



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

ANN'S COMO PROPAGADORES EN DINÁMICA CUÁNTICA

T E S I S

Que para obtener el título de:

Física

Presenta:

ITZEL JESSICA MARTÍNEZ MARCELO

Tutor:

Dr. Huziel Enoc Saucedá Félix

2023 – classicthesis v4.6

Itzel Jessica Martínez Marcelo : *ANN's como Propagadores en Dinámica Cuántica*,
Facultad de Ciencias, © 2023

TUTOR:

Dr. Huziel Enoc Saucedá Félix LOCATION:

Ciudad de México, México



ÍNDICE GENERAL

I PRÓLOGO

1	INTRODUCCIÓN	3
1.1	Organización	4

II ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER DEPENDIENTE DEL TIEMPO

2	CONCEPTOS FUNDAMENTALES DE MECÁNICA CUÁNTICA	9
2.1	Estados y Operadores	9
2.2	Operador de Propagación: Evolución Temporal de un Sistema	10
2.3	Función de Onda en el espacio de Posiciones	12
2.3.1	Densidad de probabilidad	12
3	REPRESENTACIÓN DE VARIABLE DISCRETA	13
3.1	Proyección Espectral	13
3.1.1	Representación de la Función de Onda	14
3.1.2	Colocación del Operador de Proyección	15
3.2	Base Pseudoespectral	15
3.3	Algoritmo DVR aplicado a un proceso físico-químico	16
3.3.1	Sistema de Transferencia de Protones	16
3.3.2	Elección de una base Ortonormal y Grid	17
3.3.3	Propagación de un Paquete de Onda	20

III REDES NEURONALES ARTIFICIALES (ANN'S)

4	APRENDIZAJE AUTOMÁTICO	25
4.1	Aprendizaje Supervisado	26
4.2	Aprendizaje No Supervisado	27
5	REDES NEURONALES ARTIFICIALES	29
5.1	Introducción	29
5.2	Arquitectura básica	30
5.2.1	El Perceptrón	30
5.2.2	Función de Activación y Función de Pérdida	31
5.2.3	Salida y su Función de Pérdida	31
5.3	Entrenamiento de una Red Neuronal	31
5.3.1	Modelos Multicapa	31
5.4	Multilayer Perceptron, LSTM ? or other NN maybe	31

IV IMPLEMENTACIÓN DE MODELOS DE ANN'S COMO PROPAGADORES EN DINÁMICA CUÁNTICA

6	GENERACIÓN DE DATOS DE ENTRENAMIENTO	35
6.1	Forma y Visualización de datos	35
6.2	Datos de entrada (Inputs)	35
6.3	Datos de salida (Outputs)	35
7	DESCRIPCIÓN DEL MODELO	37
7.1	Arquitectura de la Red	37
7.2	Hiperparámetros y parámetros	37
8	ANÁLISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIÓN	39
8.1	Presición del modelo	39
8.2	Inferencias	39
8.3	Conclusión	39
8.3.1	Propuestas para mejorar el modelo	39

V APÉNDICE

A	APÉNDICE	43
A.1	Variables de Parámetros para el Potencial	43
A.2	Unidades Atómicas	44

	BIBLIOGRAFÍA	45
--	--------------	----



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1	Descripción del modeo de transferencia de protones H^+ .	16
Figura 3.2	Potencial $V(r, t)$ a diferentes tiempos.	18
Figura 3.3	Funciones ortogonales $\phi_n(r)$ en el grid $\{r_i\}_{i=0}^{N-1}$ para $n = 1, ..5$	18
Figura 3.4	Paquete inicial de onda al tiempo $t = 0$. Parte real y compleja.	20
Figura 3.5	Propagación del paquete de onda.	21
Figura 3.6	Evolución temporal de la densidad $ \psi(r, t) ^2$	21
Figura 4.1	Diagrama de Venn que muestra los conceptos de Inteligencia Artificial, Aprendizaje Automático y Aprendizaje profundo.	25
Figura 5.1	Neuronas biológicas transmitiendo información	29
Figura 5.2	Diagrama de un modelo simple de Perceptrón	30
Figura 5.3	Arquitectura básica de una Red Neuronal Artificial	32



ÍNDICE DE CUADROS

Tabla A.1	Valores de parámetros del potencial utilizados para generar la gráfica de la Figura 3.2	43
-----------	---	----



LISTINGS

Listing A.1	A floating example (listings manual)	44
-------------	--	----



ACRÓNIMOS

Parte I

PRÓLOGO

1



INTRODUCCIÓN

La mecánica cuántica es un área de la física que describe sistemas a escalas atómicas. Dado que en la Física, como en las ciencias en general, gran importancia de una teoría radica en su poder de predecir, el entendimiento de la mecánica cuántica fue cuestionado por las personas de la época en sus inicios (1920's), pues sus fundamentos eran ideas revolucionarias contraintuitivas con la descripción de la naturaleza que ofrecía la mecánica que hasta entonces se conocía: la mecánica clásica, pues en esta última, dado un sistema y sus condiciones iniciales, preguntas como: ¿Dónde estará la partícula al tiempo t ?, tenían una respuesta concreta que podía ser comprobada mediante experimentos. La mecánica cuántica por otro lado, plantea una respuesta en términos de una densidad de probabilidad, en donde, hasta hacer una medición, podremos saber con exactitud la posición de una partícula.

La interpretación de la mecánica cuántica sigue siendo un tema que genera discusión, sin embargo, la validez y fortaleza de la teoría no son puestas en duda, pues es capaz de explicar el comportamiento de las partículas a pequeña escala, así como sus interacciones, de manera exitosa y de acuerdo a las pruebas experimentales.

La evolución temporal de un sistema cuántico es de gran interés para diversas áreas de la ciencia, pues tiene diversas aplicaciones para procesos químicos y biológicos. En tales procesos es importante tener una descripción cuántica del sistema, ya que trata de interacciones a niveles atómicos o moleculares. La Ecuación de Schrödinger Dependiente del Tiempo, TDSE, por sus siglas en inglés, es la ecuación que describe la evolución temporal de un sistema cuántico; por otro lado, el Hamiltoniano de un sistema, en el formalismo de la mecánica cuántica, es un operador que contiene la información de la energía total del sistema.

La solución a la ecuación de Schrödinger depende del Hamiltoniano del sistema, y cuando el Hamiltoniano tiene una dependencia temporal, como es el caso de muchos sistemas de procesos químicos, adquiere una forma más compleja dependiendo del sistema. Para resolver la TDSE y encontrar una descripción de la evolución del sistema, se pueden emplear diversos métodos analíticos o num-

reícos; sin embargo, dependiendo de la naturaleza del sistema, los cálculos y su tiempo de cómputo pueden llegar a representar un problema para obtener resultados de manera eficiente.

En los últimos años las Redes Neuronales Artificiales, ANN's por sus siglas en inglés, han sido modelos de Machine Learning que han cobrado popularidad debido a los avances en computación, al uso de Unidades de Procesamiento Gráfico (GPU's), al mejoramiento en algoritmos y modelos; y al incremento de datos. Actualmente, en diversos problemas, pueden ofrecer resultados que consumen menos tiempo y/o memoria de cómputo, con una precisión exitosa. De la manera más general, las ANN's pueden verse como gráficas computacionales de operaciones matemáticas, cuya forma de aprender¹ se basa en procesar ejemplos de datos referentes al problema o sistema en cuestión.

El objetivo de este trabajo es la implementación de una ANN que funcione como propagador para cierto tipo de sistemas cuánticos, es decir, que mapee una función de onda en un tiempo inicial t : $\Psi(r, t)$, a la función de onda después de un intervalo de tiempo Δt : $\Psi(r, t + \Delta t)$, bajo condiciones iniciales que dependen del sistema, obteniendo así, un modelo alternativo a los métodos analíticos y numéricos para la resolución de la TDSE para este tipo de sistemas.

1.1 ORGANIZACIÓN

En la segunda parte de la tesis (**Parte ii**) se abordan conceptos básicos de Dinámica Cuántica y la Ecuación de Schrödinger Dependiente del Tiempo (TDSE) para la descripción de la evolución temporal de sistemas cuánticos. En el **Capítulo 3** se desarrolla un ejemplo de método numérico para la resolución de la TDSE aplicada al tipo de sistemas cuánticos de interés para este trabajo.

La tercera parte de la tesis (**Parte iii**) describe una breve introducción sobre Machine Learning y aprendizaje supervisado, posteriormente se describen los fundamentos y características principales de las redes neuronales artificiales (ANN's).

La última parte de la tesis (**Parte iv**), detalla la implementación de un modelo particular de ANN como propagador aplicado a los sistemas cuánticos de interés (§ 3.3.1); la obtención y manejo de datos, arquitectura de la red, los pa-

¹Historicamente las ANN's fueron inspiradas por las estructuras neuronales biológicas; un concepto como el *entrenamiento* de una ANN, puede interpretarse como el proceso análogo de *aprendizaje* que tienen los organismos biológicos.

rámetros e hiperparámetros establecidos; así como la precisión obtenida y las predicciones del modelo entrenado. Finalmente se presenta un análisis de los resultados y sugerencias para implementar en trabajos futuros relacionados.

Parte II

ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER DEPENDIENTE DEL TIEMPO

2



CONCEPTOS FUNDAMENTALES DE MECÁNICA CUÁNTICA

El formalismo matemático general para trabajar en mecánica cuántica es el álgebra lineal. En las siguientes secciones se desarrollan algunos de los conceptos fundamentales en mecánica cuántica utilizando la notación de *bra-ket*, introducida por primera vez por Paul Dirac.

2.1 ESTADOS Y OPERADORES

La información física de un sistema en mecánica cuántica está contenida en su **estado** o **ket**, que en general es un elemento del espacio de Hilbert¹.

$$|\psi\rangle$$

La dimensión del espacio depende de las diferentes posibilidades o alternativas que el sistema puede tomar, por ejemplo, si el sistema es un átomo y la medición que se está realizando es de su spin, el átomo, que se representa por su estado, pertenece a un espacio vectorial de dos dimensiones, dado que existen dos posibilidades de spin. En ocasiones, las alternativas que puede tomar un estado son infinitas y no numerables, por ejemplo, cuando se requiere saber la posición o momento de una partícula.

Un **operador** \hat{a} , en mecánica cuántica, es también un elemento del espacio de Hilbert, que opera sobre los estados, y cuyo resultado es, en general un estado distinto, que pertenece al mismo espacio.

$$\hat{a} \cdot (|\psi\rangle) = \hat{a} |\psi\rangle$$

Para cada operador \hat{a} existen kets “especiales” llamados eigenkets o **eigenestados** de \hat{a} : $|a\rangle$, que al aplicarles el operador resulta el mismo estado $|a\rangle$ multiplicado por a , es decir:

¹Los espacios de Hilbert son espacios vectoriales reales o complejos de dimensión infinita que cuentan con un producto punto.

$$\hat{a}|a\rangle = a|a\rangle$$

en donde a puede ser un número real o complejo, y es llamado **eigenvalor** de \hat{a} .

Un **observable** en mecánica cuántica puede ser la posición, el momento o el spin de una partícula, y se puede representar mediante un operador. Una propiedad importante de los observables, es que son operadores Hermitianos², por lo que sus eigenvalores son valores reales, y además sus eigenestados son ortonormales, y, por construcción, forman una base completa del espacio de Hilbert.

2.2 OPERADOR DE PROPAGACIÓN: EVOLUCIÓN TEMPORAL DE UN SISTEMA

Dado un sistema cuántico a un tiempo inicial t_0 , representado por el estado:

$$|\psi_{t_0}\rangle$$

la evolución temporal del estado a un tiempo $t > t_0$ se puede escribir como:

$$|\psi_{t_0}(t)\rangle$$

haciendo referencia de que el estado evolucionado en el tiempo depende del estado inicial al tiempo t_0 .

Bajo el formalismo de la mecánica cuántica, se puede visualizar a este nuevo estado $|\psi_{t_0}(t)\rangle$, como el resultado de aplicar un operador al estado $|\psi_{t_0}\rangle$:

$$|\psi_{t_0}(t)\rangle = \mathcal{U}(t_0, t) |\psi_{t_0}\rangle$$

donde el operador \mathcal{U} es el **operador de propagación**. Para que este operador sea físicamente consistente, debe satisfacer las siguientes propiedades:

- \mathcal{U} debe ser un operador unitario, es decir, se debe cumplir que:

$$\mathcal{U}^\dagger(t_0, t) \mathcal{U}(t_0, t) = 1$$

- Propiedad de composición, para $t_0 < t_1 < t_2$:

$$\mathcal{U}(t_0, t_2) = \mathcal{U}(t_1, t_2) \mathcal{U}(t_0, t_1)$$

²El espacio de Hilbert Dual de los kets es el espacio de los bras, cada estado $|\psi\rangle$ tiene su dual correspondiente: $\langle\psi|$, así como cada operador X tiene su dual correspondiente X^\dagger , llamado Hermitiano adjunto, cuando resulta que $X = X^\dagger$, se dice que X es un **operador Hermitiano**.

A partir de estas propiedades, de la relación de energía Planck-Einstein: $E = \hbar\omega$, y de considerar al Hamiltoniano como el generador de la evolución temporal de un sistema físico[11], se puede escribir la siguiente ecuación diferencial para el operador de propagación:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \mathcal{U}(t_0, t) = H \mathcal{U}(t_0, t) \quad (2.1)$$

Se sigue que, para un estado $|\psi_{t_0}\rangle$, la evolución temporal está dada por la **Ecuación de Schrödinger Dependiente del Tiempo** para un estado:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \mathcal{U}(t_0, t) |\psi_{t_0}\rangle = H \mathcal{U}(t_0, t) |\psi_{t_0}\rangle \quad (2.2)$$

AFIRMACIÓN: Cuando el hamiltoniano H no tiene dependencia temporal, el operador de propagación toma la siguiente forma:

$$\mathcal{U}(t_0, t) = \exp\left\{\frac{-iH(t - t_0)}{\hbar}\right\} \quad (2.3)$$

Para probar la afirmación anterior, se escribe la función exponencial como serie de potencias:

$$\exp\left\{\frac{-iH(t - t_0)}{\hbar}\right\} = 1 + \frac{-iH(t - t_0)}{\hbar} + \left(\frac{-i^2}{2}\right) \left(\frac{H(t - t_0)}{\hbar}\right)^2 + \dots$$

al derivar respecto al tiempo se obtiene:

$$\frac{\partial}{\partial t} \exp\left\{\frac{-iH(t - t_0)}{\hbar}\right\} = \frac{-iH \cdot 1}{\hbar} + \left(\frac{-i^2}{2}\right) \cdot 2 \left(\frac{H}{\hbar}\right)^2 (t - t_0) + \dots$$

si se multiplica esta última ecuación se observa que se cumple la **Ecuación 2.1**.

Cuando el Hamiltoniano tiene dependencia temporal, pero conmuta en diferentes tiempos, es decir:

$$[H(t_1), H(t_2)] = H(t_1)H(t_2) - H(t_2)H(t_1) = 0$$

para $t_1 \neq t_2$, se puede probar que el operador de propagación está dado por:

$$\mathcal{U}(t_0, t) = \exp\left\{-\left(\frac{i}{\hbar}\right) \int_{t_1}^{t_2} H(t') dt'\right\}$$

Encontrar de manera analítica el operador de propagación se vuelve más complejo y complicado cuando el Hamiltoniano tiene dependencia temporal y no conmuta en diferentes tiempos, para estos casos se pueden desarrollar métodos de aproximación a la **Ecuación 2.2** como: la Expansión de Magnus, Teoría de Perturbaciones con dependencia temporal, integral de caminos, entre otros.

2.3 FUNCIÓN DE ONDA EN EL ESPACIO DE POSICIONES

Un observable comúnmente estudiado en sistemas cuánticos es la posición: \hat{x} . Como se mencionó en la sección § 2.1, un observable da lugar a un conjunto de eigenvectores: $\{|x'\rangle, |x''\rangle \dots\}$, con las siguientes propiedades:

$$\begin{aligned}\hat{x} |x'\rangle &= x' |x'\rangle \\ \langle x'' | x' \rangle &= \delta(x'' - x')\end{aligned}$$

Cualquier estado el tiempo t : $|\psi(t)\rangle$, puede ser escrito en función de los eigenestados de la siguiente manera:

$$|\psi(t)\rangle = \int dx |x\rangle \langle x | \psi(t) \rangle$$

En el formalismo de Dirac, el producto interno:

$$\langle x | \psi(t) \rangle = \psi(x, t)$$

es conocido como la **función de onda** para el estado $|\psi(t)\rangle$. Las funciones de onda en física cuántica deben cumplir con la condición de normalización:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x, t)|^2 dx < \infty$$

este conjunto de funciones de onda forma un espacio de Hilbert.

2.3.1 Densidad de probabilidad

La **densidad de probabilidad** está definida por la siguiente función:

$$\rho(x) = |\psi(x)|^2 \quad (2.4)$$

Esta relación describe para cada x en el dominio la probabilidad de encontrar a la partícula en esa posición. La probabilidad de encontrar una partícula en un intervalo dx alrededor de x está dado por:

$$|\psi(x)|^2 dx$$

El elemento dx puede ser un intervalo de longitud, cuando se considera una sola dimensión, o un elemento de volumen $d^3\vec{x}$, cuando se tratan las tres dimensiones espaciales. Experimentalmente, está relacionado con la capacidad que tiene un detector (de posición) de asegurar que la partícula está en la vecindad dx alrededor de x .

3



REPRESENTACIÓN DE VARIABLE DISCRETA

Existen diferentes métodos numéricos para resolver la ecuación de Schrödinger Dependiente del Tiempo (**Ecuación 2.2**). En esta capítulo se desarrollará un método particular conocido como el método de **Representación de Variable Discreta**, DVR por sus siglas en inglés.

Formalmente, el espacio de Hilbert de las funciones de onda es infinito, sin embargo, para resolver y tratar problemas de numericamente, es necesario hacer un truncamiento de la dimensión del espacio a un número finito N . Este espacio reducido de Hilbert, puede verse como un espacio generado por un operador de proyección, además, el espacio reducido de Hilbert tiene el mismo formalismo de la mecánica cuántica, pues, si se recuerda que la dimensión del espacio de Hilbert está dado por las distintas alternativas que puede tomar el sistema cuántico en cuestión, este espacio de dimensión N , puede ser un espacio completo para otro problema en mecánica cuántica.

3.1 PROYECCIÓN ESPECTRAL

Una función de onda y sus operadores se pueden representar mediante una base de funciones ortogonales, a esta base se le conoce como **base espectral**:

$$\{\phi_i(x)\}_{i=1}^N$$

que, por ser funciones ortogonales cumplen que:

$$\langle \phi_i(x) | \phi_j(x) \rangle = \delta_{ij}$$

Como se mencionó anteriormente, la dimensión del espacio de Hilbert se debe reducir a un número finito N , esta reducción de dimensión se puede expresar mediante un **operador de proyección**:

$$P_N = \sum_{n=1}^N |\phi_n\rangle \langle \phi_n| \quad (3.1)$$

Meiante el operador P_N se puede mapear la dinámica del espacio de Hilbert al espacio reducido de Hilbert, en particular, es de interés para resolver la **Ecuación 2.2** conocer cómo se representa el operador Hamiltoniano:

$$H = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}) \quad (3.2)$$

Utilizando la base espectral, el Hamiltoniano en el espacio reducido de Hilbert se puede representar como:

$$H_N = P_N H P_N \quad (3.3)$$

Definiendo $Q_N = 1 - P_N$, la Ecuación de Schrödinger Dependiente del Tiempo se puede escribir en términos de P_N y Q_N como un conjunto de dos ecuaciones diferenciales acopladas:

$$i\hbar \frac{\partial \psi_N}{\partial t} = P_N H P_N \psi_N + P_N H Q_N \psi_{\perp} \quad (3.4)$$

$$i\hbar \frac{\partial \psi_{\perp}}{\partial t} = Q_N H P_N \psi_N + Q_N H Q_N \psi_{\perp} \quad (3.5)$$

en donde: $\psi_N = P_N \psi$ y $\psi_{\perp} = Q_N \psi$.

Para este trabajo se usará la aproximación de Galerkin [7], en donde se desprecia la contribución de ψ_{\perp} , de esta forma, la Ecuación de Schrödinger Dependiente del Tiempo a resolver es:

$$i\hbar \frac{\partial \psi_N}{\partial t} = P_N H P_N \psi_N \quad (3.6)$$

3.1.1 Representación de la Función de Onda

Una función de onda $\psi(x)$ se puede escribir como una suma infinita en términos de funciones ortonormales ϕ_i :

$$\psi(x) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \phi_n(x) \quad (3.7)$$

con:

$$\int \phi_m^*(x) \phi_n(x) dx = \delta_{mn}$$

$$a_n = \int \phi_n^*(x) \psi(x) dx$$

para $m, n = 1, 2, 3, \dots, \infty$.

Utilizando la definición del operador de proyección de la [Ecuación 3.1](#), se puede probar que:

$$\psi_N(x) = P_N \psi(x) = \sum_{n=1}^N a_n \phi_n(x) \quad (3.8)$$

3.1.2 Colocación del Operador de Proyección

Dado un conjunto de puntos en el espacio de posiciones: $\{x_i\}$ con $i = 1, 2, 3, \dots, N$, la siguiente relación:

$$\psi_N(x_i) = P_N \psi(x_i) = \sum_{n=1}^N b_n \phi_n(x_i) = \psi(x_i) \quad (3.9)$$

está asociada a la **colocación**¹ del operador de proyección, y los puntos $\{x_i\}$ son llamados **puntos de colocación**. Los coeficientes b_n están determinados por la condición de que: $\psi_N(x) = \psi(x)$ en el conjunto de puntos de colocación.

3.2 BASE PSEUDOSPECTRAL

Una **base pseudoespectral**: $\{\theta_j\}_{j=1}^N$ se define como la base de las funciones localizadas espacialmente. La base de funciones ortogonales $\{\phi_n\}_{n=1}^N$, la colocación en la [Ecuación 3.9](#), los puntos de colocación $\{x_i\}_{i=1}^N$, y los factores de peso definidos como Δ_j con $j = 1, \dots, N$, determinan completamente la forma de la base pseudoespectral:

$$\theta_j(x) \equiv \sum_{n=1}^N \phi_n(x) \Phi_n^*(x_j) \quad (3.10)$$

donde:

$$\begin{aligned} \Phi_n(x_j) &\equiv \sqrt{\Delta_j} \phi_n(x_j) \\ \theta_j(x_i) &= \Delta_j^{-1/2} \delta_{ij} \end{aligned}$$

En conjunto, las N funciones de la base pseudoespectral generan el mismo espacio de Hilbert reducido que las N funciones ortogonales de la base espectral, y ambas bases están relacionadas mediante una transformación unitaria: Φ_n^* . Como consecuencia, se tiene que el operador de proyección es idéntico en ambas bases, es decir:

$$P_N = \sum_{n=1}^N |\phi_n\rangle \langle \phi_n| = \sum_{j=1}^N |\theta_j\rangle \langle \theta_j| \quad (3.11)$$

¹Los **métodos de colocación** son soluciones numéricas de un conjunto de ecuaciones, cuya solución resulta ser exacta en un conjunto discreto de puntos llamados puntos de colocación. [13]

Se puede probar [13], que tanto la base espectral, como la base pseudoespectral tienen propiedades de completéz y ortogonalidad completamente análogas. Esto es de particular importancia, pues, dado que ambas bases generan el mismo espacio reducido de Hilbert, los operadores se pueden escribir tanto en términos de una base, como en la otra, y, si es necesario hacer cálculos con estos operadores (como sumarlos), se puede utilizar la transformación unitaria para escribirlos en términos de la misma base.

3.3 ALGORITMO DVR APLICADO A UN PROCESO FÍSICO-QUÍMICO

En esta sección se aplicarán los conceptos revisados a lo largo del capítulo para resolver un problema físico-químico que involucra potenciales dependientes del tiempo utilizando el método DVR.

La implementación numérica se realizó en Python 3.9.7 y se encuentra disponible en el repositorio: [Transferencia de Protones](#)

3.3.1 Sistema de Transferencia de Protones

Los sistemas de **transferencia de protones** ocurren en un complejo de enlaces de hidrógeno: $A - H \cdots A'$. El modelo simplificado se muestra en la siguiente figura:

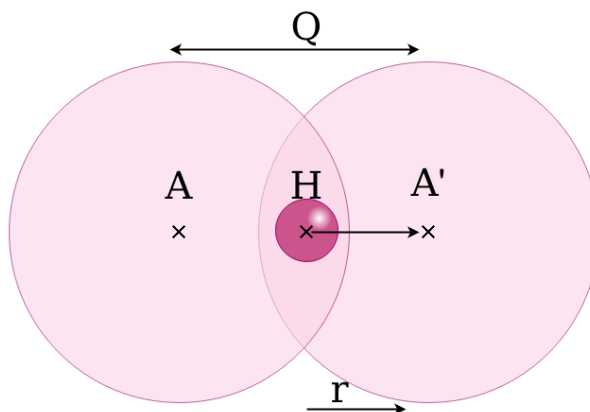


Figura 3.1: Descripción del modelo de transferencia de protones H^+ .

En donde la coordenada Q hace referencia a la separación entre los átomos A y A' , mientras que la coordenada r es la distancia del protón al centro de los enlaces. [3].

En las descripciones teóricas de la transferencia de protones, a menudo el hidrógeno es representado moviéndose a través de un pozo de doble potencial

unidimensional. [8]

A continuación se presenta un modelo particular de potencial para el sistema de transferencia de protones, en donde la descripción está dada por la coordenada del protón $r \in [-1.5 \text{ \AA}, 1.5 \text{ \AA}]$. A cada tiempo t el valor del potencial $V(r, t)$ está dado por el eigenvalor más bajo de la siguiente matriz:

$$\begin{pmatrix} U_1(r, R(t)) & V \\ V & U_2(r, R(t)) + X(t) \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

En donde $U_1(r, R(t))$ y $U_2(r, R(t))$ son potenciales de oscilador armónico, y V es una constante.

$$U_1(r, R(t)) = \frac{1}{2}m\omega_1^2 \left(r + \frac{R(t)}{2} \right) \quad (3.13)$$

$$U_2(r, R(t)) = \frac{1}{2}m\omega_2^2 \left(r - \frac{R(t)}{2} \right) \quad (3.14)$$

En las ecuaciones de potenciales de oscilador armónico, m se refiere a la masa del protón, ω es la frecuencia del pozo de protones. Los términos $U_1(r, R(t))$ y $U_2(r, R(t))$ están desplazados mediante un término de energía dependiente del tiempo: $X(t)$, y un termino de distancia dependiente del tiempo: $R(t)$. La dinámica de $X(t)$ corresponde a las fluctuaciones del entorno, mientras que $R(t)$ representa las vibraciones de los sitios donantes y aceptores de protones. [12]

$$X(t) = \lambda \cos(\omega_x t + \theta_x) + X_{eq} \quad (3.15)$$

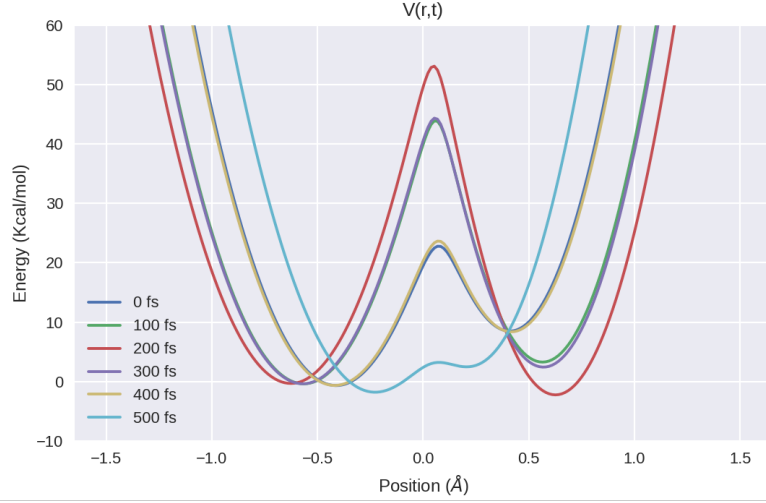
$$R(t) = (R_0 - R_{eq}) \cos(\omega_R t + \theta_R) + R_{eq} \quad (3.16)$$

La **Figura 3.2** muestra un ejemplo de potencial $V(r, t)$ generado con la implementación de las ecuaciones anteriores. Los parámetros de potencial utilizados se muestran en la **Tabla A.1**

3.3.2 Elección de una base Ortonormal y Grid

Para proceder con la solución a la TDSE **Ecuación 2.2**, elegimos una base de funciones ortogonales: [2]

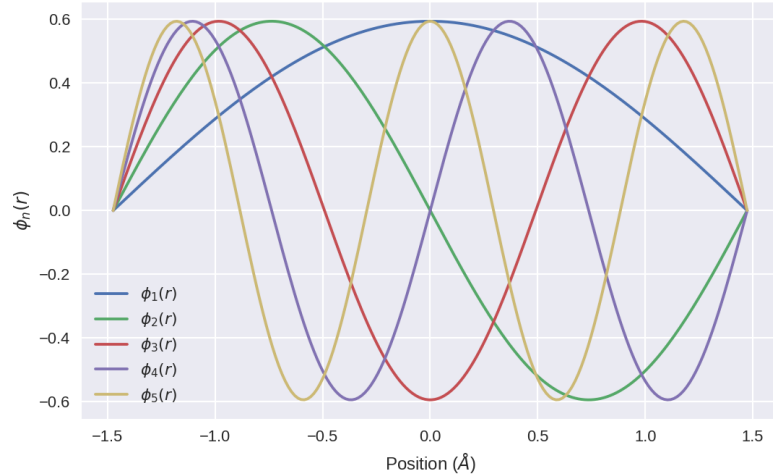
$$\phi_n(r) = \sqrt{\frac{2}{b-a}} \sin\left(\frac{n\pi(r-a)}{b-a}\right) \quad n = 1, \dots, N \quad (3.17)$$

Figura 3.2: Potencial $V(r, t)$ a diferentes tiempos.

y un grid en el espacio de posiciones:

$$r_i = a + \frac{(b - a)i}{N - 1} \quad i = 0, \dots, N - 1 \quad (3.18)$$

donde: $a = -1.5$, $b = 1.5$ y $N = 32$ para la implementación numérica, es decir, que el espacio reducido de Hilbert del sistema tiene una dimensión de $N = 200$. La Figura 3.3 muestra las primeras cinco funciones ortogonales de la base en el grid del espacio de posiciones. Las funciones ϕ_n están construidas para que se cumpla: $\phi_n(r = r_0 = a) = \phi_n(r = r_{N-1} = b) = 0$.

Figura 3.3: Funciones ortogonales $\phi_n(r)$ en el grid $\{r_i\}_{i=0}^{N-1}$ para $n = 1, \dots, 5$.

3.3.2.1 Representación de la matriz del Hamiltoniano en la Base Espectral

Los elementos de matriz de la Energía Cinética en la base pseudoespectral están dados por:

$$T_{ij}^{\theta} = \langle \theta_i | T | \theta_j \rangle = \sum_{n=1}^N \langle \theta_i | \phi_n \rangle \langle \phi_n | T | \theta_j \rangle \quad (3.19)$$

realizando la aproximación:

$$\langle \theta_j | T | \phi_n \rangle \approx \langle r_j | T | \phi_n \rangle$$

y considerando que el operador T en el espacio de posiciones r está dado por:

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} \quad (3.20)$$

se puede obtener que: [13][2]

$$T_{ij}^{\theta} \approx -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta r \sum_{n=1}^N \phi_n(r_i) \frac{\partial^2 \phi_n}{\partial r^2} \Big|_{r_j} \quad (3.21)$$

donde: $\Delta r = (b - a)/N - 1$. Obteniendo la segunda derivada de la Ecuación 3.17, y sustituyendo en la Ecuación 3.21 se tiene:

$$T_{ij}^{\theta} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{b-a} \right)^2 \frac{2}{N-1} \sum_{n=1}^N n^2 \sin \left(\frac{n\pi i}{N-1} \right) \sin \left(\frac{n\pi j}{N-1} \right) \quad (3.22)$$

que son los elementos de matriz de la Energía Cinética en la base pseudoespectral, $T^{\theta} \in \mathcal{M}_{200 \times 200}(\mathbb{R})$.

La representación de la matriz de Energía Potencial en la base pseudoespectral es más simple que la de la Energía Cinética, pues las funciones $\{\theta_i\}$ son localizadas en el espacio de posiciones r y cumplen la condición de ortogonalidad: $\langle \theta_i | \theta_j \rangle = \delta_{ij}$, así:

$$V_{ij}^{\theta} = \langle \theta_i | V(\hat{r}) | \theta_j \rangle = V(r_i) \delta_{ij} \quad (3.23)$$

$V^{\theta} \in \mathcal{M}_{200 \times 200}(\mathbb{R})$ es una matriz diagonal.

Dado un tiempo t , los elementos de la diagonal V_{ii}^{θ} están dados por $V(r_i, t)$ (Ecuación 3.12), con $i = 0, \dots, 31$.

A partir de la Ecuación 3.22 y Ecuación 3.23, se construye la matriz del Hamiltoniano en la base pseudoespectral al tiempo t :

$$H(t)^{\theta} = V(t)^{\theta} + T^{\theta} \quad (3.24)$$

en donde el Hamiltoniano tiene dependencia temporal debido a que el Potencial del sistema es dependiente del tiempo.

3.3.3 Propagación de un Paquete de Onda

Sea un paquete de onda al tiempo $t = 0$ (Figura 3.4):

$$\psi(r, 0) = \sum_{i=1}^5 C_i \cdot \phi_i(r) \quad (3.25)$$

con C_i números complejos aleatorios de una distribución uniforme, y elegidos de tal forma que: $\langle \psi(r, 0) | \psi(r, 0) \rangle = 1$

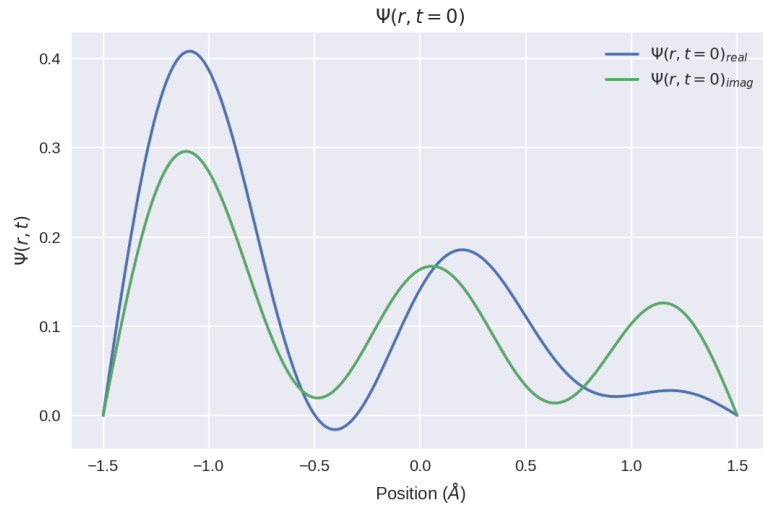


Figura 3.4: Paquete inicial de onda al tiempo $t = 0$. Parte real y compleja.

Si se toma un intervalo de tiempo Δt lo suficientemente pequeño como para que el potencial se pueda considerar constante en ese intervalo de tiempo (≈ 1 fs para el sistema en cuestión), la evolución temporal del paquete de onda está dado por (Ecuación 2.3):

$$\psi(r, t) = \exp\{-iH^\theta t/\hbar\} \psi(r, 0) \quad (3.26)$$

Si $H^\theta = UDU^{-1}$, con D una matriz diagonal:

$$\psi(r, t) = \exp\{-iUDU^{-1}t/\hbar\} \psi(r, 0)$$

así,

$$\psi(r, t) = U \exp\left\{\frac{-it}{\hbar} D\right\} U^{-1} \psi(r, 0) \quad (3.27)$$

En donde la matriz U está formada por los N eigenvectores de H^θ como vectores columna, y:

$$D = U^{-1}H^\theta U$$

La Figura 3.5 muestra la evolución de la parte real del paquete de onda en intervalos de 1 fs a lo largo de 5 fs , obtenida con la Ecuación 3.27. En la Figura 3.6 se muestra la evolución temporal de la densidad del protón.

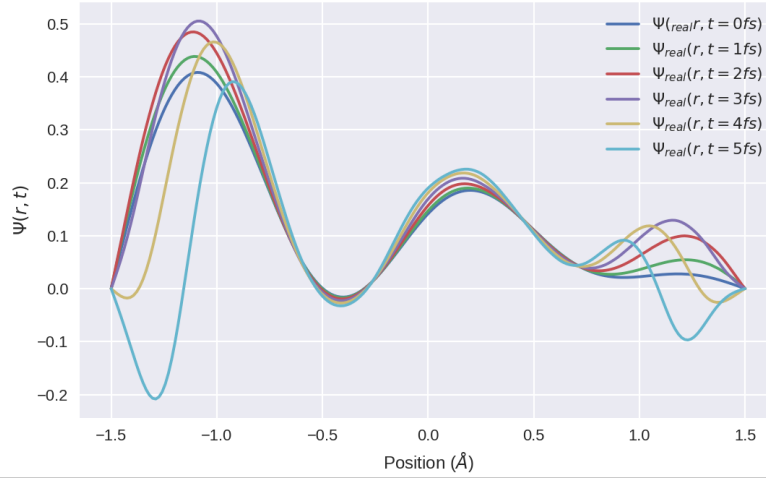


Figura 3.5: Propagación del paquete de onda.

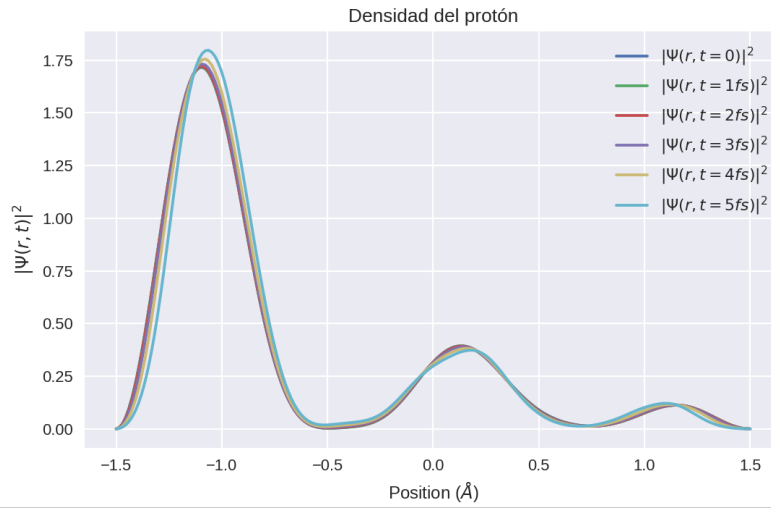


Figura 3.6: Evolución temporal de la densidad $|\psi(r, t)|^2$.

Parte III

REDES NEURONALES ARTIFICIALES (ANN'S)

4



APRENDIZAJE AUTOMÁTICO

El aprendizaje automático es como una caja de bombones: nunca sabes lo que vas a obtener... a menos que tengas buenos datos y una sólida comprensión de tus algoritmos.

— ChatGPT AI language model

La **Inteligencia Artificial**, o AI por sus siglas en inglés, se puede definir como un sistema capaz de interactuar con su entorno. Algunos ejemplos de Inteligencias Artificiales son: *Siri* de Apple y *Alexa* de Amazon. Para poder generar una respuesta al entorno, estos sistemas contienen sensores que permiten la entrada de información, en estos ejemplos la información es obtenida mediante la voz o las palabras escritas de los usuarios, esta información es procesada a través de métodos de Aprendizaje Automático o ML por sus siglas en inglés.

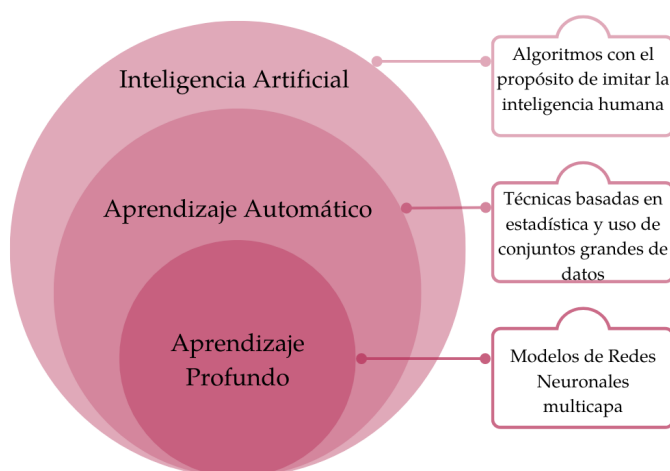


Figura 4.1: Diagrama de Venn que muestra los conceptos de Inteligencia Artificial, Aprendizaje Automático y Aprendizaje profundo.

Los métodos de **Aprendizaje Automático** se pueden definir como un conjunto de métodos que pueden detectar automáticamente patrones en datos y aplicarlos para predecir nuevos datos. A grandes rasgos, los métodos de aprendizaje automático pueden dividirse en dos categorías: aprendizaje supervisado y aprendizaje no supervisado. [9]

4.1 APRENDIZAJE SUPERVISADO

En el **aprendizaje supervisado** el objetivo es aprender, a partir de un conjunto de M datos de entrenamiento definidos como:

$$\{\vec{x}_i, y_i\}_{i=1}^M \quad (4.1)$$

una forma de mapear \vec{x}_i a y_i .

Cada vector:

$$\vec{x}_i = (x_1, x_2, \dots, x_d)_i \quad (4.2)$$

corresponde a un dato, en donde cada componente es una **característica** o **atributo** del dato en cuestión, y el número de componentes depende del problema. Algunos ejemplos de \vec{x}_i son:

- Imágenes
- Enunciados de texto
- Audios de voz
- Series de tiempo

Por otro lado, y_i corresponde a la **etiqueta** de \vec{x}_i . Cuando y_i puede tomar un valor categórico, es decir, que de un conjunto finito:

$$y_i \in \{1, \dots, c\}, \text{ por ejemplo: } 1=\text{perro}, 2=\text{gato}, \text{ etc.}$$

se dice que se trata de un problema de **clasificación**. Por otro lado, si y_i^1 es un valor real, se dice que el problema es de **regresión**.

Algunos ejemplos de métodos de aprendizaje supervisado son:

- Árboles de decisión: Para problemas de clasificación
- Regresión lineal: Para problemas de regresión
- Redes Neuronales: Para problemas de regresión y de clasificación

¹ y_i puede ser también un vector: \vec{y}_i , en donde su dimensión está determinada por el problema a resolver, y no necesariamente es igual a la de \vec{x}_i .

4.2 APRENDIZAJE NO SUPERVISADO

En el **Aprendizaje No Supervisado** el conjunto de entrenamiento de M datos se reduce a:

$$\{\vec{x}_i\}_{i=1}^M$$

en donde no se cuenta con una etiqueta y_i . En este tipo de problemas, los métodos están enfocados en buscar patrones importantes a partir de únicamente los datos de entrada.

Algunos ejemplos de métodos de aprendizaje no supervisado son:

- Clustering: Agrupar datos similares entre sí
- Análisis de Componentes Principales: Buscar la relación entre las características de los datos y reducir su dimensionalidad

5



REDES NEURONALES ARTIFICIALES

5.1 INTRODUCCIÓN

En el capítulo anterior se abordaron conceptos básicos del aprendizaje automático, así como dos de sus principales enfoques: aprendizaje supervisado y no supervisado. Las Redes Neuronales Artificiales o ANN's por sus siglas en inglés, son comúnmente un método de aprendizaje supervisado¹, que han tenido gran impulso en los últimos años debido al incremento de datos y a su fácil acceso, así como al crecimiento en poder computacional.

Las **Redes Neuronales Artificiales** son algoritmos de aprendizaje automático que simulan² el mecanismo de aprendizaje de los organismos biológicos, en donde las neuronas, es decir, las células del sistema nervioso, se conectan unas con otras mediante las dendritas y los axones en la región espacial nombrada sinapsis [Figura 5.1](#), en donde las conexiones sinápticas a menudo cambian en respuesta a estímulos externos del organismo, proceso que a grandes rasgos es como aprenden los seres vivos. [5]

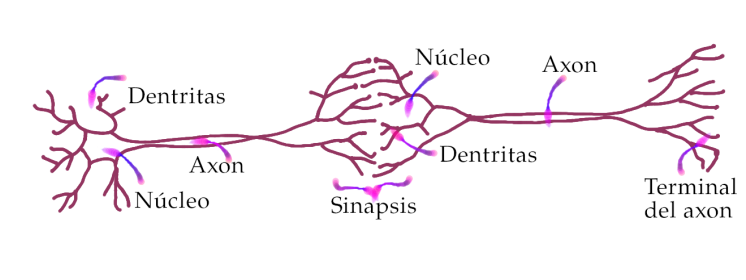


Figura 5.1: Neuronas biológicas transmitiendo información

¹Las Redes Neuronales Artificiales son algoritmos que también se pueden aplicar en métodos de aprendizaje no supervisado.

²Las Redes Neuronales Artificiales a menudo son consideradas más como una caricatura de las biológicas, pues su complejidad rebasa el entendimiento e interpretación que se le puede dar a través de los modelos de ANN's.

5.2 ARQUITECTURA BÁSICA

5.2.1 El Perceptrón

La **Figura 5.2** muestra un diagrama de un modelo de Perceptrón, que es el modelo más simple de las ANN's. En este ejemplo la **capa de entrada** tiene tres componentes:

$$(x_1, x_2, x_3)$$

Es decir, $d = 3$ en la **Ecuación 4.2**. La **neurona** es la unidad computacional que calcula:

$$f\left(\sum_{i=1}^d w_i \cdot x_i\right) \quad (5.1)$$

donde los w_i son conocidos como los pesos de x_i , y f es una función § 5.2.2.

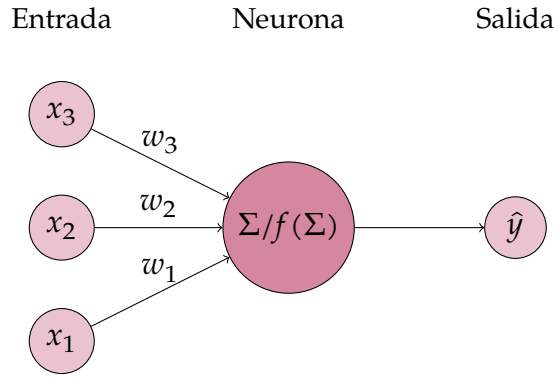


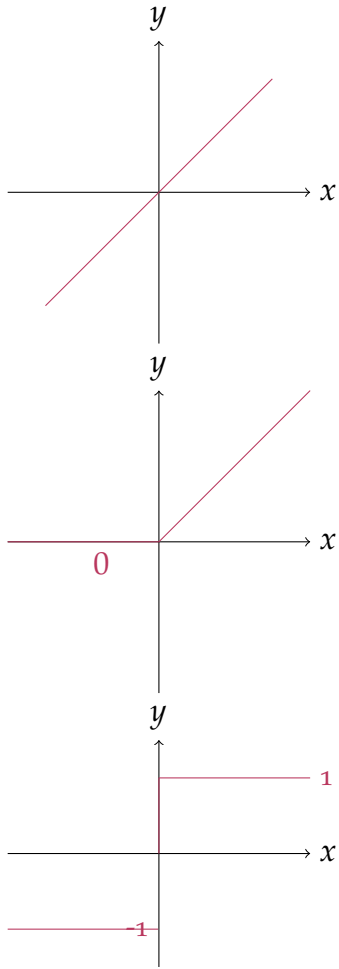
Figura 5.2: Diagrama de un modelo simple de Perceptrón

El objetivo del algoritmo, es que mediante el entrenamiento de la red § 5.3 con un conjunto grande de M datos: $\{\vec{x}_j, y_j\}_{j=1}^M$ se obtengan los w_i óptimos para que se cumpla:

$$y_l = \hat{y}_l = f\left(\sum_{i=1}^d w_i \cdot x_l\right)$$

con y_l la etiqueta, o valor esperado, correspondiente al vector \vec{x}_l , en donde (\vec{x}_l, y_l) es un dato que no pertenece al conjunto de entrenamiento que utilizó la red. Esta última propiedad es llamada **generalización del modelo**.

5.2.2 Función de Activación y Función de Pérdida



5.2.3 Salida y su Función de Pérdida

5.3 ENTRENAMIENTO DE UNA RED NEURONAL

5.3.1 Modelos Multicapa

5.4 MULTILAYER PERCEPTRON, LSTM ? OR OTHER NN MAYBE

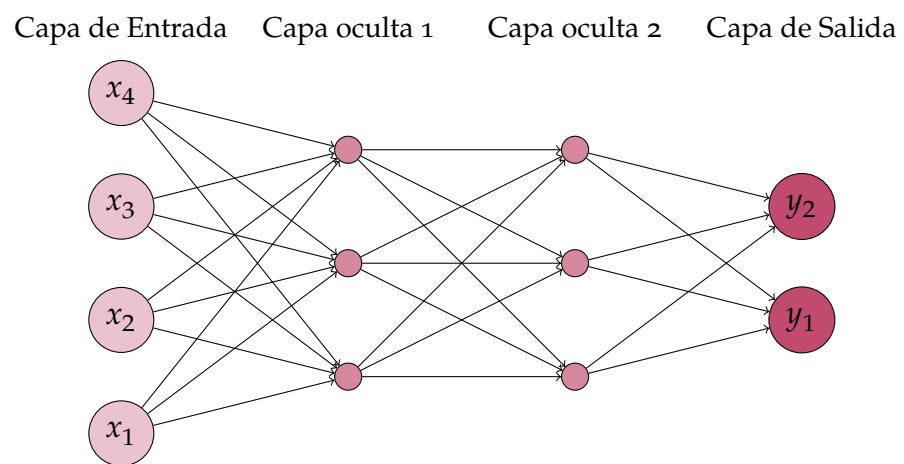


Figura 5.3: Arquitectura básica de una Red Neuronal Artificial

Parte IV

IMPLEMENTACIÓN DE MODELOS DE ANN'S COMO PROPAGADORES EN DINÁMICA CUÁNTICA

6



GENERACIÓN DE DATOS DE ENTRENAMIENTO

6.1 FORMA Y VISUALIZACIÓN DE DATOS

6.2 DATOS DE ENTRADA (INPUTS)

6.3 DATOS DE SALIDA (OUTPUTS)

7



DESCRIPCIÓN DEL MODELO

7.1 ARQUITECTURA DE LA RED

7.2 HIPERPARÁMETROS Y PARÁMETROS

8



ANÁLISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIÓN

8.1 PRESICIÓN DEL MODELO

8.2 INFERENCIAS

8.3 CONCLUSIÓN

8.3.1 *Propuestas para mejorar el modelo*

y

Parte V

APÉNDICE

A



APÉNDICE

Lorem ipsum at nusquam appellantur his, ut eos erant homero concludatur-que. Albucius appellantur deterruisset id eam, vivendum partiendo dissentiet ei ius. Vis melius facilisis ea, sea id convenire referrentur, takimata adolescens ex duo. Ei harum argumentum per. Eam vidit exerci appetere ad, ut vel zzril intellegam interpretaris.


More dummy text.

A.1 VARIABLES DE PARÁMETROS PARA EL POTENCIAL

VARIABLE	VALOR
V	0.015936 [$a.u$]
ω_1	0.00811569 [$a.u$]
ω_2	0.00978836 [$a.u$]
λ	0.00915455 [$a.u$]
X_{eq}	0.00628338 [$a.u$]
ω_x	0.000357994 [$Jiffy^{-1}$]
θ_X	0.106646 [rad]
R_{eq}	1.39712 [a_0]
R_0	0.42091 [a_0]
ω_R	0.00135403 [au]
θ_R	4.52653 [rad]
m	1836 [m_e]

Tabla A.1: Valores de parámetros del potencial utilizados para generar la gráfica de la [Figura 3.2](#)

A.2 UNIDADES ATÓMICAS

 No pelien

Equidem detraxit cu nam, vix eu delenit periculis. Eos ut vero constituto, no vidit propriae complectitur sea. Diceret nonummy in has, no qui eligendi recteque consetetur. Mel eu dictas suscipiantur, et sed placerat oporteat. At ipsum electram mei, ad aequae atomorum mea. There is also a useless Pascal listing below: [Listing A.1](#).

Listing A.1: A floating example (`listings` manual)

```
for i:=maxint downto 0 do
begin
{ do nothing }
end;
```



BIBLIOGRAFÍA

- [1] François Chollet. *Deep Learning with Python*. Manning, **november** 2017. ISBN: 9781617294433.
- [2] Daniel T. Colbert **and** William H. Miller. ?A novel discrete variable representation for quantum mechanical reactive scattering via the S -matrix Kohn method? **in**: *The Journal of Chemical Physics* 96.3 (**february** 1992), **pages** 1982–1991. DOI: [10 . 1063 / 1 . 462100](https://doi.org/10.1063/1.462100). URL: <https://doi.org/10.1063/1.462100>.
- [3] James T. Hynes Daniel Borgis. ?Dynamical theory of proton tunneling transfer rates in solution: general formulation? **in**: *Chemical Physics* 170 (1993), **pages** 315–346. DOI: [10 . 1016 / 0301 - 0104 \(93 \) 85117 - Q](https://doi.org/10.1016/0301-0104(93)85117-Q). URL: [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(93\)85117-Q](https://doi.org/10.1016/0301-0104(93)85117-Q).
- [4] Richard P. Feynman. *The Feynman Lectures On Physics Volume III: Quantum Mechanics* 3. 140522731 **edition**. **volume** III. The Feynman Lectures On Physics 03. Addison-Wesley Pub, 1977. ISBN: 0201020106.
- [5] Cutter Mary Ann Gardell. *The brain: Understanding neurobiology through the study of addiction*. Center for Curriculum Development, 2010.
- [6] I. Goodfellow, Y. Bengio **and** A. Courville. *Deep Learning*. Adaptive computation and machine learning. MIT Press, 2016. ISBN: 9780262035613. URL: <https://books.google.co.in/books?id=Np9SDQAAQBAJ>.
- [7] David Gottlieb **and** Steven A. Orszag. *Numerical Analysis of Spectral Methods*. Society for Industrial **and** Applied Mathematics, 1977. DOI: [10 . 1137 / 1 . 9781611970425](https://doi.org/10.1137/1.9781611970425). eprint: <https://epubs.siam.org/doi/pdf/10.1137/1.9781611970425>. URL: <https://epubs.siam.org/doi/abs/10.1137/1.9781611970425>.
- [8] Joshua P. Layfield **and** Sharon Hammes-Schiffer. ?Hydrogen Tunneling in Enzymes and Biomimetic Models? **in**: *Chemical Reviews* 114.7 (2014). PMID: 24359189, **pages** 3466–3494. DOI: [10 . 1021 / cr400400p](https://doi.org/10.1021/cr400400p). eprint: <https://doi.org/10.1021/cr400400p>. URL: <https://doi.org/10.1021/cr400400p>.
- [9] Kevin P. Murphy. *Machine learning : a probabilistic perspective*. Cambridge, Mass. [u.a.]: MIT Press, 2013. ISBN: 9780262018029 0262018020.

- [10] Michael A. Nielsen. *Neural Networks and Deep Learning*. misc. 2018. URL: <http://neuralnetworksanddeeplearning.com/>.
- [11] J. J. Sakurai. *Modern quantum mechanics*. Rev. ed. Addison-Wesley, 1994. ISBN: 9780201539295.
- [12] Maxim Secor, Alexander V. Soudackov **and** Sharon Hammes-Schiffer. ?Artificial Neural Networks as Propagators in Quantum Dynamics? in: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 12.43 (2021). PMID: 34704767, **pages** 10654–10662. DOI: [10.1021/acs.jpcllett.1c03117](https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.1c03117). eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.1c03117>. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.1c03117>.
- [13] David J. Tannor. *Introduction to Quantum Mechanics: A Time-Dependent Perspective*. University Science Books, 2006. ISBN: 1891389238.