

## Anexo 4

**Título:** “Desarrollos matemáticos y numéricos en el estudio de la dinámica disipativa de sistemas moleculares”

**Unidad Ejecutora Principal del Resultado:** Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas.

**Autores principales:** Helen Clara Peñate Rodríguez, Germán Alfredo Rojas Lorenzo.

**Otros autores:** -

**Colaboradores científicos:** 7

**Afiliaciones:** Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas.

### Introducción

Este trabajo está relacionado con una línea fundamental de la Física-Química moderna: la evolución de sistemas moleculares disipativos.

La utilización de modelos conservativos ha procurado que el hombre amplíe su conocimiento e información acerca de una gran diversidad de fenómenos y procesos que acontecen en la naturaleza. Estos modelos constituyen la aproximación de orden cero en la descripción de cualquier fenómeno, sin embargo, estos últimos raras veces son conservativos.

La disipación de energía en la naturaleza ha permitido desarrollar un gran número de aplicaciones tecnológicas que van desde el aprovechamiento del calor de Joule en la conducción de la corriente eléctrica hasta el diseño y construcción de los autos modernos con materiales que se deforman ante los impactos y absorben gran cantidad de la energía durante esos eventos.

Las descripciones clásica y cuántica de los sistemas de dos estados, desde una visión geométrica, resulta de gran interés debido a su considerable aplicación en los llamados “qubits”. Con el conocimiento de que el movimiento de partículas clásicas puede ser geometrizado a partir de teoremas que describen el movimiento a lo largo de las geodésicas, en el presente trabajo se encuentran las métricas, en distintas variables, para variedades qubits, con la visión de una partícula que se mueve a lo largo de la superficie de una esfera de dos dimensiones.

Los sistemas quirales pueden ser descritos fenomenológicamente a través de un potencial de doble pozo. Asociado a cada pozo está un estado del sistema *L-left* o *R-right* por sus nombres en inglés. Estos sistemas se relacionan con las sustancias ópticamente activas y los estados antes mencionados se asocian a las sustancias levógiras (L) o dextrógiras (R). Un sistema racémico está formado por la misma cantidad de moléculas en los estados L y R. Estos sistemas no son ópticamente activos y se describen con un potencial de doble pozo simétrico. Sin embargo, la deducción teórica de la presencia de interacciones electrodébiles entre los núcleos y electrones de las moléculas, nos indica que una mejor descripción del sistema se realizaría considerando el doble pozo asimétrico. Es decir, para esta situación predominaría un tipo de enantiómero sobre el otro. Hoy en día uno de los grandes retos de la comunidad científica es la medición de la diferencia de energía de los dos enantiómeros (diferencia de energía entre los dos pozos). En el conjunto de trabajos que presentamos utilizamos una formulación canónica para la descripción de los sistemas quirales, considerando inicialmente una disipación pura, y posteriormente incluyendo las fluctuaciones de un medio (baño térmico). Esta formulación se obtiene de aplicar el modelo de sistema de dos estados. El comportamiento de estos está atado a los distintos valores que toman diferentes parámetros. La comprensión de los valores admisibles de estos parámetros, así como su significado en las formulaciones clásica y cuántica, han sido rigurosamente fundamentados en este trabajo a partir de la descripción matemática de la geometría de las soluciones y del análisis de la estabilidad de estos sistemas. Presentamos una dirección de trabajo para la determinación de la diferencia de energía entre los enantiómeros midiendo la fase geométrica [4]. Realizamos un estudio de diferentes funciones de acoplamiento entre el sistema quiral y el baño térmico para el caso disipativo puro, así como un análisis de la estabilidad de las soluciones en función de los parámetros que rigen la dinámica de las poblaciones de los enantiómeros, para los casos aislados y disipativos puros. Incluimos un ruido blanco gaussiano y realizamos la dinámica estocástica del sistema [5,6].

En la evolución del sistema encontramos los dos regímenes descritos en la literatura en función de la temperatura, coherente e incoherente [7]. En todos los casos el sistema tiende al equilibrio termodinámico

## Anexo 4

descrito analíticamente por medio de integrales de camino [7,8].

La descripción teórica de la dinámica disipativa de la difusión de adsorbatos sobre diferentes superficies se ha logrado en los últimos años [1]. La presencia de los picos  $Q$  y  $T$  en la función de dispersión ha sido recientemente investigada usando simulaciones de dinámica de Langevin (disipativa) [1]. En este trabajo hemos realizado una dinámica cuántica de propagación de paquetes de ondas centrados en los adsorbatos que se difunden, hemos propuesto una expresión para la función cuántica de dispersión intermedia y hemos analizado diferentes situaciones en función de la temperatura. Igualmente en el trabajo se recoge una discusión exhaustiva sobre las manifestaciones de los efectos Zeno y anti Zeno. El ensanchamiento del pico  $Q$  de la función cuántica de dispersión implica un decaimiento muy rápido de la función de dispersión intermedia, que podría estar provocado por la manifestación del efecto anti Zeno [2].

Los medios viscosos clásicos son bastantes comunes en nuestras vidas. Sin embargo, inusualmente utilizamos estos medios en la mecánica cuántica, y mucho menos estudiamos sus efectos en la dinámica de los sistemas cuánticos. Desde este punto de vista, el Hamiltoniano de Caldirola–Kanai, dependiente del tiempo, constituye un modelo atractivo para considerar la fricción sin incluir las fluctuaciones del medio (puro disipativo). Con nuestro trabajo hemos realizado un análisis, utilizando las trayectorias Bohmianas, de la dinámica de paquetes de ondas en presencia de fricción, para entender como un medio cuántico viscoso hipotético actuaría sobre el paquete desde un punto de vista cuántico. Con este objetivo se seleccionaron una serie de sistemas modelos como la partícula libre, la partícula que se mueve en un potencial lineal, la partícula que se mueve en un potencial armónico amortiguado y la superposición de dos paquetes de ondas coherentes. Estos modelos ilustran comportamientos emergentes muy interesantes como la localización por “quantum freezing” [3].

### Novedad científica e impacto

El aporte fundamental del presente resultado es de tipo científico y puede quedar resumido en los siguientes aspectos:

- Se ha desarrollado la estructura matemática para el estudio de la quiralidad molecular a partir de un sistema de dos estados.
- Se identifican de las condiciones de estabilidad en las soluciones para el sistema quiral aislado y para el sistema de dos estados disipativo.
- Se ha propuesto una dirección de trabajo par la determinación de la diferencia de energía entre los enantiómeros de moléculas quirales.
- Se ha desarrollado un estudio de estabilidad en las soluciones de la dinámica de un sistema quiral aislado y de un sistema quiral disipativo.
- Se ha presentado una formulación geométrica para sistemas de dos estados, particularizando en los sistemas quirales.
- Se ha implementado correctamente el término estocástico en la dinámica disipativa de sistemas quirales para considerar las interacciones del mismo con el entorno.
- Se han observado los regímenes coherente e incoherente en la evolución de los sistemas quirales en función de la temperatura, alcanzando el sistema el equilibrio termodinámico en muy buena correspondencia con los métodos de integrales de camino.
- Se estudió por primera vez la implicación de los efectos Zeno y anti Zeno en la difusión de adsorbatos por una superficie.
- Se ha asociado por primera vez un comportamiento del pico  $Q$  de la función de dispersión con la manifestación del efecto anti Zeno.
- Se ha realizado una dinámica cuántica de propagación de paquetes de ondas en el marco del Hamiltoniano de Caldirola–Kanai.

### Resumen de resultados

## Anexo 4

Los resultados del presente trabajo, que dirige su atención al estudio de la dinámica de sistemas disipativos se pueden dividir en tres grupos fundamentales que serán analizados separadamente:

### Fundamentos matemáticos para un sistema quiral

Se describen las estructuras geométricas que soportan las formulaciones tanto clásica como cuántica para sistemas quirales vistos como sistemas de dos estados. A partir de definir los espacios de fase donde transcurren las evoluciones clásica y cuántica, se llega a la correspondencia que existe entre ellos fundamentada a partir de la fibración de Hopf. Con esto, se definen las variedades qubits y se imponen las condiciones que deben cumplir los parámetros que se relacionan en los sistemas quirales para que la evolución transcurra a lo largo de las geodésicas, como demanda la formulación matemática. Una vez introducidas las estructuras geométricas, se pasa al análisis de la estabilidad de los sistemas quirales, determinando el rango de valores que de los parámetros que conducen a un comportamiento estable de las soluciones, tanto para el caso de sistemas cerrados como disipativos.

### La evolución de sistemas quirales en interacción con un baño térmico.

Se estudia la competencia entre el efecto túnel, la diferencia de energía entre los estados, la acción de campo medio y efectos de disipación en la transferencia de población entre los estados involucrados (L y R). Se describe la dinámica del sistema quiral con un Hamiltoniano de dos estados utilizando variables canónicas. Se propone una ecuación de Langevin para incluir en el modelo los efectos disipativos a partir de un Hamiltoniano de Caldeira–Leggett. Mostramos que la disipación de energía refuerza la diferencia de poblaciones entre los dos estados, y bloquea el efecto túnel conduciendo a estados estacionarios no racémicos. Se presenta un estudio de estabilidad de las soluciones para el sistema aislado y con disipación. Se realiza un análisis de la fase geométrica que adquiere el sistema quiral durante una evolución cíclica, tanto para los estados quirales puros como para la superposición de estos. El modelo de dos estados describe la fuerte dependencia de la fase geométrica con la relación efecto túnel-diferencia de energía entre enantiómeros. La eventual detección de la fase geométrica constituye una vía para demostrar la existencia de la diferencia de energía entre enantiómeros [4,5].

Se pone en evidencia el papel fundamental que juega la diferencia de energía entre los enantiómeros en la dinámica de estereomutación disipativa, a través de la descripción canónica del problema y utilizando la ecuación de Langevin. Las ecuaciones diferenciales acopladas que describen el proceso manifiestan una no linealidad. El formalismo canónico permitió definir un Hamiltoniano efectivo cuando se considera la fricción Óhmica en cualquier sistema de dos estados disipativo que esté en interacción con un baño de osciladores armónicos a través de acoplamientos generalizados. En particular se estudiaron los efectos de dos funciones de acoplamiento periódicas distintas (seno y coseno), las cuales fueron descritas en términos de disipación fuerte y débil respectivamente. Se discute el papel de diferentes efectos disipativos en la energía, la fase geométrica y la pérdida de coherencia encontrada en el patrón de interferencia durante la evolución cíclica del sistema [6].

Se utiliza la formulación canónica y se introduce la interacción con el medio para describir termodinámicamente a un sistema quiral. Los efectos térmicos provocados por el entorno (ruido) fueron incorporados a través de un conjunto infinito de osciladores armónicos independientes y clásicos, que se encuentran acoplados linealmente con el sistema quiral, a través de un Hamiltoniano de Caldeira–Leggett. Las variables canónicas relacionadas con las diferencias de energía y fases entre los estados involucrados contienen toda la información de la dinámica del sistema. Se analiza la competición entre los procesos de localización y delocalización que son gobernados por el efecto túnel y la asimetría del potencial de doble pozo que describe al sistema, respectivamente, en términos de la temperatura crítica. En particular, se muestra que esta temperatura crítica separa los regímenes coherente e incoherente del efecto túnel. Se obtienen los promedios térmicos canónicos de las diferencias de población y fases entre los dos estados involucrados. Esto muestra que la implementación del término estocástico en la dinámica fue correcta. La aproximación que se utiliza permite seguir la evolución del sistema hasta que alcance el equilibrio termodinámico, con muy buena exactitud. Se discute la diferencia de imponer el acoplamiento con el baño térmico a través de la variable canónica  $\Phi$  - o  $z$  - en la dinámica [7,8].

## Anexo 4

### El papel de los efectos Zeno y anti Zeno en la difusión de adsorbatos sobre una superficie.

En este trabajo se realiza una dinámica cuántica de propagación de paquetes de ondas centrados en los adsorbatos que se difunden. Se propone una expresión para la función cuántica de dispersión intermedia y se analizan diferentes situaciones en función de la temperatura. Igualmente en el trabajo se recoge una discusión exhaustiva sobre las manifestaciones de los efectos Zeno y anti Zeno. Se muestra que el ensanchamiento del pico  $Q$  de la función cuántica de dispersión, que implica un decaimiento muy rápido de la función de dispersión intermedia, podría estar provocado por la manifestación del efecto anti Zeno [2]. Igualmente, se proponen diferentes aspectos cruciales para futuras investigaciones sobre la difusión de adsorbatos sobre una superficie y la implicación o relación con los efectos Zeno y anti Zeno cuánticos. Primero, la difusión asistida por efecto túnel. Segundo, el carácter no marcoviano de la influencia del entorno y por lo tanto el papel que juega en los regímenes subóhmico y supraóhmico. Tercero, a intervalos de tiempos muy cortos, el adsorbato se encuentra principalmente dentro de uno de los pozos de potencial de la superficie corrugada, y su correspondiente movimiento cuántico es entre pozos, descritos por un potencial armónico. Este modelo simple que proponemos nos permite entender los procesos relacionados con el llamado modo T (modo traslacional frustrado). Para un oscilador armónico no amortiguado, se ha mostrado la ocurrencia de los efectos cuánticos Zeno y anti Zeno en función una probabilidad de supervivencia [9]. Un análisis similar podría realizarse en términos de la función de dispersión intermedia. Cuarto y final, se podrían realizar cálculos mecánico cuánticos de la difusión de adsorbatos sobre una superficie utilizando la llamada ecuación estocástica de Schrödinger a partir de la teoría cuántica de los sistemas abiertos [10].

### Dinámica de paquetes de ondas en medios viscosos.

Se realiza un análisis de la dinámica asociada a la fricción, para entender como un medio cuántico viscoso hipotético actuaría sobre el paquete de ondas desde un punto de vista cuántico. El estudio se realiza utilizando trayectorias Bohmianas. Para el mismo se seleccionaron una serie de sistemas modelos como la partícula libre, la partícula que se mueve en un potencial lineal, la partícula que se mueve en un potencial armónico amortiguado y la superposición de dos paquetes de ondas coherentes. Estos modelos ilustran comportamientos emergentes muy interesantes como la localización por “quantum freezing” [3].

Se presenta una aproximación para tratar la disipación en medios viscosos cuánticos, basada en la mecánica Bohmiana. La evolución del sistema se estudia a partir del paquete de onda, a través de la densidad de probabilidad y la fase. Este trabajo considera que el medio es viscoso. El problema planteado en términos del Hamiltoniano de Caldirola–Kanai nos conduce a la violación de las relaciones de incertidumbre. Introduciendo en la ecuación de Schrödinger un término de fricción proporcional a la fase de la onda (modelo de Kostin), a pesar que el sistema describe un comportamiento amortiguado similar al obtenido con el modelo de Caldirola–Kanai, la función de onda no colapsa y se conservan las relaciones de indeterminación. Desde el punto de vista físico, el papel del término no lineal es equivalente a introducir un ruido. Esto evita también que el sistema colapse.

En el trabajo proponemos posibles aplicaciones del modelo. Primero, se conoce que una partícula Browniana en movimiento en un potencial periódico, acoplado a un entorno disipativo, experimenta una transición desde un estado básico extendido a un estado básico localizado en la medida que la fricción aumenta [11,12]. Pensamos que nuestro modelo podría ayudar a comprender aspectos de este fenómeno. Segundo, cuando consideramos los movimientos de baja frecuencia (movimiento traslacional frustrado) de los adsorbatos sobre una superficie corrugada [13]. Tercero, la difusión de adsorbatos sobre una superficie plana, que implicaría la libre propagación del paquete de ondas en presencia de fricción. Cuarto, este estudio podría fácilmente ser extendido a procesos moleculares en fase gaseosa, donde las interacciones producto a la presión, entre las moléculas o átomos podrían reemplazarse por un mecanismo de fricción.

### Bibliografía

- [1] R. Martínez-Casado, A. S. Sanz, J. L. Vega, G. Rojas-Lorenzo, S. Miret-Artés. *Chem. Phys.* **370**, 180 (2010)
- [2] H. C. Peñate Rodríguez, R. Martínez-Casado, G. Rojas-Lorenzo, A. S. Sanz, S. Miret-Artés. *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 104013 (2012).
- [3] A. S. Sanz, R. Martínez-Casado, H. C. Peñate-Rodríguez, G. Rojas-Lorenzo, S. Miret-Artés. *Ann. Phys.*

## Anexo 4

347, 1 (2014)

- [4] H. C. Peñate Rodríguez, P. Bargeño, S. Miret-Artés. *Chem. Phys. Lett.* **523**, 49 (2012).
- [5] P. Bargeño, H. C. Peñate Rodríguez, I. Gonzalo, F. Sols, S. Miret-Artés. *Chem. Phys. Lett.* **516**, 29 (2011).
- [6] A. Dorta-Urra, H. C. Peñate-Rodríguez, P. Bargeño, G. Rojas-Lorenzo, and S. Miret-Artés. *J. Chem. Phys.* **136**, 174505 (2012).
- [7] H. C. Peñate-Rodríguez, A. Dorta-Urra, P. Bargeño, G. Rojas-Lorenzo, Salvador Miret-Artés. *Chirality* **25**, 514 (2013).
- [8] H. C. Peñate-Rodríguez, A. Dorta-Urra, P. Bargeño, G. Rojas-Lorenzo, Salvador Miret-Artés. *Chirality* **26**, 319 (2014).
- [9] S. Maniscalco, J. Piilo, K. A. Suominen *Phys. Rev. Lett.* **97**, 130402 (2006).
- [10] H.-P. Breuer, F. Petruccione. "The Theory of Open Quantum Systems" (Oxford: Oxford University Press 2002).
- [11] F. Guinea, V. Hakim, A. Muramatsu. *Phys. Rev. Lett.* **54**, 263 (1985).
- [12] M. P. A. Fisher, W. Zwerger, *Phys. Rev. B.* **32**, 6190 (1985).
- [13] A. S. Sanz, S. Miret-Artés, "A Trajectory Description of Quantum Processes. I. Fundamentals", (Springer, Berlin, 2012).

### Publicaciones y Distinciones

Resultados parciales del trabajo han sido objeto de 7 publicaciones en revistas internacionales de alto índice de impacto y han sido presentados en tres eventos internacionales y uno nacional. Se ha defendido una tesis de doctorado.

#### Publicaciones:

- 1- P. Bargeño, H. C. Peñate Rodríguez, I. Gonzalo, F. Sols, S. Miret-Artés. "Friction-induced enhancement in the optical activity of interacting chiral molecules" *Chemical Physics Letters* **516**, 29 (2011).
- 2- H. C. Peñate Rodríguez, P. Bargeño, S. Miret-Artés. "Geometric phase and parity-violating energy difference locking of chiral molecules" *Chemical Physics Letters* **523**, 49 (2012).
- 3- A. Dorta-Urra, H. C. Peñate-Rodríguez, P. Bargeño, G. Rojas-Lorenzo, and S. Miret-Artés. "Dissipative geometric phase and decoherence in parity-violating chiral molecules" *Journal of Chemical Physics* **136**, 174505 (2012).
- 4- H. C. Peñate-Rodríguez, A. Dorta-Urra, P. Bargeño, G. Rojas-Lorenzo, Salvador Miret-Artés. "A Langevin Canonical Approach to the Dynamics of Chiral Systems: Populations and Coherences" *Chirality* **25**, 514 (2013).
- 5- H. C. Peñate-Rodríguez, A. Dorta-Urra, P. Bargeño, G. Rojas-Lorenzo, Salvador Miret-Artés. "A Langevin Canonical Approach to the Dynamics of Chiral Systems: Thermal Averages and Heat Capacity" *Chirality* **26**, 319 (2014).
- 6- H. C. Peñate Rodríguez, R. Martínez-Casado, G. Rojas-Lorenzo, A. S. Sanz, S. Miret-Artés. "Quantum Zeno and anti-Zeno effects in surface diffusion of interacting adsorbates" *Journal of Physics: Condensed Matter* **24**, 104013 (2012).
- 7- A.S. Sanz, R. Martínez-Casado, H. C. Peñate-Rodríguez, G. Rojas-Lorenzo, S. Miret-Artés. "Dissipative Bohmian mechanics within the Caldirola-Kanai framework: A trajectory analysis of wave-packet dynamics in viscid media" *Annals of Physics* **347**, 1 (2014).
- 8- H.C. Peñate Rodríguez. "Métodos matemáticos en sistemas de dos estados". Tesis de doctorado. Facultad de Matemática. Universidad de La Habana. (julio, 2015)

#### Presentación en eventos:

- 1- Workshop on Atomic and Molecular Physics, Varadero, 2012. Germán Rojas con presentación oral y Helen Peñate con un póster.
- 2- Simposio de la Sociedad Cubana de Física. La Habana, 2014. Ambos autores con un póster.
- 3- Photodynamics Conference. Oaxaca. Mexico, 2014. Germán Rojas con presentación oral.
- 4- Workshop on Atomic and Molecular Physics, Varadero, 2015. Ambos autores con presentaciones orales.

## **Anexo 4**

Premios obtenidos:

Uno de los autores, Germán Alfredo Rojas Lorenzo, obtuvo la orden Carlos J. Finlay en enero de 2015.