura, aunque resulta necesario realizar estudios más cuidadosos de este fenómeno.

# Bibliografía

 M. P. Allen and D. J. Tildesley. Computer Simulation of Liquids. Oxford University Press, 1987.

- [2] D. W. Brenner. *PHYSICAL REVIEW B*, 42(15):9458–9471, NOV 15 1990.
- [3] D. W. Brenner, O. A. Shenderova, J. A. Harrison, S. J. Stuart, B. Ni, and S. B. Sinnott. J. Phys. Condens. Matt., 14(4):783–802, 2002.
- [4] J. P. Da Costa, P. Weisbecker, B. Farbos, J. M. Leyssale, G. L. Vignoles, and C. Germain. *Carbon*, 84:160–173, 2015.
- [5] Goki Eda, Giovanni Fanchini, and Manish Chhowalla. NATURE NANOTECHNO-LOGY, 3(5):270–274, MAY 2008.
- [6] B. Farbos, P. Weisbecker, H. E. Fischer, J. P. Da Costa, M. Lalanne, G. Chollon, C. Germain, G. L. Vignoles, and J. M. Leyssale. *Carbon*, 80:472–489, 2014.
- [7] Antonio Gamboa, Baptiste Farbos, Philippe Aurel, Gérard. L. Vignoles, and Jean-Marc Leyssale. Science Advances, 1(10), 2015.
- [8] Antonio Gamboa, Gérard L Vignoles, and Jean-Marc Leyssale. Carbon, 89:176–187, 2015.
- [9] Pinshane Y. Huang, Carlos S. Ruiz-Vargas, Arend M. van der Zande, William S. Whitney, Mark P. Levendorf, Joshua W. Kevek, Shivank Garg, Jonathan S. Alden, Caleb J. Hustedt, Ye Zhu, Jiwoong Park, Paul L. McEuen, and David A. Muller. *NATURE*, 469(7330):389+, JAN 20 2011.
- [10] Kwanpyo Kim, Zonghoon Lee, William Regan, C. Kisielowski, M. F. Crommie, and A. Zettl. ACS NANO, 5(3):2142–2146, MAR 2011.
- [11] Jani Kotakoski and Jannik C. Meyer. PHYSICAL REVIEW B, 85(19), MAY 24 2012.

- [12] Simon Kurasch, Jani Kotakoski, Ossi Lehtinen, Viera Skakalova, Jurgen Smet, Carl E. Krill, III, Arkady V. Krasheninnikov, and Ute Kaiser. NANO LETTERS, 12(6):3168– 3173, JUN 2012.
- [13] X. S. Li, W. W. Cai, J. H. An, S. Kim, J. Nah, D. X. Yang, R. Piner, A. Velamakanni,
   I. Jung, E. Tuluc, S. K. Banerjee, L. Colombo, and R. S. Ruoff. *Science*, 324(5932):1312–1314, 2009.
- [14] J. H. Los, K. V. Zakharchenko, M. I. Katsnelson, and Annalisa Fasolino. PHYSICAL REVIEW B, 91(4), JAN 12 2015.
- [15] Qiang Lu, Wei Gao, and Rui Huang. MODELLING AND SIMULATION IN MATE-RIALS SCIENCE AND ENGINEERING, 19(5), JUL 2011.
- [16] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. *Science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [17] R. Perriot, X. Gu, Y. Lin, I. Zhakhovsky, and I. Oleynik. *Phys. Rev. B*, 88(064101), 2013.
- [18] H. I. Rasool, C. Ophus, W. S. Klug, A. Zettl, and J. K. Gimzewski. Nat. Commun, 4(2811), 2013.
- [19] S. J. Stuart, A. B. Tutein, and J. A. Harrison. Journal of Chemical Physics, 112(14), 2000.
- [20] F. Xia, D. B. Farmer, Y. Lin, and P. Avorius. Nano Letters, 10(2):715–718, 2010.

[21] Peng Zhang, Lulu Ma, Feifei Fan, Zhi Zeng, Cheng Peng, Phillip E. Loya, Zheng Liu, Yongji Gong, Jiangnan Zhang, Xingxiang Zhang, Pulickel M. Ajayan, Ting Zhu, and Jun Lou. NATURE COMMUNICATIONS, 5, APR 2014.

# Movimiento Colectivo

#### Maximino Aldana

#### Febrero 2016

### 1. Introducción

Uno de los frenómenos colectivos más sorprendentes en la naturaleza es el movimiento coordinado de grandes grupos de animales, como bancos de peces, parvadas de pájaros, o enjambres de insectos. En estos sistemas, miles o millones de partículas se mueven de forma coordinada en una misma dirección. Así, por ejemplo, existen grupos de cientos (o incluso miles) de albatros que migran miles de kilómetros, desde las islas malvinas en el océano austral hasta las costas de Noruega en el norte del océano atlántico (ver Fig. 1a). Por otro lado, también encontramos grandes plagas de langostas, en donde enjambres de millones de estos insectos recorren todo el continente africano y parte del medio oriente, desde Gambia hasta Arabia Saudita, destruyendo las cosechas a su paso (ver Fig. 1b). Un tercer ejemplo impresionante de movimiento colectivo lo encontramos en la migración del salmón noruego, en donde miles de estos peces recorren grandes distancias, migrando desde las costas de Noruega hasta las de Canadá (ver Fig. 1c).

Las razones por las cuales grupos tan grandes de organismos se mueven de forma coordinada en la misma dirección pueden ser muy variadas y abarcan desde la búsqueda de comida hasta el apareamiento. Así mismo, el estudio de estos sistemas puede llevarse a cabo desde muy diferentes puntos de vista. Un biólogo podría preguntarse, por ejemplo, cuál es la ventaja evolutiva de formar grupos tan grandes, mientras que un ecólogo estaría interesado más bien en entender el impacto que tienen estos grupos grandes de organismos en el ecosistema y cómo prevenirlo en los casos en los que dicho impacto sea negativo (como con los enjambres de langostas que acaban con las cosechas de todo un continente). Nosotros, en física, estamos interesados en entender cómo le hacen miles de partículas<sup>1</sup> para ponerse de acuerdo y moverse todas en la misma dirección. En otras palabras, queremos encontrar las reglas de interacción entre las partículas que generan un movimiento coordinado de todo el grupo. Para entender mejor el problema, imaginemos que queremos construir miles de robots, cada uno representando un pájaro o un pez, y queremos que el grupo de robots se mueva de forma colectiva como lo haría un banco de peces o una parvada de albatros. Tendríamos que programar en cada robot las instrucciones de cómo interactuar con los demás robots del grupo para obtener dicho movimiento coordinado. ¿Qué instrucciones serían estas? ¿Qué es lo que cada robot tendría que hacer para lograr que todo el grupo se mueva de forma coordinada en una misma dirección?

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Por simplicidad, de ahora en adelante a cada organismo le llamaremos también "partícula.



Figura 1: Sistemas con mivimiento colectivo. (a) Conjuntos muy grandes de albatroz pueden migrar por distancias de miles de kilómetros. (b) Los enjambres de langostas viajan desde la costa oesta de África hasta Egipto, Arabia y el Medio Oriente, destruyendo todas las cosechas a su paso. El mapa indica las regiones afectadas por la migración de las langostas. (c) El salmón noruego también migra en grupos muy grandes, recorriendo las rutas indicadas en el mapa.

Este no es un problema trivial, pues una característica que tienen los sistemas descritos en la Fig. 1 es que *no existe un lider que esté dirigiendo al grupo*. Si existiera un lider, la regla de interacción entre las partículas sería muy sencilla y consistiría simplemente en seguir al lider. En el ejemplo de los robots que mencionábamos antes, es claro que si elegimos a un robot para ser el lider de todo el grupo, y a los otros robots les programamos la instrucción "*sigue al lider*", entonces todo el grupo se va a mover de formma coordinada siguiendo al lider. Pero en el caso de los bancos de salmones, los enjmbres de langostas y las parvadas de albatros, ninguno de los organismos juega el papel de lider. En esos sistemas, compuestos por miles de partículas, no existen líderes y aún así se mueven colectivamente de forma coordinada y sin que el grupo se rompa en grupos más pequeos. Además, uno puede imaginarse que las interacciones entre las partículas son de caracter local, es decir, que cada partícula interactúa sólo con las partículas que están a su alrededor. Tal vez esto no sea cierto para los albatros que pueden ver a grandes distancias. Pero seguramente sí es cierto para los peces y para las
langostas, ya que estos organismos se caracterizan por tener visión de corto rango (es decir, son miopes). Entonces, la pregunta se vuelve aun más interesante: ¿Cómo le hace un grupo grande de partículas, las cuales interactuan sólo localmente, para generar un movimiento colectivo ordenado del tamao de todo el grupo?

En estas notas veremos modelos sencillos para la emergencia de orden colectivo a grandes escalas a partir de interacciones puramente locales.

## 2. El modelo de Vicsek

Uno de los modelos más sencillos que existen para simular el movimiento colectivo de grupos grandes de animales lo propuso Tamás Vicsek y sus colaboradores en 1995 [1]. Este modelo consiste de un conjunto de N partículas confinadas en una caja bidimensional de tamaño L, como se muestra en la Fig. 2a. Cada partícula está caracterizada por su posición  $\vec{x}_n(t)$  dentro de la caja, y su velocidad  $\vec{v}_n(t) = v_0 e^{i\theta_n(t)}$ . En este punto es importante mencionar que todas las partículas se mueven con la misma rapidés  $v_0$ , pero el ángulo  $\theta_n(t)$  de la velocidad cambia de una partícula a otra. Por supuesto, las partículas se están moviendo, así que tanto las posiciones como las velocidades son funciones del tiempo.

La regla de interacción entre partículas que se le ocurrió a Vicsek es muy sencilla y está basada en un comportamiento cotidiano de los seres vivos. Imagineos que estamos en una multitud, en medio de muchas personas, y de pronto vemos que la multitud comienza a correr en una dirección determinada. Sin siquiera saber lo que está pasando, es muy probable que nosotros también comencemos a correr. Hacia dónde? Con toda probabilidad vamos a comenzar a correr en a misma dirección hacia donde están corriendo las personas que se encuentran alrededor de nosotros. No sabemos ni lo que está pasando pero allí vamos, corriendo con todos los demás.

Este comportamiento fue el que Vicsek implementó en su modelo. Para ser más pecisos, denotemos a la *n*-ésima partícula como  $\mathbf{p}_n = (\vec{x}_n, \vec{v}_n)$ , es decir una partícula está representada por su posición y su velocidd. Denotemos ahora por  $\mathcal{U}_n(r_0; t)$  al conjunto de todas las partículas que se encuentran en una vecindad circular de radio  $r_0$  al rededor de la partícula  $\mathbf{p}_n$  al tiempo t (ver Fig. 2a):

$$\mathcal{U}_n(r_0;t) = \{ \text{todas las } \mathbf{p}_m \text{ tales que } |\vec{x}_n(t) - \vec{x}_m(t)| < r_0 \}$$

Fnalmente, denotemos como  $\vec{U}_n(t)$  a la velocidad promedio de todas las partículas contenidas en la vecindad  $\mathcal{U}_n(r_0; t)$ , definida como (ver Fig. ??fig:vicsekb):

$$\vec{U}_{n}(t) = \frac{1}{k_{n}(t)} \sum_{\mathcal{U}_{n}(t,r_{0})} \vec{v}_{m}(t)$$
(1)

donde  $k_n(t)$  es el número de partículas contenidas en la vecindad  $\mathcal{U}_n(r_0; t)$  y la suma se hace sobre todas las partículas en esta vecindad.

Entonces, en cada paso de tiempo  $\Delta t$ , la posición y velocidad de las partículas se van a



Figura 2: Modelo de Vicsek. (a) Cada partícula interactua con otras partículas que se encuentran dentro de una vecindad de radio  $r_0$ . (b) La partícula calcula la velocidad promedio de las partículas dentro de su vecindad (indicada por una flecha). (c) La partícula se moverá en la dirección de la velocidad promedio, más un ruido, indicado aquí por un cono de direcciones aleatorias.

ir actualizando de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$\theta_n(t + \Delta t) = \text{Angle}\left[\vec{U}_n(t)\right] + \eta\xi(t)$$
(2)

$$\vec{v}_n(t+\Delta t) = v_0 e^{i\theta_n(t+\Delta t)} \tag{3}$$

$$\vec{x}_n(t + \Delta t) = \vec{x}_n(t) + \Delta t \vec{v}_n(t + \Delta t)$$
(4)

La parte importante en esta regla dinámica aparece en las Eqs. (1) y (2) porque son las que dicen cómo interactuan las partículas. Escencialmente, lo que se tiene es que que la partícula  $\mathbf{p}_n$  va a calcular la velocidad promedio de todas las partículas que están en su vecindad  $\mathcal{U}_n(t, r_0)$ , y luego se va mover en la direcciónde esa velocidad promedio (ver Fig. 2). *Más un ruido* representado por el término  $\eta\xi(t)$ . Esto último es importante. Las partícula no obedecen ciegamente a sus vecinas, sino que con una determinada probabilidad pueden moverse en una dirección diferente a la que dirección promedio en la que se mueven las vecinas. Así, en una multitud corriendo, aún cuando veamos a la mayoría de las personas yendo en una dirección determinada, siempre están los "despistados" que pueden ir corriendo en una dirección diferente, o incluso en contra de la multitud. Este libertad que tiene la partícula para moverse en una dirección distinta a la de sus vecinas está representada por el término de ruido  $\eta \xi(t)$ , donde  $\eta$  es un parámetro constante escogido en el intervalo  $\eta \in [0, 1]$ y  $\xi(t)$  es una variable aleatoria uniformemente distribuída en el intervalo  $[-\pi,\pi]$ . Así, la partícula  $\mathbf{p}_n$  se va a mover en cualquier dirección dentro de un cono de amplitud  $\eta$  al rededor de la velocidad promedio  $U_n(t)$  de sus vecinas, como se muestra en la Fig. 2c. Entre mayor sea el valor de  $\eta$ , más ancho es el cono y mayor es la incertidumbre en el movimiento de la partícula. Por eso, a  $\eta$  se le conoce como *intensidad del ruido*.

Otro punto importante en la definición del modelo de Vicsek tiene que ver con las condiciones de frontera. Las partículas están confindas a moverse dentro de una caja cuadrada de lados L. ¿Qué pasa cuando una partícula choca contra la frontera? Hay varias posibilidades. Por ejemplo, la partícula podría rebotar elásticamente como en la Fig. 3a, pero este comportamiento no es muy realista, ya que ni los pájaros ni los peces se mueven en espacios con fronteras y andan rebotando por allí. Otra posibilidad, que de hecho fue la que implementó Vicsek, es poner condiciones de frontera periódicas como en la Fig. 3b. Así, cuando una partícula chocaa contra uno de los lados de la caja, simplemente se "reinyecta" por el lado opuesto con a misa velocidad que tenía justo antes de chocar con la frontera. Aunque este modelo con fronteras periódicas tampoco es realista (uno no ve a los pájaros ir volando, desaparecer en un punto del espacio y ser reinyectados en otro lugar de forma periódica), se cree que cuando el sistema se hace muy grande manteniendo la densidad constante (es decir, cuando  $L \to \infty$  y  $N \to \infty$  de tal forma que  $N/L^2 = constante$ ), no importa si las fronteras son periódicas o reflejantes, pues en este límite las partículas se moverían en un espacio infinito sin fronteras. En estas notas vaos a implementar fronteras periódicas, pero es importante mencionar que la forma en la que uno implementa las condiciones de frontera sí es muy importante.

El modelo de Vicsek definido por las ecuaciones (1)-(4) no tiene líderes. Todas las partículas son equivalentes y cada partícula interactua localmente con las demás siguiendo sólo a las partículas que están en su vecindad (más un ruido). Claro que si hacemos el tamao de la vecindad  $r_0$  igual a tamao de toda la caja,  $r_0 = L$ , entonces cada partícula interactua con todas las demás y la interacción no sería local. Pero si  $r_0$  es muy chiquito comparado con L, entonces las interacciones son locales porque cada partícula  $\mathbf{p}_n$  interactúa sólo con unas cuantas partículas que están en una vecindad muy pequeñita al rededor de  $\mathbf{p}_n$ . Por lo tanto,  $r_0$  determina el *alcance* de la interacción entre partículas.

La pregunta ahora es: ¿será posible obtener movimiento colectivo en el modelo de Vicsek en el caso en que  $r_0 \ll L$ ?

## 3. Emergencia de movimiento colectivo

Para medir la emergencia de orden colectivo en el modelo de Vicsek, definimos el parámetro de orden instantáneo  $\psi(t)$  como

$$\psi(t) = \frac{1}{Nv_0} \left| \sum_{n=1}^N \vec{v}_n(t) \right|$$

Es decir,  $\psi(t)$  no es más que la velocidad promedio de todas las partículas en el sistema. Cuando  $\psi \sim 1$  las partículas están todas alineadas moviéndose en la misma dirección, como en la Fig. 3a. Por otro lado, cuando  $\psi \sim 0$ , las partículas se mueven en direcciones aleatorias y no hay orden en el sistema, como en la Fig. 3b. La Fig. 3c muestra la gráfica de  $\psi(t)$  como función del tiempo en cun caso en que existe un orden parcial en el sistema:  $\psi(t) \approx 0.85$ . Como puede verse de esta gráfica el parámetro de orden  $\psi(t)$  fluctúa en el tiempo. Esto es normal debido a la presencia del ruido. Para eliminar las fluctuaciones producidas por el ruido, vamos a promediar  $\psi(t)$  por un tiempo muy largo, como indica la raya roja en la Fig. 3c. A este promedio temporal, le vamos a llamar siplemente el parámetro de orden y lo



Figura 3: (a) Imágen de la fase ordenada del modelo de Vicsek, en la que las partículas se mueven todas en la misma dirección. (b) Imagen de la fase desordenada, en la que las partículas se mueven en direcciones aleatorias y no hay orden en el sistema. (c) Parámetro de orden como función del tiempo en la fase ordenada. Nótese que a pesar de las fluctuaciones, el promedio temporal del parámetro de orden (indicado por la línea roja) llega a un estado estacionario.

vamos a denotar por  $\psi$ :

$$\psi = \frac{1}{T}\int_{t_0}^{t_0+T} |\psi(t)| dt$$

donde  $t_0$  es un tiempo transitorio necesario para esperar a que el sistema se estabilice. De ahora en adelante, cuando nos refiramos al *parámetro de orden* así a secas, nos estaremos refiriendo al promedio temporal dado en la ecuación anterior.

Claramente el parámetro de orden  $\psi$  depende de la intensidad del ruido  $\eta$ . Esperamos que si  $\eta$  es muy grande (con  $\eta \sim 1$ ), las partículas se moverán aleatoriamente por el plano y nunca se establecerá un orden colectivo, por lo que en este caso se tendría  $\psi \sim 0$ . Por el contrario, si la intensidad del ruido es muy baja (con  $\eta \sim 0$ ), cada partícula seguiría ciegamente a sus vecinas, los cual podría generar que eventualmente todas las partículas se muevan en la misma dirección.

La Fig. 4 muestra una gráfica de  $\psi$  como función de  $\eta$ . Vemos de esta figura que efectivamente  $\psi = 1$  para  $\eta = 0$ , mientras que  $\psi = 0$  para  $\eta = 1$ . Lo que es interesante es la forma en la que se pierde el orden a medida que aumenta la intensidad del ruido. Conforme  $\eta$ aumenta,  $\psi$  disminuye continuamente hasta que en un valor de ruido crítico  $\eta_c$  el parámetro de orden se anula y ya no vuelve a recuperarse. Es decir,  $\psi = 0$  para  $\eta > \eta_c$ . Como habíamos mencionado antes, es de esperarse que para ruidos grandes no haya orden en el sistema porque todas las partículas se mueven aleatoriamente. Lo que fue totalmente inesperado fue la existencia del ruido crícico  $\eta_c$  abajo del cual sí hay orden y arribe del cual ya no hay orden.



Figura 4: Transición de fase de estados ordenados a estados desordenados en el modelo de Vicsek. Las diferentes curvas corresponden a sistemas con números distintos de partículas. Nótese que cuando el número de partículas aumenta, se va acentuando cada vez más la existencia del ruido crítico  $\eta_c$  arriba del cual el parámetro de orden se anula. Este comportamiento es característico de las transiciones de fase de segundo orden.

La existencia de este ruido crítico indica que el orden en el modelo de Vicsek emerge a través de una transición de fase de segundo orden conforme el ruido se cambia. Los que están familiarizados con las transiciones de fase de segundo orden, inmediatemente reconocerán que la Fig. 4 es muy parecida a la gráfica de la magnetización como función de la temperatura en el modelo de Ising. Los que no saben todavía lo que son las transiciones de fase de segundo orden, no se preocupen. Aquí se las presento: la Fig. 4 muestra una transición de fase de estados de movimiento colecteivo ordenado ( $\psi > 0$ ) a estados de desorden donde no hay movimiento colectivo ( $\psi = 0$ ).

El modelo de Vicsek muestra cómo a partir de intereacciones puramente locales, y en ausencia de líderes, el sistema puede alcanzar un estado de movimiento colectivo cuando la intensidad del ruido no es muy alta. Aún cuando este modelo es muy sencillo de plantear y de simular computacionalmente, ha sido extremadamente difícil analizar sus propiedades analíticamente. De hecho, hasta el momento no existe una solución exanta del modelo de Vicsek que demuestre contundentemente la existencia de la transición de fase entre estados ordenados y desordenados. En la siguiente sección presentaremos un modelo más sencillo que el de Vicsek, pero que incorpora los aspectos escenciales del movimiento colectivo: interacciones locales, ausencia de líderes y la regla de "seguir a tus vecinos". La ventaja de este modelo sencillo es que se puede resolver matemáticamente

## 4. El modelo de votantes

Otro ejemplo interesante de un proceso colectivo es la formación de opiniones en una sociedad. En este caso, las interacciones entre los individuos de la sociedad se dan a través de lazos de amistad, camaradería, parentesco, etc. Los individuos intercambian opiniones con sus amigos, colegas, compañeros o familiares respecto a un determinado tema, y es gracias a este intercambio de opiniones que los individuos se van formando su propia opinión. Las opiniones se propagan a través de toda la sociedad, y eventualmente en la sociedad existirá una opinión mayoritaria respecto a dicho tema. Como veremos, la formación de una opinión mayoritaria en una sociedad es un proceso dinámicamente similar al movimiento de un banco de peces, en dondeel grupo de animales deben ponerse de acuerdo para moverse en la misma dirección.

Supongamos que existe un tema respecto al cual se pueden tener sólo dos opiniones. Por ejemplo, el tema del aborto, respecto al cual se puede estar a favor o en contra. O la privatización de la industria eléctrica, respecto de la cual cada uno de nosotros podemos estar a favor o en contra. (No valen opiniones indeterminadas como el típico "ash, no sé"). Cada individuo tiene su propia opinión respecto a dicho tema. Representemos la opinión de un individuo con la variable  $\sigma$ , la cual puede tomar sólo dos valores:  $\sigma = +1$  si el individuo está a favor, y  $\sigma = -1$  si el individuo está en contra. Como en una sociedad existen N individuos, entonces tenemos un conjunto de N variables  $\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_N$ , cada una representando la opinión de un individuo en la sociedad. De esta forma,  $\sigma_n = +1$  si el n-ésimo individuo está a favor, mientras que  $\sigma_n = -1$  si el n-ésimo individuo está en contra.

Lo interesante es que cada individuo intercambia opiniones con sus amigos y, en base a dicho intercambio, se forma su propia opinión. Supongamos, por tanto, que la opinión de cada individuo está influenciada por sus amigos (o conocidos, o familiares, etc.). Sea  $k_n$  el número de personas que tienen influencia sobre la opinión del *n*-ésimo individuo, y sean  $\sigma_{n_1}, \sigma_{n_2}, \ldots, \sigma_{n_{k_n}}$  las  $k_n$  personas que tienen influencia sobre el individuo  $\sigma_n$ . Estríctamente hablando, las variables  $\sigma_n$  representan las *opiniones* de las personas, no a las personas mismas. Sin embargo, utilizaremos un lenguaje simple y diremos indistintamente que  $\sigma_n$  es la opinión del *n*-ésimo individuo, o bien  $\sigma_n$  es el *n*-ésimo individuo.

Cada individuo  $\sigma_n$  recibe opiniones de otros  $k_n$  individuos en la sociedad, a los cuales denotamos como  $\sigma_{n_1}, \sigma_{n_2}, \ldots, \sigma_{n_{k_n}}$ . Llamaremos a este conjunto *los inputs* de  $\sigma_n$ . En otras palabras, los inputs de  $\sigma_n$  son todas las personas que tienen influencia en su opinión, ya sean amigos, conocidos, parientes, maestros, etc. Cada individuo tiene su conjunto particular de inputs, lo cual significa que dos individuos diferentes  $\sigma_n$  y  $\sigma_m$  tendrán, en general, inputs distintos (aunque algunos de sus inputs pueden ser comunes). La red social se forma estableciendo quién recibe opiniones de quién, es decir, estableciendo para cada individuo el conjunto de personas que influencian su opinión. Notemos que esta red es *dirigida*, ya que si  $\sigma_i$  es un input de  $\sigma_j$ , entonces no necesariamente  $\sigma_j$  será un input de  $\sigma_i$ .

Una vez que sabemos cuáles son los inputs de cada individuo en la sociedad, tenemos que establecer la regla dinámica a través de la cual los individuos influyen en las opiniones de los demás. Dicha regla, parecida a la regla de interacción en el modelo de Vicsek, está basada en la siguiente observación sencilla: *en general, un individuo tiende a ser de la misma opinión que la mayoría de sus amigos (inputs)* (así como un pez tiende a moverse en la dirección de la mayoría de sus vecinos). Si lo pensamos un poco nos daremos cuenta de que esta regla es bastante cierta. En general, tendemos a juntarnos con personas que tienen (más o menos) la misma forma de pensar que nosotros. El objetivo de este capítulo es ver como esta sencilla regla de interacción, en la que un individuo "tiende" a ser de la misma opinión que la mayoría de sus inputs, puede generar estados de orden colectivo en toda la sociedad.

Establezcamos matemáticamente la regla dinámica. Sean  $\sigma_{n_1}, \sigma_{n_2}, \ldots, \sigma_{n_{k_n}}$  las opiniones



Figura 5: Los individuos de la sociedad están representados por los círculos negros. Los colocamos en una red cuadrada de tal manera que cada individuo tiene 5 inputs, sus cuatro primeros vecinos y él mismo. Las flechas indican los inputs del individuo particular seleccionado. La misma configuración se tiene para todos los individuos.

de los  $k_n$  inputs de  $\sigma_n$ . Estas opiniones cambian a lo largo del tiempo, y supondremos que el tiempo lo medimos en unidades discretas que pueden ser días o semanas. Por ejemplo, cada semana hacemos una encuesta para monitorear las opiniones de las personas en la sociedad. Nuestra primer regla dinámica consiste en que el valor de la variable  $\sigma_n$  al tiempo t + 1 está determinado por el valor de sus inputs al tiempo t de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\sigma_n(t+1) = \text{Signo}\left[\frac{1}{k_n} \sum_{j=0}^{k_n} w_{n_j} \sigma_{n_j}(t)\right],$$
(5)

donde la función Signo[x] se define como

$$\operatorname{Signo}[x] = \begin{cases} +1 & \operatorname{si} & x \ge 0\\ -1 & \operatorname{si} & x < 0 \end{cases}$$

Por otro lado, la cantidad  $\frac{1}{k_n} \sum_{j=0}^{k_n} w_{n_j} \sigma_{n_j}(t)$  que aparece dentro de la función Signo es el

promedio ponderado de las opiniones de los inputs de  $\sigma_n$  al tiempo t. Los factores de  $w_{n_j}$  son números reales que representan el peso de las opiniones de los inputs. Estos factores toman en cuenta el hecho de que no todos los amigos de un individuo tienen la misma influencia sobre su opinión. Habrá algunas personas a las que dicho individuo respetará más que a otras. Por lo tanto, en esta suma ponderada, entre más grande sea el valor de algún  $w_{n_j}$ , más importancia tendrá el correspondiente input  $\sigma_{n_j}$  para determinar el valor de  $\sigma_n$ .

La Eq. (5) nos dice entonces que  $\sigma_n = +1$  si la mayoría (ponderada) de sus inputs tienen opinión +1, mientras que  $\sigma_n = -1$  si la mayoría (ponderada) de sus inputs tienen opinión -1. A cada instante de tiempo, todos los individuos de la red actualizan su valor de acuerdo con la Eq. (5). Ilustremos la dinámica generada por esta ecuación en un caso sencillo.



Figura 6: Cada cuadrito representa un individuo, negro si el individuo tiene opinión -1 y claro si el individuo tiene opinión +1. El cuadro grande de la izquierda es la condición inicial con 50 % de opiniones positivas y 50 % de opiniones negativas repartidas aleatoriamente en la sociedad. El cuadro de la derecha es el estado al que llega el sistema después de 100 pasos de tiempo iterando la Eq. (5). Aun cuando se forman grupos de opinión, los porcentajes de opiniones positivas y negativas no cambian con el tiempo y permanecen iguales a lo que se tenía en la condición inicial.

Supongamos que colocamos a los individuos en una red cuadrada de tal modo que cada individuo recibe inputs de sus cuatro primeros vecinos y de sí mismo (porque su opinión también cuenta), como se indica en la Fig. 5. Como todos los individuos tienen 5 inputs, entonces  $k_n = 5$  para todos. Además, vamos a suponer que todos los pesos  $w_{n_i}$  son iguales a 1, es decir, los inputs de un individuo tienen todos la misma influencia sobre su opinión. En esta caso, la dinámica generada por la Eq. (5) es muy aburrida. La Fig. 6 muestra un sistema con 10000 individuos acomodados en una red cuadrada de  $100 \times 100$ . Cada cuadrito es un individuo. Aquellos con opinión -1 se pintan con color negro, mientras que los individuos con opinión +1 se pintan en un color más claro. Al tiempo t = 0 las opiniones +1 y -1 están distribuidas al azar en la sociedad de tal forma que aproximadamente la mitad de los individuos tienen opinión +1 y la otra mitad tienen opinión -1. Después de iterar la Eq. (5) cien veces (t = 100), el sistema alcanza un estado estacionario en el que se forman grupos de opinión, es decir, individuos con la misma opinión tienden a agregarse en cúmulos. Aunque dejemos correr el tiempo más y más, la configuración mostrada en el panel derecho de la Fig. 6 ya no cambia. Es interesante notar que, aunque se formaron grupos de opinión, los porcentajes de opiniones positivas y negativas siguen siendo los mismos que al principio, 50 % y 50 % respectivamente. Es decir, la Eq. (5) no genera una opinión mayoritaria en la sociedad, simplemente preserva los porcentajes iniciales de opiniones.

Este ejemplo muestra que la vida sería muy sencilla si nuestras opiniones estuvieran regidas por la Eq. (5), es decir, si todo mundo hiciéramos lo que la mayoría de las personas nos dicen que hagamos. Sin embargo, somos necios en el sentido de que, incluso cuando la mayoría de nuestros amigos tengan una opinión respecto a un tema, con una determinada probabilidad nosotros podemos tener la opinión contraria. Por lo tanto, modificaremos la Eq. (5) para introducir el *libre albedrío* de las personas. Esto lo haremos suponiendo que cada individuo en la sociedad adquiere la opinión contraria a la de la mayoría de sus inputs



Figura 7: En este caso la dinámica del sistema está regida por la Eq. (6) con una probabilidad  $\eta = 0.05$  de violar la regla de la mayoría. El primer cuadro al tiempo t = 0 es la condición inicial, con 50 % de opiniones positivas y 50 % de opiniones negativas repartidas aleatoriamente en la sociedad. Vemos que conforme pasa el tiempo se va formando una opinión mayoritaria en la sociedad, hasta que claramente al tiempo t = 10000 la gran mayoría de los individuos en la sociedad tienen opinión +1.

con probabilidad  $\eta$ , o bien, adquiere la opinión de la mayoría de sus inputs con probabilidad  $1 - \eta$ . Es decir, la regla dinámica es ahora

$$\sigma_n(t+1) = \begin{cases} \text{Signo}\left[\sum_{j=0}^{k_n} w_{n_j} \sigma_{n_j}(t)\right] & \text{con probabilidad} & 1-\eta \\ & & \\ -\text{Signo}\left[\sum_{j=0}^{k_n} w_{n_j} \sigma_{n_j}(t)\right] & \text{con probabilidad} & \eta \end{cases}$$
(6)

El parámetro  $\eta$  es entonces la probabilidad de que cada individuo vaya en contra de la opinión mayoritaria de sus inputs. Nótese que este parámetro es completamente análogo al ruido en el modelo de Vicsek, y determina qué tanto una partícula obedece a sus vecinas.

La Fig. 7 muestra la dinámica generada por la Eq. (6) para el caso de la red cuadrada mostrada en la Fig. 5 (otravez, con todos los pesos  $w_{n_j} = 1$ ). Escogimos para este ejemplo una probabilidad  $\eta = 0.05$  muy pequeña de ir en contra de la opinión mayoritaria de los inputs. Como muestra la Fig. 7, comenzamos al tiempo t = 0 con una condición inicial con la mitad de opiniones positivas y la otra mitad de las opiniones negativas, distribuidas aleatoriamente en la sociedad. Conforme pasa el tiempo se forman los grupos de opinión, es decir, individuos con la misma opinión tienden a agregarse (como en el panel correspondiente al tiempo t = 100). Sin embargo, al transcurrir el tiempo notamos que ocurre algo verdaderamente importante: emerge una opinión mayoritaria en la sociedad de tal forma que al tiempo t = 10000 la gran mayoría de los individuos tienen la misma opinión (que en este ejemplo es +1). Vemos entonces que el ruido que introducen las personas que hacen lo contrario de lo que dicen la mayoría de sus inputs (los famosísimos "contreras", o "anarquistas", o "revoltosos",



Figura 8: Ejemplo de la dinámica generada por la Eq. (6) con un valor relativamente alto de ruido:  $\eta = 0.15$ . En este caso nunca se genera orden en el sistema ya que el ruido es tan alto que lo destruye.

etc.), representados por el parámetro  $\eta$ , son fundamentales para la emergencia de orden en la sociedad. Notemos que la Eq. (5), la cual no genera una opinión mayoritaria, es un caso particular de la Eq. (6) con  $\eta = 0$ . Por lo tanto, si en nuestra sociedad no hay "revoltosos", si todo el mundo hace lo que dicen los demás, no se genera orden. Es fundamental la presencia de unos cuantos "revoltosos" para la emergencia de orden, es decir, para la formación de una *opinión común* en toda la sociedad. Esto es sorprendente porque generalmente tendemos a pensar que el ruido (los "revoltosos") destruye el orden, y lo consideramos como algo no deseado. Sin embargo, este ejemplo muestra que el ruido muchas veces es necesario para tener orden en un sistema. Sorprendente, ¿no?

#### 4.1. Transición de fase en el modelo de votantes

En el ejemplo mostrado en la Fig. 7 el valor del parámetro  $\eta$  que determina la cantidad de ruido presente en el sistema es muy pequeño:  $\eta = 0.05$  (esto quiere decir que hay muy pocos revoltosos). En tal caso la presencia del ruido es fundamental para generar un orden global, es decir, una opinión mayoritaria en toda la sociedad. Sin embargo, mucho ruido tampoco es bueno porque entonces el orden se destruye. Esto se ilustra en la Fig. 8, la cual se generó utilizando el valor  $\eta = 0.15$ . Como podemos ver, el sistema nunca se ordena. Nunca emerge una opinión global común en la sociedad. (Incluso si comenzaramos con una condición inicial totalmente ordenada en la que todos los individuos tienen la misma opinión, la presencia de muchos revoltosos destruiría este orden.) Unos cuantos revoltosos ayudan a generar orden, pero muchos lo destruyen.

Para ver qué tanto ruido se necesita para destruir el orden en la sociedad vamos a definir un parámetro que mida la cantidad de orden, que es análogo al parámetro de orden definido



Figura 9: Parámetro de orden  $\psi(t)$  como función del tiempo para para la red cuadrada de la Fig. 5 con todos los pesos  $w_{n_j} = 1$  y un valor de ruido  $\eta = 0.05$ . La condición inicial corresponde a un estado en el que la mitad de las opiniones son positivas y la mitad son negativas. Por lo tanto,  $\psi(0) \approx 0$ . Nótese que después de un tiempo transitorio, aproximadamente en t = 5000, el parámetro de orden alcanza un valor constante que ya no cambia en el tiempo (salvo por pequeñas fluctuaciones producidas por el ruido).

para el modelo de Vicsek. En este caso, el parámetro de orden se define como

$$\psi(t) = \frac{1}{N} \left| \sum_{n=0}^{N} \sigma_n(t) \right|.$$
(7)

De acuerdo con esta definición,  $\psi(t)$  es el valor absoluto de la opinión promedio de la sociedad al tiempo t (la suma se hace sobre todos los individuos en la sociedad). Si aproximadamente la mitad de las opiniones son positivas y la otra mitad negativas, entonces  $\psi(t) \approx 0$  y no hay orden en el sistema. Por el contrario, si casi todos los individuos tienen la misma opinión (ya sea positiva o negativa), entonces  $\psi(t) \approx 1$ . En tal caso decimos que el sistema está muy ordenado.

Cuando  $t \to \infty$ , el sistema alcanza un estado estacionario en el cual el valor de  $\psi(t)$  ya no cambia (excepto por fluctuaciones), como se muestra en la Fig. 9. La gráfica mostrada en esta figura se generó simulando el sistema de la Fig. 5 en la computadora para una red cuadrada con N = 10000 individuos y utilizando un valor de ruido  $\eta = 0.05$ . Dado que en el límite  $t \to \infty$  el valor del parámetro de orden ya no cambia, definimos el valor estacionario del parámetro de orden como<sup>2</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Estríctamente hablando, la definición correcta es  $\psi = \left\langle \lim_{t \to \infty} \psi(t) \right\rangle$ , donde los paréntesis angulares  $\langle \cdot \rangle$  denotan el promedio sobre todas las posibles condiciones iniciales del sistema. Al tomar este promedio,



Figura 10: Valor estacionario del parámetro de orden  $\psi$  como función del ruido  $\eta$ , para el sistema de la red cuadrada mostrado en la Fig. 5. Obsérvese que al aumentar  $\eta$ , la cantidad de orden disminuye, hasta que para el valor crítico  $\eta_c \approx 0.149$  el orden en el sistema se destruye completamente.

$$\psi = \lim_{t \to \infty} \psi(t).$$

Este valor de  $\psi$  depende de la cantidad de ruido  $\eta$  presente en el sistema, es decir, de la cantidad de "revoltosos" que existan en la sociedad. La Fig. 10 muestra el valor estacionario  $\psi$  como función del ruido  $\eta$ . Como puede observarse, la cantidad de orden en el sistema es grande para valores pequeños de  $\eta$ . Sin embargo, conforme  $\eta$  aumenta, el orden en el sistema disminuye hasta que, para un valor crítico  $\eta_c \approx 0.149$  el orden en el sistema desaparece completamente. Lo que la Fig. 10 está mostrando es una transición de fase dinámica de segundo orden (análoga a la mostrada en la Fig. 4). Esta transición de fase confirma las observaciones que hicimos en la sección anterior: Pequeñas cantidades de ruido son necesarias para generar orden en el sistema. Sin este ruido simplemente no se genera una opinión mayoritaria en la sociedad. Pero mucho ruido destruye el orden, dejándonos con una sociedad indecisa.

El modelo de votantes puede resolverse exactamente de forma analítica, pero la solución es complicada y va más allá de los objetivos de estas notas introductorias. Los que estén interesados pueden encontrar un análisis matemático completo del modelo de votantes en las referencias [3, 4]. Lo importante de los votantes es que es un modelo sencillo que incorpora los aspectos esenciales del modelo de Vicsek, y nos permite entender más fácilmente la transición orden-desorden.

las fluctuaciones que se observan el la Fig. 9 desaparecen. Otra manera de definir a  $\psi$ , que es muy útil para calcularlo numéricamente, es  $\psi = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \psi(t) dt$ . La integral lo único que hace es "limpiar" las fluctuaciones producidas por el ruido.

## 5. Conclusiones

La emergencia de fenómenos colectivos en la naturaleza no está bien comprendida. Dichos fenómenos se caracterizan por el hecho de que partículas que interactuan localmente pueden generar movimientos coordinados que se expanden a lo largo de todo el sistema. En estas notas vimos dos ejemplos sencillos: El modelo de Vicsek y el modelo de votantes. En ambos casos, el sistema presenta dinámical colectivas generadas sólo por interacciones locales y en ausencia de líderes. Esencialmente, la regla de interacción en ambos modelos es siple: cada partícula hace lo mismo que sus vecinas, más un ruido. Esta sencilla regla de interacción es capaz de generar orden en todo el sistema cuando la intensidad del ruido es pequea. Sin embargo, aún quedan muchas cosas por explorar.

Uno de los problemas no resueltos en el modelo de Vicsek tiene que ver con movimiento colectivo en espacios abiertos. Recordarán que Vicsek implementó fronteras periódicas en su sistema. Sin embargo, en la realidad dichas fronteras periódicas no existen. Cuando se hace la simulación computacional del modelo de Vicsek sin fronteras, es decir en un espacio abierto, las partículas siempre terminan por desperdigarse, yéndose cada una por su lado. Es decir, si eliminamos las fronteras del modelo de Vicsek, el grupo se rompe y literalmente se pulveriza. Las fronteras periódicas juegan un papel importante para mantener al grupo cohesionado, ya que si una partícula se sale de la caja, simplemente se reinyecta por el otro lado, previniendo así que las partículas se escapen.

El hecho de que al quitar las fronteras periódicas terminemos siempre con un grupo fragmentado no es bueno, ya que en la realizad los peces nadan en mar abierto y los bancos de peces no se fracturan. Igualmente, los albatroz vuelan en el cielo abierto y se mantienen cohesionados. Hay una forma tramposa para hacer que en el modelo de Vicsek sin fronteras las partículas se mantengan cohesionadas, y es implementar una regla de interacción en la que cada partícula interactúa con todas las demás. En este caso, donde el rango de la interacción es infinito (es decir, del tamaño de todo el sistema), el grupo se mantiene cohesionado. Digo que es una forma "tramposa" porque no creemos que en la realidad cada pez en el banco de peces perciba el movimiento de todos y cada uno de los otros peces en el banco. Aparte de esta forma tramposa de resolver el problema, hasta donde sé no se ha encontrado un modelo de partículas que interactuen localmente y que generen movimiento colectivo en espacios abiertos.

Hay otros problemas interesantes que se pueden explorar. Por ejemplo, en el modelo de Vicsek cada partícula puede ver periféricamente en todas direcciones. Sin embargo, sabemos que los animales en realidad tienen límites en la región donde pueden ver. Así, por ejemplo, los humanos no podemos ver hacia atrás, y aparemtemente los peces tienen visión lateral pero no pueden ver hacia adelante. Este tipo de restricciones pueden cambiar la forma en que surge el movimiento colectivo, y no sabemos todavía cómo.

Finalmente, es interesante ver cómo la dinámica de dos sistemas aparentemente tan diferentes como una sociedad de votantes por un lado, y un banco de peces por el otro lado (o una parvada de pájaros, etc.), pueden describirse utilizando escencialmente las mismas herramientas matemáticas.

Hay mucho que hacer todavía para entender la emergencia de estados de orden colectivo en la naturaleza. Espero que esta breve introducción los motive para estudiar estos sistemas, que nunca dejarán de sorprendernos.

# Referencias

- Novel type of phase transition in a system of self-driven particles. T. Vicsek, A. Czirók, E. Ben-Jacob, I. Cohen, O. Shochet. *Physical Review Letters* **75**(6): 1226 (2005). Este es el artículo original del modelo de Vicsek.
- [2] On the emergence of collective order in swarming systems: a recent debate. M. Aldana, H. Larralde, B. Vázquez. Int. Jour. Mod. Phys. B 23(18): 3459 (2009). Este es un artículo de revisión sobre movimiento colectivo. En partícular se discute el efecto de las condiciones de frontera en la dinámica del sistema.
- [3] Dynamical Phase Transition in a Neural Network Model with Noise: an Exact Solution. Cristián Huepe-Minoletti and Maximino Aldana-Gonzalez. *Journal of Statistical Physics* 108(3/4):527-540 (2002).
- [4] Phase Transitions in Scale-Free Neural Networks: Departure from the Standard Mean-Field Universality Class. Maximino Aldana and Hernán Larralde. *Physical Review E* 70:066130 (2004).

# Oscilador paramétrico en un medio de Kerr

J. Récamier, R Román-Ancheyta Instituto de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Autónoma de México C.P. 62210 Cuernavaca, Morelos, México

M. Berrondo Dept. Physics and Astronomy, Brigham Young University Provo, UT 84602, USA email: pepe@fis.unam.mx, email: ricardo@fis.unam.mx, email: berrondo@byu.edu

# Resumen

Estudiamos la evolución temporal de un estado coherente bajo la acción de un oscilador paramétrico inmerso en un medio no lineal tipo Kerr. Aplicando un método autoconsistente obtenemos un operador de evolución temporal aproximado, éste se comporta como un operador de compresión debido a la dependencia temporal de la frecuencia del oscilador. Analizamos las amplitudes de probabilidad, el parámetro de Mandel, la presencia de compresión en las cuadraturas del campo y la generación de fotones a partir del estado de vacío.

# 1 Introducción

En 1926 Schrödinger [1] propuso la idea de los estados coherentes como aquellos estados que evolucionan de la forma más parecida a un estado clásico y cuya dispersión adquiere el menor valor posible de acuerdo con el principio de incertidumbre de Heisenberg. Mucho después, en 1963, Glauber [2] mostró que los estados coherentes *del campo*, pueden obtenerse a partir de cualquiera de las siguientes definiciones: *i*) como estados propios del operador de aniquilación de bosones  $\hat{a}|\alpha\rangle = \alpha |\alpha\rangle$  con  $\alpha$  un número complejo; *ii*) como aquellos estados que se obtienen al aplicar el operador de desplazamiento al estado de vacío  $\hat{D}(\alpha)|0\rangle = |\alpha\rangle$  donde  $\hat{D}(\alpha) = \exp[\alpha \hat{a}^{\dagger} - \alpha^* \hat{a}]$  y *iii*) como los estados cuánticos con mínimo valor para el producto de las incertidumbres  $\Delta \hat{q} \Delta \hat{p} = 1/2 \operatorname{con} \Delta \hat{q} = \Delta \hat{p}$ . Los estados que se obtienen a partir de cualquiera de las tres definiciones son idénticos cuando se usa el algebra del oscilador armónico. Ante una interacción lineal, un estado coherente evoluciona en un estado coherente, esto es, poseen estabilidad temporal. En el caso de una interacción no lineal, un estado coherente de campo evoluciona en un estado no clásico, esto es, se pierde la estabilidad temporal. Esto se puede lograr experimentalmente haciendo pasar un estado coherente através de un medio tipo Kerr con lo que se obtienen superposiciones macroscópicas distinguibles de estados coherentes, los llamados estados de gato [3, 4].

# 2 Oscilador paramétrico

Un oscilador paramétrico es aquel cuya frecuencia depende explícitamente del tiempo, éstos han sido estudiados desde diversos puntos de vista: usando el método de invariantes adiabáticos [5], mecánica cuántica super-simétrica [6], métodos algebráicos [7] y diversos métodos aproximados [8].

En estas notas consideraremos un sistema no lineal correspondiente a un modo del campo electromagnético propagándose en un medio de Kerr inmerso en una cavidad con frecuencia dependiente del tiempo. El Hamiltoniano está dado por:

$$\hat{H}(t) = \frac{1}{2} [\hat{p}^2 + \Omega^2(t)\hat{q}^2] + \hat{H}_K$$
(1)

donde  $\Omega(t)$  es una función explícita del tiempo y  $\hat{H}_K$  está relacionado con el medio de Kerr. Podemos expresar el medio de Kerr como [9]  $\hat{H}_K = \chi \hat{n}^2$ , siendo  $\chi$  proporcional a la susceptibilidad no lineal de tercer orden, que es, en general un número pequeño[10]. Para ser específicos elegimos la siguiente dependencia temporal para la frecuencia  $\Omega(t) = \Omega_0[1 + 2\kappa \cos(2\Omega_0 t)]$  [11]. Aquí  $\kappa$  es un número relacionado con la amplitud de las oscilaciones de la pared de la cavidad. El Hamiltoniano puede escribirse en términos de los operadores  $\hat{a}^{\dagger}$ ,  $\hat{a}$  y  $\hat{n}$  como:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{V}(t)$$
 (2)

con

$$\hat{H}_0 = \Omega_0(\hat{n} + 1/2) + \chi \hat{n}^2,$$
$$\hat{V}(t) = g(t)(\hat{a}^2 + \hat{a}^{\dagger 2} + 2\hat{n} + 1),$$

y  $g(t) = \Omega_0 \kappa \cos(2\Omega_0 t)(1 + \kappa \cos(2\Omega_0 t))$ . El operador de evolución temporal toma la forma:

$$\hat{U}(t) = \hat{U}_0(t)\hat{U}_I(t)$$
 (3)

siendo  $\hat{U}_0(t) = \exp[-it(\Omega_0(\hat{n}+1/2)+\chi\hat{n}^2)]$  el cual incorpora en la evolución temporal del sistema el efecto de la parte no lineal del Hamiltoniano. El operador de evolución temporal en la representación de interacción  $\hat{U}_I(t)$ satisface la ecuación:

$$i\frac{dU_I}{dt} = \left[\hat{U}_0^{\dagger}\hat{V}(t)\hat{U}_0\right]\hat{U}_I \equiv \hat{H}_I(t)\hat{U}_I(t).$$

$$\tag{4}$$

Aplicando la transformación indicada en la ecuación 4 obtenemos el Hamiltoniano en la representación de interacción

$$\hat{H}_{I}(t) = g(t) \left( e^{-2i\Omega(\hat{n})t} \hat{a}^{2} + \hat{a}^{\dagger 2} e^{2i\Omega(\hat{n})t} + 2\hat{n} + 1 \right)$$
(5)

en donde  $\Omega(\hat{n}) = \Omega_0 + 2\chi(1 + \hat{n})$  es una frecuencia efectiva dependiente del operador de número (de la intensidad del campo). Para poder avanzar en la solución del problema usando métodos algebraicos aproximaremos la frecuencia efectiva  $\Omega(\hat{n}) \simeq \Omega_0 + 2\chi$  en el Hamiltoniano  $\hat{H}_I(t)$  con lo cual podemos escribir

$$\hat{H}_{I}(t) \simeq g(t) \left( e^{-2i(\Omega_{0}+2\chi)t} \hat{a}^{2} + \hat{a}^{\dagger 2} e^{2i(\Omega_{0}+2\chi)t} + 2\hat{n} + 1 \right) \equiv \sum_{n=1}^{4} f_{n}(t) \hat{X}_{n}, \quad (6)$$

con  $\hat{X}_1 = \hat{a}^{\dagger 2}$ ,  $\hat{X}_2 = \hat{n}$ ,  $\hat{X}_3 = \hat{a}^2$  y  $\hat{X}_4 = 1$ . Propuestas alternativas para trabajar con el Hamiltoniano dado en la ecuación 5 pueden verse en [12]. En esta aproximación el Hamiltoniano queda escrito como una combinación lineal de operadores independientes del tiempo  $\{\hat{X}_i\}$  con coeficientes  $f_i(t)$ dependientes del tiempo. El conjunto de operadores es cerrado ante la operación de conmutación y usando el teorema de Wei-Norman [13] podemos escribir el correspondiente operador de evolución temporal como un producto de exponenciales

$$\hat{U}_{I}(t) = \prod_{n=1}^{4} e^{\alpha_{n}(t)\hat{X}_{n}}$$
(7)

con las funciones complejas  $\alpha_n(t)$  por determinar. Para hacerlo substituimos la forma explícita del operador de evolución temporal en la ecuación de Schrödinger (ver ecuación 4) obteniendo el conjunto de ecuaciones diferenciales

$$\dot{\alpha}_{1} = -i(f_{1} + 2\alpha_{1}f_{2} + 4\alpha_{1}^{2}f_{3})$$

$$\dot{\alpha}_{2} = -i(f_{2} + 4\alpha_{1}f_{3})$$

$$\dot{\alpha}_{3} = -if_{3}e^{2\alpha_{2}}$$

$$\dot{\alpha}_{4} = -i(f_{4} + 2\alpha_{1}f_{3})$$
(8)

en donde el punto significa derivada temporal y las funciones  $\alpha_i(t)$  cumplen con la condición inicial  $\alpha_i(t_0) = 0$ . Para llegar al conjunto de ecuaciones para las funciones  $\alpha_i(t)$  hicimos uso de la relación BCH:

$$e^{\alpha \hat{A}} \hat{B} e^{-\alpha \hat{A}} = \hat{B} + \alpha [\hat{A}, \hat{B}] + \frac{1}{2!} \alpha^2 [\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]] + \cdots$$

Conocido el operador de evolución temporal  $\hat{U} = \hat{U}_0 \hat{U}_I$  podemos transformar una observable  $\hat{O}$  en la representación de Schrödinger a la representación de Heisenberg

$$\hat{O}(t) = \hat{U}_I^{\dagger} \hat{U}_0^{\dagger} \hat{O} \hat{U}_0 \hat{U}_I$$

o bien a la representación de interacción

$$\hat{O}_I(t) = \hat{U}_0^{\dagger} \hat{O} \hat{U}_0.$$

Debido a la dependencia temporal de la frecuencia, el número de excitaciones del oscilador cambia en el tiempo, su valor esperado calculado entre estados coherentes  $|\alpha\rangle$  está dado por

la transformación del operador de número queda

$$\hat{U}_{I}^{\dagger}\hat{n}\hat{U}_{I} = [2\alpha_{1}e^{-2\alpha_{2}}]\hat{a}^{\dagger2} + [1 - 8\alpha_{1}\alpha_{3}e^{-2\alpha_{2}}]\hat{n} + [2\alpha_{3}(4\alpha_{1}\alpha_{3}e^{-2\alpha_{2}} - 1)]\hat{a}^{2} - [4\alpha_{1}\alpha_{3}e^{-2\alpha_{2}}] \\
\equiv a_{1}\hat{a}^{\dagger2} + a_{2}\hat{n} + a_{3}\hat{a}^{2} + a_{4}$$
(10)

de donde el valor esperado del operador de número está dado por:

$$\langle \hat{n}(t) \rangle = a_1 \alpha^{*2} + a_2 |\alpha|^2 + a_3 \alpha^2 + a_4$$
 (11)

en donde usamos que:

$$\hat{a}|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle, \ \langle \alpha|\hat{a}^{\dagger} = \alpha^*\langle \alpha|, \ \langle \alpha|\hat{a}^{\dagger}\hat{a}|\alpha\rangle = |\alpha|^2.$$

Por otra parte, podríamos haber obtenido el valor esperado dado en la ecuación 11 a partir del estado coherente evolucionado dado por:

$$|\alpha(t)\rangle = U_0 U_I |\alpha\rangle = N_\alpha \sum_{l,m}^{\infty} \frac{(\alpha e^{\alpha_2 - i\Omega_0 t})^l (\alpha_1 e^{-2i\Omega_0 t})^m}{m! l! [(l+2m)!]^{-1/2}} e^{-i\chi t (l+2m)^2} |l+2m\rangle$$

con la constante de normalización

$$N_{\alpha} = \exp(-i\Omega_0 t/2 + \alpha_4 + \alpha^2 \alpha_3 - |\alpha|^2/2).$$

En la expresión para  $|\alpha(t)\rangle$  se ve claramente el efecto del término no lineal en la evolución del estado. Debido a éste, el estado coherente pierde estabilidad temporal. La probabilidad de encontrar el estado excitado k en la distribución al tiempo t está dada por:

$$P_k(\alpha, t) = |\langle k | \alpha(t) \rangle|^2 = \left| N_\alpha \sqrt{k!} \sum_{m=0}^{[k/2]} \frac{\alpha_1^m (\alpha e^{\alpha_2})^{k-2m}}{m! (k-2m)!} \right|^2$$
(12)

en donde [x] significa la parte entera de x.

# 3 Algunas propiedades estadísticas

# 3.1 Valor esperado del operador de número para el estado de vacío

Si calculamos el valor esperado del número de fotones con respecto al estado de vacío  $|\alpha\rangle = |0\rangle$ , se encuentra un crecimiento exponencial cuando  $\chi = 0$  y algunas oscilaciones pequeñas debidas a la dependencia temporal de la frecuencia (ver figura 1, azul); este efecto está relacionado con el llamado Efecto Casimir Dinámico [14] que consiste en la generación de fotones a partir del estado de vacío. Cuando el término no lineal es diferente de cero  $(\chi \neq 0)$  el número medio de fotones disminuye drásticamente (ver figura 1, amarillo, verde y naranja) presentando oscilaciones cuya frecuencia aumenta al aumentar el parámetro no lineal.



Figure 1: Evolución temporal del valor esperado del número de fotones a partir del estado de vacío. Parámetros utilizados:  $\chi = 0$  (azul),  $\chi = 0.025$  (amarillo),  $\chi = 0.085$  (verde),  $\chi = 0.25$  (naranja). En todos los casos  $\kappa = 0.05$  y  $\Omega_0 = 1$ .

## 3.2 Parámetro de Mandel

El parámetro Q de Mandel arroja información acerca de la naturaleza de la distribución estadística de los fotones de un estado dado. Se define como:

$$Q = \frac{\langle \hat{n}^2 \rangle - \langle \hat{n} \rangle^2}{\langle \hat{n} \rangle}.$$
 (13)

Para un estado coherente se tiene que:

$$\langle \alpha | \hat{a}^{\dagger} \hat{a} | \alpha \rangle = \alpha^* \alpha \langle \alpha | \alpha \rangle = |\alpha|^2$$

en donde usamos  $\hat{a}|\alpha\rangle = \alpha |\alpha\rangle$  y  $\langle \alpha | \hat{a}^{\dagger} = \alpha^* \langle \alpha |$  y el hecho de que los estados  $|\alpha\rangle$  están normalizados. Procediendo de manera similar obtenemos:

$$\langle \alpha | \hat{n}^2 | \alpha \rangle = \langle \alpha | (\hat{a}^{\dagger 2} \hat{a}^2 + \hat{a}^{\dagger} \hat{a}) | \alpha \rangle = \alpha^{*2} \alpha^2 + \alpha^* \alpha = |\alpha|^4 + |\alpha|^2$$

por lo tanto, para un estado coherente el parámetro de Mandel es

$$Q = \frac{|\alpha|^4 + |\alpha|^2 - |\alpha|^4}{|\alpha|^2} = 1.$$
 (14)

Para un estado en donde el parámetro de Mandel está en el rango  $0 \leq Q < 1$  la estadística es sub-Poissoniana y para un estado en donde Q > 1 la estadística es super-Poissoniana. Los estados con estadística sub-Poissoniana son estados no-clásicos [15]. De la figura 2 vemos que para  $\alpha$  real, el estado



Figure 2: Evolución temporal del parámetro de Mandel para  $\alpha = \sqrt{18}$  (amarillo),  $\alpha = 3 + i3$ (verde) ambas con  $\chi = 0.125$ ,  $\kappa = 0.05$  y  $\Omega_0 = 1$ .

tiene siempre un parámetro de Mandel mayor o igual a uno correspondiente a un estado coherente (cuando es igual a uno) o bien a un estado clásico (cuando es mayor que uno). En cambio, cuando  $\alpha$  es un complejo, encontramos regiones del tiempo en donde el parámetro de Mandel toma valores menores a uno correspondiendo a estados no clásicos con estadística sub Poissoniana. En ambos casos el número medio de fotones es igual a 18.

## 3.3 Compresión y dispersiones

Para analizar la evolución temporal de las distintas observables consideremos los operadores de creación y aniquilación en la representación de Heisenberg:

$$\hat{a}(t) = U_I^{\dagger} U_0^{\dagger} \hat{a} U_0 U_I = U_I^{\dagger} \left( \hat{a} e^{-i(\Omega_0 + \chi)t} e^{-2i\chi t \hat{n}} \right) U_I$$
(15)

en donde usamos que  $f(\hat{n})\hat{a} = \hat{a}f(\hat{n}-1)$ . Al aplicar la transformación con el Hamiltoniano no lineal  $H_0$  al operador de aniquilación  $\hat{a}$  hemos obtenido el operador en la representación de interacción  $\hat{a}_I(t) = \hat{a}e^{-i(\Omega_0 + \chi)t}e^{-2i\chi t\hat{n}}$  que contiene al operador de número en la exponencial. Procediendo de manera similar a la que usamos al principio de estas notas, aproximamos este operador por  $\hat{a}e^{-i(\Omega_0 + \chi)t}$  y aplicamos la segunda transformación

$$\hat{a}(t) = U_I^{\dagger} \hat{a} U_I e^{-i(\Omega_0 + \chi)t} = \left[ \hat{a} (e^{\alpha_2} - 4\alpha_1 \alpha_3 e^{-\alpha_2}) + 2\alpha_1 e^{-\alpha_2} \hat{a}^{\dagger} \right] e^{-i(\Omega_0 + \chi)t}$$
(16)

de manera similar obtenemos

$$\hat{a}^{\dagger}(t) = \left[\hat{a}^{\dagger} - 2\alpha_3 \hat{a}\right] e^{-\alpha_2} e^{i(\Omega_0 + \chi)t}$$
(17)

Estas transformaciones se pueden escribir en forma matricial como:

$$\begin{pmatrix} \hat{a}^{\dagger}(t) \\ \hat{a}(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11}(t) & a_{12}(t) \\ a_{21}(t) & a_{22}(t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{a}^{\dagger} \\ \hat{a} \end{pmatrix}$$
(18)

siendo los elementos de matriz:

$$a_{11}(t) = e^{-\alpha_2} e^{i(\Omega_0 + \chi)t}, \quad a_{12}(t) = -2\alpha_3 e^{-\alpha_2} e^{i(\Omega_0 + \chi)t}$$
$$a_{21}(t) = 2\alpha_1 e^{-\alpha_2} e^{-i(\Omega_0 + \chi)t}, \quad a_{22}(t) = (e^{\alpha_2} - 4\alpha_1 \alpha_3 e^{-\alpha_2}) e^{-i(\Omega_0 + \chi)t},$$

que cumplen con las condiciones  $a_{11}(t) = a_{22}^*(t)$  y  $a_{12}(t) = a_{21}^*(t)$  (que se comprobaron numéricamente) como debe ser ya que la transformación es unitaria. Conocida la forma de los operadores  $\hat{a}$  y  $\hat{a}^{\dagger}$  en la representación de Heisenberg podemos obtener la forma de cualquier observable. Consideremos por ejemplo las cuadraturas  $\hat{q}(t)$  y  $\hat{p}(t)$  definidas mediante

$$\hat{q}(t) = \frac{1}{\sqrt{2\Omega_0}} \left[ \hat{a}(t) + \hat{a}^{\dagger}(t) \right], \quad \hat{p}(t) = i\sqrt{\frac{\Omega_0}{2}} \left[ \hat{a}^{\dagger}(t) - \hat{a}(t) \right]$$
(19)

cuyos valores esperados calculados entre estados coherentes  $|\alpha\rangle$  son

$$\langle \alpha | \hat{q}(t) | \alpha \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\Omega_0}} \left[ \alpha^* (a_{11}(t) + a_{21}(t)) + \alpha (a_{12}(t) + a_{22}(t)) \right]$$
(20)

у

$$\langle \alpha | \hat{p}(t) | \alpha \rangle = i \sqrt{\frac{\Omega_0}{2}} \left[ \alpha^*(a_{11}(t) - a_{21}(t)) + \alpha(a_{12}(t) - a_{22}(t)) \right].$$
(21)

y para  $\hat{q}^2(t), \hat{p}^2(t)$  obtenemos:

$$\langle \alpha | \hat{q}^{2}(t) | \alpha \rangle = \frac{1}{2} [(a_{11}(t) + a_{21}(t))^{2} \alpha^{*2} + (a_{12}(t) + a_{22}(t))^{2} \alpha^{2} + 2(a_{11}(t) + a_{21}(t))(a_{12}(t) + a_{22}(t)) |\alpha|^{2} + (a_{11}(t) + a_{21}(t))a_{12}(t) + (a_{12}(t) + a_{22}(t))a_{21}(t) + 1]$$

$$(22)$$

$$\langle \alpha | \hat{p}(t)^2 | \alpha \rangle = -\frac{1}{2} [(a_{11}(t) - a_{21}(t))^2 \alpha^{*2} + (a_{12}(t) - a_{22}(t))^2 \alpha^2 + 2(a_{11}(t) - a_{21}(t))(a_{12}(t) - a_{22}(t)) | \alpha |^2 + (a_{11}(t) - a_{21}(t))a_{12}(t) + (a_{22}(t) - a_{12}(t))a_{21}(t) - 1]$$

$$(23)$$

con estas expresiones podemos calcular las dispersiones  $\Delta \hat{q}(t), \Delta \hat{p}(t)$ .



Figure 3: Evolución temporal de las dispersiones  $\Delta \hat{q}$  (azul) y  $\Delta \hat{p}$  (oro) para  $\alpha = \sqrt{18}, \chi = 0.125, \kappa = 0.05$  y  $\Omega_0 = 1$ .

En la figura 3 se muestra la evolución temporal de la dispersión  $\Delta \hat{q} = \sqrt{\langle \hat{q}^2 \rangle - \langle \hat{q} \rangle^2}$  en azul y la evolución temporal de la dispersión  $\Delta \hat{p} = \sqrt{\langle \hat{p}^2 \rangle - \langle \hat{p} \rangle^2}$  en dorado. Al tiempo inicial ambas dispersiones toman el valor correspondiente a un estado coherente, esto es, toman el mínimo valor posible acorde con el principio de incertidumbre de Heisenberg  $\Delta \hat{q} = \Delta \hat{p} = 1/\sqrt{2}$ . Conforme el tiempo avanza, el estado coherente pierde esta característica haciendo que las dispersiones tomen tanto valores mayores como menores a los iniciales manifestando la presencia de compresión en el estado. En la figura 4 se muestra el producto de las dispersiones, puede verse que al tiempo inicial el producto de las dispersiones toma el valor mínimo permitido por el principio de incertidumbre, como corresponde a un estado coherente. Al evolucionar en el tiempo, el producto de las dispersiones oscila tomando valores mayores



Figure 4: Evolución temporal del producto de las dispersiones  $\Delta \hat{q} \Delta \hat{p}$  para  $\alpha = \sqrt{18}, \ \chi = 0.125, \ \kappa = 0.05 \ y \ \Omega_0 = 1.$ 

al inicial y presentando un comportamiento periódico. Hay ciertos instantes para los cuales el producto de las dispersiones vuelve a ser el correspondiente a un estado coherente pero la mayor parte del tiempo el producto de las dispersiones es mayor por lo que podemos decir que el estado evolucionado pierde la característica de tener mínima dispersión. Ante un Hamiltoniano no lineal, un estado coherente no evoluciona en un estado coherente, a diferencia de la evoluci'on ante un Hamiltoniano lineal en donde se tiene estabilidad temporal.

# 4 Conclusiones

En estas notas hemos presentado una solución aproximada para el problema de la evolución temporal de estados coherentes propagándose en una cavidad con frecuencia dependiente del tiempo y en presencia de un medio no lineal tipo Kerr. El operador de evolución temporal es escrito como el producto de dos operadores; el primero corresponde a la parte del Hamiltoniano independiente del tiempo la cual consta de un término lineal en el operador de número (un oscilador armónico) y un término no lineal, cuadrático en el operador de número (medio de Kerr). El segundo operador de evolución corresponde a la evolución debida al Hamiltoniano en la representación de interacción  $\hat{H}_I(t)$ . Este contiene al operador de número en el argumento de las exponenciales lo cual hace que los operadores del Hamiltoniano  $H_I(t)$ tengan una dependencia temporal explícita por lo que no es posible aplicar el teorema de Wei-Norman. Para resolver esta dificultad, aproximamos el Hamiltoniano tomando el límite en el que el coeficiente del término no lineal es muy pequeño obteniéndose un Hamiltoniano aproximado  $\tilde{H}_I(t)$  que es una combinación lineal de operadores (independientes del tiempo) que cierra un algebra de Lie y cuyo operador de evolución puede escribirse en forma de un producto de exponenciales. La validez de la aproximación se confirma al comparar los resultados obtenidos con cálculos numéricos usando el Hamiltoniano completo  $\hat{H}_I(t)$  y los resultados obtenidos usando el Hamiltoniano aproximado.

Agradecemos apoyo parcial por parte del CONACyT mediante el proyecto 166961 y por parte de la DGAPA UNAM proyecto IN108413.

## References

- [1] E. Schrödinger, Naturwissenschaften **14** 664 (1926).
- [2] R. J. Glauber, Phys. Rev. Lett. 10 84-86 (1963); R. J. Glauber, Phys. Rev. 131 2766-2788 (1963).
- [3] B. Yurke and D. Stoler, Phys. Rev. Lett. 57 13 (1986).
- [4] Serge Haroche and Jean-Michel Raimond, *Exploring the quantum*, Oxford University Press, 2006.
- [5] H. R. Lewis Jr. Phys. Rev. Lett. 18, 510 (1967); H. R. Lewis Jr., J. Math. Phys. 9, 1976 (1968); H. R. Lewis Jr. and W. B. Riesenfeld, J. Math. Phys. 10, 1458 (1969).
- [6] O. Castaños, D. Schurch, O. Rosas-Ortiz, J. Phys. A: Math. Theor. 46, 075304 (2013).
- [7] B. Gazdy and D. Micha, J. Chem. Phys. 82, 4926 (1985); J. Récamier and R. Jáuregui, Int. J. Quantum Chem. 62, 125-135 (1997).
- [8] T. Kiss, J. Janszky and P. Adam, Phys. Rev. A **49**(6) 4935 (1994).
- [9] D. F. Walls and G. Milburn, *Quantum Optics*, (Springer, Berlin, 1995).

- [10] Robert W. Boyd, Nonlinear Optics, Third Edition, (Academic Press, U. S. A., 2008) Ch. IV
- [11] V. V. Dodonov, M. A. Marchiolli, Ya. A. Korennoy, V. I. Man'ko and Y. A. Moukhin, Phys. Rev. A 58(5) 4087-4094 (1998).
- [12] R Román-Ancheyta, M. Berrondo, J Récamier, Journal of the Optical Society of America B 32(8) 1651-1655 (2015); R Román-Ancheyta, C González-Gutiérrez, J Récamier, Annals of Physics (enviado).
- [13] J. Wei, E. Norman, Proc. Am. Math. Soc. 15 (1964) 327.
- [14] V V Dodonov, Physica Scripta 82, 038105 (2010).
- [15] Christopher Gerry and Peter Knight, *Introductory Quantum Optics*, Cambridge University Press, New York, 2005.

#### Fuerzas Pequeñas Tras Las Propiedades De Las Fases Condensadas

Memorias de la Escuela de Verano en Física 2015

Las fases condensadas tienen propiedades que los distinguen claramente de su estado gaseoso y, sin embargo, las fuerzas moleculares responsables de estas propiedades son las mismas en ambas fases. Las interacciones químicas ordinarias, aquellas que mantienen a los átomos en las moléculas, son suficientemente fuertes para que los cambios en las condiciones normales no alteren su identidad mientras que, las interacciones intermoleculares se han llamado fuerzas débiles ya que en condiciones de energía térmica ordinaria se rompen y formen con una alta frecuencia. En este capítulo hacemos una brevísima revisión de la forma en la que ha evolucionado nuestra comprensión de ellas hasta el punto en que podemos ofrecer explicaciones de fenómenos que ocurren en disolución y hasta diseñar aplicaciones basadas en el aprovechamiento de estas débiles fuerzas.

#### 1. Introducción

La pregunta acerca de la composición y estructura de la materia conduce, tarde o temprano, a cuestionarnos sobre la naturaleza de las fuerzas que mantienen las partículas que forman los cuerpos sólidos y líquidos unidos. Históricamente, la búsqueda a la respuesta original parte de conocimientos diferentes a los que utilizamos en este siglo. La diferencia radica en el reconocimiento de una estructura molecular discreta en materiales con aspecto y propiedades continuas. Sin embargo, explorar las respuestas que se han propuesto a lo largo de la historia es ilustrativo de la forma en la que se construye el conocimiento científico.

En el gran poema griego *Da Rerum Natura*[1], Tito Lucrecio Caro expone en el siglo I d. C. las ideas de pensadores como Demócrito y Epicuro quienes buscaron, siglos antes, las respuestas a los enigmas de la naturaleza alejándose de una explicación de origen divino. Allí es posible identificar algunos versos que nos acercan por primera vez a la noción moderna de las fuerzas entre partículas, recordando que, "*átomo*" corresponde más cercanamente a nuestro concepto actual de molécula que al de átomo. En el Libro II en el verso 390, dice: El vino fluye por una coladera tan rápido como es vertido, pero el aceite no. Sin duda esto es debido a que el aceite está compuesto de átomos más grandes o bien, átomos unidos entre ellos por lo que no se pueden separar tan rápido y pasan por los orificios uno a uno, y un poco más adelante, en el verso 445, Las cosas que tienen una apariencia rígida y dura deben de estar compuestas de átomos con indentaciones profundas y con algunos ganchos que los mantienen fuertemente unidos. El diamante es un ejemplo de estos. Los líquidos, por su parte, deben su consistencia fluida a que los átomos que lo forman deben ser lisos y redondos.

El primer verso citado es una analogía perfecta del propósito de la fisicoquímica teórica: ofrecer una descripción a nivel molecular de los fenómenos macroscópicos. Y ya, en el segundo verso sugiere una vía para entender: asociar las propiedades de la molécula, forma en este caso, con las interacciones posibles con sus vecinos. La vigencia de estas imágenes en la construcción de la visión *microscópica* de la materia es sorprendente.

Varios siglos después, con el nacimiento de las disciplinas científicas en el siglo XVII, Boyle y Newton expresaron con pocos años de diferencia opiniones que parecían ser contradictorias[2]. Por una parte, el trabajo de Boyle en el estudio de los gases, cuya composición no se conocía y de su naturaleza se dudaba, lo llevó a la famosa ley PV=constante. En esta expresión, P tiene un carácter repulsivo y conduce a la idea de que las partículas que forman los gases se repelen entre sí. Por el contrario, la ley de gravedad de Newton identifica la atracción entre los cuerpos y no identifica límites para su validez. De hecho, Newton mismo refiere que deben también existir fuerzas cohesivas que conduzcan a que un gas se condense en un líquido o en un sólido.

El avance en la experimentación y la búsqueda de conceptos unificadores, se enfocó más tarde en identificar el rango de distancias sobre el cual las fuerzas actuaban. En particular, resultaba desconcertante que existiese una fuerza gravitacional que actuaba a grandes distancias de forma atractiva y que al tratarse de partículas en fase gas fuese repulsiva, para ser más adelante atractiva nuevamente en sólidos y líquidos y después repulsiva otra vez como lo sugiere la baja compresibilidad de los materiales condensados. Esto llevó a mediados del siglo XVIII a que el físico croata, R. Boskovich propusiera un modelo de fuerzas oscilatorias que actúa sobre pares de partículas puntuales, al aproximarse éstas, la fuerza entre ellas aumenta y tiende a las fuerzas gravitacionales de Newton a largas distancias [3].

En la segunda mitad del siglo XIX se mostró que a partir de un modelo cinético de partículas era posible explicar el comportamiento de los gases. El éxito de este modelo apoyó la adquisición de una visión de la materia como un conjunto de partículas y el abandono de los modelos continuos de la materia. La teoría cinética de los gases y, posteriormente la ecuación de estado de J. D. van der Waals postulan que las partículas que

forman los gases interactúan entre sí. La posibilidad de incluir el tamaño de las partículas y las interacciones entre ellas y mostrar que una ecuación de estado construida con un modelo así era capaz de predecir, al menos cualitativamente, propiedades como las transiciones de fase de primer orden que el modelo de gas ideal no logra describir[4]. De hecho, la formulación de la ecuación de estado de van der Waals puede realizarse empleando los argumentos planteados por Boltzmann y empleando teoría del campo medio para identificar propiedades y funciones termodinámicas lo que dio origen a la termodinámica estadística.



Figura 1 Ilustración de Roger Boscovich en *Theoria Philosophiae Naturalis Redacta Ad Unicam Legen Viriumin Natura Existentium* 1763. [Public domain], via Wikimedia Commons. La figura más visible en el recuadro coloreado corresponde a su modelo universal de fuerzas oscilantes. https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/7/7f/Bosco-image-1-14.jpg

Al reconocer la existencia de las fuerzas y la necesidad de modelarlas correctamente apareció la necesidad de indagar su origen y con ello establecer una clara distinción entre la fuerza que actúa entre las partículas que tiene un carácter vectorial y una función de la energía de carácter escalar. Se sumó a esta lista de pendientes el reciente descubrimiento de que los átomos que forman la materia son divisibles y que las partículas que los constituyen tienen carga eléctrica. Si bien este último descubrimiento fue generador de más preguntas que respuestas en ese momento, facilitó la adopción de la teoría electromagnética de Maxwell para estudiar los fenómenos relacionados con los átomos y moléculas. Otras situaciones que complicaban la forma en la que se abordaban las fuerzas intermoleculares era la idealización de que debía existir una ley universal como la de Newton para las fuerzas gravitacionales y la falta de consenso y evidencia sobre el rango en que estas fuerzas actuaban, es decir su dependencia de la distancia. La falta de generalidad y fallos de un potencial de interacción que incluyera las masas de las moléculas y términos con dependencias variables de la distancia entre partículas, resultaba catastrófico si se intentaba utilizar tanto para fases condensadas como para gases. Todo ello solicitaba nuevos enfoques para intentar entender las interacciones entre moléculas.

La evolución conceptual que ocurre en el siglo XIX prepara el terreno científico para abandonar una concepción únicamente mecanística de la naturaleza y apropiarse de enfoques termodinámicos y estadísticos de ella. La capacidad de describir la interacción entre dos partículas con potenciales de interacción simples se enfrentaba a un nuevo problema. La construcción de un ensamble de pares de moléculas no resultaba suficiente para explicar la formación de líquidos y sólidos. Únicamente con la elucidación aproximada de la estructura electrónica de algunas moléculas en la primera mitad del siglo XX fue posible entender el origen de las fuerzas intermoleculares y obtener expresiones capaces de describir aproximadamente su comportamiento.

En este trabajo trataremos mostrar la comprensión que se ha alcanzado sobre una de las interacciones más relevantes, el enlace de hidrógeno entre moléculas de agua. Y la manera en la que se pueden estudiar, caracterizar y modelar desde la perspectiva teórica y computacional las interacciones entre el agua y un soluto particular, los halógenos a fin de alcanzar una descripción con detalle molecular de fenómenos macroscópicos. Intentamos mostrar que el estado de ésta área de estudio está lejos de ser agotado y sobre todo, existen ahora las condiciones necesarias para que el conocimiento generado se traduzca en explicaciones de fenómenos que han intrigado a la ciencia desde hace tiempo.

#### 2. Origen de las fuerzas de interacción entre moléculas. Modelos clásicos.

Una vez que fue indiscutible que la materia tiene una composición discreta, molecular o atómica y por tanto, está formada por partículas cargadas: protones y electrones, fue posible identificar claramente el origen de las fuerzas de interacción entre átomos y moléculas en su comportamiento cuántico y electromagnético. Sin embargo, su comprensión cabal requería aún ser capaces de explicar el alcance e intensidad de las mismas. Para ello fue de

inmensa utilidad el reconocer que toda interacción tiene un componente de corto alcance y otro de largo alcance, el primero repulsivo y el segundo atractivo [3]. Al verlo de esta manera fue posible distinguir, tanto los efectos a considerar en cada componente como, las diferencias particulares de cada tipo de interacción.

Para entender las características del componente de corto alcance habría que identificar cuál es la mínima distancia a la que un par de átomos o moléculas se pueden aproximar. Esto se refiere simplemente al problema del tamaño de las moléculas. Considerando que dos cuerpos no pueden ocupar la misma posición simultáneamente, debe haber una distancia de máxima aproximación entre ellos. La primera aproximación exitosa al tamaño de las moléculas la hizo T. Young quien relacionó la tensión superficial de diferentes líquidos con la energía de cohesión entre las partículas que lo forman, por lo que los datos experimentales utilizados en la forma del potencial de interacción usado permite conocer el radio de la molécula. Así obtuvo que el radio de la molécula de agua debería ser del orden de 1 Å. La teoría cinética de los gases y el trabajo de van der Waals a través de otros enfoques llegaron a resultados similares. Por ello, de manera general consideramos que la mínima distancia a la que se pueden aproximar dos átomos es la suma de sus radios de van der Waals. Aún sin conocer exactamente la densidad electrónica de átomos y moléculas, es fácil señalar que el término de corto alcance es originado por las interacciones repulsivas resultado de la sobreposición de las densidades electrónicas.

La contribución de largo alcance a la interacción se modeló exitosamente considerándola, inicialmente, como puramente electrostática, es decir, resultantes de fuerzas de Coulomb. Así, surge de manera natural un criterio de clasificación de estas fuerzas: entre iones o partículas cargadas, partículas con dipolo permanente, partículas sin carga, ni dipolo. Además, al considerar exclusivamente la componente electrostática el alcance de la interacción, es decir, la dependencia de la energía de interacción con la distancia se obtiene directamente. Usualmente, es más útil pensar en términos de potenciales de interacción que de fuerzas. Recordando que la energía de dos partículas, *i* y *j*, que interactúan se puede calcular como:  $E_{ij} = E_i + E_j + U(r)$ ; donde U(r) es el potencial de interacción entre las partículas y es función de la distancia entre ellas, la fuerza de la interacción es el gradiente del potencial:  $F_{ij} = dU/dr$ . En la Tabla 1 se muestra un resumen de las fuerzas químicas más comunes y su dependencia con la distancia.

Interacción	Dependencia del
	distancia
	distancia
Enlace covalente	Corto alcance
Enlace iónico	Corto alcance
Ion – ion	$r^{-1}$
Ion – dipolo	$r^{-2}$
Ion – partícula no polar	$r^{-4}$
Dipolo – dipolo	$r^{-3}$
Dipolo – partícula no polar	$r^{-5}$
Partícula no polar – Partícula no polar	$r^{-6}$

Tabla 1 Clasificación de las interacciones intermoleculares en términos del componente electrostático que las caracteriza y su dependencia con la distancia entre partículas. El área sombreada señala dos fuerzas químicas comunes cuya descripción es complicada debido a que su naturaleza no es puramente electrostática. En todos estos casos se ha considerado un potencial promediado vibracionalmente para estas partículas, la consideración explícita de la variable rotacional modifica la dependencia con la distancia entre ellas.

El primero en aproximar la interacción de dos moléculas como la interacción de dos dipolos permanentes fue M. Reinganum quien[5] consideró todas las posibles orientaciones entre ellos y el efecto de considerar la temperatura sobre las orientaciones posibles. Encontró que las fuerzas de atracción entre dipolos decrecen al aumentar la temperatura tendiendo a cero a altas temperaturas. Con el trabajo de Keesom, el espectro de posibles interacciones se fue generalizando al incluirse los casos: dipolo – cuadrupolo; cuadrupolo – cuadrupolo. Estos casos se identifican como fuerzas de orientación en sistemas moleculares. Por otra parte, Debye abordó el problema de las moléculas sin dipolo permanente asumiendo que los electrones no están fijos y que se mueven bajo la influencia del campo de una molécula vecina induciendo la aparición de un dipolo inducido. Si este efecto es mutuo, es decir, en el par de moléculas AB, A induce un dipolo sobre B y B sobre A, encontró que la dependencia con la distancia es proporcional a  $R^{-8}$ . A su vez, el dipolo inducido en una molécula no polar por otra con un dipolo permanente, estudiado por Falkenhagen, tiene una dependencia del tipo  $R^{-6}$  [4].

A partir de un modelo clásico basado en electrostática es posible describir, al menos cualitativamente, prácticamente todas las interacciones posibles. Las fuerzas que definen orientaciones dependen de la temperatura pero no así las que aparecen con la inducción de

dipolos instantáneos. No obstante, la física clásica no puede explicar la interacción entre dos átomos de gases nobles. No tienen carga y con una simetría esférica tampoco tienen momentos que sirvan para explicar el origen de su interacción que, aunque débil, conduce a su condensación.

### 3. La contribución de la mecánica cuántica.

En 1927, una vez que la mecánica cuántica estuvo en posibilidad de calcular la curva de interacción entre dos átomos de hidrógeno, Heitler y London identificaron que el término repulsivo en esa curva proviene del intercambio, es decir la condición agregada para satisfacer el principio de antisimetría de la función de onda. En sistemas de mayor talla se puede identificar más bien con la energía necesaria para redistribuir los electrones y evitar violar el principio de exclusión de Pauli. De esta manera, la correspondencia entre el término clásico de repulsión coulómbica tuvo también raíces en los modelos cuánticos. Existe una contribución a las fuerzas de interacción que proviene del intercambio electrónico y este término decrece exponencialmente con la distancia.

Así como Heitler y London exploraron el límite de corto alcance, Wang estudió la interacción entre dos átomos de hidrógeno que se encuentran separados por una distancia grande. La atracción de estos átomos en estas condiciones es proporcional a  $R^{-6}$ . En 1930, F. London formuló lo que se conoce como la teoría de las fuerzas de dispersión que finalmente, ofreció una explicación a la interacción entre los átomos de gases nobles. El término principal de la interacción por dispersión se comporta como  $R^{-6}$  y las fuerzas originadas por este tipo de interacción se conocen como las fuerzas de London o de van der Waals.

En 1939, Richard P. Feynman publicó, a los 21 años, un artículo en *Physical Review* en el que presenta las fórmulas para calcular las fuerzas en un sistema molecular de forma que es posible calcular el gradiente de la energía como función de la posición de los núcleos de manera directa. Un par de años antes Hans Hellman, en su libro de química cuántica, había planteado un desarrollo similar. La coincidencia de estas propuestas, generadas de manera independiente, condujo a lo que ahora se conoce como el teorema de Hellmann-Feynman. El trabajo de Feynman se refiere más allá de las fuerzas intramoleculares al sugerir que las fuerzas de van der Waals pueden explicarse de una forma alternativa. Es decir, más allá de la interacción entre dipolos inducidos en átomos distantes, la interacción entre el núcleo y la densidad electrónica deformada, da lugar a un término atractivo de largo alcance.

El componente de largo alcance de las interacciones moleculares tiene tres contribuciones:

- Contribución electrostática. Corresponde a la interacción de las distribuciones electrónicas sin distorsión de éstas.
- Contribución de inducción. Es una interacción de segundo orden y corresponde a la interacción entre distribuciones electrónicas mutuamente distorsionadas.
- Contribución de dispersión. Es una interacción atractiva de origen exclusivamente cuántico que aparece por la correlación entre las fluctuaciones de la densidad electrónica de dos átomos o dos moléculas.

Así, la descomposición de los términos de corto y largo alcance en la interacción unifican la visión clásica y cuántica de las interacciones. Permiten establecer los límites de los modelos clásicos y señalan una opción de rutas para estudiar las interacciones presentes en sistemas moleculares; comprender el origen de las propiedades macroscópicas en fases condensadas; examinar el efecto del medio sobre un soluto; diseñar materiales que eviten o bien, aprovechen la ocurrencia de interacciones específicas y, por supuesto, diseñar modelos de interacción cada vez mejores.

Sin duda alguna, la interacción que ha sido más ampliamente estudiada tanto teórica como experimentalmente son los enlaces de hidrógeno y entre ellos, los que son responsables de las propiedades del agua. Se trata de un caso particular de una interacción que puede presentarse entre moléculas con dipolos permanentes que contienen un átomo de hidrógeno enlazado a un átomo o grupo más electronegativo. A continuación abordamos con mayor detalle sus características.

#### 4. Enlaces de hidrógeno. Interacción omnipresente

Linus Pauling, quien recibió el premio Nobel de Química en 1954 por sus contribuciones a la comprensión del enlace químico, explica en su libro de Química General [6] que el enlace de hidrógeno es más débil que los enlaces covalentes e iónicos ordinarios pero mucho más fuerte que las fuerzas de atracción intermolecular tipo van der Waals. Señala también que en estos enlaces, el hidrógeno está más fuertemente unido al átomo más electronegativo de los dos que lo rodean. Esta explicación otorgó a los enlaces de hidrógeno un carácter predominantemente electrostático que justificaría que estos enlaces sólo se formen entre átomos de flúor, oxígeno y nitrógeno y que los pares de electrones sin compartir. Esa visión ha sido fuertemente modificada en las últimas décadas como consecuencia de la evidencia cristalográfica de la posición de protones entre átomos menos electronegativos y a distancias menores que la suma de sus radios de van der

Waals.<sup>1</sup> Los enlaces de hidrógeno son fundamentales para que las moléculas biológicas mantengan su estructura distintiva; en el ADN forman el mecanismos de abrir-cerrar que mantiene la doble hélice unida; aseguran la estructura 3D de proteínas con tareas estructurales y funcionales en todas las células.

Por otra parte, el hecho de que las moléculas de agua puedan formar una red infinita entre ellas ha sido ampliamente discutido como la justificación a sus peculiares propiedades. Uno de los modelos fundamentales acerca del comportamiento del agua fue propuesto por D. Bernal y R. Fowler en 1933 quienes elaboraron sobre la idea de que estos enlaces entre moléculas pueden ser deformados de manera que la estabilidad que confieren a la red es modificada por efectos térmicos [7, 8]. Así, al fundir el hielo estos enlaces se harían más flexibles y modificarían así la estructura del disolvente.

## 4.1. Definición del enlace de hidrógeno

Cualquier enlace es una interacción que tiene como resultado estabilizar un sistema formado por dos o más partículas, átomos en el caso de los enlaces químicos o moléculas en caso de los enlaces no-covalentes. Así, los enlaces de hidrógeno se acordó definirlos como la interacción atractiva entre un átomo de hidrógeno de una molécula o de un fragmento molecular X-H en el cual X es más electronegativo que H y un átomo o grupo de átomos en la misma o en diferente molécula, en el cuál hay evidencia de la formación de un enlace. En la representación X – H <sup>…</sup> Y – Z, los tres puntos señalan el enlace, la especie X-H representa el grupo donador de hidrógeno al enlace y el aceptor puede ser un átomo o un anión Y, o un fragmento de la molécula Y-Z. La evidencia de la formación del enlace puede ser de origen experimental o teórica o, de preferencia una combinación de ambas y debe satisfacer algunos de los criterios y características que se han seleccionado como determinantes por la IUPAC [8].

Durante los últimos 50 años pocas interacciones han recibido tanta atención como el enlace de hidrógeno entre moléculas de agua. La visión de este como una interacción meramente electrostática fue definitivamente modificada al efectuar un análisis de las contribuciones a la energía de interacción entre pares de moléculas de agua. En la siguiente figura se muestra la descomposición de la energía de interacción del dímero

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Este criterio histórico ha sido fuertemente cuestionado como un indicador infalible de la existencia de un enlace de hidrógeno y sólo es siempre cierto para enlaces fuertes de hidrógeno (entre especies cargadas)

de agua hecha por el grupo de Szalewicz et al. [9] empleando la metodología derivada de la teoría de perturbación adaptada por simetría (SAPT).



Figura 2 Descomposición de la energía de interacción del dímero de agua en la geometría mostrada a la derecha empleando la metodología SAPT-DFT. Tomado de la Ref [9]

Como es posible apreciar en la figura 2, en la región del mínimo de la interacción el término dominante es el electrostático, seguido del de inducción y el de dispersión y modulados por el de intercambio (repulsivo). Es por ello que ningún modelo puramente electrostático a primer orden puede reproducir con exactitud esta interacción. Incluir efectos de segundo orden (inducción) y una forma que reproduzca la contribución de origen cuántico (dispersión) es fundamental.

Por otra parte, la molécula de agua puede participar en más de un enlace de hidrógeno; dos enlaces en los que es donadora de H y otros dos como aceptora. Esta característica y la geometría tetraédrica que múltiples enlaces de hidrógeno adopta está atrás de sus propiedades en fases condensada.

#### 4.2. La cooperatividad. Efecto secundario de la interacción.

Las interacciones entre moléculas tienen efectos de segundo orden: la existencia de una interacción intermolecular modifica la densidad electrónica de cada molécula de manera diferente. Los aceptores del protón, deformarán su densidad electrónica para
hacerla accesible al átomo o grupo de la molécula donadora, por lo general, más deficiente en densidad electrónica. Al modificarse la densidad entre ellas, las interacciones subsecuentes con otras unidades serán ligeramente diferentes que la que se establece entre sólo dos de ellas. Entre moléculas de agua así como entre agua y otras moléculas con interacciones tipo enlace de hidrógeno, esta característica ha sido ampliamente estudiada. En el caso del agua, los efectos cooperativos o no aditivos pueden contribuir en ocasiones hasta con más del 30% de la energía de estabilización de agregados como se muestra en la siguiente tabla:

(H <sub>2</sub> O)n	Energía de Interacción	% de la estabilidad con	
	(kcal mol <sup>-1</sup> )	origen en la cooperatividad	
Dímero	-5.01	0	
Trímero cíclico	-15.9	6	
Tetrámero cíclico	-27.9	39	
Pentámero cíclico	-37.7	47	
Hexámero cíclico	-42.6	30	

Tabla 2. Ejemplo de la importancia de la cooperatividad en agregados de moléculas de agua. Todas las energías de interacción fueron calculadas a nivel MP2/aug-cc-pVTZ y la cooperatividad o la contribución no aditiva de la interacción.

Estos efectos no aditivos tienen como consecuencia la estabilidad de las fases condensadas del agua. Si bien las estructuras seleccionadas como ejemplo en la tabla 2 no son representativas de las estructuras que aparecen en el líquido, es posible percatarse de que existe una fuerte correlación entre el tamaño del agregado y la estabilidad conferida a través de los efectos de muchos cuerpos. Modelar apropiadamente este tipo de contribuciones a la estabilidad requiere idealmente de un campo de fuerzas en el que la polarizabilidad de las moléculas sea considerado de manera explícita y parametrizado para reproducir la magnitud de estas contribuciones.

La capacidad de hasta cuatro enlaces de hidrógeno por molécula de agua conduce a una red dinámica de ellos que se extiende a través del espacio. La disposición geométrica de las regiones de donación y aceptación de H en ella impone restricciones estructurales particulares al líquido y al sólido que repercuten en propiedades como su densidad, su capacidad calorífica y conductividad térmica, además de la posibilidad de interactuar y acomodar solutos en su seno.

# 5. La interacción del agua con otras moléculas. El caso del Br<sub>2</sub>

Al introducir un soluto en un disolvente el balance de las fuerzas en juego: disolvente – disolvente, disolvente – soluto y soluto – soluto se anticipa como el factor determinante de las propiedades de la disolución. Sin embargo esta visión no fue siempre la comúnmente adoptada por la comunidad científica. Por una parte, la aditividad de propiedades era la visión más común en la explicación de numerosos fenómenos de interés fisicoquímico y por otro, el desconocimiento de la naturaleza de las interacciones posibles promovió que muchos fenómenos fueran adjudicados exclusivamente a la naturaleza del disolvente. Gracias a la capacidad cada vez mejorada de calcular con mayor exactitud la interacción entre moléculas y las herramientas para analizar las contribuciones en juego es posible modelar cualitativa y cuantitativa algunos fenómenos en disolución.

El color de los materiales, la forma de controlarlo, producirlo y modificarlo es una de las tareas que ha sido objeto de estudio desde el origen de las primeras culturas. Desde el S. XIX, se comenzó a estudiar sistemáticamente el origen del fenómeno en el cual un mismo soluto podía producir disoluciones de colores diferentes al cambiar el disolvente. Este efecto, al que se le dio el nombre de efecto solvatocrómico, es particularmente evidente en las disoluciones de halógenos (X<sub>2</sub> con X = Cl, Br o I). En la siguiente figura se ilustra lo observado para el caso del yodo.<sup>2</sup>



Figura 3 Fotografía de disoluciones de yodo en (de izquierda a derecha) ciclohexano, diclorometano y agua. El color del yodo sólido, morado muy obscuro es el resultado de dos bandas de transición que se mezclan cubriendo prácticamente toda la región del espectro visible. Tomado de la ref 10

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> No todos los fenómenos solvatocrómicos que se conocen hasta la fecha tienen el mismo origen físico. De hecho, es extremadamente difícil estudiar muchos de ellos debido al complejo acoplamiento de muchas interacciones y procesos dinámicos. Los halógenos representan un ejemplo teórica y experimentalmente abordable por su simplicidad molecular.

El máximo del espectro de absorción del yodo en el disolvente menos polar, el ciclohexano, se desplaza poco con respecto al medido en la fase gas mientras que el obtenido a partir de la disolución acuosa se desplaza 3000 cm<sup>-1</sup> a mayores frecuencias (corrimiento al azul), además de ensancharse considerablemente [10]. La controversia que se dio al intentar explicar un fenómeno como el observado en las disoluciones de halógenos incluía argumentaciones en las que se aseguraba era la naturaleza del disolvente , en particular su polaridad la responsable de este efecto mientras que un reducido grupo exploraba la hipótesis de la naturaleza de las interacciones disolvente – soluto. Uno de los primeros en ofrecer una propuesta para explicar la interacción fue Mulliken quien en 1950 [11] propuso un complejo estabilizado por la transferencia de carga del disolvente hacia el halógeno. Su propuesta de estructura estaba equivocada y aún cuando existía ya evidencia cristalográfica[12] de una interacción entre los pares de electrones libres del disolvente, generalmente en el oxígeno, y el halógeno alineado con ellos, la idea de la transferencia de carga prevaleció por otros cincuenta años.



Figura 4. Tres complejos  $Br_2$ - $H_2O$  mínimos de la superficie de energía potencial del sistema cuyas energías de interacción fueron obtenidas a nivel MP2/aug-cc-pVDZ y corregidas del error BSSE

Los estudios espectroscópicos y teóricos realizados en las tres últimas décadas del siglo XX mostraron que la interacción entre las especies de X<sub>2</sub> y agua es fundamentalmente diferente a la observada para la especie HX, es decir, no se trata de un enlace de hidrógeno y, a pesar de la no polaridad de los dihalógenos, su alto momento cuadrupolar podía invocarse como la razón por la cuál estos forman especies estables con el agua. Los experimentos de espectroscopía roto-vibracional del grupo de A. Legon [13] reunieron evidencia suficiente acerca de la existencia de una interacción particular entre el agua y los halógenos [14]. Los cálculos de mecánica cuántica sirvieron para determinar las características de las interacciones posibles para los

complejos con  $Cl_2$  y  $Br_2$ .[15] El mínimo global corresponde a un complejo unido por un enlace de halógeno y los otros dos, más débiles son interacciones tipo van der Waals, es decir, con un componente dispersivo importante. En la siguiente figura se muestran las estructuras de estos complejos.

La primera de esas estructuras representa la interacción que se definió como enlace de halógeno en 2008 por la IUPAC.[16] Este tipo de enlace no covalente se establece entre un átomo de halógeno, X y un átomo o grupo de átomos en diferentes moléculas y sus contribuciones principales son similares a las de un enlace de hidrógeno, electrostática, inducción y dispersión. Como consecuencia de esta interacción una importante polarización del dihalógeno ocurre, se modifica la distancia de equilibrio del enlace en el halógeno y los átomos involucrados, donador y los halógenos se encuentran en un arreglo lineal. La deficiencia de densidad electrónica en el halógeno en la región de los extremos moleculares debida a la formación del enlace  $\sigma$  entre los halógenos a partir de alguno de los orbitales p en ellos, genera una región con potencial electropositivo que T. Clark y colaboradores designaron como el agujero- $\sigma$ [17]. A través de éste es posible aceptar densidad electrónica de un donador que accederá al orbital  $\sigma^*$ . Por otra parte, el átomo de hidrógeno en la molécula de agua se orientará hacia la región del cuadrupolo formada por los orbitales  $\pi$  de no enlace en ambos átomos. Si bien parecería que ambas interacciones pueden ser justificadas en términos electrostáticos, el análisis de las contribuciones en ambas es diferente como se muestra en la siguiente figura[18].



Figura 5 Análisis SAPT de los términos que contribuyen a la energía de interacción de los complejos en los complejos de  $Br_2-H_2O$  en sus estructuras XB y HXa respectivamente.

En 2006, el grupo de K. Janda realizó estudios de espectroscopía de absorción para bromo en diferentes ambientes acuosos; disuelto en agua líquida, atrapado en hielo (I) a baja temperatura y también en su forma de hidrato gaseoso. Sus resultados[19] aparecen en la siguiente figura.



Figura 6 Resultados experimentales de la espectroscopia de absorción de  $Br_2$  en A) fase gaseosa, B) el hidrato gaseoso de  $Br_2$  y c) disolución acuosa líquida. Tomado de la ref (19) con permiso.

Al igual que en el caso del yodo, al disolver el bromo en agua líquida se observa un ensanchamiento importante de la señal y un desplazamiento de 1760 cm-1 del máximo hacia mayores frecuencias. Lo que ocurre en el hielo es bastante similar pero no así lo que se observó en el hidrato gaseoso.<sup>3</sup> En este último caso, el corrimiento es menor, 800 cm<sup>-1</sup> y el ensanchamiento es también menor que en el líquido. Los resultados son sorprendentes ya que el efecto solvatocrómico está asociado a la modificación del espectro de absorción en disolventes diferentes y en estos experimentos el disolvente es el mismo, agua. Aquí hay dos preguntas importantes que sería conveniente intentar resolver desde la química computacional: ¿qué es lo que provoca el corrimiento del máximo de absorción y su ensanchamiento? y ¿por qué el efecto observado en el hidrato gaseoso es diferente que el del líquido?

 $<sup>^3</sup>$  Un hidrato gaseoso es un compuesto no estequiométrico en el que moléculas de tamaño pequeño (5 – 9 Å) se alojan en cavidades poliédricas regulares formadas por moléculas de agua.

### 5.1. La modificación del espectro de absorción

Con ayuda de un diagrama de orbitales moleculares, como el que se muestra en la siguiente figura, es posible identificar las excitaciones que están involucradas en el espectro de absorción de las moléculas de dihalógeno. Los dos pares de electrones que ocupan el orbital  $\pi$  degenerado que corresponde al HOMO (*highest occupied molecular orbital*, por sus siglas en inglés) al excitarse pueden acceder al orbital de anti-enlace  $\sigma^*$ . De hecho existe más de un estado excitado lo que da lugar a los estados A, B y C[19].



Figura 7 Diagrama de OM de  $X_2$  en el que se muestran los estados excitados A, B y C que dan lugar al espectro de absorción en la región visible del espectro electromagnético. Tomado de ref. (19) con permiso

Una mayor separación entre el estado fundamental y los estados excitados se traduce en el corrimiento observado hacia mayores frecuencias en el espectro de absorción. A fin de conocer si la separación de los estados se debe a una estabilización del fundamental o una desestabilización de los excitados se realizó un estudio con metodologías de función de onda *ab initio* de los complejos identificados previamente. En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos en ese estudio.

Complejo	$Br_2-H_2O$ (XB)	Br <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O (HXa)	Br <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O (HXb)
$\Delta E (cm^{-1})$	1983	533	571

Tabla 3 Desplazamiento del máximo de absorción para los complejos Br<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O empleando el método CCSD(T) con geometrías optimizadas a nivel MP2/aug-cc-pVDZ. Referencia (18)

Ambas interacciones, XB y HX, conducen a corrimientos hacia el azul al estabilizar el estado fundamental. Sin embargo, el efecto del enlace de halógeno es muy diferente que el producido por la interacción H-X. El primero conduce a un estado excitado disociativo ya que al promover un electrón hacia el orbital  $\sigma^*$  la densidad electrónica del donador es repelida y por lo tanto el complejo se rompe. La mayor estabilidad del complejo XB comparado con los HX conduce a un corrimiento más importante. En el caso de los HX, la interacción rompe la degeneración del orbital HOMO y sólo conduce a un corrimiento moderado.

La aparente coincidencia del corrimiento calculado para el complejo XB entre el bromo y el agua con el medido experimentalmente en disolución acuosa sugiere que este tipo de estructuras pueden ser responsables de la observación. Sin embargo, es difícil pensar que en disolución acuosa el efecto de un mayor número de moléculas de agua no tiene ningún efecto sobre el corrimiento. Eso, sin considerar que no se sabe aún como es la hidratación de un soluto no polar que puede formar interacciones específicas con el disolvente cuya magnitud es al menos el 60% de las propias entre el disolvente. Al estudiar complejos con un mayor número de moléculas de agua (hasta cinco) alrededor del Br<sub>2</sub> y explorar algunos de los isómeros más estables de ellos fue posible calcular corrimientos que alcanzan hasta  $\approx$ 5000 cm<sup>-1</sup>[18]. Es cierto que las estructuras estables en la fase gaseosa no se conocen aún pero, dada su forma (ciclos con tres, cuatro o cinco moléculas) es posible considerar que entrópicamente no estarían favorecidos para encontrarse en el seno del líquido.

#### 5.2. El efecto del medio sobre el espectro de absorción.

Los estudios señalados en la sección anterior confirmaron que la interacción entre el agua y el dihalógeno son los responsables de la modificación de las propiedades espectroscópicas. Sin embargo, no ofrecen una justificación satisfactoria a las diferencias en comportamiento observadas en las diferentes fases acuosas. Por otra

parte, la incorporación de un mayor número de moléculas alrededor del bromo resulta en una situación poco práctica por el costo computacional que eso representa.

El problema fundamental que presenta el estudio de disoluciones de halógenos en diferentes fases está asociado al enorme número de grados de libertad que el sistema tiene y la necesidad de realizar un muestreo estadísticamente significativo de la hipersuperficie de energía potencial del sistema, no sólo de una estructura estable. Esto presenta en sí dos aspectos delicados. El primero, contar con un potencial de interacción disoluto-solvente capaz de describir correctamente todas las interacciones presentes en el sistema. Y el segundo, que la información obtenida pueda reflejar las propiedades espectroscópicas del sistema de manera razonable, solicitar precisión espectroscópica está, por supuesto, fuera de las posibilidades técnicas de la simulación numérica actual. Pero por otra parte, existe la enorme ventaja de que una simulación numérica es una metodología que permite estudiar el sistema en condiciones más reales, es decir, considerar las condiciones termodinámicas del sistema y derivar por tanto de este tipo de estudios propiedades estructurales y dinámicas comparables con el experimento.

Haciendo uso de un potencial semi-empírico desarrollado hace algunos años para el tratamiento de las interacciones enlaces de hidrógeno y en particular en agua, PM3-PIF[20], se decidió estudiar el efecto del movimiento de las moléculas de bromo en el interior de las cajas del hidrato. La intención de ese estudio fue identificar la existencia o no de orientaciones preferenciales del bromo que pudiesen justificar el desplazamiento observado en el hidrato gaseoso. Por supuesto, una caja no corresponde exactamente al ambiente del hidrato cristalino en el que todas las moléculas de agua de las cajas se encuentran formando cuatro enlaces de hidrógeno mientras que en las cajas aisladas todas las moléculas que forman la caja únicamente participan en tres enlaces de hidrógeno.

El método PM3 [21, 22], de donde deriva el modelo PM3-PIF, es un método cuántico en el que se realizan algunas aproximaciones como únicamente considerar los electrones de valencia y substituir las integrales bi-electrónicas por parámetros. En sus orígenes fue parametrizado para reproducir las energías de formación de moléculas covalentes y resultó inadecuado para tratar la interacción intermolecular debido a la carencia de información útil para una parametrización correcta de los términos de largo alcance de la interacción atómica. Al introducir la modificación PIF, estos errores se corrigieron al modificar los términos de interacción entre cores por funciones parametrizadas con información ab initio de buena calidad sobre la interacción entre pares de moléculas de agua. Así, este modelo cuántico se comporta como un potencial refinado que hace un tratamiento explícito, aunque aproximado, de la densidad electrónica; incluye la flexibilidad molecular y en una modificación posterior describió correctamente la transferencia de protón entre moléculas de agua. Se parametrizaron las funciones Br-O y Br-H de forma que el modelo describiera correctamente una superficie de interacción del complejo Br<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O [23].

Si bien este modelo es útil para seguir el comportamiento dinámico del sistema no es lo suficientemente exacto para estudiar los estados excitados. Por tal razón es necesario implementar metodologías híbridas o multi-escala. La opción elegida consistió en hacer un muestreo amplio de la dinámica de bromo en las cajas que permita identificar las orientaciones más relevantes para, posteriormente, estudiar su comportamiento espectroscópico con otras metodologías. Más que un tratamiento multi-escala del problema, se optó por un tratamiento multi-etapa en la que la exactitud del método va avanzando sobre estados que estadísticamente son relevantes y fueron determinados con un modelo que describe correctamente las interacciones pertinentes[24].

El modelo se ha utilizado para estudiar la dinámica de  $Br_2$  en las cajas del hidrato, en disolución líquida a dos temperaturas diferentes con 210 moléculas de agua y una molécula de bromo y en la celda unitaria TS1 del hidrato que considera 172 moléculas de agua y 20 moléculas de bromo. Aquí sólo describimos el trabajo inicial hecho en las cajas de clatrato[24].

La celda unitaria del hidrato gaseoso de bromo está formada por tres tipos de cajas. La nomenclatura de ellas señala el número de caras pentagonales que tiene,  $5^{12}$ , la dodecaédrica, y el número de caras hexagonales,  $5^{12}6^2$  con dos caras hexagonales y la  $5^{12}6^3$  cuyas geometrías se muestran en la siguiente figura.



Figura 8 Modelos de las cajas poliédricas identificadas en la celda unitaria (TS1) del hidrato gaseoso de bromo. Los vértices corresponden a la posición del átomo de oxígeno del agua y cada vértice forma un enlace de hidrógeno con las cajas vecinas. La caja  $5^{12}$  no puede albergar un Br<sub>2</sub> por restricciones de talla.

Las trayectorias de dinámica molecular (DM) que se calcularon para el bromo en el interior de las cajas  $5^{12}6^2$  y  $5^{12}6^3$  revelaron las orientaciones del dihalógeno más probables. En la siguiente figura se muestra la distribución angular relativa en cada una de las cajas.



Figura 9 Funciones de distribución angular del Br2 a lo largo de las trayectorias de DM a 100 K calculadas con el potencial PM3-PIF. Figura tomada de la Ref (23)

La distribución de orientaciones y la probabilidad relativa en cada una de las cajas permitiría generar un corrimiento promedio en cada caja, ponderando el corrimiento obtenido por algún otro método apto para el estudio de estados excitados con la probabilidad de ocupar esa orientación. Esta propuesta, correcta en su planteamiento presenta aún dificultades técnicas para su ejecución. Las cajas contiene 24 y 26 moléculas de agua, los métodos ab initio con correlación, necesarios para tener buenos estimados de las energías de transición a estados excitados, no son suficientemente eficientes para realizarse en un tiempo y con recursos razonables. Por ello, recurrimos a generar un modelo electrostático consistente en rodear el halógeno por cargas puntuales en las posiciones de los átomos de las moléculas de agua y calcular, con el método más exacto accesible, el efecto que un campo con esta disposición geométrica tiene sobre los corrimientos.

Al utilizar un modelo de cargas simple como el de Mulliken y calcular los corrimientos esperados como función de la orientación del bromo en esa celda de cargas con el método EOM-CCSD[25] se encontró que los corrimientos promediados con la probabilidad de cada orientación conduce a transiciones desplazadas hacia el azul. los corrimientos promedio  $<\Delta v >$  fueron 146 cm<sup>-1</sup> y 379 cm<sup>-1</sup> en la celda 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup> y la 5<sup>12</sup>6<sup>3</sup> respectivamente. Si bien el valor obtenido es menor que el experimental 800 cm<sup>-1</sup>, este es del orden de magnitud correcto. Sería de esperarse que un modelo

menos aproximado que el electrostático, capaz de incluir las contribuciones por dispersión a las interacciones presentes en las cajas mejore la predicción teórica.

### 6. Conclusiones

El avance sobre la comprensión de las fases condensadas que ocurrió en el último siglo requirió aceptar la noción de que las interacciones entre las moléculas son importantes; desarrollar modelos que permitiesen entender los principios físicos de las mismas; generar metodologías útiles para medirlas experimentalmente y también para calcularlas teóricamente. La importancia de incluir, al menos aproximadamente, en el tratamiento de las interacciones no-covalentes los términos más débiles como la dispersión, ha mostrado ser fundamental para comprender los fenómenos macroscópicos que ocurren en algunos sistemas.

La comprensión completa de distintos fenómenos que ocurren en fase condensada descansa en buena medida, en el estudio con metodologías de simulación numérica como la dinámica molecular. Para que esos estudios sean realmente útiles en todos los campos deben ser capaces de describir con buena exactitud las interacciones entre las moléculas del sistema. Y, finalmente, describir las interacciones requiere conocer la física de las mismas. Objetivo alcanzable en la actualidad.

## 7. Referencias.

- 1. Lucrecio Caro, T., *Da rerum natura / De la naturaleza de las cosas: poema en seis cantos.* 96 aC 55 aC,.
- 2. Bensaude-Vincent, B. and I. Stengers, *A History of Chemistry*. 1 ed. 1996, Cambridge, Massachusetts: Harvard University Press.
- 3. Kaplan, I.G., *Intermolecular interactions: physical picture, computational methods and model potentials.* 1 ed. 2006, West Sussex, England: John Wiley & Sons LTd.
- 4. Israelachvili, J.N., *Intermolecular and Surface Forces*. 3rd edition ed. 2011, USA: Academic Press.
- 5. Reinganum, M., Ann der Phys., 1912. **38**: p. 649.
- 6. Pauling, L., General Chemistry. 3 ed. 1970, Toronto, Ontario: Freeman.
- Bernal, J.D. and R.H. Fowler, A Theory of Water and Ionic Solution with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions The Journal of Chemical Physics, 1933.
  1: p. 515.
- 8. Arunan, E., et al., *Definition of the Hydrogen Bond*. IUPAC Recommendation, 2004.

- 9. Mas, E.M., et al., The Journal of Chemical Physics, 1997. **107**: p. 4207.
- 10. Bernal-Uruchurtu, M.I., G. Kerenskaya, and K.C. Janda, *Structure, spectroscopy and dynamics of halogen molecules interacting with water*. International Reviews in Physical Chemistry, 2009. **28**(2): p. 223-265.
- 11. Mulliken, R.S., Structures of Complexes Formed by Halogen Molecules with Aromatic and with Oxygenated Solvents J. Am. Chem. Soc., 1950. 72(1): p. 600-608.
- 12. Hassel, O., *The Structure of Addition Compounds, Especially Those in Which Halogens Act as Electron-Acceptors.* Proceedings of the Chemical Society of London, 1957(9): p. 250-255.
- 13. Legon, A.C., J.M.A. Thumwood, and E.R. Waclawik, *The Interaction of Water and Dibromine in the Gas Phase: An Investigation of the Complex H2O-Br2 by Rotational Spectroscopy and Ab Initio Calculations.* Chem. Eur. J., 2002. **8**(4): p. 940-950.
- 14. Legon, A.C., *The halogen bond: an interim perspective*. Phys Chem Chem Phys, 2010. **12**(28): p. 7736-47.
- 15. Hernandez-Lamoneda, R., et al., *Two-dimensional H2O-Cl2 and H2O-Br2 potential surfaces: an ab initio study of ground and valence excited electronic states.* J Phys Chem A, 2008. **112**(1): p. 89-96.
- 16. Legon, A.C., The interaction of dihalogens and hydrogen halides with Lewis bases in the gas phase: An experimental comparison of the halogen bond and the hydrogen bond, in Halogen Bonding: Fundamentals and Applications. 2008. p. 17-64.
- 17. Clark, T., et al., *Halogen bonding: the s-hole*. J. Mol. Model., 2007. **13**(2): p. 291-296.
- 18. Bernal-Uruchurtu, M.I., R. Hernández-Lamoneda, and K.C. Janda, *On the Unusual Properties of Halogen Bonds: A Detailed ab Initio Study of X-2-(H2O)(1-5) clusters* (X = Cl and Br). J Phys Chem A, 2009. **113**(19): p. 5496-5505.
- 19. Kerenskaya, G., et al., *Spectroscopic signatures of halogens in clathrate hydrate cages. 1. Bromine.* J Phys Chem A, 2006. **110**(51): p. 13792-8.
- 20. Bernal-Uruchurtu, M.I., et al., *Improving description of hydrogen bonds at the semiempirical level: Water-water interactions as test case.* Journal of Computational Chemistry, 2000. **21**(7): p. 572-581.
- 21. Stewart, J.J., *Optimization of Parameters for Semiempirical Methods. I. Method.* J. Comput. Chem., 1989. **10**(2): p. 209-220.
- 22. Stewart, J.J., Optimization of Parameters for Semiempirical Methods. II. Applications. J. Comput. Chem., 1989. **10**(2): p. 221-264.
- 23. Bernal-Uruchurtu, M.I., K.C. Janda, and R. Hernandez-Lamoneda, *Motion of Br2* molecules in clathrate cages. A computational study of the dynamic effects on its spectroscopic behavior. J Phys Chem A, 2015. **119**(3): p. 452-9.
- 24. M. I. Bernal-Uruchurtu, et al., *Towards an Accurate Model for Halogens in Aqueous Solutions*, in *Quantum Modeling of Complex Molecular Systems*, J.-L. Rivail, M.F. Ruiz-López, and X. Assfeld, Editors. 2015, Springer International Publishing: Switzerland.

25. Korona, T. and H.-J. Werner, *Local treatment of electron excitations in the EOM-CCSD method.* J Chem Phys, 2003. **118**(7): p. 3006-3019.

Margarita I. Bernal-Uruchurtu Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos <u>mabel@uaem.mx</u>