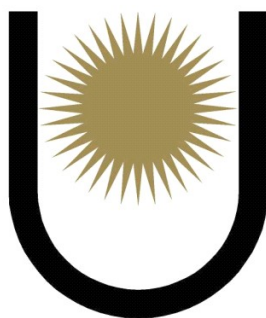


*Entrelazamiento cuántico, propagadores
de polarización y parámetros
espectroscópicos de la RMN*



TESIS PRESENTADA POR LEONARDO ANDRÉS MILLÁN

PARA OBTENER EL TÍTULO DE
DOCTOR DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL DEL NORDESTE EN FÍSICA

BAJO LA DIRECCIÓN DEL DR. GUSTAVO ADOLFO AUCAR

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL NORDESTE
CORRIENTES, CORRIENTES

FEBRERO 2019

Entrelazamiento cuántico, propagadores de polarización y parámetros espectroscópicos de la RMN

RESUMEN

Esta tesis nace de la motivación de corroborar una hipótesis planteada en el año 2010 por Gustavo Aucar y colaboradores. La misma sugiere que la regla de Karplus debe su origen electrónico a un nuevo tipo de entrelazamiento cuántico entre las excitaciones que se producen naturalmente en un sistema molecular. Debido a la falta de una definición formal del fenómeno de entrelazamiento cuántico dentro del formalismo de propagadores de polarización, dicha hipótesis no pudo ser verificada previamente.

A raíz de eso, desarrollamos un método que permite cuantificar el entrelazamiento dentro del formalismo de propagadores de polarización. El mismo parte de definir una matriz densidad dentro de ese formalismo que, mediante el uso de la entropía de von Neumann, permite evaluar el grado de correlación cuántica entre dos pares de excitaciones moleculares.

Con el objetivo de encontrar una relación entre la regla de Karplus y el entrelazamiento, se estudiaron pares de excitaciones que tuvieran lugar en orbitales separados por un enlace intermedio. Para esto, se hizo uso del método CLOPPA el cual permite evaluar las contribuciones de los orbitales moleculares localizados a propiedades de respuesta lineal. Encontramos que en dos de los tres sistemas estudiados, el valor del entrelazamiento produce una curva tipo Karplus al variar el ángulo diedro entre los orbitales seleccionados. Esto sugiere que el fenómeno de

entrelazamiento podría ser el mecanismo que subyace a la regla de Karplus.

A su vez, los resultados obtenidos despejaron las dudas sobre uno de los temas más controvertidos con respecto al formalismo de propagadores de polarización. El vínculo que existe entre el entrelazamiento cuántico y la correlación electrónica indica que efectivamente el nivel de aproximación RPA incluye correlación electrónica.

Hasta el momento solo se consideró el entrelazamiento entre estados cuánticos. La posibilidad de entrelazar excitaciones abre una nueva área de estudio para las propiedades de respuesta. Esta tesis se enfoca en la descripción de estos fenómenos novedosos de los sistemas moleculares, de la cual el entrelazamiento cuántico juega un papel fundamental.

Índice general

1. INTRODUCCIÓN	1
2. PROPAGADORES DE POLARIZACIÓN Y PROPIEDADES DE RESPUESTA	9
2.1. Formalismo de integrales de camino	10
2.2. Formalismo de superoperadores	14
2.3. Definición de los propagadores de polarización	16
2.4. Propagador de polarización no relativista a diferentes niveles de aproximación	18
2.5. Base de funciones	20
2.6. RMN y acoplamiento indirecto J	22
2.7. Método CLOPPA	28
2.8. El propagador de polarización a partir del formalismo de integrales de camino	37
3. ENTROPÍA Y MATRIZ DENSIDAD	39
3.1. El canal cuántico	40
3.2. La entropía de von Neumann	41
3.3. Medidas de Entrelazamiento en sistemas moleculares	43
3.4. Entrelazamiento cuántico entre excitaciones	46
3.5. Matriz densidad del propagador de polarización	47
4. ENTRELAZAMIENTO CUÁNTICO ENTRE EXCITACIONES DE OM	52

4.1.	Aplicación del modelo y detalles computacionales	53
4.2.	Molécula de etano	54
4.3.	Molécula de H_2O_2	60
4.4.	Molécula de H_2Se_2	64
4.5.	Entrelazamiento cuántico y la regla de Karplus	66
4.6.	Entrelazamiento anunciado y acoplamiento indirecto	68
4.7.	Correlación electrónica en el nivel de aproximación RPA	69
5.	CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	71
	BIBLIOGRAFÍA	84

PARA ANA Y NINI, POR SU AMOR INCONDICIONAL.

Agradecimientos

Ha sido un largo camino y no lo he recorrido solo, son muchas las personas que me ayudaron a llegar hasta aquí. Espero no olvidarme de nadie, pero si lo hiciese, sepan disculparme.

Quiero comenzar por agradecer a Gustavo. Por ser mi mentor a lo largo de todos estos años. Recuerdo la primera vez que fui a verte convencido de que iba a estudiar ingeniería, no recuerdo que me dijiste esa tarde en tu oficina, pero salí convencido que la física era el camino a seguir. Hoy en día se que me ayudaste a tomar la decisión correcta. No solo me recibiste con las puertas abiertas y sino que me acompañaste durante toda mi formación. Supiste aconsejarme, alentarme y criticarme cuando lo necesitaba. Esta tesis no hubiese sido posible sin vos, te estaré eternamente agradecido.

A mis padres, soy la persona que soy gracias a ellos. Me dieron la vida y solo eso hubiese sido suficiente para agradecerles de por vida. Me enseñaron a ser una persona honesta y respetuosa, me guiaron cuando no sabía que camino tomar y me apoyaron cuando quería bajar los brazos. Me acompañaron en cada paso que di, siempre impulsándome a seguir adelante. Por el amor y el soporte que me dan, gracias. Los amo.

Quiero agradecer a mis hermanos, Gonza y Sole. Me llena de alegría saber que cuento con dos personas con las que puedo compartir todo. Siempre han estado a mi lado, en los peores y mejores momentos. Por las aventuras vividas y las carcajadas sin fin, por el aguante y el cariño que me profesan, por todo eso, gracias.

A mis abuelas paternas, Ana y Nini. Me enseñaron a amar los animales, y a ser

respetuoso y considerado con las personas. Nunca conocí dos mujeres tan fuertes y luchadoras como ustedes, han sido un ejemplo de vida para mí. Ana, por ser mi compañera de lectura, por el amor que me brindas, por tu apoyo incondicional, por todo eso, gracias. Nini, nada me duele más que saber que nunca leerás estas palabras. Hay tanto que quiero decirte y agradecerte y nunca tendré la oportunidad. Me quedo con los recuerdos de esa risa picaresca y tus abrazos. Te tendré por siempre en mi corazón.

A mis abuelos maternos, Alberto y Chiqui. Me enseñaron a valorar la familia por sobre todas las cosas. Abuelita, tenés una familia enorme y la capacidad de amar a todos sus integrantes por igual. Por todo el amor que brindas, por tu besos y tus abrazos, por todo eso, gracias. Abuelito, siento que no pude disfrutarte lo suficiente, los domingos no volvieron a ser los mismos sin vos. Me quedo con esa paz que transmitías, y esa sonrisa hermosa que tenías. Te tendré por siempre en mi corazón.

Al amor de mi vida, Vale. Por quererme como soy, con mis virtudes y mis defectos. Me bancaste en mis peores momentos y celebraste conmigo los mejores. Por aceptar ser mi compañera el resto de nuestras vidas, por todo eso, gracias.

A Claudia Giribet. Tu colaboración estos dos últimos años hicieron posible esta tesis. Trabajaste muchísimo para poder sacar adelante los resultados obtenidos. Por tu compromiso y dedicación, tu ayuda invaluable y tus valiosos insights. Por todo eso, gracias.

A Daniel Scordo. Siempre lo digo y siempre lo diré, sin tu ayuda no se si me hubiese recibido. Me ayudaste a superar mis miedos, y me diste las herramientas para confrontar mis inseguridades, por todo eso, gracias.

A mis colegas y compañeros de oficina. Pato, Agus, Gaby, Marcos, Tere, Fernando, Carlos, Tomas, Diego, Ale M., Rodo, Sergio. Por hacer de la facultad un segundo hogar, por acompañarme a lo largo de toda mi carrera. Por las enseñanzas, los consejos y las discusiones de pizarrón. Aprendí muchísimo juntos a ustedes, por todo eso, gracias.

A Euge, Caro y Mabel. El IMIT es lo que es gracias a ustedes, siempre dispuestas a ayudar y colaborar. Por esos almuerzos juntos, por la ayuda infinita que me

prestaron durante todos estos años. Por todo eso, gracias.

Agradezco al Instituto de Modelado e Innovación Tecnológica (IMIT). Lo que comenzó siendo simplemente un lugar donde realizar mi investigación se convirtió en mi segunda familia. Los años juntos a las hermosas personas que conforman el instituto los llevaré por siempre en mi memoria.

Quiero agradecer a la Universidad Nacional del Nordeste por darme la oportunidad de formarme profesionalmente y darme un lugar en su plantel de docentes. Me siento orgulloso de pertenecer a esta prestigiosa casa de estudios.

Por último quiero agradecer al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). Sin su apoyo económico no podría haber realizado este doctorado. Durante estos cinco años, CONICET se encargó de darme el sustento necesario para poder llevar a cabo mis estudios de la mejor forma posible. Por todo eso, gracias.

*We know the past but cannot control it. We control the future
but cannot know it.*

C. Shannon

1

Introducción

¿Qué entendemos por información? En las últimas décadas la teoría de la información tomó un gran ímpetu en la comunidad científica. Podemos hablar de información clásica cuando se trata de una sucesión de ceros y unos, o información cuántica cuando se trata de un arreglo de bits cuánticos o qubits, como se los suele llamar. Más allá de esto la realidad es que ambos tipos de información están ligados a una magnitud fundamental, la entropía.

Es imposible hablar de información y entropía sin hablar de Claude E. Shannon. Shannon fundó el campo de la teoría de la información clásica por su cuenta, con su maravilloso e innovador artículo de 1948. [1] Hoy en día, los mecanismos fundamentales de cómo guardamos la información (en un pen-drive, nube, dvd, etc), y cómo la transmitimos, le deben su origen a su trabajo. Los teóricos de la información lo apodaron el “Einstein de la era de la información”.[2]

Muchas de sus ideas fueron luego trasladadas al campo de la mecánica cuántica,

lo cuál generó un nuevo campo de estudio conocido como “teoría de la información cuántica”. Este campo es fruto de la conjunción de dos de las áreas más importantes de la ciencia del siglo XXI: la teoría cuántica y la teoría de la información. Era solo cuestión de tiempo para que los físicos, matemáticos, científicos de la computación e ingenieros comenzaran a considerar la unión de estas dos áreas de estudio. Esta convergencia provocó lo que se llamó la “segunda revolución cuántica”[3] (siendo la primera el descubrimiento de la teoría cuántica).

Dentro de esta área del conocimiento, uno de sus conceptos más importantes es el de la entropía de Shannon, o entropía de von Neumann si nos referimos a sistemas cuánticos. Debemos mencionar una ironía en el desarrollo histórico de las entropías clásica y cuántica. El hecho de que la entropía de von Neumann fue mucho más extensamente utilizada en la teoría de la información cuántica, nos puede llevar a pensar que von Neumann descubrió esa expresión de entropía mucho después que Shannon. Sin embargo, ocurrió lo contrario. Von Neumann descubrió primero la entropía que lleva su nombre y la aplicó a la solución de problemas de la física estadística. Mucho después Shannon propuso una fórmula para cuantificar la información y consultó a von Neumann sobre como debería llamarla. Von Neumann le sugirió que la llamara entropía, por dos razones: la primera, porque era un caso especial de la entropía de von Neumann, y la segunda, porque siempre tendría ventaja en los debates, ya que en ese momento, nadie entendía realmente qué era la entropía.

La mecánica cuántica es la física que describe el comportamiento de las partículas a escala microscópica y se apoya principalmente en cuatro postulados.[4] La incerteza es el corazón de la cuántica; la incerteza cuántica o incerteza de Heisenberg no surge debido a la falta o pérdida de información o a la incapacidad de realizar una medición precisa, sino que se refiere a una incerteza inherente a la naturaleza misma. Este descubrimiento impactó fuertemente en la comunidad de físicos e hizo temblar los fundamentos del conocimiento científico.[2]

La teoría de la información es la segunda área de la ciencia (siendo la mecánica cuántica la primera) en la que se fundamenta la teoría de información cuántica. En cierto sentido es, simplemente, la aplicación de la teoría de la probabilidad. La

razón por la que es necesario el uso de la teoría de probabilidades tiene que ver con la incerteza “clásica”, que surge de la falta de información completa para un dado escenario; está presente en todas las tareas de procesamiento de la información. La incerteza en la teoría de la información clásica es semejante a los resultados obtenidos a partir del lanzamiento de una moneda o sacando cartas de una baraja. Se refiere a la incerteza debida a la falta de conocimiento. Por otro lado, la incerteza cuántica es algo inherente a la naturaleza misma y, probablemente, no sea tan intuitiva como la incerteza que mide la teoría de la información clásica.

La teoría cuántica, aplicada a la teoría de la información, solo contiene unos pocos conceptos importantes. Algunos de ellos son estrictamente “cuánticos” pero otros también aparecen en la teoría clásica. En resumen, estos conceptos son los siguientes:

1. Indeterminismo
2. Interferencia
3. Incerteza
4. Superposición
5. Entrelazamiento

La mecánica cuántica en su interpretación usual es *indeterminista* porque solo permite predicciones acerca de la probabilidad de ocurrencia de ciertos eventos. Este aspecto contrasta con el determinismo de la teoría clásica, como el predicho por las leyes newtonianas.

La *interferencia* es otra de las características importantes de la mecánica cuántica. También se encuentra presente en cualquier teoría de ondas clásicas. Existen dos tipos de interferencia, la constructiva, que se produce cuando la cresta de una onda se encuentra con la cresta de otra, dando como resultado una onda más intensa. Por otro lado, la interferencia destructiva se da cuando la cresta de una onda se encuentra con el canal de otra provocando una cancelación mutua si ambas son de la misma intensidad. La interferencia en la mecánica cuántica para una partícula

como el electrón puede exhibir características típicas de una onda, como sucede en el experimento de la doble rendija. Contribuye a la dualidad onda/partícula en cada componente fundamental de la materia.

El principio de *incerteza* establece que es imposible conocer la posición y el momento lineal en una misma dirección de forma precisa. En ciencia solo podemos conocer aquello que somos capaces de medir y, por lo tanto, solo podemos conocer la posición de la partícula si realizamos una medición precisa para determinarla. Una medición subsiguiente para determinar el momento provocaría una pérdida de toda la información que obtuvimos anteriormente sobre la posición de la partícula.

El principio de *superposición* establece que el estado cuántico de una partícula puede describirse como una combinación lineal de estados, o estados superpuestos de cualesquiera otros dos estados permitidos. Este principio resulta de la linealidad de la teoría cuántica. La ecuación de onda de Schrödinger es una ecuación diferencial lineal, lo que significa que la combinación $\alpha\Psi + \beta\varphi$ es una solución de la ecuación, si Ψ y φ son ambas soluciones de la misma ecuación. Decimos que $\alpha\Psi + \beta\varphi$ es una superposición coherente de las dos soluciones. El principio de superposición tiene consecuencias dramáticas para la interpretación de la mecánica cuántica: da lugar a la idea de que una partícula puede estar en dos lugares diferentes simultáneamente.

Por último, una de las características más impactantes de la teoría cuántica es la del *entrelazamiento*. No existe un análogo clásico para el mismo. El entrelazamiento se refiere a la correlación entre los estados cuánticos de dos o más partículas. Desde un punto de vista cualitativo, la correlación cuántica es más fuerte que cualquier correlación clásica. En 1935, Schrödinger acuñó el término “entrelazamiento” después de observar algunas de sus extrañas propiedades y consecuencias.[5] Luego, Einstein, Podolsky y Rosen (EPR) plantearon una aparente paradoja involucrando el entrelazamiento, que intentó poner en duda la completitud de la teoría cuántica.[6] Sugirieron que debería haber algún tipo de variable local oculta que explicara los resultados de los experimentos. Se demoró casi 30 años en resolver esa paradoja; fue John Bell quien, a partir de una simple desigualdad conocida co-

mo la desigualdad de Bell, [7] demostró que la correlación clásica de dos partículas que satisficieran la condición de “variable oculta” de EPR, debería ser mayor a una cierta cantidad. También demostró que la correlación de dos partículas entrelazadas cuánticamente deben violar esa desigualdad. Por lo tanto, el entrelazamiento no tiene explicación en términos de la correlación clásica sino que es un fenómeno puramente cuántico.

En la ciencia de la información cuántica, la correlación no clásica presente en el entrelazamiento juega un rol fundamental en muchos protocolos. Se entiende por protocolo a una serie de reglas o procedimientos cuyo resultado final es la transmisión de la información. Por ejemplo, el entrelazamiento es el recurso que permite el fenómeno de la teletransportación, un protocolo que desarma un estado cuántico en una ubicación espacial y lo reproduce en otra. [8, 9] Además de la teletransportación cuántica existen muchos otros protocolos que son posibles gracias al fenómeno del entrelazamiento, como la comunicación cuántica [10] o la criptografía cuántica, [11] por nombrar algunos.

Durante los últimos años existió un interés creciente por describir las características sobresalientes de la comunicación cuántica y su relación con el entrelazamiento, dadas sus posibles aplicaciones inmediatas tanto en la computación cuántica como en la utilización de la información cuántica. [12] La comunicación cuántica se refiere a la transferencia de estados cuánticos desde un emisor hacia un receptor, de la manera más precisa posible. Cadenas de espines monodimensionales interactuantes pueden transportar esta comunicación a distancias pequeñas, lo que podría utilizarse para producir cables cuánticos. [13] También dentro del área de la física atómica y molecular el entrelazamiento dio lugar a importantes aportes. Su estudio hechó luz sobre la creación y destrucción de enlaces moleculares [14–16] o los posibles caminos de las reacciones químicas. [17, 18]

La mecánica cuántica se puede expresar básicamente según tres formulaciones equivalentes: i) la de Schrödinger, Dirac y otros, que se apoyan en el concepto de funciones de onda o de vectores de estado, ii) la de Heisenberg, donde las propiedades físicas se representan por matrices y iii) la de Feynman denominada de integrales de camino, que utiliza el concepto fundamental de propagadores. Es-

ta última formulación es muy apropiada para la descripción de la propagación de las perturbaciones, aunque no es ampliamente utilizada en la física molecular. Los propagadores de polarización son funciones de Green de dos tiempos, que relacionan la función de onda en tiempos y posiciones diferentes. El propagador está relacionado con la amplitud de probabilidad de que una partícula descrita por una función de onda en la posición \mathbf{r}_i a tiempo t_i , pueda ser descrita por otra función de onda en la posición \mathbf{r}_f a tiempo t_f . [19] La formulación inicial de los propagadores de polarización se dio dentro de un marco no relativista (NR) y se lo aplicó al cálculo de propiedades electromagnéticas en moléculas pequeñas. Odershede y co-autores [20–22] desarrollaron métodos *ab initio*, y Contreras y colaboradores [23, 24] algunos modelos semiempíricos. De esta forma promovieron la aplicación intensiva de estas nuevas ideas en el campo de la química cuántica. Los propagadores de polarización se generalizaron a principio de los años '90 para incluir correctamente los efectos relativistas dentro de una teoría completamente relativista, [25] que luego se extendió a un formalismo basado en la electrodinámica cuántica (QED). [26, 27]

Los estados entrelazados suelen involucrar fuertes correlaciones de fases entre dos subsistemas. [28] En el caso de la resonancia magnética estudiada con propagadores, este hecho se podría asimilar a la transmisión de la perturbación local, desde uno a otro de los núcleos acoplados. Y como siempre que dos partículas interactúan aparece de manera natural el entrelazamiento cuántico, este fenómeno se debe producir también en sistemas de muchos cuerpos o entre al menos dos moléculas con fuerte acoplamiento dipolo-dipolo. [29] Millman y Keller propusieron ejemplos de entrelazamientos relacionados con propiedades específicas de cadenas de moléculas polares en una dimensión, y la aplicación de dichos sistemas en la comunicación cuántica. [30] Otros antecedentes importantes son los trabajos de Wiesniak y colaboradores [31] sobre la posibilidad de detección de entrelazamiento cuántico en un sólido a partir de la medición de la susceptibilidad magnética, y la propuesta de entrelazamiento entre los grados de libertad electrónico y vibracional en moléculas de McKemmish y colaboradores. [32] También cabe mencionar el trabajo realizado por Mehring y colaboradores, en el que presentaron resultados

de entrelazamiento entre el espín nuclear de valor $1/2$ con el espín electrónico $1/2$ de un sólido cristalino.[33]

El método de propagadores de polarización es uno de los más adecuados para el cálculo y análisis de propiedades de respuesta lineal; por ejemplo, el acoplamiento indirecto J de la resonancia magnética nuclear (RMN).[19, 34] Dentro de este formalismo, cualquier propiedad originada como respuesta lineal a una perturbación externa se puede expresar como un producto de dos tipos de factores: la matriz asociada a la perturbación o perturbador \mathbf{b} y la matriz asociada al propagador principal \mathbf{P} . Los perturbadores dan cuenta de la interacción local del sistema con una perturbación externa, mientras que el propagador principal describe cómo la interacción que ocurre en una parte de la molécula, se transmite a otra región cualquiera de la misma. En este contexto, el propagador principal es equivalente o se puede relacionar con la función de onda, llevando dentro suyo toda la información del sistema sin perturbar.[19, 35, 36]

Cuando uno considera el acoplamiento indirecto J entre dos espines nucleares separados por tres enlaces, se observa una dependencia armónica de J con el ángulo diedro que forman los núcleos acoplados. Esta dependencia funcional fue propuesta por primera vez por Karplus y lleva su nombre.[37, 38] Hasta el momento se presentaron varios modelos para explicar su origen electrónico, aunque no existe un consenso en la comunidad científica sobre cual de ellos es el más apropiado.[35] Cuando uno estudia esta propiedad dentro del marco de propagadores de polarización, muchas de las integrales que contiene el propagador principal y son las principales contribuyentes al valor total del acoplamiento J , presentan características de no-localidad.[19, 39] La no-localidad es una propiedad que usualmente se vincula con el entrelazamiento; este hecho, impulsó la idea de que la regla de Karplus podría tener su origen en el entrelazamiento cuántico.[19, 35] Esta hipótesis fue la principal motivación de este trabajo, ya que hasta el inicio de esta tesis no existía ningún método que permitiera cuantificar el entrelazamiento cuántico dentro del formalismo de propagadores de polarización.

Esta tesis tuvo como principal objetivo establecer un modelo con el cual se respondiera a la motivación señalada y evaluar la posibilidad de que las excitaciones

electrónicas que ocurren naturalmente dentro de un sistema molecular se encuentren entrelazadas. De ser así, el entrelazamiento cuántico entre excitaciones moleculares podría ser el mecanismo que da origen a la regla de Karplus y a muchas otras propiedades de respuesta.

Hemos encontrado el modelo buscado, que abre la puerta a una nueva forma de describir las interacciones entre las excitaciones moleculares y, por lo tanto, un mecanismo por el cual se transmite la información dentro del sistema molecular. Con nuestros resultados demostramos, una vez más, la riqueza del formalismo de propagadores de polarización; dentro del mismo logramos generalizar el concepto o más bien, el fenómeno cuántico del entrelazamiento hacia excitaciones entre estados. Así como los estados cuánticos de dos sistemas pueden estar entrelazados, así también lo pueden estar las excitaciones. Este es un hecho inédito en la literatura cuya potencialidad indica que podría ser un hito en el entendimiento novedoso de fenómenos propios de la espectroscopía molecular entre los que figura la muy conocida regla de Karplus.

Nature isn't classical, dammit, and if you want to make a simulation of nature, you'd better make it quantum mechanical, and by golly it's a wonderful problem, because it doesn't look so easy.

R. P. Feynman

2

Propagadores de polarización y propiedades de respuesta

Desde los inicios de la mecánica cuántica, el formalismo de Schrödinger, tuvo un rol dominante en la descripción de la estructura electrónica de la materia.[40, 41] Las variables dinámicas en este formalismo son las funciones de onda que luego se expresaron dentro del formalismo de Dirac (1928) como operadores de campo, $\hat{\psi}(\mathbf{r}, t)$; los mismos son operadores de muchas partículas y se pueden representar mediante las siguientes expansiones

$$\begin{aligned}\hat{\psi}(\mathbf{r}, t) &= \sum u_j(\mathbf{r})\hat{a}_j(t) \\ \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}, t) &= \sum \hat{a}_j^\dagger(t)u_j^*(\mathbf{r})\end{aligned}\tag{2.1}$$

donde u_j es un conjunto completo de funciones ortogonales de un electrón que dependen de la coordenada espacial \mathbf{r} y del espín. Los coeficientes de la expan-

sión son operadores dependientes del tiempo. La restricción de antisimetría de la función de onda fermiónica en el formalismo de Schrödinger se reemplaza por el requerimiento de que los operadores dependientes del tiempo, deban satisfacer las siguientes reglas de anticonmutación.

$$\begin{aligned} [\hat{a}_i(t), \hat{a}_j(t')]_+ &= [\hat{a}_i^\dagger(t), \hat{a}_j^\dagger(t')]_+ = 0 \\ [\hat{a}_i^\dagger(t), \hat{a}_j(t)]_+ &= \delta_{ij}\delta(t-t') \end{aligned} \quad (2.2)$$

Este formalismo, conocido como “segunda cuantización”, fue introducido en los primeros años de la teoría cuántica por Jordan y Klein,[42] Wigner,[43] y Dirac.[44] En segunda cuantización, la ecuación de Schrödinger se reemplaza por la ecuación de movimiento de Heisenberg

$$i\frac{d\hat{a}_j}{dt} = [\hat{a}_j, \hat{H}]; \quad (\hbar = 1) \quad (2.3)$$

donde \hat{H} es el operador hamiltoniano total del sistema. No es necesario estudiar la evolución temporal de los operadores de creación (\hat{a}_j^\dagger) y aniquilación (\hat{a}_j). Los valores esperados del tipo $\langle \hat{O}(t)\hat{P}(t')\hat{Q}(t'') \dots \rangle$, donde $\hat{O}, \hat{P}, \hat{Q}$, etc, pueden expresar cualquier combinación de operadores de creación y aniquilación, contienen toda la información física del sistema. Las combinaciones de pares de éstos operadores forman la función de Green de dos tiempos,[45] las cuales son también variables dinámicas del sistema con las que se puede reemplazar a la función de onda de Schrödinger. La función de Green de un electrón, usualmente llamada “propagador electrónico”, es una combinación de operadores elementales de creación y aniquilación.[46] A la función de Green de dos operadores bosónicos se la denomina propagador de polarización.[36]

2.1. FORMALISMO DE INTEGRALES DE CAMINO

En esta sección introducimos el formalismo de integrales de camino, que será aplicado al final de este capítulo en la derivación de la función generatriz del propagador de polarización.

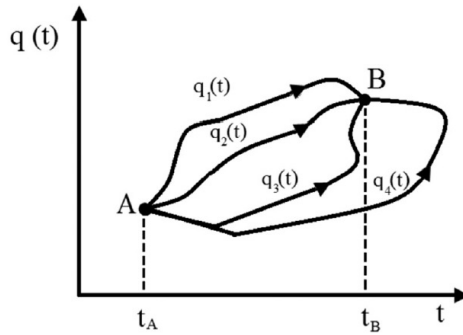


Figura 2.1.1: Diferentes caminos para una partícula en una trayectoria unidimensional.

En la física clásica la ecuación de movimiento que describe la dinámica de un sistema de N partículas se puede obtener aplicando el principio de mínima acción. A partir del lagrangiano del sistema, se obtiene la expresión de la acción S y luego se la minimiza. El lagrangiano L se define como la diferencia entre la energía cinética y la energía potencial.[47]

Para describir brevemente los fundamentos del formalismo de integrales de camino, empecemos por considerar la evolución de un sistema de una sola partícula clásica en un espacio unidimensional entre dos puntos A y B , como se muestra en la figura 2.1.1. Consideremos que la partícula se puede desplazar a través de cualquier camino disponible. La acción se escribe entonces como

$$S = \int_{t_A}^{t_B} dt L(q, \dot{q}, t) \quad (2.4)$$

donde q y \dot{q} son la coordenada y la velocidad generalizada, respectivamente. Si aplicamos el principio de mínima acción encontraremos un único camino posible a recorrer por la partícula: $q_c(t)$.

¿Qué ocurrirá en la física cuántica? A partir de un razonamiento original propuesto por Richard Feynman, se llega a que la suposición más básica consiste en que la partícula seguirá cualquier camino posible, lo que incluye caminos como el señalado como q_4 en la figura 2.1.1 que en una parte de su trayectoria se dirige ha-

cia atrás en el tiempo. Este es el punto de partida del formalismo de integrales de camino desarrollado inicialmente por Feynman.[47]

Veamos ahora cómo se obtiene la ecuación de movimiento para sistemas cuánticos. En la mecánica cuántica las variables dinámicas, como la posición de la partícula, se representan mediante operadores hermíticos designados por ejemplo como $\hat{q}(t)$. Por este motivo, es mejor trabajar en la representación de Heisenberg o en la de interacción, donde los operadores dependen explícitamente del tiempo. Resulta así más sencillo considerar cualquier trayectoria disponible dentro de ese marco.

Por conveniencia, en cuanto a sencillez del tratamiento, consideraremos la evolución de una única partícula. Para conocer el camino que recorrerá la misma es necesario realizar mediciones, por lo que se requiere determinar los autovalores de los autoestados de la posición,[48]

$$\hat{q} |q'(t = 0)\rangle = q' |q'(t = 0)\rangle \quad (2.5)$$

Los autovalores del operador posición en cualquier tiempo dado se obtienen a partir de los autoestados

$$|q'(t')\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t'} |q'(t = 0)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t'} |q'\rangle \quad (2.6)$$

donde \hat{H} es el operador hamiltoniano del sistema.

La amplitud de probabilidad de que una partícula que se encuentra en el tiempo t_A en la posición q_A , se encuentre en un tiempo t_B en otra posición q_B se obtiene mediante

$$P(q_A, q_B) = N^2 |A(q_A, q_B)|^2 \quad (2.7)$$

donde N es una constante de normalización y,

$$A(q_A, q_B) = \langle q_B(t_B) | q_A(t_A) \rangle = \langle q_B | e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t_B - t_A)} | q_A \rangle \quad (2.8)$$

es la amplitud de probabilidad o de transición. Esta amplitud contiene una des-

cripción completa del sistema cuántico.[48]

Cuando el hamiltoniano \hat{H} tiene la forma

$$\hat{H}(p, q) = \frac{1}{2m} \hat{p}^2 + \hat{V}(q) \quad (2.9)$$

se puede demostrar que

$$\langle q_B(t_B) | q_A(t_A) \rangle = N \int_{t_A}^{t_B} Dq e^{\frac{i}{\hbar} S[q; t_B, t_A]} \quad (2.10)$$

donde $Dq = \prod_{i=1}^{\infty} dq_i$. La acción $S[q; t_B, t_A]$ es una funcional de un camino particular, q , pero también una función de los puntos extremos t_B y t_A . La expresión 2.10 es una funcional que se integra sobre todas las funciones $q(t)$ y da como resultado un número. La misma se la conoce como la integral de camino de Feynman y da la amplitud de probabilidad descrita anteriormente, como una suma sobre todos los caminos posibles.

La amplitud de probabilidad de la ecuación 2.10 es también conocida como un propagador y, es equivalente a [49]

$$\begin{aligned} \langle q_B(t_B) | q_A(t_A) \rangle &\propto \sum_{\text{cada camino, } q_i} e^{\frac{i}{\hbar} S[q_i; t_B, t_A]} \\ &= \lim_{n \rightarrow \infty} \int_{q_A}^{q_B} dq_1 \dots dq_n e^{\frac{i}{\hbar} \int_{t_A}^{t_B} L(q_1, \dot{q}_1) dt} \dots e^{\frac{i}{\hbar} \int_{t_A}^{t_B} L(q_n, \dot{q}_n) dt} \end{aligned} \quad (2.11)$$

La ecuación 2.11 es central dentro de la formulación de integrales de camino. Sin embargo uno debería preguntarse, ¿es posible que esta suma infinita no diverja? La clave para que no haya divergencia está en las fases del integrando. Las contribuciones de los pares de trayectorias para las cuales la acción difiera en $\Delta S \approx \pi \hbar$ se anularán mutuamente.

El propagador depende, en todos los puntos, del valor de la función $q(t)$. No todos los caminos q_i son igualmente probables. Para una pequeña variación del camino clásico la acción S es estacionaria. Entonces, en su vecindad, se encontrará una adición constructiva de fases representadas por los valores estrechamente

relacionados con $S[q; t_B, t_A]$. La contribución del resto de los caminos será igual a cero, ya que se cancelarán mutuamente entre ellos.

2.2. FORMALISMO DE SUPEROPERADORES

A la hora de resolver problemas que involucren sistemas atómicos y moleculares de manera algebraica, el formalismo de segunda cuantización resulta especialmente útil. Dentro del mismo, las funciones de onda también se tratan como operadores y, por lo tanto, las ecuaciones de movimiento se pueden expresar de forma puramente algebraica. Las reglas que cumplen esos operadores fueron presentadas al comienzo de este capítulo. A continuación daremos las bases del formalismo de superoperadores, que facilita el álgebra y alivia la notación del formalismo de propagadores de polarización.

Comencemos definiendo un conjunto completo de operadores de excitación \mathbf{h} , a partir del cual uno puede generar todos los estados excitados de un dado sistema molecular N-electrónico: $\hat{\mathbf{h}} |o\rangle = |n\rangle$. Si $|o\rangle$ es el estado de referencia, el cual suele ser de campo autoconsistente, SCF, se puede escribir el conjunto de operadores que conservan el número de partículas como,

$$\mathbf{h} = \{\mathbf{h}_2, \mathbf{h}_4, \dots\} \quad (2.12)$$

donde

$$\begin{aligned} \mathbf{h}_2 &= \{\hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i, \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_a\}; \\ \mathbf{h}_4 &= \{\hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_i \hat{a}_j, \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_b \hat{a}_a\}, \text{ etc.} \end{aligned} \quad (2.13)$$

siendo a, b (i, j) estados mono-electrónicos ocupados (vacantes). Cualquier operador mono-electrónico \hat{P} se puede escribir como

$$\hat{P} = \sum_{p,q} P_{pq} \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q \quad (2.14)$$

Si consideramos un espacio de Hilbert de n dimensiones representado por n

vectores independientes, existirán entonces n^2 operadores independientes. La base de operadores despliega un espacio de operadores de dimensión n^2 conocido como el espacio de Liouville.[50] Existe una analogía cercana entre el espacio de Hilbert, representado por las funciones de estado, y el espacio de Liouville representado por sus operadores lineales correspondientes. El espacio de Liouville también forma un álgebra de operadores donde el producto de dos operadores está bien definido.[50]

Podemos entonces introducir los superoperadores, los cuales definen relaciones entre operadores en el espacio de Liouville. Una relación especial en el álgebra de superoperadores válida para cualquier operador \hat{A} , es la del conmutador:

$$\widehat{H\hat{A}} \equiv [\hat{H}, \hat{A}] \quad (2.15)$$

Los operadores lineales básicos que despliegan el espacio de Liouville forman un álgebra de operadores. A su vez, los superoperadores también forman un álgebra ya que subtienden un espacio vectorial de dimensión $n^2 \times n^2$ en la que están bien definidos productos como los del conmutador. Cualquier par de operadores P, Q , etc. que son elementos del espacio de superoperadores cumple con el producto binario definido como

$$(\hat{P}|\hat{Q}) = \langle 0|[\hat{P}^\dagger, \hat{Q}]|0\rangle \quad (2.16)$$

Dentro del formalismo de superoperadores, la inversa de un operador puede ser escrita en términos de matrices. Así, la proyección interna del superoperador resolvente $(\hat{E}\hat{I} - \hat{H}_0)^{-1}$ es

$$(\hat{E}\hat{I} - \hat{H}_0)^{-1} = |\tilde{\mathbf{h}}\rangle(\mathbf{h}|\hat{E}\hat{I} - \hat{H}_0|\tilde{\mathbf{h}})^{-1}\langle\mathbf{h}| \quad (2.17)$$

Esta forma de escribir los operadores es muy apropiada a la hora de trabajar con las ecuaciones y permite re expresarlas de forma tal que la implementación computacional sea más sencilla.

2.3. DEFINICIÓN DE LOS PROPAGADORES DE POLARIZACIÓN

Dados dos operadores $\hat{P}(\mathbf{r}_A, t_A)$ y $\hat{Q}(\mathbf{r}_B, t_B)$, expresados por la ecuación 2.14, el propagador de polarización se define como [45]

$$i \langle \langle \hat{P}(x_A); \hat{Q}(x_B) \rangle \rangle = \hbar \theta(t_A - t_B) \langle o | \hat{P}(\mathbf{r}_A) \hat{Q}(\mathbf{r}_B) | o \rangle + \hbar \theta(t_B - t_A) \langle o | \hat{Q}(\mathbf{r}_B) \hat{P}(\mathbf{r}_A) | o \rangle \quad (2.18)$$

Dado que el propagador de polarización tiene la misma naturaleza cuántica que la función de onda, podríamos buscar cual es su ecuación de movimiento; es decir, la ecuación que describe cómo evoluciona el propagador con el tiempo. Es posible escribir expresiones explícitas para esa ecuación de movimiento y obtener su solución.[36] Luego podemos transformar las expresiones que dependen del tiempo a su correspondiente marco de referencia dependiente de la energía, de forma que pueda luego aplicarse a problemas de espectroscopia.

Los operadores \hat{P} y \hat{Q} se expresan usualmente en la representación de interacción y obedecen a una ecuación de movimiento del tipo de Heisenberg. Por lo tanto, la ecuación de movimiento para los propagadores de polarización, en el marco de referencia de la energía, es [49]

$$\langle \langle \hat{P}; \hat{Q} \rangle \rangle_E = (\hat{P} | \tilde{\mathbf{h}}) (\mathbf{h} | E \hat{I} - \hat{H}_o | \tilde{\mathbf{h}})^{-1} (\mathbf{h} | \hat{Q}) \quad (2.19)$$

Esta es la expresión final de la ecuación de movimiento que se debe resolver, aunque en la práctica no es posible hacerlo utilizando un conjunto completo de operadores de excitación. Esta ecuación es equivalente a la ecuación de Dyson, solo que escrita de forma matricial.[36]

Luego, utilizando la descomposición múltiple de la ecuación 2.12, podemos re-

escribir la ecuación 2.19 de forma matricial como

$$\langle\langle\hat{P};\hat{Q}\rangle\rangle_E = \left(\mathbf{P}_a^\dagger, \mathbf{P}_b^\dagger, \dots\right) \begin{pmatrix} \mathbf{M}_{aa} & \mathbf{M}_{ab} & \dots \\ \mathbf{M}_{ba} & \mathbf{M}_{bb} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \mathbf{Q}_a \\ \mathbf{Q}_b \\ \dots \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

donde

$$\mathbf{P}_a = \langle o | [\hat{P}^\dagger, \mathbf{h}_a] | o \rangle \quad (2.21)$$

y

$$\mathbf{M}_{ab} = (\mathbf{h}_a | E\hat{I} - \hat{H}_o | \tilde{\mathbf{h}}_b). \quad (2.22)$$

La ecuación 2.20 se puede reescribir en una forma más compacta como

$$\langle\langle\hat{P};\hat{Q}\rangle\rangle_E = \mathbf{b}^P \mathbf{M}^{-1} \mathbf{b}^Q \quad (2.23)$$

El término \mathbf{M}^{-1} de la ecuación 2.23 es conocido como propagador *principal*, mientras que \mathbf{b}^P y \mathbf{b}^Q son los elementos de la matriz de la propiedad de respuesta, o como fueron llamados dentro del grupo del profesor Rubén Contreras, los *perturbadores*.^[51] El propagador principal depende solamente del sistema electrónico molecular como un todo y de la dependencia del espín de los perturbadores, pero es independiente de la propiedad de respuesta que se esté estudiando. El mismo proporciona todos los posibles caminos de excitación que transmiten la interacción entre las perturbaciones externas relacionadas con los elementos de la matriz de la propiedad, a través del sistema electrónico sin perturbar. Además, las perturbaciones externas solo aparecen explícitamente en los perturbadores, y, de forma indirecta, en el propagador principal a través de la dependencia con el espín.

2.4. PROPAGADOR DE POLARIZACIÓN NO RELATIVISTA A DIFERENTES NIVELES DE APROXIMACIÓN

La ecuación de movimiento para el propagador de polarización no se puede resolver de forma exacta. Oddershede y colaboradores demostraron que la ecuación 2.23 se puede expandir de forma perturbativa como una función del potencial de fluctuación, V . [36] El orden en la teoría de perturbaciones surge explícitamente a través del superoperador $E\hat{I} - \hat{H}_0$, donde $\hat{H}_0 = \hat{F} + \hat{V}$, e implícitamente a través de los estados de referencia utilizados para evaluar el producto binario del superoperador. El superoperador \hat{F} representa al superoperador de Fock, y \hat{V} es el superoperador potencial de fluctuación. Como es usual, \hat{H}_0 es el hamiltoniano del sistema no perturbado y describe solamente las interacciones internas del sistema electrónico.

El orden en la teoría de perturbaciones del estado de referencia proviene de la expansión de dicho estado utilizando la teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger. El estado de orden cero es la solución autoconsistente SCF

$$|o\rangle = \Omega(|SCF\rangle + |o^1\rangle + |o^2\rangle + \dots) \quad (2.24)$$

siendo Ω una constante de normalización, y $|o^i\rangle$ la corrección de orden i -ésimo al estado $|SCF\rangle$. La corrección a primer orden del estado $|SCF\rangle$ se puede escribir como

$$|o^1\rangle = \frac{1}{4} \sum_{ab,ij} \kappa_{ij}^{ab}(\mathbf{1}) \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_i \hat{a}_j |SCF\rangle \quad (2.25)$$

donde los

$$\kappa_{ij}^{ab}(\mathbf{1}) = \langle bi||aj\rangle (\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_b - \varepsilon_a)^{-1} \quad (2.26)$$

son los coeficientes de primer orden de la corrección de Rayleigh-Schrödinger y,

$\langle bi||aj \rangle = \langle bi|aj \rangle - \langle bi|ja \rangle$. Las integrales de dos electrones se definen como

$$\langle pq|rs \rangle = \int \Psi_p^*(1)\Psi_q^*(2)r_{12}^{-1}\Psi_r(1)\Psi_s(2) dr_1 dr_2 \quad (2.27)$$

El producto binario que define a los perturbadores se escribe entonces como

$$(\hat{P}|\hat{\mathbf{h}}_i) = \Omega^2 \langle SCF + o^1 + \dots | [\hat{P}^\dagger, \hat{\mathbf{h}}_i] | \dots + o^1 + SCF \rangle \quad (2.28)$$

El orden más bajo para este perturbador es el orden cero (no depende de \hat{V})

$$(\hat{P}|\mathbf{h}_2) = \Omega^2 \langle SCF | [\hat{P}^\dagger, \mathbf{h}_2] | SCF \rangle \quad (2.29)$$

y por lo tanto, el propagador de polarización de orden cero estará compuesto por los perturbadores y el propagador principal, ambos de orden cero. A primer orden, tendremos a los perturbadores de orden cero y el propagador principal a primer orden; y así sucesivamente.

La contribución más baja no nula para \mathbf{h}_4 a los términos de orden uno es

$$(\hat{P}|\mathbf{h}_4) = \Omega^2 (\langle SCF | [\hat{P}^\dagger, \mathbf{h}_4] | o^1 \rangle + \langle o^1 | [\hat{P}^\dagger, \mathbf{h}_4] | SCF \rangle) \quad (2.30)$$

La aproximación del propagador de polarización consistente hasta primer orden es conocida como aproximación de fase aleatoria, RPA, y está compuesta por perturbadores a orden cero y por las matrices del propagador principal a primer orden. Esta aproximación se obtiene cuando $|SCF\rangle = |HF\rangle$ y $\mathbf{h} = \{\mathbf{h}_2\} = \{\hat{\mathbf{Q}}_{ia}^\dagger, \hat{\mathbf{Q}}_{jb}\} = \{\hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_b\}$. En este nivel de aproximación la inversa de la matriz del propagador principal es

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B}^* \\ \mathbf{B} & \mathbf{A}^* \end{pmatrix} \quad (2.31)$$

siendo

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_{ia,jb} &= \left(\hat{\mathbf{q}}_{ia}^\dagger |E\hat{I} - \hat{H}| \hat{\mathbf{q}}_{jb}^\dagger \right) = - \left\langle \mathbf{o} \left| \left[\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_a, \left[\hat{a}_b^\dagger \hat{a}_j, \hat{H} \right] \right] \right| \mathbf{o} \right\rangle \\ &= A_{ia,jb}^{(o)} + A_{ia,jb}^{(i)} = \delta_{ab} \delta_{ij} (\varepsilon_a - \varepsilon_i) + \langle aj || ib \rangle \end{aligned} \quad (2.32)$$

y

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_{ia,jb} &= \left(\hat{\mathbf{q}}_{ia} |E\hat{I} - \hat{H}| \hat{\mathbf{q}}_{jb}^\dagger \right) = - \left\langle \mathbf{o} \left| \left[\hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i, \left[\hat{a}_b^\dagger \hat{a}_j, H \right] \right] \right| \mathbf{o} \right\rangle \\ &= B_{ia,jb}^{(i)} = \langle ji || ab \rangle \end{aligned} \quad (2.33)$$

2.5. BASE DE FUNCIONES

En la química cuántica, las funciones de onda estándar son todas construidas a partir de productos antisimétricos de OMs. En la mayoría de las aplicaciones, estos OMs son generados mediante su expansión en un conjunto finito de funciones analíticas simples - las bases de funciones. La elección de las bases de funciones para un cálculo molecular es una elección importante, que en última instancia determina la calidad de la función de onda aproximada.

Los orbitales moleculares pueden ser construidos mediante dos procedimientos diferentes: numéricamente o algebraicamente mediante una expansión en un conjunto de funciones. Su obtención mediante métodos numéricos contiene gran flexibilidad y precisión, pero computacionalmente es intratable debido a la necesidad de un gran número de puntos en la grilla, con la excepción de algunos sistemas altamente simétricos como los átomos [52] o moléculas lineales. [53, 54] En el caso de las moléculas lineales, los cálculos numéricos precisos son muy útiles para obtener valores de referencia con los que comparar con el método algebraico. Para el tratamiento de sistemas poliatómicos estamos obligados a utilizar el método algebraico y expandir los OMs $\varphi_p(\mathbf{r})$ en un conjunto de funciones analíticas simples

mono-electrónicas:

$$\varphi_p(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} C_{\mu p} \chi_{\mu}(\mathbf{r}) \quad (2.34)$$

Pero, ¿qué funciones $\chi_{\mu}(\mathbf{r})$ son las más recomendables para la expansión de orbitales? Idealmente, un conjunto que forme una base de funciones apropiado debe cumplir los siguientes requisitos:[55]

1. Las funciones de la base se deben designar de tal forma que esto permita una extensión ordenada y sistemática hacia la completitud con respecto a las funciones de cuadrado integrable de un electrón.
2. La base debe permitir una rápida convergencia para cualquier estado electrónico atómico o molecular, requiriendo solo unos pocos términos para una descripción precisa razonable de la distribución electrónica de la molécula.
3. Las funciones de la base deben tener una expresión analítica que permita una fácil manipulación. En particular, todas las integrales moleculares sobre estas funciones deben ser fáciles de evaluar. También es deseable que estas funciones sean ortogonales, o que, de lo contrario, no presenten problemas relacionados con la inestabilidad numérica.

En la práctica se ha demostrado que es muy difícil construir un conjunto de funciones que combine todas estas propiedades. Por ejemplo, es posible configurar un conjunto de funciones completamente ortogonales que pueda ser aplicado a cualquier sistema molecular. El problema es que por lo general ese conjunto no converge rápidamente a la solución exacta y por lo tanto resulta inviable debido a la cantidad de términos que se deben incluir. Entonces, un conjunto de funciones mono-electrónicas adecuado surge de un compromiso entre estos tres requerimientos. En particular, las bases de funciones gaussianas son sumamente exitosas en este aspecto ya que combinan una expansión razonablemente corta con una rápida evaluación de integrales.

Los cálculos de estructura electrónica molecular modernos suelen utilizar conjuntos de funciones con forma radial que contienen distribuciones gaussianas, e^{-ar^2} , en vez de forma exponencial como las funciones de orbitales tipo Slater (STO), $e^{-\zeta r}$. A diferencia de las funciones STO, la distribución gaussiana no se asemeja tanto a la distribución de carga de los sistemas atómicos y, por lo tanto, requieren de un mayor número de gaussianas para una representación precisa del sistema electrónico. Sin embargo, su lenta convergencia se ve más que compensada por la rapidez en la evaluación de integrales moleculares, permitiendo utilizar un gran número de funciones en los cálculos.

2.6. RMN Y ACOPLAMIENTO INDIRECTO J

Todas las formas de espectroscopía dan como resultado un espectro que puede describirse en términos de frecuencias, intensidades o líneas espectrales. Estas propiedades observables dependen de los parámetros moleculares del sistema, que para la RMN son el apantallamiento magnético y las constantes de acoplamiento de los núcleos. La espectroscopía es la herramienta más poderosa que poseen los químicos para investigar la estructura electrónica y los procesos moleculares. En esta sección describiremos brevemente en que consiste el experimento de RMN como así también uno de sus parámetros espectroscópicos conocido como acoplamiento indirecto J .

Sabemos que cualquier movimiento de un cuerpo cargado tiene asociado un campo magnético. Este fenómeno también ocurre a escala atómica. Los núcleos atómicos con momento angular no nulo poseen un momento magnético μ equivalente al que produciría una partícula cargada describiendo una trayectoria circular (ver figura 2.6.1). El experimento de RMN explota esta propiedad del núcleo para proveer información sobre la estructura molecular

La magnitud del momento magnético de un núcleo con espín I varía de átomo

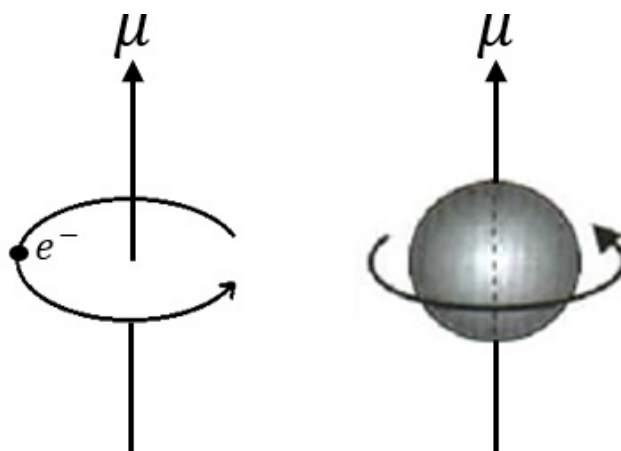


Figura 2.6.1: Analogía del momento magnético μ generado por una partícula cargada moviéndose en un círculo (izquierda), y un núcleo rotando (derecha).

a átomo de acuerdo con la ecuación [56]

$$\mu = \gamma \hbar I \quad (2.35)$$

donde γ es la constante giromagnética y tiene un valor característico para cada núcleo atómico.

Para estudiar las propiedades magnéticas nucleares, se somete a los núcleos a un fuerte campo magnético B_0 . Cuando el campo B_0 se encuentra en una dirección dada z , las energías de los núcleos se ven afectadas. Los momentos magnéticos poseen una ligera tendencia a alinearse en la dirección del campo B_0 ($+z$) en lugar de la dirección opuesta ($-z$). Los núcleos con espín $1/2$ pueden estar en una de estas dos posiciones solamente. El desdoblamiento de las líneas espectrales que surge de la interacción del momento magnético nuclear con el campo externo se conoce como *efecto Zeeman*. [57]

Los aspectos básicos de la interacción se dan en la figura 2.6.2. A la izquierda se encuentra el momento magnético con componente $+z$, y a la derecha el de componente $-z$. Por la restricción cuántica los “imanes” nucleares no se encuentran exactamente alineados en la dirección $\pm z$. En realidad, la fuerza que ejerce B_0 pro-

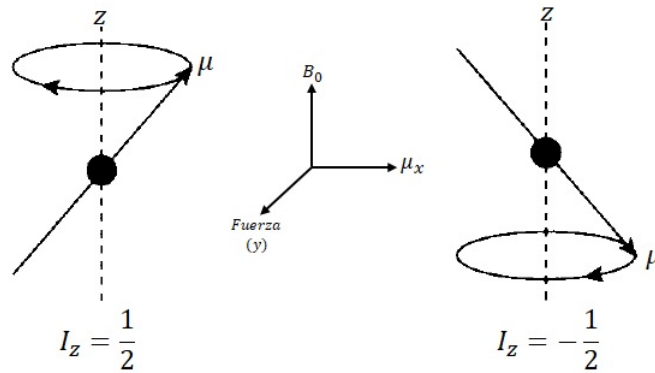


Figura 2.6.2: Interacción entre el espín nuclear y un campo magnético externo.

voca la precesión de los momentos magnéticos y hace que se muevan en forma circular alrededor de la dirección $+z$ para el primer caso y en la dirección $-z$ para el segundo. En términos de análisis vectorial, el campo B_0 opera sobre la componente x de μ para crear una fuerza en la dirección y . Esta fuerza es el producto vectorial entre el momento magnético y el campo externo; es decir, $\mathbf{F} = \mu \times \mathbf{B}_0$. El momento nuclear comienza luego a moverse hacia la dirección y , y como la fuerza entre B_0 y μ es siempre perpendicular a ambos el movimiento de μ describe una órbita circular alrededor de la dirección z , en completa analogía con las fuerzas presentes en la rotación de un trompo o un giróscopo.

Como solo existen dos direcciones de precesión para los núcleos de espín $1/2$ (figura 2.6.2), se crean dos estados de espín designados como $I_z = \pm 1/2$. El estado $I_z = +1/2$ posee una energía ligeramente menor. En la ausencia de B_0 , el movimiento de precesión desaparece, y todos los núcleos poseen la misma energía.

La frecuencia ω_0 de la precesión del momento magnético se denomina *frecuencia de Larmor*. Cuando B_0 crece, también lo hace la frecuencia angular, es decir, $\omega_0 \propto B_0$. La constante de proporcionalidad entre ω_0 y B_0 es la constante giromagnética, tal que $\omega_0 = \gamma B_0$. La diferencia de energía entre los dos estados de espín está relacionada con la frecuencia de Larmor a través de la relación de Planck [56]

$$\Delta E = \hbar\omega_0 = \gamma\hbar B_0 \quad (2.36)$$

Así, la diferencia de energía crece conforme aumenta la intensidad de B_0 .

En los experimentos de RMN se aplica un segundo campo magnético B_1 que genera transiciones de un estado de espín a otro cuando la frecuencia de B_1 coincide con la frecuencia de Larmor del núcleo. Este proceso genera absorción o emisión de energía. La absorción de energía ocurre cuando los núcleos con estado de espín $+1/2$ pasan al estado de espín $-1/2$ y la emisión sucede para el caso contrario. Como el experimento comienza con un exceso de núcleos con espín $+1/2$, se produce una absorción neta de energía. Este proceso es el de una *resonancia* y la absorción puede ser detectada electrónicamente y visualizada en un gráfico de frecuencia vs. la cantidad de energía absorbida. Como la frecuencia de resonancia es altamente dependiente de la estructura del entorno del núcleo, la RMN se ha convertido en una de las herramientas predilectas de los químicos.

2.6.1. CONSTANTE DE ACOPLAMIENTO INDIRECTO J

La forma de los picos de resonancia se puede ver alterada cuando existen otros núcleos magnéticos en la cercanía del núcleo de interés. La influencia de los espines cercanos al núcleo que resuena se conoce como acoplamiento indirecto J . Para que dos núcleos se acoplen, debe existir un mecanismo por el cual la información del espín nuclear se transmita entre ellos. Existen diversos mecanismos de interacción núcleo-electrón. Los electrones, al igual que los protones, poseen momento magnético. Entonces, el espín nuclear del núcleo acoplado influye o polariza los electrones cercanos, que luego polarizan otros electrones hasta finalmente llegar a los que se encuentran cercanos al núcleo resonante. Como J suele representar una interacción entre espines nucleares a través de sus electrones, es un parámetro útil a la hora de sacar conclusiones sobre la estructura molecular.

Existen cuatro mecanismos NR que contribuyen al acoplamiento indirecto J propuestos por Norman Ramsey.[58] Estos son, contacto de Fermi (FC), espín dipolar (SD), espín-orbital paramagnético (PSO) y espín-orbital diamagnético (DSO). En el régimen NR al propagador principal se lo puede expresar en su versión triplete o singlete, de acuerdo a si las perturbaciones dependen o no del es-

pín electrónico. Para los mecanismos FC y SD, corresponde utilizar el propagador principal dependiente del espín (triplete), y para los mecanismos PSO y DSO, el propagador principal independiente del espín (singlete).

Para el análisis del trabajo que se desarrolló en esta tesis, conviene dar algunos detalles del mecanismo electrónico FC. El mismo es uno de los mecanismos más importantes. Es el mecanismo principal cuando se trata de núcleos de átomos de hidrógeno acoplados. Su hamiltoniano perturbativo es [35]

$$H^{FC} = (8/3)\pi\mu_B\hbar g_e \sum_K \gamma_N \sum_i \delta(r_{iK}) \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{I}_K = \sum_K \gamma_K \mathbf{I}_K \cdot \mathbf{V}_K^{FC} \quad (2.37)$$

donde μ_B es el magnetón nuclear, γ_K es la constante giromagnética del núcleo K , g_e es el factor g electrónico, y

$$\mathbf{V}_K^{FC} = (8/3)\pi\mu_B\hbar g_e \sum_i \delta(r_{iK}) \mathbf{s}_i \quad (2.38)$$

El hamiltoniano perturbativo FC de la ecuación 2.37 depende de la densidad electrónica en la región ocupada por los núcleos. Deberíamos incluir dos de estos hamiltonianos para calcular la contribución FC a la constante de acoplamiento J de la RMN. Por lo tanto este término del parámetro espectroscópico J está íntimamente relacionado con las densidades electrónicas en las regiones ocupadas por los dos núcleos, digamos K y L .

2.6.2. ACOPLAMIENTO VECINAL Y REGLA DE KARPLUS

El acoplamiento entre protones separados por tres enlaces (ejemplo de la figura 2.6.3) produce una de las más importantes aplicaciones estereoquímicas de la espectroscopia de RMN. Existe una regla empírica muy bien conocida y denominada regla de Karplus, que relaciona el valor total de J con el ángulo diedro (ver figura 2.6.4) entre los enlaces de los núcleos acoplados.[37, 38].

Hubieron varios intentos de explicar su origen electrónico, desde los primeros años [59] hasta pasadas algunas décadas [60–64]. Luego, con la aparición del mé-

todo CLOPPA (ver sección 2.7), surgió una nueva interpretación de la regla de Karplus en la cual se propuso que su origen se debe a un nuevo tipo de entrelazamiento que involucra dos excitaciones simultáneas. [35] Esta última interpretación es la que motivó el desarrollo de esta tesis y será tratada con más detalle en la sección siguiente.

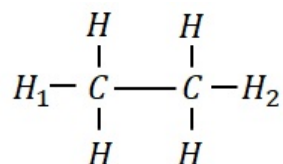


Figura 2.6.3: Esquema de hidrógenos separados por tres enlaces.

El acoplamiento vecinal J tiene una dependencia armónica con el ángulo diedro θ , la cual es independiente de la naturaleza de los núcleos acoplados. La regla de Karplus, ilustrada en la figura 2.6.5, se puede escribir como [34]

$${}^3J = A \cos 2\theta + B \cos \theta + C \quad (2.39)$$

donde A , B y C son parámetros empíricos cuyos valores dependen del sistema molecular, los núcleos acoplados y los sustituyentes involucrados.

El acoplamiento vecinal $H - H$ será máximo cuando el ángulo diedro sea de

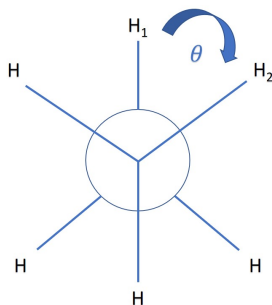


Figura 2.6.4: Esquema de la molécula de etano.

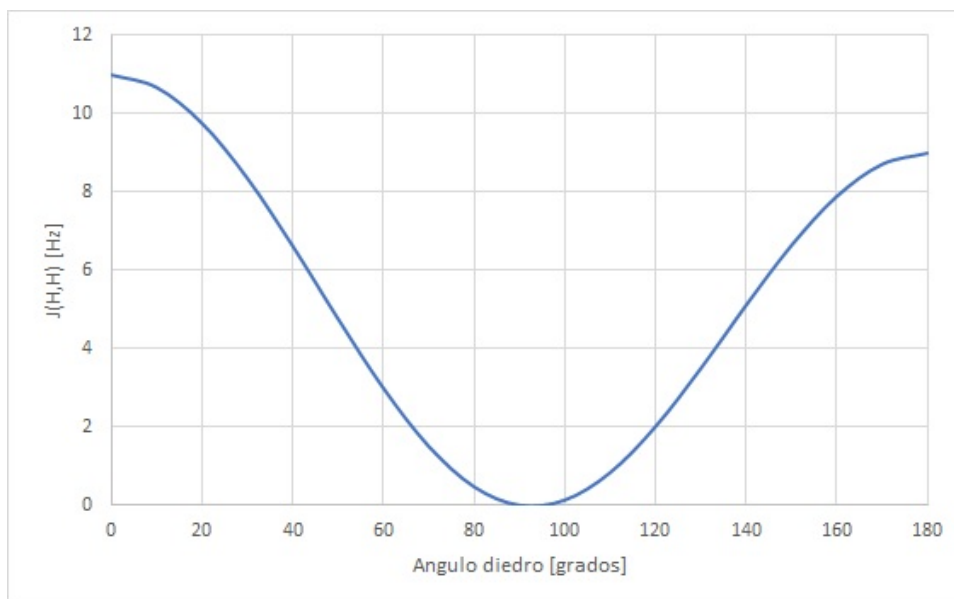


Figura 2.6.5: Ejemplo de curva característica de Karplus para el acoplamiento vecinal como función del ángulo diedro.

180° o 0° y su acoplamiento será mínimo para ángulos cercanos a los 90° .

La regla de Karplus ofrece una interpretación cualitativa muy útil en un gran número de sistemas fundamentales. Los parámetros de la ecuación 2.39 han sido calculados para un gran número de sistemas moleculares con la finalidad de caracterizar estructuras moleculares.[65–68] Por lo general, se encontró que la expresión de Karplus es muy confiable a la hora de predecir los ángulos diedros de ciertas conformaciones moleculares. De hecho, hay evidencia de mediciones precisas de J involucrando péptidos y residuos de la cadena lateral, donde las predicciones de la relación de Karplus puede llegar a ser más precisa que muchos ángulos diedros determinados por cristalografía de rayos-x.[69]

2.7. MÉTODO CLOPPA

El método CLOPPA (contribuciones de orbitales localizados dentro del formalismo de propagadores de polarización), combinado con la técnica IPPP (pro-

yección interna del propagador de polarización),[70–72] es una herramienta útil para identificar, en términos de orbitales moleculares localizados (OML), los mecanismos electrónicos que intervienen en la producción de una dada propiedad molecular de respuesta. Inicialmente estos métodos fueron implementados junto con métodos semiempíricos a nivel RPA. Hoy en día están implementados en métodos *ab initio* a niveles RPA y SOPPA (second-order polarization propagator approximation).[72, 73]

En la mayoría de los casos el punto de partida es el estado de referencia HF; esto es, un estado de referencia descrito por un solo determinante de Slater que consiste de N OMs ocupados $\{\chi_i\}$. El conjunto restante de orbitales $\{\chi_a\}$ son los orbitales “vacantes” o “virtuales”. Los orbitales de HF canónicos (autovectores del operador de Fock), usualmente se encuentran distribuidos por toda la molécula y pueden ser clasificados de acuerdo a su simetría molecular. Si deseamos describir los mecanismos electrónicos que subyacen a los parámetros espectroscópicos en un lenguaje químico, es importante recurrir a los OML.

Varias técnicas de localización de OMs están disponibles desde hace décadas, cada una con diferentes criterios de localización. Las técnicas de localización para OM ocupados $\{\chi_i\}$ transforman los OMs canónicos en OML $\{\chi_i^L\}$ cuya densidad está concentrada en regiones espaciales que se pueden asociar a conceptos químicos como capa interna, enlace, pares libres, orbitales tipo σ o π . Una transformación unitaria relaciona orbitales canónicos y localizados según

$$\chi_i^L = \sum_j U_{ij}^o \chi_j \quad (2.40)$$

La transformación unitaria garantiza que la densidad electrónica total relacionada con el estado de referencia HF de la molécula permanezca inalterada cuando se la expresa en términos de OMLs.

La localización de OMs vacantes es una tarea mucho más complicada que la localización de los OMs ocupados. Dentro de los métodos semiempíricos, los cuales usan una base de valencia mínima, es posible definir OMLs vacantes de una forma mucho más sencilla; en este caso un único OML antienlazante estará localizado

en la región correspondiente a cada enlace. En el caso de cálculos *ab initio* la situación es bastante diferente. Para un dado conjunto de orbitales atómicos (OA), el número y extensión de los OMLs vacantes se ve incrementado conforme aumenta el tamaño de la base, lo cual provoca que la localización se convierta en una tarea muy complicada. En este sentido, la extensión de la técnica de localización de Engelmann [23] implementada por Giribet y colaboradores, [72] conduce a OMs vacantes bien localizados. La transformación unitaria de la ecuación 2.40 se convierte en

$$\chi_a^L = \sum_b U_{ab}^v \chi_b \quad (2.41)$$

En el método CLOPPA, los estados mono excitados Ψ_i^a que conforman el propagador principal, se refieren a excitaciones $i_L \rightarrow a_L$ entre OMLs ocupados y vacantes. En consecuencia, la resolvente del propagador principal \mathbf{M}^{-1} de la ecuación 2.22 queda expresada en función de pares de excitaciones entre OMLs ocupados y OMLs vacantes. Como existe una relación lineal entre los OMs canónicos y localizados, dada por las ecuaciones 2.40 y 2.41, se puede establecer una relación explícita entre el propagador de polarización expresado en una base de OMLs y el mismo expresado en una base de OMs canónicos (OMCs). La representación matricial del operador de “rotación” entre las excitaciones de OMCs y OMLs está dado por la matriz \mathbf{R}

$$R_{ia,jb} = U_{ij}^o U_{ab}^v \quad (2.42)$$

de manera que, a nivel RPA, la matriz del propagador principal de la ecuación 2.23 tiene ahora la forma

$$M_{ia,jb}^L = (\mathbf{R}^\dagger \mathbf{M} \mathbf{R})_{ia,jb} \quad (2.43)$$

Veamos como se aplican estas técnicas en el ejemplo específico de la constante de acoplamiento indirecto entre espines nucleares de los núcleos K y L . La misma

puede ser expresada como:[70]

$$J(K, L) = \Omega \sum_{ia,jb} b_{ia}(K) P_{ia,jb} b_{jb}(L) \quad (2.44)$$

donde Ω es una constante que depende del mecanismo de interacción considerado y contiene, entre otros, el factor giromagnético de los núcleos K y L . En el caso de la contribución FC, $P_{ia,jb}$ representa el elemento de matriz del propagador de polarización triplete, que conecta las “excitaciones virtuales” $i \rightarrow a$ y $j \rightarrow b$, cuya inversa a nivel RPA está dada por:

$$P_{ia,jb}^{-1} = (\varepsilon_a - \varepsilon_i) \delta_{ij} \delta_{ab} - \langle ab|ji \rangle - \langle aj|bi \rangle \quad (2.45)$$

donde $\varepsilon_{a(i)}$ representa la energía orbital de los OMs vacantes (a) (ocupados (i)). Finalmente, $b_{ia}(K)$ representa el elemento de matriz del hamiltoniano perturbado entre los OM i y a en la región del núcleo K . De forma similar se puede extender esta definición a $b_{jb}(L)$. Estos elementos son los que conocemos como elementos matriciales de los “perturbadores”:

$$b_{ia}(K) = \langle \chi_i | \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_K) | \chi_a \rangle \quad (2.46)$$

La expresión formal de $J(K, L)$ no se ve alterada por la aplicación de esta transformación. Una de las diferencias consiste ahora en que i, j expresan OML ocupados y a, b expresan OML vacantes. Las expresiones $(\varepsilon_a - \varepsilon_i)$ deben también ser reescritas, así, $J(K, L)$ puede ser expresado en términos de “camino de acoplamiento” de cuatro índices que involucran dos excitaciones virtuales $i \rightarrow a$ y $j \rightarrow b$

$$J(K, L) = \sum_{ia,jb} J_{ia,jb} \quad (2.47)$$

donde

$$J_{ia,jb} = \begin{cases} (b_{ia}(K)b_{jb}(L) + b_{jb}(K)b_{ia}(L))P_{ia,jb}^L & ia \neq jb \\ 2b_{ia}(K)b_{jb}(L)P_{ia,jb}^L & ia = jb \end{cases} \quad (2.48)$$

Cada término de la ecuación 2.48 permite identificar el mecanismo de transmisión asociado a cada par de excitaciones (ia) y (jb), es decir, la contribución a la propiedad molecular que involucra explícitamente a estos cuatro OMLs (χ_i^L , χ_a^L , χ_j^L y χ_b^L) del fragmento molecular al que pertenecen. Este par de excitaciones se denomina “camino de acoplamiento”. Como ya se mencionó en la sección 2.3, a nivel RPA, existen dos componentes diferentes en cada término:

- a) Los “perturbadores” $b_{ia}(K)$ y $b_{jb}(L)$. Estos términos están definidos por la interacción perturbativa que se esté estudiando. Cada par ocupado-vacante $i^L \rightarrow a^L$ involucra una “excitación virtual”. El tipo de operador que se considere definirá qué clase de excitación virtual es más favorable para la interacción particular. Para operadores locales (como por ejemplo, el operador de contacto de Fermi) y OML dados, las excitaciones virtuales principales involucradas pueden ser sugeridas por motivos cualitativos.
- b) El elemento de matriz específico del propagador principal, $P_{ia,jb}^L$, el cual conecta dos pares de excitaciones virtuales, (ia, jb). Este término depende del hamiltoniano del sistema no perturbado, es decir, de la interacción electrónica y de la energía del sistema molecular que se esté estudiando. Dado que su valor estará dado por la inversa de la matriz \mathbf{M} , cuyos elementos matriciales fueron dados en la ecuación 2.22, su valor es claramente influenciado por todo el sistema molecular y no solo por los cuatro OML involucrados en ese camino de acoplamiento específico.

De esta manera se tienen en cuenta los mecanismos de transmisión directa e indirecta, que se encuentran contenidos dentro del elemento de la matriz \mathbf{P} .

2.7.1. ACOPLAMIENTO J PARA EL MECANISMO DE CONTACTO DE FERMI

Al nivel de aproximación RPA, la forma explícita de la contribución del FC al acoplamiento indirecto J entre los núcleos K y L es[35]

$$J_{KL}^{FC} = \gamma_K \gamma_L \langle \langle \mathbf{V}_K^{FC}; \mathbf{V}_L^{FC} \rangle \rangle_{E=0} = \sum_{ia,jb} \left[\mathbf{b}_{K,ia}^{FC} \mathbf{P}_{ia,jb} \mathbf{b}_{L,jb}^{FC} \right] \quad (2.49)$$

Como se mencionó en la sección 2.6.1, el propagador principal contiene toda la información molecular. No depende de la perturbación externa salvo si esta contiene o no el espín electrónico. El propagador principal triplete se escribe como

$${}^3\mathbf{P}_{ia,jb} = ({}^3\mathbf{M}^{-1})_{ia,jb} = ({}^3\mathbf{A} \pm {}^3\mathbf{B})_{ia,jb}^{-1} \quad (2.50)$$

donde las matrices \mathbf{A} y \mathbf{B} son las provenientes de las ecuaciones 2.32 y 2.33, y se pueden escribir como [74]

$$\begin{aligned} {}^3\mathbf{A}(0,1)_{ia,jb} &= (\varepsilon_a - \varepsilon_i) \delta_{ab} \delta_{ij} - \langle aj|bi \rangle = \mathbf{E}_{ia,jb} - \mathbf{G}_{ia,jb} \\ {}^3\mathbf{B}(1)_{ia,jb} &= \langle ab|ji \rangle = \mathbf{H}_{ia,jb} \end{aligned} \quad (2.51)$$

A partir del nivel de aproximación RPA se puede definir otra aproximación que incluya menos correlación entre las excitaciones. Si se anulan los elementos matriciales de la matriz ${}^3\mathbf{B}(1)$ se obtiene la aproximación Tamm-Dancoff o TDA.[75,76]

En cálculos *ab initio*, el propagador principal no se puede obtener de forma directa debido a que el mismo surge de la inversa de una matriz de grandes dimensiones. Para sortear este problema se desarrolló un procedimiento capaz de obtener esta inversión como una serie, sin perder en el proceso la información almacenada en cada elemento de la matriz del propagador principal.[77] Este nuevo formalismo permitió profundizar en el entendimiento de varios aspectos interesantes de la espectroscopia de la RMN.[35]

Es así que cuando se trabaja con métodos *ab initio* nunca se calcula de forma explícita la inversa del propagador principal. Esto se debe al hecho mencionado arriba, que cuando la base es grande no es posible obtener la inversa de la repre-

sentación matricial por métodos convencionales.[36] Las alternativas que se desarrollaron para superar estas dificultades, hacen a que se pueda perder la información contenida dentro del propagador principal (la cual está relacionada con la estructura electrónica molecular como un todo).[78, 79] Esto se debe a que los procedimientos modifican los elementos individuales que participan del cálculo de forma incontrolable.

Para mantener las ventajas que surgen de obtener la inversa del propagador principal de forma explícita y, por lo tanto, no perder la información contenida en el propagador principal, se desarrolló un nuevo procedimiento [19, 80] que generaliza otro anterior.[51, 74] En este nuevo esquema los elementos de matriz del propagador principal triplete se escriben como una serie de potencias

$$({}^3\mathbf{P}_S)_{ia,jb} \approx \left(\mathbf{E}^{-1} \sum_{n=0}^p ({}^3\mathbf{N}\mathbf{E}^{-1})^n \right)_{ia,jb} \quad (2.52)$$

donde p denota el número de términos en cada serie correspondiente a un dado camino de acoplamiento. \mathbf{E} representa a una matriz diagonal que se construye como la diferencia de energías de OM cuando se utilizan orbitales canónicos, y ${}^3\mathbf{N}$ es la suma de las dos matrices de integrales bi-electrónicas de la ecuación 2.51. Dado que cada elemento de la matriz \mathbf{E} es mayor que cualquiera de los elementos de la matriz ${}^3\mathbf{N}$, podemos expandir cada elemento de ${}^3\mathbf{P}$ como una serie de potencias.[81, 82] Cuando $p \rightarrow \infty$ la sumatoria en la ecuación 2.52 converge a ${}^3\mathbf{P}$

Los elementos de la matriz ${}^3\mathbf{P}_S$ se pueden escribir en términos de OMs localizados o canónicos. Cuando se utilizan orbitales localizados ${}^3\mathbf{E}$ es no-diagonal. En ese caso es siempre posible utilizar los mismos procedimientos que se utilizan para calcular los elementos de la matriz ${}^3\mathbf{P}_S$.

2.7.2. EL MODELO CLOPPA Y LA REGLA DE KARPLUS

Como ya hemos mencionado anteriormente, el modelo CLOPPA fue desarrollado como una herramienta para descomponer el análisis del acoplamiento in-

directo J en términos de contribuciones “locales”. Es decir, las contribuciones de los *caminos de acoplamiento* individuales que involucran dos excitaciones virtuales $i \rightarrow a$ y $j \rightarrow b$ siendo i, j (a, b) OM ocupados (vacantes) que pertenecen al fragmento local “L” de interés:

$$J_{KL}^{(X)} = \sum_{ia,jb} J_{KL;ia,jb}^{L(X)} \quad (2.53)$$

donde X representa la perturbación específica ($X = \text{FC, SD o PSO}$).

Cada término de la suma en la ecuación 2.53 se puede escribir como (ver ecuación 2.49)

$$J_{KL;ia,jb}^X = \left(U_{K,ia}^X U_{L,jb}^X + U_{L,ia}^X U_{K,jb}^X \right) {}^m P_{ia,jb} \quad (2.54)$$

donde el perturbador $U_{M,ia}^X$ es una medida de la participación de la excitación virtual $i \rightarrow a$ que surge debido a la perturbación X , y $m = 3$ (1) para $X = \text{FC, SD o PSO}$. El propagador principal ${}^m P_{ia,jb}$ nos da la respuesta de la molécula que conecta las dos excitaciones virtuales: $i \rightarrow a$ y $j \rightarrow b$.

En trabajos anteriores [19, 39] se encontró que la regla de Karplus (ver sección 2.6.2) es bien reproducida a nivel de aproximación RPA para algunos sistemas sencillos. También se encontró que cada camino de acoplamiento de la ecuación 2.53 sigue el mismo patrón. Los caminos principales de acoplamiento junto con sus correspondientes elementos de matriz del propagador principal, siguen también el mismo patrón como lo hace el acoplamiento total. En esos casos, los elementos de matriz $G_{ia,jb}$ y $H_{ia,jb}$ poseen una dependencia tipo Karplus con el ángulo diedro. Para el camino de acoplamiento principal estos se escriben, según la ecuación 2.51 como

$$G_{ia,jb} \rightarrow G_{\sigma_1 \sigma_1^*, \sigma_2 \sigma_2^*} = \int \sigma_1^*(1) \sigma_2^*(1) r_{12}^{-1} \sigma_2(2) \sigma_1(2) \, d\mathbf{r}_1 \, d\mathbf{r}_2 \quad (2.55)$$

y

$$H_{ia,jb} \rightarrow H_{\sigma_1 \sigma_1^*, \sigma_2 \sigma_2^*} = \int \sigma_1^*(1) \sigma_2(1) r_{12}^{-1} \sigma_2^*(2) \sigma_1(2) \, d\mathbf{r}_1 \, d\mathbf{r}_2 \quad (2.56)$$

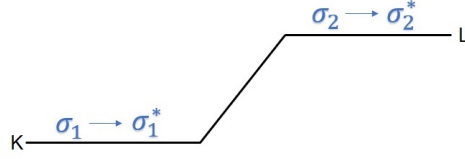


Figura 2.7.1: Esquema de dos excitaciones entre los orbitales localizados $\sigma_1 \rightarrow \sigma_1^*$ y $\sigma_2 \rightarrow \sigma_2^*$.

Podemos ver que en ambos elementos de matriz, el electrón 1 está descrito por dos OMLs diferentes, los cuales son cercanos a los núcleos acoplados; por ejemplo: $\sigma_1^*(1)$ y $\sigma_2^*(1)$ o $\sigma_1^*(1)$ y $\sigma_1(1)$ (ver figura 2.7.1). Se observa una descripción similar para el electrón 2. Se hace evidente así la dependencia no-local de ambos electrones.

Hay términos para los cuales la dependencia de los elementos de matriz del propagador principal con el ángulo diedro no siguen la curva de Karplus. Son aquellos para los cuales ni el electrón 1 ni el electrón 2 poseen una dependencia no-local con los OMLs. Un ejemplo de estos casos es aquel donde los elementos de matriz coulombiana y de intercambio de los *caminos de acoplamiento* ($\sigma_1 \rightarrow \sigma_1^*$; $\sigma_1 \rightarrow \sigma_1^*$) son

$$G_{\sigma_1\sigma_1^*,\sigma_1\sigma_1^*} = \int |\sigma_1^*(1)|^2 r_{12}^{-1} |\sigma_1(2)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.57)$$

y

$$H_{\sigma_1\sigma_1^*,\sigma_1\sigma_1^*} = \int \sigma_1^*(1)\sigma_1(1)r_{12}^{-1}\sigma_1^*(2)\sigma_1(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.58)$$

La matriz coulombiana G obtiene de aquí su nombre ya que indica una interacción coulombiana entre el electrón 1 y el electrón 2 descrita por las densidades de probabilidad electrónica dadas por $|\sigma_1(1)|^2$ y $|\sigma_1(2)|^2$. [19]

2.8. EL PROPAGADOR DE POLARIZACIÓN A PARTIR DEL FORMALISMO DE INTEGRALES DE CAMINO

El propagador de Feynman es una función de correlación que se ocupa del sentido físico del tiempo, el mismo se define como

$$\Delta_F(x_A - x_B) = -i \langle 0 | T \hat{\varphi}(x_B) \hat{\varphi}^\dagger(x_A) | 0 \rangle \quad (2.59)$$

donde T representa el operador de ordenamiento temporal, $\hat{\varphi}^\dagger(x_A)$ es un operador que crea una partícula virtual desde el vacío o el estado fundamental en la posición espacio-temporal x_A , y $\hat{\varphi}(x_B)$ un operador que destruye dicha partícula en la posición espacio-temporal x_B . El propagador de Feynman y por lo tanto, la función de Green de 2 tiempos, también puede ser obtenida mediante el formalismo de integrales de camino presentado al principio de este capítulo. Se puede demostrar que (ver capítulo 14 de la ref. [48])

$$\langle 0, t_f | T[q(t_A)q(t_B)] | 0, t_i \rangle = N \int Dq q(t_A)q(t_B) e^{\frac{i}{\hbar} \int_{t_i}^{t_f} L dt} \quad (2.60)$$

Cuando $t_i \rightarrow -\infty$ y $t_f \rightarrow \infty$, esta última ecuación se convierte en la definición de integral de camino del propagador de Feynman.

De la ecuación 2.60 podemos obtener una relación entre la función generatriz, Z, y el propagador de Feynman

$$Z_0[v] = \int D\varphi e^{\frac{i}{\hbar} \int d^4x (L + v\varphi)} \quad (2.61)$$

donde v es una perturbación sobre el estado fundamental del sistema y $Z_0[v]$ es la función generatriz de la función de Green que incluye todos los diagramas conectados y desconectados de Feynman.[48]

Podemos entonces definir, utilizando el formalismo de superoperadores, una función generatriz para el formalismo de propagadores de polarización. En el caso del mecanismo FC para el acoplamiento J , esta función generatriz se puede escribir

como [49]

$$\begin{aligned}
Z_{[V_K^{FC}, V_L^{FC}]} &= \int D|\tilde{\mathbf{h}}\rangle D\langle \mathbf{h}| e^{i\tilde{\mathbf{h}}(\mathbf{h}|E\hat{I} - \hat{H}_0|\tilde{\mathbf{h}})(\mathbf{h}| + (V_K^{FC}|\tilde{\mathbf{h}})(\mathbf{h}| + (V_L^{FC}|\tilde{\mathbf{h}})(\mathbf{h}|} \\
&= Z_{[V_K^{FC}=0, V_L^{FC}=0]} e^{W_{[V_K^{FC}, V_L^{FC}]}}
\end{aligned} \tag{2.62}$$

donde

$$W_{[V_K^{FC}, V_L^{FC}]} = (V_K^{FC}|\tilde{\mathbf{h}})(\mathbf{h}|E\hat{I} - \hat{H}_0^{Sch}|\tilde{\mathbf{h}})^{-1}(\mathbf{h}|V_L^{FC}) \tag{2.63}$$

es la función generatriz del propagador de polarización que no incluye ningún diagrama no conectado. El hamiltoniano \hat{H}_0^{Sch} es el hamiltoniano de Schrödinger NR para el sistema atómico o molecular no perturbado.

La expresión formal de la función generatriz de la ecuación 2.62 no depende del marco de referencia espacio temporal en el cuál se esté describiendo la evolución del sistema (se puede reemplazar la perturbación V^{FC} por su correspondiente relativista). Formalmente es idéntica para el régimen relativista como para el NR. Este último desarrollo permite un entendimiento natural de los caminos de acoplamiento dentro del régimen NR. Cuando este concepto se extiende al régimen relativista encontramos que su significado físico sigue siendo el mismo.

When two systems, of which we know the states by their respective representatives, enter into temporary physical interaction due to known forces between them, and when after a time of mutual influence the systems separate again, then they can no longer be described in the same way as before, viz. by endowing each of them with a representative of its own. I would not call that "one" but rather "the" characteristic trait of quantum mechanics, the one that enforces its entire departure from classical lines of thought. By the interaction the two representatives (the quantum states) have become entangled.

E. Schrödinger

3

Entropía y matriz densidad

La entropía es un concepto que se ha desarrollado en el marco de la termodinámica. Tanto en la mecánica estadística clásica como en la estadística cuántica, se utiliza la entropía es utilizada para describir mezclas estadísticas. Para estos casos, la entropía es una medida del desorden o de la falta de información obtenible de un estado dado. Partiendo de esta interpretación, la entropía se ha convertido en un concepto clave tanto para la teoría de la información clásica (*entropía de Shannon*) como para la teoría de la información cuántica (*entropía de von Neumann*).

La teoría de la información cuántica describe la transferencia y procesamiento de información utilizando sistemas cuánticos como portadores de la misma. Aquí, la entropía de von Neumann juega múltiples papeles:

- (i) Da información sobre el contenido de información clásica codificado en dispositivos cuánticos.

- (ii) Cuantifica la capacidad de almacenar información de un sistema cuántico .
- (iii) Finalmente, lleva a cabo una tarea que no tiene análogo clásico: permite es posible cuantificar el grado de entrelazamiento de un sistema cuántico compuesto.

3.1. EL CANAL CUÁNTICO

Consideremos la siguiente situación física:[83]

Una fuente de señal clásica genera letras de una línea de caracteres, una detrás de la otra. Esta fuente se puede describir como un ensemble $\{x_i, p_i\}$ con $i = 1, \dots, N$; donde las x_i son las diferentes letras, p_i es su respectiva probabilidad de ocurrencia, y N es el número de letras diferentes en la línea de caracteres. Luego, supongamos que el mensaje se debe transmitir por un *canal cuántico*. En este proceso, objetos cuánticos idénticos (ej: átomos del mismo tipo con espín $1/2$, o fotones) cumplen el papel de portadores de la señal del alfabeto cuántico. Por cada carácter x_i , un dispositivo experimental (como ser un conjunto de polarizadores para el caso de fotones) con el índice i genera un sistema cuántico en el estado $|\Psi_i\rangle$ y lo transmite. La relación entre el carácter x_i y el estado $|\Psi_i\rangle$ es inequívoca. La suma de todos estos dispositivos experimentales conforman lo que se llama *fente de señal cuántica*. Por medio del procedimiento de preparación, la información clásica se codifica en términos de estados cuánticos puros. La primera interfase produce una mezcla estadística de estados cuyo operador densidad viene dado por

$$\hat{\rho} = \sum_{i=1}^N p_i |\hat{\Psi}_i\rangle\langle\hat{\Psi}_i| \quad (3.1)$$

en un espacio de Hilbert \mathcal{H}_d de dimensión d . Es importante resaltar que, por lo general, no es necesario que los vectores de estado $|\hat{\Psi}_i\rangle$ sean ortogonales entre si. Tampoco es necesario que la dimensión d sea igual al número N . El canal cuántico, por el cuál se transmite la señal, debe estar libre de disturbios y aislado de influencias externas. De esta forma, la señal permanece inalterada mientras se encuentre

dentro del canal.

Luego, en una segunda interfase, se intenta leer a través de mediciones de proyección (de espín o polarizabilidad) la información que fue colocada en la señal. Para este propósito se mide un observable D que actúa como detector. Los autoestados ortonormales $\{|d_m\rangle, m = 1, \dots, d\}$ del observable D

$$D |d_m\rangle = d_m |d_m\rangle \quad (3.2)$$

forman una base ortonormal en \mathcal{H}_d . Asumimos que los autovalores asociados d_m , son no degenerados. Entonces, la correspondencia entre los valores d_m y los estados $|d_m\rangle$ después del proceso de medición es inequívoca. La transmisión de una señal a través de un canal cuántico refleja el esquema subyacente a la teoría cuántica: al principio se encuentra la preparación de un estado, y al final una medición.

Para completar la descripción, tomemos nota de la descomposición espectral del operador densidad ρ :

$$\rho = \sum_{m=1}^d \lambda_m |m\rangle\langle m|, \quad \langle m|m'\rangle = \delta_{mm'} \quad (3.3)$$

donde los autovectores $\{|m\rangle, m = 1, \dots, d\}$ forman una base ortonormal de \mathcal{H}_d , y los λ_m son los autovalores de ρ .

3.2. LA ENTROPÍA DE VON NEUMANN

Empecemos por considerar la situación especial en la cual la información clásica de entrada puede volver a ser leída, al final, sin pérdidas. Para este caso, elegimos el sistema cuántico de forma que su dimensión d sea igual al número N de caracteres en el ensemble de la señal clásica. En la primera interfase, mediante una elección conveniente del procedimiento de preparación correspondiente al carácter x_i , se genera un autoestado $|d_i\rangle$ correspondiente a algún detector del observable D [83]

$$\rho = \sum_i^N p_i |d_i\rangle\langle d_i| = \sum_i^N \lambda_i |i\rangle\langle i| \quad (3.4)$$

Para este caso tenemos que $p_i = \lambda_i$ y $|d_i\rangle = |i\rangle$. La fuente de señal cuántica se convierte en una fuente cuasi-clásica debido a la distinguibilidad de los estados. Después, en la segunda interfase, se mide el observable D . La ocurrencia del valor d_i nos da una indicación de la entrada original del carácter x_i debido a su distinguibilidad. Todas las probabilidades de distribución involucradas son iguales: $p(d_i) = p_i = \lambda_i$. La relación única entre los ensambles $\{x_i, p_i\}$, $\{|\Psi_i\rangle, p_i\}$, y $\{d_i, p(d_i)\}$ en esta situación cuasi-clásica particular, y su acuerdo correspondiente de las tres distribuciones de probabilidad, sugieren que asociemos una entropía cuántica $S(\tilde{\lambda})$ a esta mezcla estadística con el operador densidad ρ de la ecuación 3.4:[83]

$$S(\tilde{\lambda}) = - \sum_{i=1}^d \lambda_i \log \lambda_i \geq 0 \quad (3.5)$$

Utilizando la descomposición espectral de ρ en la ecuación 3.3, se puede escribir $S(\tilde{\lambda})$ como una función del operador densidad ρ :

$$S(\rho) = S(\tilde{\lambda}) = - \text{Tr} [\rho \log \rho] \geq 0 \quad (3.6)$$

Esta entropía cuántica $S(\rho)$ lleva el nombre de *entropía de von Neumann*. [83] La unidad de esta entropía es el *bit* o el *qubit*.

Como $S(\rho)$ queda unívocamente determinada cuando se conoce ρ , podemos asociar formalmente una entropía de von Neumann $S(\rho)$ a cada operador densidad ρ y, por lo tanto, a los estados cuánticos que conforman la matriz densidad; incluso en situaciones físicas en las cuales no haya señal de transmisión. $S(\rho)$ caracteriza al operador densidad ρ independientemente de cómo se haya preparado físicamente el estado correspondiente. ρ también puede ser un operador densidad reducido, el cual describe el estado de un subsistema de un sistema de varias partículas.

3.3. MEDIDAS DE ENTRELAZAMIENTO EN SISTEMAS MOLECULARES

Lo señalado en el ítem anterior nos permite asegurar que, si deseamos tener una medida de la entropía de von Neumann es suficiente con determinar ρ y sus autovalores. Esto es particularmente simple cuando se conocen los autoestados $\{|m\rangle\}$ de ρ .

En el año 2006 Rissler y colaboradores propusieron utilizar la información mutua como una medida del entrelazamiento entre orbitales moleculares. [84] La propuesta consistió en dividir el espacio de Hilbert de un problema cuántico en dos partes: “sistema” y “entorno”. Luego, la función de onda $|\Psi\rangle$ puede escribirse como

$$|\Psi\rangle = \sum_{i,j} C_{i,j} |i\rangle |j\rangle \quad (3.7)$$

donde $|i\rangle$ y $|j\rangle$ son los estados del sistema y el entorno, respectivamente. A partir de la función de onda uno puede entonces encontrar el operador densidad $\hat{\rho} = |\Psi\rangle\langle\Psi|$, y luego, la matriz densidad reducida del “sistema” como [84]

$$\rho_{i,i'}^{sist} = \sum_j \rho_{ij,i'j} = \sum_j \langle j|\langle i|\Psi\rangle \langle\Psi|i'\rangle|j\rangle = \sum_j C_{i,j}^* C_{i',j} \quad (3.8)$$

Luego de diagonalizar ρ^{sist} , obtenemos los autovalores λ_a , que definen la entropía de Von Neumann del sistema [83]

$$S^{sist} = - \sum_a \lambda_a \ln \lambda_a \quad (3.9)$$

Esta cantidad permite evaluar cuán entrelazado está el sistema con el entorno para una dada función de onda $|\Psi\rangle$. Si el sistema contiene solamente un orbital p , entonces obtenemos la entropía de un orbital que denominamos S^p . Si el sistema contiene dos orbitales p y q , entonces S^{pq} es la entropía de dos orbitales. Como los sistemas de dos orbitales se construyen a partir de dos subsistemas, digamos p y q ,

podemos aplicar la propiedad de subaditividad de S :

$$S^{pq} \leq S^p + S^q \quad (3.10)$$

donde la igualdad se cumple cuando p y q no se encuentran entrelazados. La interpretación es entonces directa: S^p describe el entrelazamiento de p con el entorno, al igual que lo hace S^q para q . A su vez, S^{pq} describe el entrelazamiento de p y q con el resto del entorno. Cualquier entrelazamiento entre p y q provoca que S^{pq} sea menor que la suma de S^p y S^q . Por lo tanto, se puede definir el entrelazamiento entre orbitales como [84]

$$I_{i,j} = \frac{1}{2}(S(1)_i + S(1)_j - S(2)_{i,j})(1 - \delta_{i,j}) \geq 0 \quad (3.11)$$

donde $\delta_{i,j}$ es la delta de Kronecker y se introduce el factor $1/2$ para evitar que las interacciones sean contadas dos veces. La información mutua permite cuantificar en cuanto disminuye la incerteza del par $\{i, j\}$ con respecto a la suma de incertezas de los dos subsistemas individuales. Desde el punto de vista de la información, $I_{i,j}$ permite conocer cuanta información estamos perdiendo al evaluar a los subsistemas de manera “local” con respecto a evaluar el sistema completo o de manera “no local”.

La formulación de Rissler y colaboradores permitió a Reiher y colaboradores utilizar el entrelazamiento orbital para estudiar varios aspectos de los sistemas moleculares. Midiendo el grado de entrelazamiento entre pares de orbitales moleculares encontraron que el mismo sirve como medida para evaluar si el carácter de una función de onda de referencia es simple o múltiple, en una base de orbitales dada.[85] Como continuación de sus estudios evaluaron los efectos de la correlación electrónica en procesos de formación y disociación de enlaces moleculares.[15, 86] Descubrieron que, al disociarse, los orbitales enlazantes y antienlazantes asociados con el enlace de interés quedan fuertemente entrelazados. Por lo tanto, la entropía de cada uno de los orbitales aumenta gradualmente a medida que los átomos se separan. En trabajos más recientes, Reiher y colaboradores han profundizado y extendido su análisis a sistemas moleculares más complejos, convirtiendo

al entrelazamiento orbital en una herramienta sumamente útil para el estudio y categorización de los enlaces de sistemas moleculares.[87, 88]

Por otro lado, Esquivel y colaboradores desarrollaron otra forma de evaluar el entrelazamiento. Consideremos un sistema compuesto por N fermiones idénticos ocupando un espacio de Hilbert de dimensión D de una sola partícula, con $N \leq D$. Un estado puro $|\Psi\rangle$ en dicho sistema es separable (no entrelazado) si su rango de Slater (el número de determinantes de Slater utilizados para construir la función de onda) es igual a uno. Esto implica que la correlación entre los N fermiones debida solamente al carácter antisimétrico de los estados fermiónicos no contribuyen al estado entrelazado.[89–92] Por lo tanto, el grado de entrelazamiento que exhibe el estado de N fermiones corresponde, básicamente, a la correlación cuántica que el estado posee por encima del mínimo necesario para satisfacer la restricción de antisimetría de la función de onda fermiónica. Estas consideraciones llevaron a formular indicadores que permiten cuantificar el entrelazamiento en un estado puro de N fermiones idénticos. Estos indicadores están basados en mediciones apropiadas de entropía evaluadas sobre la matriz densidad reducida de una partícula. Una de esas mediciones de entropía está basada en la entropía de von Neumann. La entropía de von Neumann $S[\rho_r] = -\text{Tr}(\rho_r \ln \rho_r)$ cumple con la desigualdad [14, 90]

$$S[\rho_r] \geq \ln N \quad (3.12)$$

donde la igualdad se verifica solo si el estado puro de N -fermiones tiene rango de Slater igual a uno. Entonces, es razonable considerar la diferencia

$$\zeta_{vN} = S(\rho_r) - \ln N \quad (3.13)$$

como una medida de la cantidad de entrelazamiento exhibido por un estado puro $|\Psi\rangle$ de un sistema de N -fermiones idénticos.[93] Como ya hemos mencionado, esta es una cantidad no negativa que se hace cero si y solo si los elementos que forman parte del estado $|\Psi\rangle$ no están entrelazados.

Este indicador (ecuación 3.13) ha tenido un enfoque más bien químico ya que

fue utilizado para analizar reacciones químicas. Se demostró que es posible evaluar los caminos de una reacción molecular mediante el entrelazamiento cuántico.[93] Al igual que Reiher, Esquivel y colaboradores utilizaron el fenómeno del entrelazamiento para estudiar el proceso de disociación molecular llegando a conclusiones similares.[14]

Algo importante para resaltar de los trabajos de Reiher y Esquivel es que en ambos queda clara la innegable relación que existe entre el entrelazamiento cuántico y la correlación electrónica.[86, 94, 95] Este es un hecho sumamente importante que tendremos muy en cuenta más adelante.

3.4. ENTRELAZAMIENTO CUÁNTICO ENTRE EXCITACIONES

La finalidad principal de este trabajo de tesis fue estudiar el entrelazamiento cuántico desde el formalismo de propagadores de polarización. Sabemos que el propagador principal contiene toda la información del sistema no perturbado. En particular, posee la información sobre la propagación de las excitaciones virtuales que se llevan a cabo naturalmente dentro del sistema molecular. Entonces, si fuéramos capaces de construir una matriz densidad en función de los elementos del propagador principal, podríamos evaluar si estas excitaciones se encuentran o no entrelazadas.

Como vimos en el capítulo 2, algunas de las integrales que forman parte del propagador principal poseen características no-locales, lo cual es fundamental para el entrelazamiento cuántico. Entonces, si las excitaciones están definidas a partir de estas integrales, es esperable que pudieran estar entrelazadas.

Imaginemos por un momento el experimento de RMN. Cuando el campo magnético externo perturba el estado de espín nuclear de un átomo, se produce un acoplamiento indirecto con el estado de espín nuclear de otro átomo. Dentro del formalismo de propagadores, este acoplamiento se puede describir considerando las excitaciones virtuales que ocurren entre orbitales moleculares. La aplicación del campo magnético externo excita los estados electrónicos, y dicha perturbación se transmite por el sistema. Los diferentes caminos que puede recorrer dicha perturba-

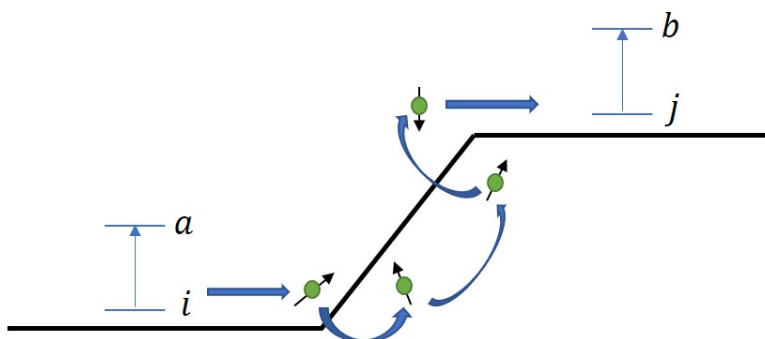


Figura 3.4.1: Esquema de como una perturbación se transmite a través de los electrones.

ción son los que conocemos como caminos de acoplamiento. Entonces, como se ilustra en la figura 3.4.1, una excitación que se produce cercana al primer núcleo, termina provocando otra excitación en la región cercana al segundo núcleo.

Desde el punto de vista teórico, estas excitaciones suceden de forma simultánea. Es decir, que uno de los núcleos acoplados instantáneamente reacciona a la perturbación del núcleo acoplado. Es razonable pensar que el entrelazamiento cuántico debería estar presente en ese “intercambio de información”. Así, de la misma forma que los orbitales de una molécula se encuentran entrelazados, también podrían estarlo las excitaciones que participan en la transmisión de perturbaciones externas.

3.5. MATRIZ DENSIDAD DEL PROPAGADOR DE POLARIZACIÓN

Como ya hemos visto, si uno busca cuantificar el entrelazamiento mediante la entropía de von Neumann, es necesario conocer la matriz densidad del sistema. En este capítulo, que es central para esta tesis, veremos cómo se puede definir una matriz densidad dentro del formalismo de propagadores de polarización, y luego cómo utilizarla para cuantificar el entrelazamiento entre excitaciones de un sistema molecular.

En el capítulo anterior vimos cómo se obtiene una función generatriz de los propagadores de polarización (ecuación 2.62) a partir del formalismo de integrales

de camino. La misma nos permite obtener el propagador de polarización utilizado para calcular el acoplamiento J^{FC} , por ejemplo.

Dentro de la teoría de campos se sabe que la función generatriz de la función de Green guarda una estrecha relación con la función de partición de la mecánica estadística.[48, 96] Esta analogía es la clave que nos permitió formular una matriz densidad dentro del formalismo de propagadores de polarización.[97]

En la termodinámica estadística, una vez conocida la función de partición

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta \hat{H}} \quad (3.14)$$

es posible construir el operador densidad del sistema como

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{Z} \quad (3.15)$$

Nuestra propuesta consiste en construir la matriz densidad de forma análoga, pero utilizando como base la función generatriz anteriormente mencionada. Entonces nuestro ansatz es

$$\hat{\rho} = \frac{e^{|\tilde{\mathbf{h}}\rangle(\mathbf{h}E\hat{I}-\hat{H}_0|\tilde{\mathbf{h}}\rangle\langle\mathbf{h}|)}{Z_{[V_k^{FC}=0, V_L^{FC}=0]}} = \frac{e^{|\tilde{\mathbf{h}}\rangle(\mathbf{h}E\hat{I}-\hat{H}_0|\tilde{\mathbf{h}}\rangle\langle\mathbf{h}|)}{Z_{[0]}} \quad (3.16)$$

donde $Z_{[0]}$ es la función de partición del sistema no perturbado. En la termodinámica estadística la función de partición se obtiene de sumar sobre todos los microestados del sistema asignándole un factor de peso dependiente de su energía a cada uno. Entonces, el operador densidad lleva la información de la energía de cada uno de esos microestados. En nuestro caso, la matriz densidad propuesta está escrita en términos de la inversa del propagador principal $\mathbf{P} = \mathbf{M}^{-1}$, siendo $\mathbf{M} = \langle \mathbf{h} | E\hat{I} - \hat{H}_0^{Sch} | \tilde{\mathbf{h}} \rangle$, y contiene toda la información acerca de las excitaciones del sistema.

Esta matriz densidad del propagador de polarización, así como cualquier otra matriz densidad, debe cumplir con las siguientes propiedades:

- $\text{Tr} \rho = 1$

- $\rho \geq 0, (\mathbf{h}|\rho|\mathbf{h}) \geq 0$

La propiedad de idempotencia $\rho^2 = \rho$ rige solamente para estados puros, por lo que no la consideramos ya que los nuestros no son estados puros.

La primera propiedad se cumple gracias a que $Z_{[0]}$ actúa como un factor de normalización y, siendo que ρ es diagonal, esto garantiza que su traza sea igual a 1.

Para demostrar la segunda propiedad basta con darse cuenta que el exponente es real y por lo tanto la exponencial no puede tomar valores negativos; esto garantiza que $\rho \geq 0$.

Por último, corresponde demostrar que la matriz densidad es no-idempotente

$$\begin{aligned}
\rho^2 &= \left(\frac{e^{|\tilde{\mathbf{h}}\rangle(\mathbf{h}|\hat{E}\hat{I}-\hat{H}_0|\tilde{\mathbf{h}}\rangle(\mathbf{h}|/\hbar)}}{Z_{[0]}} \right) \left(\frac{e^{|\tilde{\mathbf{h}}\rangle(\mathbf{h}|\hat{E}\hat{I}-\hat{H}_0|\tilde{\mathbf{h}}\rangle(\mathbf{h}|/\hbar)}}{Z_{[0]}} \right) \\
&= \frac{1}{Z_{[0]}^2} \left[\sum_k \frac{(|\tilde{\mathbf{h}}\rangle(\mathbf{h}|\hat{E}\hat{I}-\hat{H}_0|\tilde{\mathbf{h}}\rangle(\mathbf{h}|)^k}{k!} \right] \left[\sum_l \frac{(|\tilde{\mathbf{h}}\rangle(\mathbf{h}|\hat{E}\hat{I}-\hat{H}_0|\tilde{\mathbf{h}}\rangle(\mathbf{h}|)^l}{l!} \right] \\
&= \frac{1}{Z_{[0]}^2} \left[\tilde{\mathbf{h}} \sum_k \frac{|\tilde{\mathbf{h}}\rangle(\mathbf{h}|\hat{E}\hat{I}-\hat{H}_0|\tilde{\mathbf{h}}\rangle^k}{k!} (\mathbf{h}| \right] \left[\tilde{\mathbf{h}} \sum_l \frac{|\tilde{\mathbf{h}}\rangle(\mathbf{h}|\hat{E}\hat{I}-\hat{H}_0|\tilde{\mathbf{h}}\rangle^l}{l!} (\mathbf{h}| \right] \\
&= \frac{1}{Z_{[0]}^2} \tilde{\mathbf{h}} e^{(\mathbf{h}|\hat{E}\hat{I}-\hat{H}_0|\tilde{\mathbf{h}}\rangle} \overbrace{(\tilde{\mathbf{h}}|\tilde{\mathbf{h}}\rangle)}^1 e^{(\mathbf{h}|\hat{E}\hat{I}-\hat{H}_0|\tilde{\mathbf{h}}\rangle} (\mathbf{h}| \\
&= \frac{1}{Z_{[0]}^2} \tilde{\mathbf{h}} e^{2(\mathbf{h}|\hat{E}\hat{I}-\hat{H}_0|\tilde{\mathbf{h}}\rangle} (\mathbf{h}| \neq \rho \tag{3.17}
\end{aligned}$$

3.5.1. ENTRELAZAMIENTO CUÁNTICO DENTRO DEL FORMALISMO DE PROPAGADORES DE POLARIZACIÓN

Como hemos visto en el capítulo 3, en sistemas de muchas partículas se puede utilizar la entropía de von Neumann como una medida de la correlación,[98, 99] así también como una medida cuantitativa del entrelazamiento.[100] El entrelazamiento es una propiedad de la mecánica cuántica que no posee análogo clásico. Por este motivo hace más de una década se sugirió que sería muy útil como una medida alternativa de la correlación electrónica en cálculos químico cuánticos.[100]

La información cuántica puede ser guardada en la correlación entre los subsistemas. [83] En nuestro caso, los subsistemas son los espines nucleares, o las excitaciones entre estados electrónicos que pueden surgir de la interacción entre espines electrónicos o de su momento angular con el espín nuclear. Resumiendo, nuestros subsistemas A y B se corresponden con un conjunto de excitaciones entre OML.

En línea con nuestro razonamiento, debemos tener presente que en el experimento de RMN se realizan mediciones *no-locales*, ya que las mismas utilizan un aparato que mide de forma instantánea dos o más subsistemas (siendo estas, espines nucleares o excitaciones electrónicas). El resultado de un experimento de RMN no se puede obtener llevando a cabo mediciones separadas para cada uno de los subsistemas individuales.

A partir de la definición de la matriz densidad del propagador de polarización de la ecuación 3.16, podemos obtener la matriz densidad reducida (MDR) de dos excitaciones dadas, digamos, $i \rightarrow a$ y $j \rightarrow b$

$$\rho_{ia,jb} = \frac{e^{M_{ia,jb}}}{Z_{[o]}} \quad (3.18)$$

Para medir el entrelazamiento entre este par de excitaciones, utilizaremos la expresión formal de la información mutua definida en el capítulo anterior (ecuación 3.11). Para ello definimos la MDR de una sola excitación

$$\rho_{ia} = \frac{e^{M_{ia}}}{Z_{[o]}} \quad (3.19)$$

Por último, necesitamos definir las entropías de una y dos excitaciones, $S(1)_{i \rightarrow a}$ y $S(2)_{i \rightarrow a, j \rightarrow b}$. Entonces,

$$S(1)_{i \rightarrow a} = - \sum_a \lambda_{a;(i,a)} \ln \lambda_{a;(i,a)} \quad (3.20)$$

y

$$S(2)_{i \rightarrow a, j \rightarrow b} = - \sum_a \lambda_{a;(i,a),(j,b)} \ln \lambda_{a;(i,a),(j,b)} \quad (3.21)$$

donde los elementos $\lambda_{a;(i,a),(j,b)}$ y $\lambda_{a;(i,a)}$, son los autovalores de las MDR de las ecuaciones 3.18 y 3.19, respectivamente.

If we knew what it was we were doing, it would not be called research, would it?

A. Einstein

4

Entrelazamiento cuántico entre excitaciones de OM

En este capítulo discutiremos los primeros resultados de la teoría que se presentó en el capítulo anterior. Lo haremos aplicándola a un estudio del acoplamiento vecinal ${}^3J(H-H)$ en diferentes compuestos. Evaluaremos el acoplamiento indirecto J y el entrelazamiento como una función del ángulo diedro φ (ver figura 2.6.4).

Es importante resaltar que la finalidad de este estudio no es la de obtener una gran precisión en los cálculos, sino el describir un nuevo fenómeno físico que puede ser descrito con el formalismo de propagadores.

4.1. APLICACIÓN DEL MODELO Y DETALLES COMPUTACIONALES

Para el cálculo del entrelazamiento entre excitaciones, el primer paso es determinar cuales son las excitaciones que deseamos estudiar. El método CLOPPA nos permite conocer las excitaciones que se dan en regiones localizadas de la molécula. En particular, estamos interesados en estudiar la posible correlación entre excitaciones del tipo $\sigma_1 \rightarrow \sigma_1^*$ y $\sigma_2 \rightarrow \sigma_2^*$. Los elementos de \mathbf{G} y \mathbf{H} correspondientes a las matrices ${}^3\mathbf{A}(1)$ y ${}^3\mathbf{B}(1)$ respectivamente (ver ecuación 2.51), surgen de varias excitaciones de los OMLs desocupados. Sin embargo, no todas esas excitaciones contribuyen significativamente al acoplamiento J . Teniendo esto en cuenta, el criterio utilizado fue considerar solamente las excitaciones que contribuyan de forma apreciable a J . Así, obtenemos un cierto número de OMLs desocupados por cada OML ocupado. Estos últimos OMLs desocupados están todos incluidos en cada OML denominado σ^* (ver figura 4.2.1).

El paso siguiente es aplicar nuestra teoría sobre el entrelazamiento entre excitaciones desarrollado en el capítulo 3 al análisis de la entropía de esas excitaciones.

Para hacerlo calculamos los elementos de matriz de la matriz densidad de la ecuación 3.18 y la matriz densidad reducida de la ecuación 3.19. Como la inversa del propagador, \mathbf{M} , puede ser diagonalizada, es sencillo obtener los autovalores de ρ a partir de los autovalores de \mathbf{M} . Es fácil demostrar que, si tenemos una matriz diagonalizable, la exponencial de esa matriz será tal que sus autovalores son iguales a las exponenciales de los autovalores de la matriz inicial. Es decir, si tenemos una matriz diagonal \mathbf{A} con autovalores λ_i , luego $e^{\mathbf{A}}$ tendrá como autovalores e^{λ_i} . [101]

Obtenidos los elementos de matriz, podemos cuantificar el entrelazamiento entre excitaciones $\sigma_1 \rightarrow \sigma_1^*$, $\sigma_2 \rightarrow \sigma_2^*$ mediante la definición de información mutua de la ecuación 3.11.

En nuestro caso particular utilizamos solamente las matrices \mathbf{G} y \mathbf{H} debido a que poseen explícitamente un carácter no-local. Luego, dado que a nivel de aproximación RPA uno incluye también la matriz \mathbf{E} , quitamos esa contribución de esta última matriz de la ecuación 2.51. Sabemos que las matrices \mathbf{G} y \mathbf{H} son las respon-

$j \rightarrow b$ $i \rightarrow a$	$\sigma_1 \rightarrow \sigma_1^*$	$\sigma_2 \rightarrow \sigma_2^*$
$\sigma_1 \rightarrow \sigma_1^*$	$E - (G + H)$	$-(G + H)$
$\sigma_2 \rightarrow \sigma_2^*$	$-(G + H)$	$E - (G + H)$

Figura 4.1.1: Esquema de la matriz densidad reducida utilizada para calcular la información mutua.

sables de incluir la correlación electrónica; entonces, al eliminar la matriz \mathbf{E} logramos quedarnos solamente con los términos que incluyen correlación electrónica. El esquema que utilizamos para calcular los autovalores de la matriz densidad reducida se muestra en la figura 4.1.1.

Los cálculos que presentamos a continuación fueron realizados con el programa SYSMO [102–104], el cual tiene implementado el método CLOPPA a nivel *ab initio*. Se estudiaron tres sistemas moleculares: etano, H_2O_2 y H_2Se_2 . Para la optimización y el cálculo de propiedades se utilizó una base de Dunning, la cc-PVTZ [105–108] en el etano y el H_2Se_2 y una base 6-31G** [109, 110] en el H_2O_2 .

4.2. MOLÉCULA DE ETANO

El primer compuesto que estudiamos fue la molécula de etano, la cual es una molécula liviana que posee una geometría sencilla. En particular nos interesó evaluar el posible entrelazamiento cuántico que puede existir entre las excitaciones que se llevan a cabo en dos OML que llamaremos $\sigma_1 \rightarrow \sigma_1^*$ y $\sigma_2 \rightarrow \sigma_2^*$ (ver figura 4.2.1).

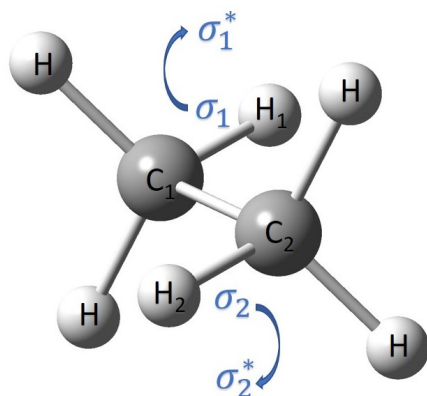


Figura 4.2.1: Dos excitaciones locales, $\sigma_1 \rightarrow \sigma_1^*$ y $\sigma_2 \rightarrow \sigma_2^*$ que se consideran en el tratamiento de la información mutua.

4.2.1. REGLA DE KARPLUS Y CAMINOS DE ACOPLAMIENTO PRINCIPALES

Mostramos inicialmente la dependencia del acoplamiento vecinal ${}^3J(H - H)$ con el ángulo diedro para tres niveles de aproximación: RPA, TDA y HF. Cada uno de ellos está relacionado con el propagador principal. A nivel RPA utilizamos todos los elementos de la matriz de las ecuaciones 2.50 y 2.51. Las otras dos aproximaciones surgen cuando la matriz $\mathbf{B} = \mathbf{0}$ (TDA) y la aproximación de HF requiere que las matrices $\mathbf{G} = \mathbf{H} = \mathbf{0}$ (ver ecuación 2.51).

En la figura 4.2.2 mostramos la dependencia de ${}^3J(H_1 - H_2)$ con φ . La misma sigue la regla de Karplus para los tres niveles de aproximación. El valor de J a nivel TDA es casi la mitad de su valor a nivel RPA, y sus valores a nivel HF son diferentes de cero. Además, como se ha demostrado en las referencias [19, 35, 39], trabajando con métodos semiempíricos la mayoría de los caminos de acoplamiento dependen de φ .

Entonces podemos suponer que debe existir una dependencia del tipo Karplus con el propagador principal. Por este motivo calculamos los elementos de matriz correspondientes a los caminos de acoplamiento $\sigma_1 \rightarrow \sigma_1^*$; $\sigma_2 \rightarrow \sigma_2^*$ para el propagador principal y su inversa para los valores de φ comprendidos entre 0 y 180

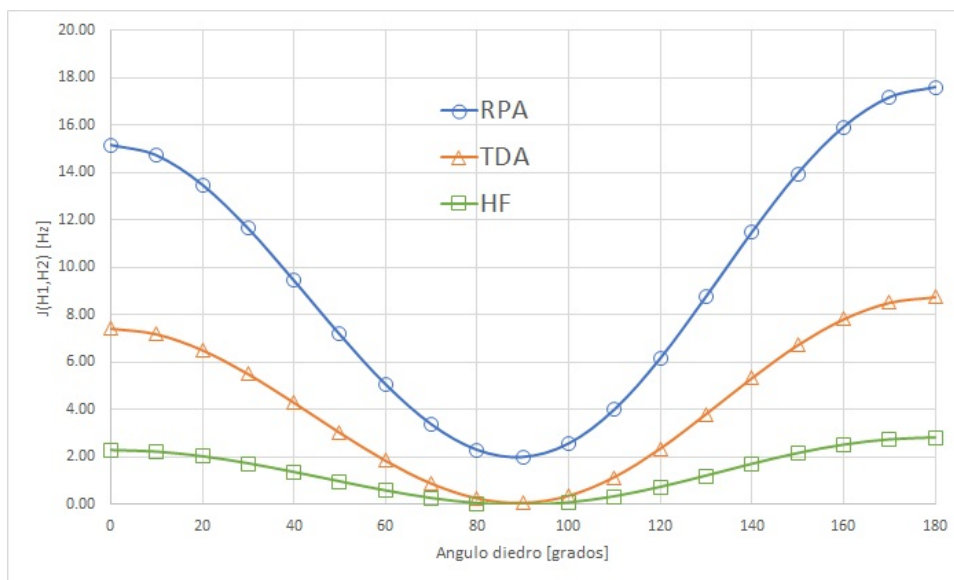


Figura 4.2.2: Dependencia del acoplamiento ${}^3J(H_1 - H_2)$ total con el ángulo diedro a niveles de aproximación RPA, TDA y HF para la molécula de etano.

grados con un intervalo de 10 grados entre ellos. Como podemos observar en la figura 4.2.3, ambos elementos matriciales tienen una dependencia tipo Karplus con el ángulo φ . Esto indica que deben existir interacciones no-locales.

4.2.2. ENTRELAZAMIENTO ENTRE EXCITACIONES DE OMLs

Los resultados de los cálculos de la información mutua para el acoplamiento vecinal ${}^3J(H - H)$ en la molécula de etano se presentan en la figura 4.2.4. Podemos observar que las excitaciones presentan un entrelazamiento cuántico entre ellas. La información mutua es una medida del grado de entrelazamiento que existe entre los elementos que conforman el sistema (ver sección 3.3); en este caso las excitaciones $\sigma_1 \rightarrow \sigma_1^*$, $\sigma_2 \rightarrow \sigma_2^*$, de tal forma que la información mutua debería ser nula si estas excitaciones no estuvieran entrelazadas entre si. Observamos que su dependencia con el ángulo diedro está relacionada con la simetría de la molécula. Su máximo valor de entrelazamiento aparece cuando la molécula se encuentra en

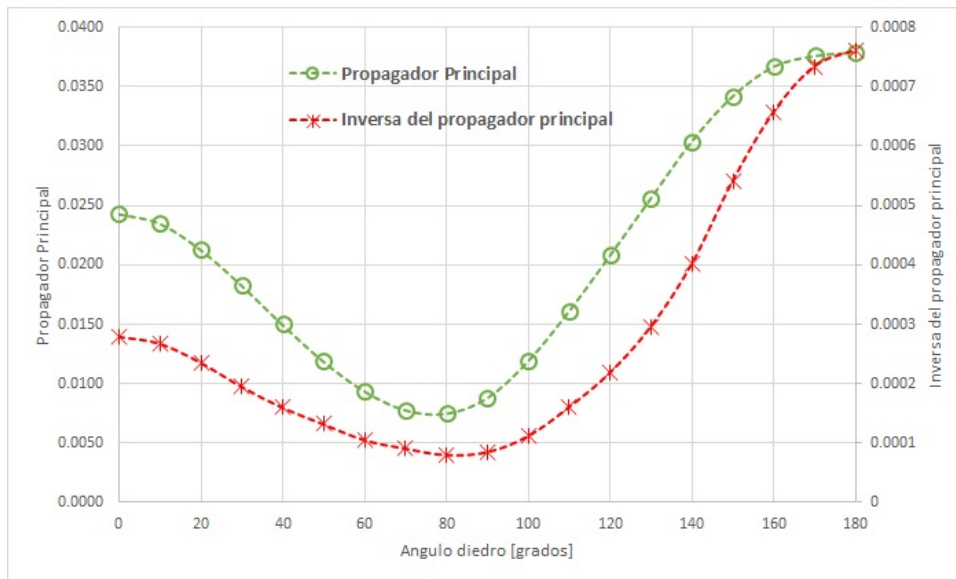


Figura 4.2.3: Dependencia del propagador principal y su inversa con el ángulo diedro para la molécula de etano.

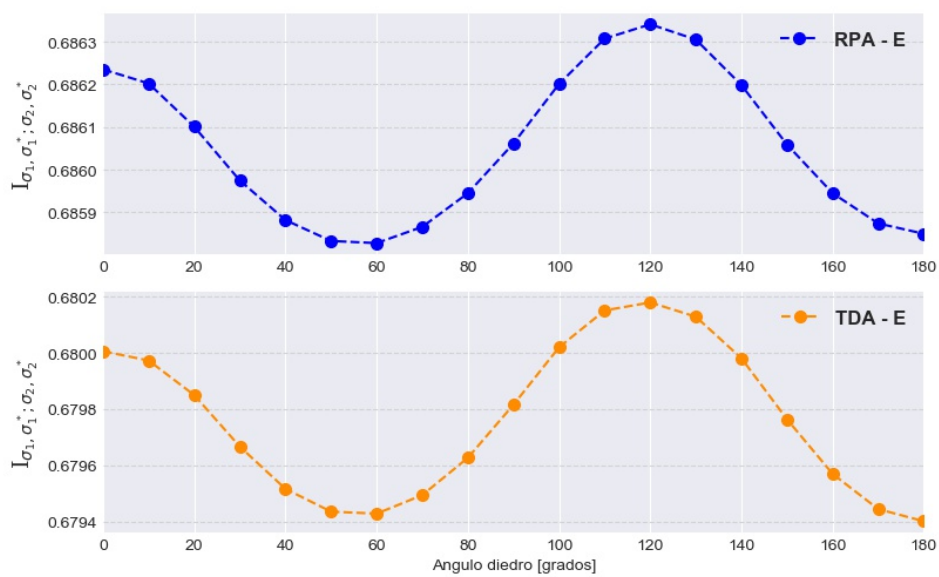


Figura 4.2.4: Información mutua como función del ángulo diedro para la molécula de etano, al nivel de aproximación RPA y TDA.

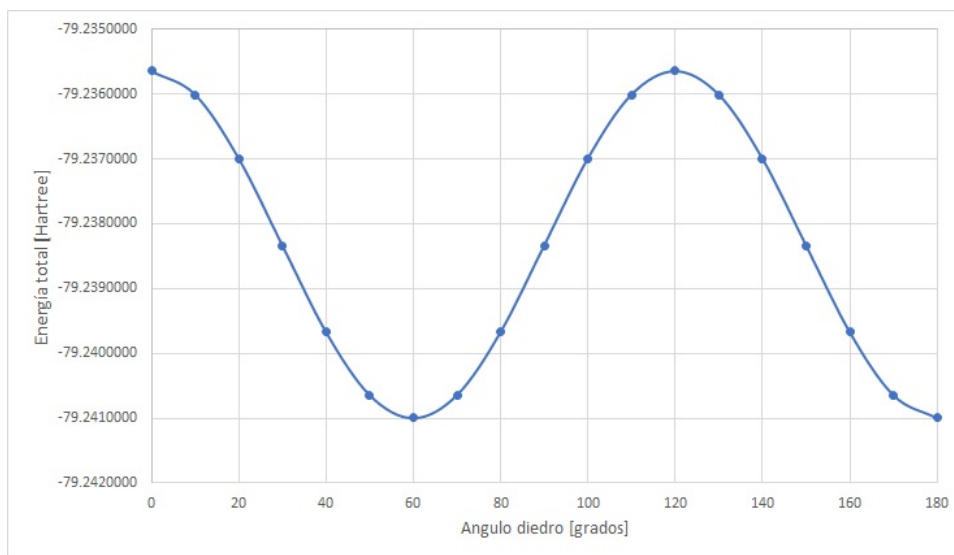


Figura 4.2.5: Energía total como función del ángulo diedro para la molécula de etano.

su conformación eclipsada, y su mínimo cuando está en su conformación escalonada. Además, la forma funcional que presenta el entrelazamiento coincide con la energía total electrónica de la molécula (figura 4.2.5).

El entrelazamiento entre las excitaciones de los OMLs estudiados es mayor cuando se incluye más correlación. Con esto queremos expresar que $I_{\sigma_1, \sigma_1^*; \sigma_2, \sigma_2^*}(RPA) \geq I_{\sigma_1, \sigma_1^*; \sigma_2, \sigma_2^*}(TDA)$.

Rissler y colaboradores han dado una interpretación para entropías de un orbital: cada S_i describe el entrelazamiento del orbital i con el resto del entorno.[84] En nuestro caso, la entropía de la excitación de un orbital, $S(1)_{i \rightarrow a}$, está relacionada con el entrelazamiento de la excitación $i \rightarrow a$ con el resto de las excitaciones del sistema.

Dado que Esquivel y colaboradores desarrollaron un formalismo que permite determinar la entrelazamiento (ver sección 3.3), resulta oportuno comparar nuestros resultados de información mutua con los de su metodología. En la figura 4.2.6 mostramos la dependencia de ζ_{vN} (ver ecuación 3.13) con el ángulo diedro, y tam-

bién su relación con $I_{\sigma_1, \sigma_1^*; \sigma_2, \sigma_2^*}$ a nivel RPA - E. Podemos observar que ambos descriptores tiene el mismo patrón, lo que reafirma nuestra propuesta inicial. Es más, vemos que para la mayoría de los puntos los resultados obtenidos son coincidentes. No existe razón aparente para que la aplicación de ambas expresiones, la información mutua y la función ζ_{vN} , den el mismo valor. Las derivaciones de ambas son sustancialmente diferentes, por lo que no es intuitivo que puedan producir los mismos resultados.

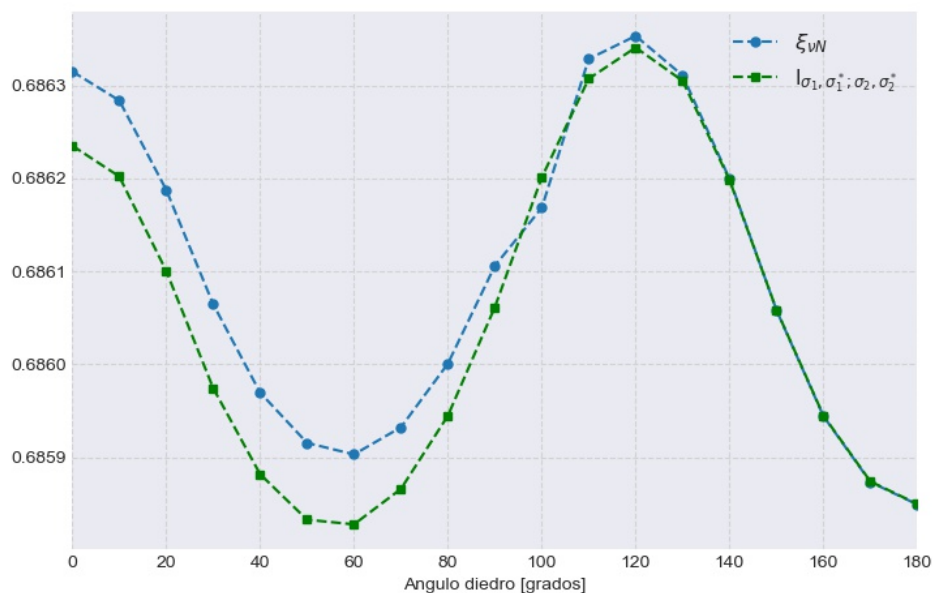


Figura 4.2.6: Medidas de entrelazamiento para las excitaciones $\sigma_1 \rightarrow \sigma_1^*$, $\sigma_2 \rightarrow \sigma_2^*$ como función del ángulo diedro para la molécula de etano, al nivel de aproximación RPA - E.

Sin embargo se puede argumentar de que dada la desigualdad de la ecuación 3.12, el entrelazamiento entre las excitaciones $\sigma_1 \rightarrow \sigma_1^*$ y $\sigma_2 \rightarrow \sigma_2^*$ que se obtienen del propagador principal es máximo. O el máximo obtenible a un dado nivel de aproximación (RPA, TDA, etc.)

La razón de las pequeñas diferencias entre los 0° y 90° se debe al proceso de localización de los orbitales virtuales. El mismo no es exacto, generando algunas

diferencias en los autovalores de la inversa del propagador principal. Cuando uno analiza las entropías de cada excitación por separado, es decir, para el sistema reducido, las mismas deberían ser idénticas por la simetría que presenta la molécula. Sin embargo, podemos observar algunas diferencias (Ver figura 4.2.7) que se deben a que el proceso de localización es muy dependiente de la base de funciones utilizada.

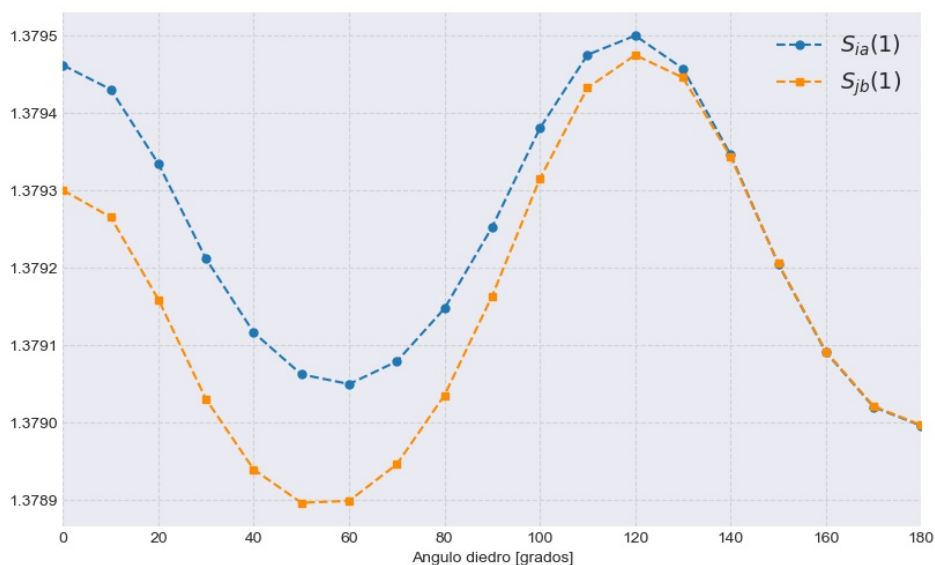


Figura 4.2.7: Medidas de entropía para las excitaciones ia y jb , al nivel de aproximación RPA.

4.3. MOLÉCULA DE H_2O_2

El siguiente compuesto estudiado fue la molécula de H_2O_2 (ver figura 4.3.1). La principal motivación de estudiar este sistema además de corroborar el entrelazamiento entre excitaciones fue dilucidar si, al igual que para la molécula de etano, la curva de entrelazamiento tenía la misma forma funcional que la de su energía total. Este hecho fue muy llamativo en la molécula de etano, y por tanto interesante de

ser estudiado en detalle. Es por eso que buscamos un sistema que no se apartara demasiado del etano, pero que presentara una curva de energía total diferente.

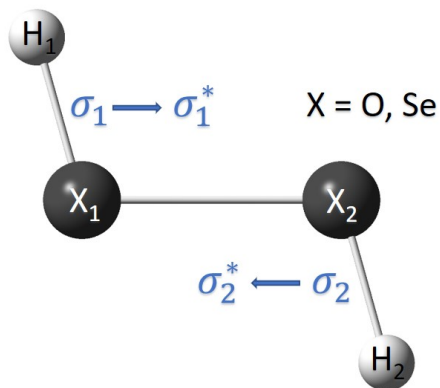


Figura 4.3.1: Esquema de la molécula de H_2O_2 o H_2Se_2 , junto con las excitaciones locales consideradas en el cálculo de información mutua.

4.3.1. REGLA DE KARPLUS E INFORMACIÓN MUTUA

Como lo hicimos para el etano, comenzamos por estudiar el acoplamiento indirecto J entre los espines nucleares de los átomos de hidrógeno. Los mismos se encuentran separados por tres enlaces moleculares y por lo tanto, el acoplamiento indirecto J presenta una dependencia del tipo Karplus con el ángulo diedro, como se puede apreciar en la figura 4.3.2. También podemos observar cómo disminuye el acoplamiento indirecto J conforme pasamos del nivel de aproximación RPA al nivel TDA. Es decir, el acoplamiento indirecto J disminuye al eliminar algunos de los términos que incluyen correlación electrónica.

Para el cálculo de información mutua utilizamos la misma metodología explicada arriba. En este caso, las excitaciones consideradas fueron las que involucran a los orbitales moleculares tipo σ de los enlaces $O-H$, y eliminamos la contribución del término E para asegurarnos de que los valores de entrelazamiento fueran sólo consecuencia de los términos que incluyen correlación electrónica.

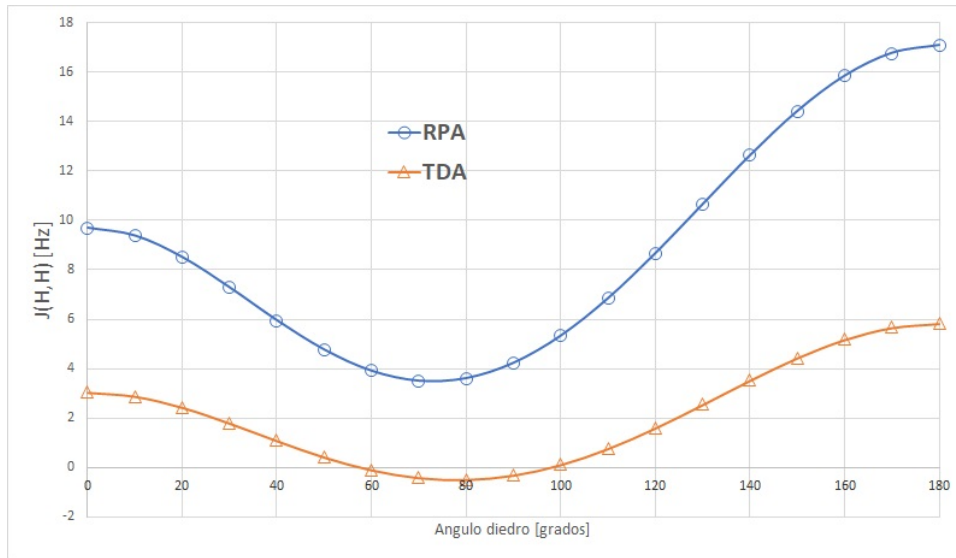


Figura 4.3.2: Dependencia del acoplamiento ${}^3J(H_1 - H_2)$ total con el ángulo diedro para la molécula de H_2O_2 , al nivel de aproximación RPA y TDA.

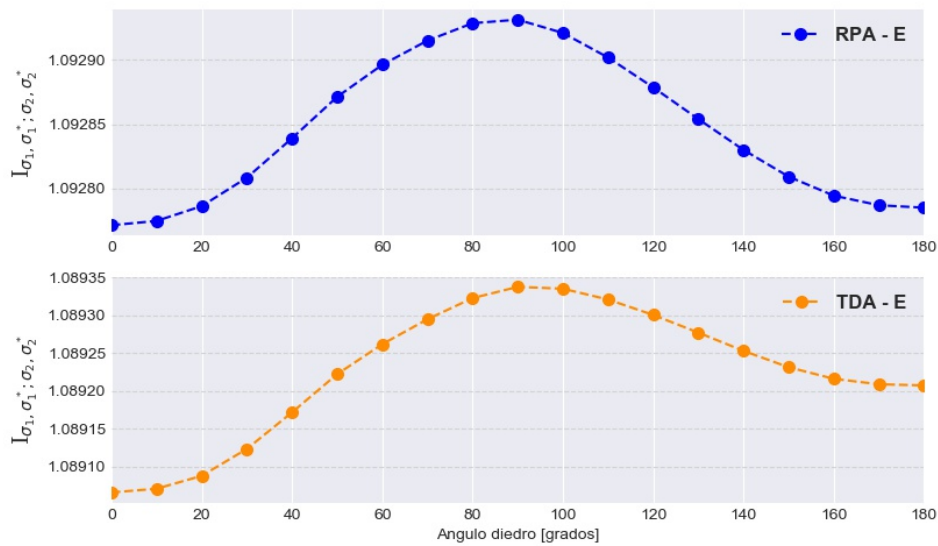


Figura 4.3.3: Información mutua como función del ángulo diedro para la molécula de H_2O_2 , al nivel de aproximación RPA y TDA.

En la figura 4.3.3 se puede apreciar que, a diferencia de la molécula de etano,

la forma de la curva de información mutua no tiene ningún parecido a la de la energía (figura 4.3.4), sino que cumple con la forma de una curva tipo Karplus invertida, como suele aparecer en algunos sistemas moleculares que contienen pares libres.[111] Si bien la curva obtenida no se puede relacionar de manera directa con la del acoplamiento indirecto J , no deja de ser interesante el hecho de que el entrelazamiento también responda a la misma dependencia armónica con el ángulo diedro. La razón de esto todavía no está clara, pero es evidencia fuerte de que efectivamente, el entrelazamiento entre excitaciones moleculares es el fenómeno responsable de la regla de Karplus. También podemos verificar que el entrelazamiento disminuye cuando los cálculos se realizan a nivel TDA y se los compara con los realizados a nivel RPA, siendo consistente con el hecho de que el entrelazamiento cuántico y la correlación electrónica están relacionados. Cuando disminuye la correlación, también debería disminuir el entrelazamiento, echo que se verificó también para el etano.

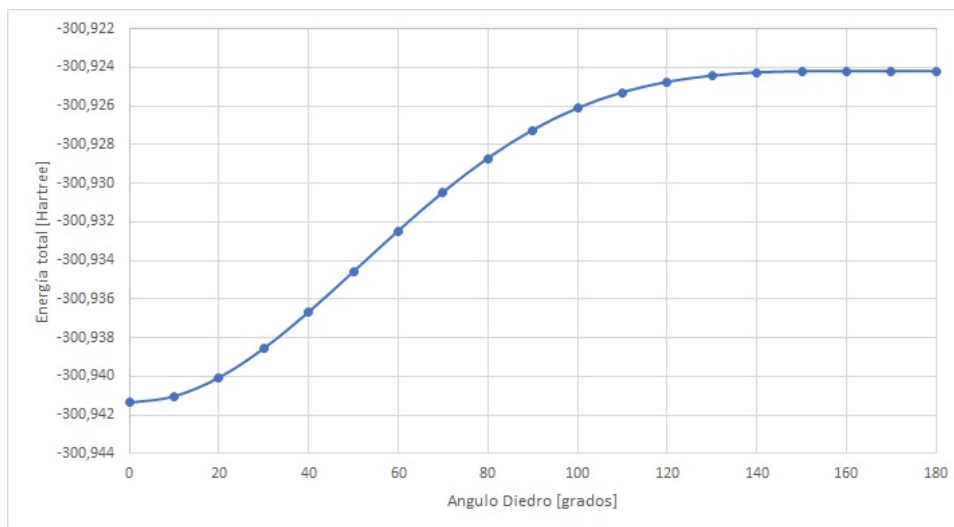


Figura 4.3.4: Energía total como función del ángulo diedro para la molécula de H_2O_2 .

Como lo hicimos para la molécula de etano, comparamos la información mutua con la función ζ_{vN} de la ecuación 3.13 (ver figura 4.3.5). Nuevamente observamos

que los valores obtenidos utilizando ambas expresiones son semejantes, con una leve discrepancia que es consecuencia de la localización. En particular, en todos los casos estudiados las diferencias son mayores para los ángulos menores a 90°. Esto se puede deber a que los elementos del propagador principal que no están bien localizados, son más importantes cuando la distancia entre los núcleos es menor.

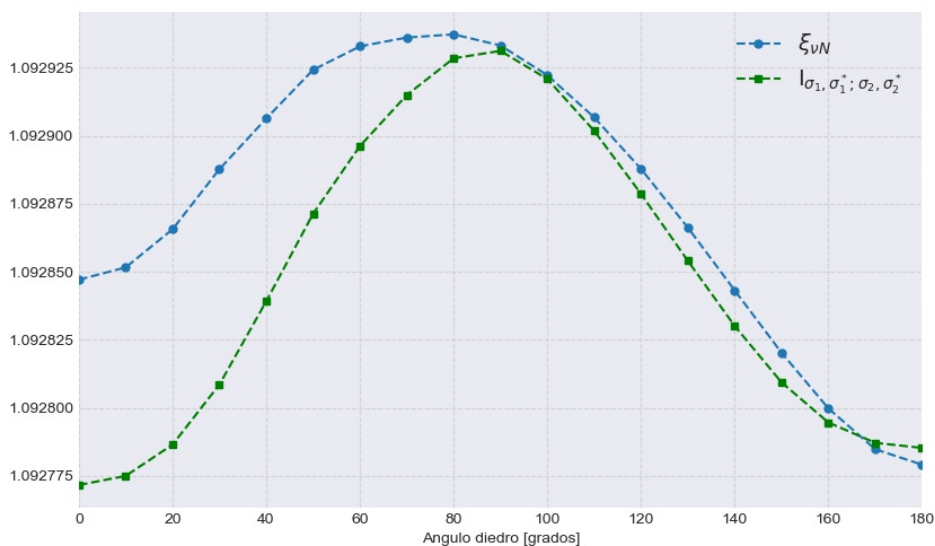


Figura 4.3.5: Medidas de entrelazamiento entre las excitaciones $\sigma_1 \rightarrow \sigma_1^*$, $\sigma_2 \rightarrow \sigma_2^*$ como función del ángulo diedro para la molécula de H_2O_2 , al nivel de aproximación RPA y TDA.

4.4. MOLÉCULA DE H_2Se_2

El tercer y último sistema estudiado fue la molécula de H_2Se_2 (ver figura 4.3.1). Inicialmente elegimos este sistema con la idea de estudiar si la relatividad afectaría el entrelazamiento cuántico de forma significativa. Desafortunadamente el método utilizado para la localización de orbitales virtuales solo es aplicable dentro del régimen no relativista. A pesar de que la idea inicial no se pudo llevar a cabo, no dejan de ser interesantes los resultados obtenidos.

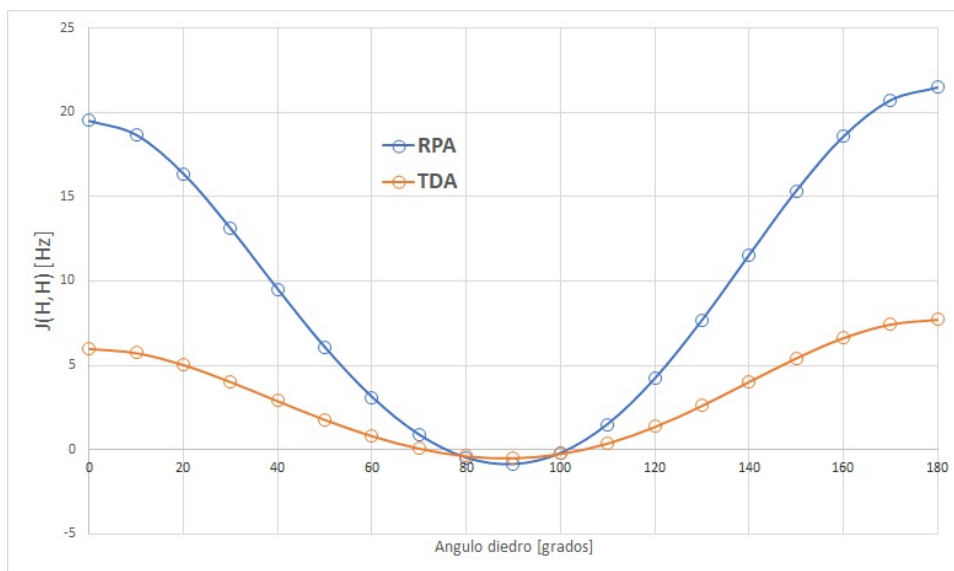


Figura 4.4.1: Dependencia del acoplamiento ${}^3J(H_1 - H_2)$ total con el ángulo diedro para la molécula de H_2Se_2 , al nivel de aproximación RPA y TDA.

4.4.1. REGLA DE KARPLUS E INFORMACIÓN MUTUA

Iniciamos por verificar que el acoplamiento indirecto J cumpliera la regla de Karplus y que al pasar del nivel de aproximación RPA al nivel TDA el mismo disminuyera (ver figura 4.4.1). Luego se calculó la información mutua entre dos excitaciones localizadas en los orbitales $\sigma_1 \rightarrow \sigma_1^*$ y $\sigma_2 \rightarrow \sigma_2^*$ (ver figura 4.3.1).

Nuevamente, al igual que sucede con la molécula de H_2O_2 , encontramos una curva tipo Karplus para la información mutua, solo que esta vez no está invertida (ver figura 4.4.2). Esta curva no es tan suave como las anteriores, debido a la cantidad de orbitales virtuales localizados. El selenio es un átomo semi pesado y, como ya se mencionó anteriormente, el proceso de localización de orbitales virtuales se torna muy complicado al tener que considerar un mayor número de orbitales. Sin embargo, este hecho no le quita importancia al resultado obtenido. Estamos nuevamente reforzando la hipótesis de que la regla empírica de Karplus y el entrelazamiento están estrechamente vinculados.

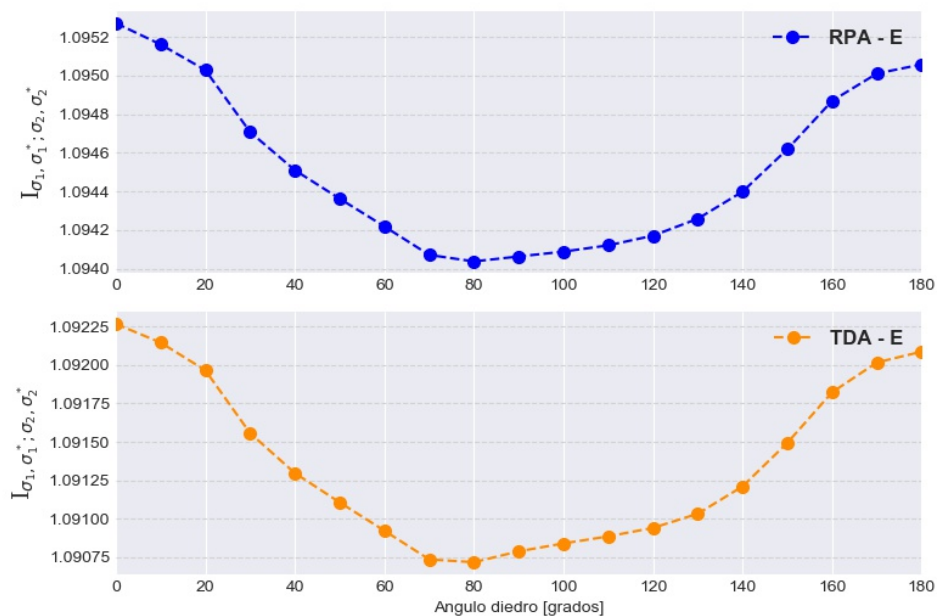


Figura 4.4.2: Información mutua como función del ángulo diedro para la molécula de H_2Se_2 , al nivel de aproximación RPA y TDA.

4.5. ENTRELAZAMIENTO CUÁNTICO Y LA REGLA DE KARPLUS

Llegados a este punto parece apropiado comparar el entrelazamiento entre excitaciones en los tres sistemas. En la tabla 4.5.1 están comparados los valores de información mutua para cada una de las moléculas estudiadas. Resulta interesante observar que los valores de entrelazamiento para las moléculas H_2O_2 y H_2Se_2 son muy similares. Esto podría indicar que la información mutua no depende del tamaño de los átomos involucrados en la molécula sino más bien de la geometría de la misma. Cuando consideramos la molécula de etano, vemos que el entrelazamiento disminuye un valor aproximado de 0.4, lo cual es una cantidad apreciable. Podríamos suponer que la presencia de los otros hidrógenos en la molécula de etano estarían generando una interferencia sobre el entrelazamiento entre las excitaciones consideradas, de forma que no solo disminuya el grado de entrelazamiento, sino que, posiblemente, podría ser la causa del porque no se obtiene una

curva de entrelazamiento del tipo Karplus en esa molécula y si en las otras dos.

Angulo	Etano	H_2O_2	H_2Se_2
0°	0,68624	1,09277	1,09527
10°	0,68620	1,09277	1,09516
20°	0,68610	1,09279	1,09503
30°	0,68597	1,09281	1,09471
40°	0,68588	1,09284	1,09451
50°	0,68583	1,09287	1,09436
60°	0,68583	1,09290	1,09422
70°	0,68587	1,09291	1,09407
80°	0,68594	1,09293	1,09404
90°	0,68606	1,09293	1,09406
100°	0,68620	1,09292	1,09409
110°	0,68631	1,09290	1,09412
120°	0,68634	1,09288	1,09417
130°	0,68630	1,09285	1,09426
140°	0,68620	1,09283	1,09440
150°	0,68606	1,09281	1,09462
160°	0,68594	1,09279	1,09487
170°	0,68587	1,09279	1,09501
180°	0,68585	1,09279	1,09506

Tabla 4.5.1: Valores de información mutua para las moléculas de etano, H_2O_2 y H_2Se_2 , al nivel de aproximación RPA.

Como ya se mencionó anteriormente, todos los cálculos se hicieron para el mecanismo FC. Esto se debe a que para los acoplamientos indirectos J que consideramos, el término FC es el que más contribuye. Esto puede no ser cierto para el entrelazamiento. Sería necesario estudiar cuánto contribuyen los mecanismos de transmisión que no dependen del espín electrónico al entrelazamiento cuántico, y verificar si se obtendría con ellos curvas de entrelazamiento tipo Karplus. De ser así, reafirmaría la hipótesis inicial.

4.6. ENTRELAZAMIENTO ANUNCIADO Y ACOPLAMIENTO INDIRECTO

Entre las muchas técnicas desarrolladas alrededor del entrelazamiento, existe una conocida como entrelazamiento anunciado,[112] la cuál es mayormente utilizada para la creación de redes cuánticas.[113] En el trabajo de Hoffman y colaboradores [112] se encara el problema de entrelazar los espines nucleares de dos átomos separados una distancia de 20m. El experimento consiste en que cada núcleo libere un fotón cuyo espín esté entrelazado con el espín del núcleo correspondiente, algo similar a lo que puede ocurrir cuando un átomo libera un electrón.[33] Luego, esos fotones son polarizados de tal forma que los núcleos a los cuales estaban entrelazados pasan a quedar entrelazados entre sí. De esta forma, es posible entrelazar partículas (como los núcleos mencionados) separadas espacialmente.

El experimento se inicia con la preparación de un átomo de ^{87}Rb en el estado inicial $5^2S_{1/2} |F = 1, m_F = 0\rangle$. Luego se lo excita al estado $5^2S_{3/2} |F = 0, m_F = 0\rangle$, de tal forma que, cuando decaiga de forma espontánea, emita un fotón cuya polarización se encuentra entrelazada con el espín atómico,[114] dando como resultado el estado

$$|\Psi\rangle_{AP} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\downarrow\rangle_x |V\rangle + |\uparrow\rangle_x |H\rangle) \quad (4.1)$$

$|H\rangle$ y $|V\rangle$ denotan la polarización lineal horizontal y vertical del fotón, respectivamente. Luego de confirmar la existencia del entrelazamiento entre el átomo y el fotón, se procede a proyectar los fotones a un estado de máximo entrelazamiento. Esto se consigue haciéndolos pasar por unos detectores; si el resultado de la detección es H_1V_1 o H_2V_2 , la proyección de la señal de los fotones pasan a formar el estado $|\Psi^+\rangle_{Ph} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|H\rangle |V\rangle + |V\rangle |H\rangle)$, y si se detecta H_1V_2 o H_2V_1 indica que el estado resultante es $|\Psi^-\rangle_{Ph} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|H\rangle |V\rangle - |V\rangle |H\rangle)$. En este caso los subíndices 1 y 2 denotan a los detectores. Las otras combinaciones posibles no pueden ser distinguidas unas de otras, y por lo tanto son descartadas. De esta forma, detectando algunas de las cuatro combinaciones mencionadas arriba, se proyecta a los fotones a un estado de Bell, y por lo tanto anunciando la generación de entrelazamiento

entre los átomos separados. Es decir, si se registra el estado fotónico $|\Psi^\pm\rangle_{ph}$, este anuncia la proyección de los átomos al estado $|\Psi^\pm\rangle_{AA} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle_x |\downarrow\rangle_x + |\downarrow\rangle_x |\uparrow\rangle_x)$.

Una de las hipótesis planteadas en esta tesis es que el entrelazamiento cuántico es el mecanismo que subyace a la regla de Karplus. Sin embargo, a pesar de que los resultados obtenidos indican que la hipótesis es correcta, no son suficientes para establecer una relación funcional entre J y I . No encontramos una misma forma funcional para el etano, pero si una dependencia tipo Karplus del entrelazamiento para H_2O_2 y H_2Se_2 . Sabemos que el acoplamiento indirecto J es la interacción entre los espines nucleares a través de los electrones de la molécula. En nuestro sistema, podríamos pensar que las excitaciones de los electrones, las cuales demostramos que se encuentran entrelazadas, toman el lugar de los fotones en el entrelazamiento anunciado, que luego al interactuar entre ellos, transfieren su entrelazamiento a los núcleos que le dieron origen.

4.7. CORRELACIÓN ELECTRÓNICA EN EL NIVEL DE APROXIMACIÓN RPA

El hecho de que el nivel de aproximación RPA incluya o no correlación es un tema que se discute mucho en la comunidad científica y que ha generado mucha controversia. Esta discusión surge debido a que la aproximación RPA se apoya en considerar al estado de referencia como una función de estado de HF. Jens Odershede, uno de los principales autores del método de propagadores de polarización, demostró que es posible cuantificar la correlación que se incluye al nivel RPA de aproximación. [115] Solo se deben comparar sus resultados con un cálculo de interacción de configuraciones (CI). De la ecuación 2.32 tenemos que

$$A_{ia,jb} = -\delta_{ia}\delta_{jb} \langle HF|H|HF\rangle + \langle HF|a_a^\dagger a_i H a_j^\dagger a_b|HF\rangle \quad (4.2)$$

$$B_{ia,jb} = -\langle HF|a_a^\dagger a_i a_b^\dagger a_j H|HF\rangle \quad (4.3)$$

donde la matriz A es la matriz de CI de excitación simple (menos la energía total

del estado fundamental), mientras que B contiene elementos entre $|HF\rangle$ y los estados doblemente excitados. Cuando $B = 0$, obtenemos la energía de excitación correspondientes a la aproximación de CI de estados de excitación simple, es decir, solo incluimos correlación de estados simplemente excitados. En RPA ($B \neq 0$) tanto el estado fundamental como los estados excitados están correlacionados.

Sabemos que las funciones de estado descritas por un solo determinante de Slater, no pueden resultar en un estado entrelazado debido a que no incluyen correlación electrónica. [89] Esquivel y colaboradores ofrecen una expresión sencilla (ecuación 3.13) que permite evaluar si el entrelazamiento que obtenemos, es real o solo consecuencia de la restricción de antisimetría de la función de onda. Si la función $\zeta_{\nu N}$ da un resultado nulo, entonces podemos decir que el sistema está descrito por una función de onda de HF.

La figura 4.2.6 demuestra claramente que el entrelazamiento calculado no corresponde al originado por una función de estado de un solo determinante de Slater. Es decir, corrobora que el nivel de aproximación RPA efectivamente incluye correlación electrónica en el tratamiento de la propagación de las excitaciones entre OMs.

The important thing is not to stop questioning. Curiosity has its own reason for existence. One cannot help but be in awe when he contemplates the mysteries of eternity, of life, of the marvelous structure of reality. It is enough if one tries merely to comprehend a little of this mystery each day.

A. Einstein

5

Conclusiones y perspectivas

Hay mucho por aprender y descubrir sobre los sistemas moleculares. Este trabajo pretende aportar un poco de luz a este gigantesco universo de lo diminuto ofreciendo una nueva perspectiva a nuestro entendimiento sobre las excitaciones moleculares virtuales.

Presentamos una nueva teoría que incorpora la teoría de la información al análisis del origen electrónico de las propiedades de respuesta. Esta teoría se centra en la correlación cuántica entre excitaciones de OM (consideramos OML). Estas pertenecen al conjunto de todos los “caminos de acoplamiento” constituidos por todas las excitaciones naturales de los OM del sistema cuántico no perturbado.

Hicimos uso del hecho que el propagador de polarización posee una naturaleza equivalente a la función de onda ψ , al igual que ella, es un elemento básico para la descripción del sistema cuántico. Luego, dado que el propagador de polarización puede ser derivado del formalismo de integrales de camino, pudimos definir una

matriz densidad que depende de la inversa del propagador principal.

Una vez encontrada esta matriz, las entropías de una y dos excitaciones pueden ser fácilmente obtenidas. De tal forma que la información mutua entre pares de excitaciones de orbitales queda bien definida. La información mutua también está relacionada con otro descriptor del entrelazamiento conocido como $\zeta_{\nu N}$. Hemos observado que tanto la información mutua como la función $\zeta_{\nu N}$ dan resultados muy similares. Si se contara con procedimientos de localización más precisos estos resultados serían iguales. Este hecho refuerza los resultados encontrados, aunque genera también el interrogante de por qué ambas expresiones llegan al mismo valor de entrelazamiento.

Los resultados obtenidos, si bien no son concluyentes, impulsan fuertemente la hipótesis de que el entrelazamiento cuántico es el mecanismo que subyace a la regla empírica de Karplus. No es coincidencia que el entrelazamiento cuántico y el acoplamiento indirecto J presenten la misma dependencia angular con el ángulo diedro en dos de los 3 sistemas estudiados. Aún queda el interrogante de por qué no vemos la misma dependencia en la molécula de etano. Es posible que la presencia de otros elementos en la vecindad de los átomos de hidrógeno acoplados pudiera generar algún tipo de interferencia. Queda como tarea pendiente el estudiar otros sistemas para evaluar el comportamiento del entrelazamiento y tratar de encontrar algún patrón que nos permita corroborar esta hipótesis.

Como ya se mencionó anteriormente, nuestros estudios consideraron solo el término FC. Esto se debe a que en este tipo de acoplamientos el FC es el mecanismo más importante. Sin embargo, esto no descarta el hecho que los otros mecanismos pudieran contribuir al entrelazamiento cuántico. Después de todo, tanto el propagador principal singlete como el triplete poseen integrales con características de no-localidad, lo que estaría indicando que ambos podrían contribuir en mayor o menor medida al entrelazamiento. Resultaría sumamente interesante evaluar cómo varía el entrelazamiento para cada uno de los mecanismos de acoplamiento indirecto J .

El hecho de que las excitaciones de un sistema molecular se encuentren entrelazadas permite un nuevo enfoque en el estudio de las propiedades de respuesta. El

formalismo desarrollado es lo suficientemente amplio como para dar lugar a una nueva área de estudio de los sistemas moleculares. Pudiendo traer consigo un nuevo entendimiento sobre los mecanismos que gobiernan las interacciones dentro de una molécula.

La inclusión de correlación a nivel RPA es un tema controversial que fue y es discutido ampliamente en la comunidad científica. Hoy en día está demostrado que no puede existir entrelazamiento si no existe correlación electrónica; la expresión de Esquivel y colaboradores nos permitió demostrar que los valores de entrelazamiento encontrados están ligados a la correlación electrónica. De esta forma quedaría demostrado que el nivel de aproximación RPA incluye correlación electrónica.

Creemos que esta teoría tiene un enorme potencial para adquirir nuevos conocimientos sobre los sistemas moleculares y que, por el momento, su mayor limitante es la implementación. Muchos cálculos no se pueden hacer actualmente debido a la falta de implementación de técnicas de localización más precisas en los códigos computacionales: realizar estudios teniendo en cuenta los efectos relativistas, o realizar cálculos a niveles superiores de aproximación (SOPPA), por mencionar algunos. Estos limitantes jugaron un papel importante en el desarrollo de esta investigación. Por este motivo es importante señalar que el formalismo de propagadores, a pesar de ser un formalismo que la comunidad de los químicos teóricos utiliza poco en comparación con algunas de las representaciones “más tradicionales”, sigue siendo capaz de traer nueva física. Espero que este trabajo sirva para atraer la atención sobre un formalismo que cuenta con una gran riqueza y elegancia a la hora de describir la naturaleza cuántica de los sistemas moleculares.

Esta nueva teoría abre una gran cantidad de puertas e invita a abrir muchas más. Los resultados obtenidos son realmente alentadores y así como se respondieron algunas preguntas, quedaron otras sin contestar. Esperamos poder responder algunas de ellas en los años venideros.

Bibliografía

- [1] C. E. Shannon. A mathematical theory of communication. *The Bell System Technical Journal*, 27(3):379–423, 1948.
- [2] M. M. Wilde. *Quantum Information Theory*. Cambridge University Press, 2013.
- [3] J. P. Dowling and G. J. Milburn. Quantum technology: the second quantum revolution. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 361(1809):1655–1674, 2003.
- [4] R. Shankar. *Principles of Quantum Mechanics*. Springer, 2 edition, 1994.
- [5] E. Schrödinger. Discussion of probability relations between separated systems. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 31(4):555–563, 1935.
- [6] A. Einstein, B. Podolsky, and N. Rosen. Can quantum-mechanical description of physical reality be considered complete? *Phys. Rev.*, 47:777–780, 1935.
- [7] J. S. Bell. On the Einstein Podolsky Rosen paradox. *Physics*, 1(3):195–200, 1964.
- [8] Q. Quan, M. Zhao, S. Fei, H. Fan, W. Yang, and G. Long. Two-copy quantum teleportation. *Scientific Reports*, 8:2045–2322, 2018.
- [9] M. Huo, J. Qin, J. Cheng, Z. Yan, Z. Qin, X. Su, X. Jia, C. Xie, and K. Peng. Deterministic quantum teleportation through fiber channels. *Science Advances*, 4(10), 2018.
- [10] M. Piani and J. Watrous. All entangled states are useful for channel discrimination. *Phys. Rev. Lett.*, 102:250501, 2009.

- [11] Nicolas Gisin, Grégoire Ribordy, Wolfgang Tittel, and Hugo Zbinden. Quantum cryptography. *Rev. Mod. Phys.*, 74:145–195, 2002.
- [12] M. A. Nielsen and I. L. Chuang. *Quantum computing and quantum information*. Cambridge University Press, 10 edition, 2010.
- [13] S. Bose. Quantum communication through spin chain dynamics: an introductory overview. *Contemporary Physics*, 48(1):13–30, 2007.
- [14] R. O. Esquivel, N. Flores-Gallegos, M. Molina-Espíritu, A. R. Plastino, J. C. Angulo, J. Antolín, and J. S. Dehesa. Quantum entanglement and the dissociation process of diatomic molecules. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 44(17):175101, 2011.
- [15] M. Mottet, P. Tecmer, K. Boguslawski, Ö. Legeza, and M. Reiher. Quantum entanglement in Carbon-Carbon, Carbon-Phosphorus and Silicon-Silicon bonds. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16:8872–8880, 2014.
- [16] K. Boguslawski, P. Tecmer, G. Barcza, Ö. Legeza, and M. Reiher. Orbital entanglement in bond-formation processes. *J. Chem. Theory Comput.*, 9(7):2959–2973, 2013.
- [17] M. Molina-Espíritu, R. O. Esquivel, S. López-Rosa, and J. S. Dehesa. Quantum entanglement and chemical reactivity. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 11(11):5144–5151, 2015.
- [18] R.O. Esquivel, N. Flores-Gallegos, C. Iuga, E. M. Carrera, J. C. Angulo, and J. Antolín. Phenomenological description of selected elementary chemical reaction mechanisms: An information-theoretic study. *Physics Letters A*, 374(7):948–951, 2010.
- [19] G. A. Aucar, R. H. Romero, and A. F. Maldonado. Polarization propagators: A powerful theoretical tool for a deeper understanding of NMR spectroscopic parameters. *Int. Rev. in Phys. Chem.*, 29(1):1–64, 2010.
- [20] P. Jørgensen and J. Oddershede. Self-consistent polarization propagator calculations in the pariser-parr-pople model. a modified random phase method. *The Journal of Chemical Physics*, 57(1):277–285, 1972.
- [21] J. Linderberg, P. Jørgensen, J. Oddershede, and M. Ratner. Self-consistent polarization propagator approximation as a modified random phase method. *The Journal of Chemical Physics*, 56(12):6213–6219, 1972.

- [22] J. Oddershede. Polarization propagator calculations. *Advances in Quantum Chemistry*, 11:275 – 352, 1978.
- [23] A. R. Engelmann and R. H. Contreras. Transmission mechanisms of spin-spin coupling constants within the chf approximation: Their study using inner projections of the polarization propagator. *International Journal of Quantum Chemistry*, 23(3):1033–1045, 1983.
- [24] M. A. Natiello, G. E. Scuseria, and R. H. Contreras. A polarization propagator analysis of the through-space transmission of non-contact terms of ff coupling constants. *Chemical Physics Letters*, 108(6):589 – 592, 1984.
- [25] G. A. Aucar and J. Oddershede. Relativistic theory for indirect nuclear spin-spin couplings within the polarization propagator approach. *Int. J. Quantum Chem.*, 47(6):425–435, 1993.
- [26] R. H. Romero and G. A. Aucar. QED approach to the nuclear spin-spin coupling tensor. *Phys. Rev. A*, 65:053411, 2002.
- [27] R. H. Romero and G. A. Aucar. Self-energy effects on nuclear magnetic resonance parameters within quantum electrodynamics perturbation theory. *International Journal of Molecular Sciences*, 3(8):914–930, 2002.
- [28] M. Orrit. Molecular entanglements. *Science*, 298(5592):369–370, 2002.
- [29] C. Hettich, C. Schmitt, J. Zitzmann, S. Kühn, I. Gerhardt, and V. Sandoghdar. Nanometer resolution and coherent optical dipole coupling of two individual molecules. *Science*, 298(5592):385–389, 2002.
- [30] P. Milman and A. Keller. Entanglement in a molecular chain: Characterization and applications. *Phys. Rev. A*, 79:052303, 2009.
- [31] M. Wiesniak, V. Vedral, and C. Brukner. Magnetic susceptibility as a macroscopic entanglement witness. *New Journal of Physics*, 7(1):258, 2005.
- [32] L. K. McKemmish, R. H. McKenzie, N. S. Hush, and J. R. Reimers. Quantum Entanglement between Electronic and Vibrational Degrees of Freedom in Molecules. *J. Chem. Phys.*, 135(244110), 2011.
- [33] M. Mehring, J. Mende, and W. Scherer. Entanglement between an electron and a nuclear spin $1/2$. *Phys. Rev. Lett.*, 90:153001, 2003.

- [34] G. A. Aucar, M. Ruiz de Azúa, and C. G. Giribet. *High resolution NMR spectroscopy: understanding molecules and their electronic structures*. Elsevier, Amsterdam, 2013.
- [35] G. A. Aucar. Understanding NMR J-couplings by the theory of polarization propagators. *Concepts Magn. Reson. Part A*, 32A(2):88–116, 2008.
- [36] J. Oddershede, P. Jørgensen, and D. L. Yeager. Polarization propagator methods in atomic and molecular calculations. *Comput. Phys. Rep.*, 2(2):33–92, 1984.
- [37] M. Karplus. Contact electron-spin coupling of nuclear magnetic moments. *J. Chem. Phys.*, 30(1):11–15, 1959.
- [38] M. Karplus. Vicinal proton coupling in nuclear magnetic resonance. *J. Am. Chem. Soc.*, 85(18):2870–2871, 1963.
- [39] P. F. Provasi, C. A. Gómez, and G. A. Aucar. Hyperconjugation: the electronic mechanism that may underlie the Karplus curve of vicinal NMR indirect spin couplings. *J. Phys. Chem. A*, 108(29):6231–6238, 2004.
- [40] E. Schrödinger. Quantisierung als eigenwertproblem (erste mitteilung). *Annalen der Physik*, 385(13):437–490, 1926.
- [41] E. Schrödinger. Quantisierung als eigenwertproblem (zweite mitteilung). *Annalen der Physik*, 384(6):489–527, 1926.
- [42] P. Jordan and O. Klein. Zum mehrkörperproblem der quantentheorie. *Zeitschrift für Physik*, 45(11):751–765, Nov 1927.
- [43] P. Jordan and E. Wigner. Über das paulische äquivalenzverbot. *Zeitschrift für Physik*, 47(9):631–651, Sep 1928.
- [44] P. A. M. Dirac and R. H. Fowler. The fundamental equations of quantum mechanics. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 109(752):642–653, 1925.
- [45] D. N. Zubarev. Double-time green functions in statistical physics. *Soviet Physics Uspekhi*, 3(3):320, 1960.
- [46] J. Linderberg and Y. Öhrn. *Propagators in quantum chemistry*. Theoretical chemistry. New York: Academic Press, 1973.

- [47] R.P. Feynman, A.R. Hibbs, and D.F. Styer. *Quantum mechanics and path integrals*. Dover Books on Physics. Dover Publications, 2010.
- [48] K. Huang. *Quantum field theory: from operators to path integrals*. Physics textbook. Wiley, 2010.
- [49] G. A. Aucar. Toward a QFT-based theory of atomic and molecular properties. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16:4420–4438, 2014.
- [50] P. Löwdin. On the state of the art of quantum chemistry. *International Journal of Quantum Chemistry*, 29(5):1651–1683, 1986.
- [51] R. H. Contreras, M. C. Ruiz de Azúa, C. G. Giribet, G. A. Aucar, and R. Lobayan. Viewpoint 8 - Polarization Propagator Analysis of Spin-Spin Coupling Constants. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 284(3):249–269, 1993.
- [52] C.F. Fischer. *Hartree-Fock method for atoms. A numerical approach*. Wiley, 1977.
- [53] L. Laaksonen, P. Pyykkö, and D. Sundholm. Fully numerical hartree-fock methods for molecules. *Computer Physics Reports*, 4(5):313 – 344, 1986.
- [54] E.A. McCullough. Numerical hartree-fock methods for diatomic molecules: A partial-wave expansion approach. *Computer Physics Reports*, 4(5):265 – 312, 1986.
- [55] T. Helgaker, P. Jørgensen, and J. Olsen. *Molecular electronic-structure theory*. John Wiley & Sons, Ltd, 2014.
- [56] J.B. Lambert and E.P. Mazzola. *Nuclear magnetic resonance spectroscopy: an introduction to principles, applications, and experimental methods*. Pearson Education, 2004.
- [57] P. Zeeman. Xxxii. on the influence of magnetism on the nature of the light emitted by a substance. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 43(262):226–239, 1897.
- [58] Norman F. Ramsey. Electron coupled interactions between nuclear spins in molecules. *Phys. Rev.*, 91:303–307, 1953.
- [59] M. Barfield and M. Karplus. Valence-bond bond-order formulation for contact nuclear spin-spin coupling. *Journal of the American Chemical Society*, 91(1):1–10, 1969.

- [60] A. E. Reed, L. A. Curtiss, and F. Weinhold. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chemical Reviews*, 88(6):899–926, Sep-Oct 1988.
- [61] S. J. Wilkens, W. M. Westler, J. L. Markley, and F. Weinhold. Natural j-coupling analysis: interpretation of scalar j-couplings in terms of natural bond orbitals. *Journal of the American Chemical Society*, 123(48):12026–12036, 2001.
- [62] J. E. Peralta, R. H. Contreras, and J. P. Snyder. Natural bond orbital dissection of fluorine-fluorine through-space nmr coupling ($j_{F,F}$) in polycyclic organic molecules. *Chem. Commun.*, pages 2025–2026, 2000.
- [63] V. Barone, J. E. Peralta, R. H. Contreras, A. V. Sosnin, and L. B. Krivdin. Natural j coupling (njc) analysis of the electron lone pair effect on nmr couplings: Part 1. the lone pair orientation effect of an α -nitrogen atom on $i^j(c, c)$ couplings. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 39(10):600–606, 2001.
- [64] A. L. Esteban, M. P. Galache, F. Mora, E. Díez, J. Casanueva, J. San Fabián, V. Barone, J. E. Peralta, and R. H. Contreras. Vicinal nmr proton-proton coupling constants. an nbo analysis. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(21):5298–5303, 2001.
- [65] C. F. Hammer and S. Chandrasegaran. Determination of $3j_{hf}$ and $4j_{hf}$ Karplus relationships for the ϕ and ψ angles of peptides using n-fluoroamides as models. *Journal of the American Chemical Society*, 106(6):1543–1552, 1984.
- [66] H. Zhao, Q. Pan, W. Zhang, I. Carmichael, and A. S. Serianni. Dft and nmr studies of 2^j_{COH} , 3^j_{HCOH} , and 3^j_{CCOH} spin-couplings in saccharides: C-o torsional bias and h-bonding in aqueous solution. *The Journal of Organic Chemistry*, 72(19):7071–7082, 2007.
- [67] Girolamo Casella, Francesco Ferrante, and Giacomo Saielli. Karplus-type dependence of vicinal $119^s n-13^c$ and $119^s n-1^h$ spin-spin couplings in organotin(IV) derivatives: a dft study. *European Journal of Organic Chemistry*, 2009(21):3526–3534, 2009.
- [68] R. Aydin and H. Günther. $13^c, 1^h$ spin-spin coupling. α^* -norbornane: a reinvestigation of the Karplus curve for $3^j(13^c, 1^h)$. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 28(5):448–457, 1990.

- [69] A. C. Wang and Ad. Bax. Determination of the backbone dihedral angles φ in human ubiquitin from reparametrized empirical Karplus equations. *Journal of the American Chemical Society*, 118(10):2483–2494, 1996.
- [70] M. C. Ruiz de Azúa, A. C. Diz, C. G. Giribet, R. H. Contreras, and I. D. Rae. A polarization propagator analysis of through-space spin-spin coupling constants: F-F couplings. *Int. J. Quantum Chem.*, S20:585–601, 1986.
- [71] A. C. Diz, M. C. Ruiz de Azúa, C. G. Giribet, and R. H. Contreras. The use of localized molecular orbitals and the polarization propagator to identify transmission mechanisms in nuclear spin-spin couplings. *Int. J. Quantum Chem.*, 37(5):663–677, 1990.
- [72] M. C. Ruiz de Azúa, C. G. Giribet, C. V. Vizioli, and R. H. Contreras. Ab-initio IPPP-CLOPPA approach to perform bond contribution analysis of NMR coupling constants: $^1J(\text{NH})$ in NH_3 as a function of pyramidity. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 433(1):141–150, 1998.
- [73] N. Zarycz and G. A. Aucar. Analysis of electron correlation effects and contributions of nmr j-couplings from occupied localized molecular orbitals. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116(4):1272–1282, 2012.
- [74] G. A. Aucar. *Theoretical analysis of NMR nuclear spin couplings between nuclear spins of ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P , ^{119}Sn and ^{207}Pb* . PhD thesis, University of Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina, 1991.
- [75] Ig. Tamm. *Relativistic interaction of elementary particles*, pages 157–174. Springer Berlin Heidelberg, 1991.
- [76] S. M. Dancoff. Non-adiabatic meson theory of nuclear forces. *Phys. Rev.*, 78:382–385, 1950.
- [77] C. A. Gómez, P. F. Provasi, and G. A. Aucar. Propagator matrices as matrices of power's series. i. its zeroth-order and the Pople-Santry model. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 584(1):159 – 168, 2002.
- [78] J. Olsen and P. Jørgensen. Linear and nonlinear response functions for an exact state and for an MCSCF state. *J. Chem. Phys.*, 82(7):3235–3264, 1985.
- [79] M. J. Packer, E. K. Dalskov, T. Enevoldsen, H. J. Aa. Jensen, and J. Oddershede. A new implementation of the second order polarization propagator

approximation (SOPPA): the excitation spectra of benzene and naphthalene. *J. Chem. Phys.*, 105(14):5886–5900, 1996.

- [80] C. A. Gómez, P. F. Provasi, and G. A. Aucar. Propagator matrices as matrices of power's series. I. Its zeroth-order and the Pople-Santry model. *J. Molec. Struc.*, 584:159–168, 2002.
- [81] P. Löwdin. Studies in perturbation theory. X. Lower bounds to energy eigenvalues in perturbation-theory ground state. *Phys. Rev.*, 139:A357–A372, 1965.
- [82] P. Löwdin. The normal constants of motion in quantum mechanics treated by projection technique. *Rev. Mod. Phys.*, 34:520–530, 1962.
- [83] J. Audretsch. *Entangled systems: new directions in quantum physics*. Wiley-VCH Number, 2007.
- [84] J. Rissler, R. M. Noack, and S. R. White. Measuring orbital interaction using quantum information theory. *Chem. Phys.*, 323:519–531, 2006.
- [85] K. Boguslawski, P. Tecmer, Ö. Legeza, and M. Reiher. Entanglement measures for single- and multireference correlation effects. *J. Phys. Chem. Lett.*, 3(21):3129–3135, 2012.
- [86] K. Boguslawski, P. Tecmer, G. Barcza, Ö. Legeza, and M. Reiher. Orbital Entanglement in Bond-Formation Processes. *J. Chem. Theory Comput.*, 9:2959–2973, 2013.
- [87] L. Freitag, S. Knecht, S. F. Keller, M. G. Delcey, F. Aquilante, T. Bondo Pedersen, R. Lindh, M. Reiher, and L. González. Orbital entanglement and CASSCF analysis of the ru-NO bond in a ruthenium nitrosyl complex. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17:14383–14392, 2015.
- [88] C. J. Stein and M. Reiher. Measuring multi-configurational character by orbital entanglement. *Molecular Physics*, 115(17-18):2110–2119, 2017.
- [89] H. Wang and S. Kais. Quantum Entanglement and Electron Correlation in Molecular Systems. *Israel J. Chem.*, 47(1):59–65, 2007.
- [90] A. R. Plastino, D. Manzano, and J. S. Dehesa. Separability criteria and entanglement measures for pure states of n identical fermions. *EPL (Europhysics Letters)*, 86(2):20005, 2009.

- [91] J. Naudts and T. Verhulst. Ensemble-averaged entanglement of two-particle states in fock space. *Phys. Rev. A*, 75:062104, Jun 2007.
- [92] V. C. G. Oliveira, H. A. B. Santos, L. A. M. Torres, and A. M. C. Souza. Entanglement in the dynamical evolution of composite fermionic systems. *International Journal of Quantum Information*, 06(02):379–391, 2008.
- [93] R. O. Esquivel, M. Molina-Espíritu, A. R. Plastino, and J. S. Dehesa. Quantum information from selected elementary chemical reactions: Maximum entangled transition state. *International Journal of Quantum Chemistry*, 115(19):1417–1430, 2015.
- [94] R. O. Esquivel, S. López-Rosa, and J. S. Dehesa. Correlation energy as a measure of non-locality: Quantum entanglement of helium-like systems. *EPL (Europhysics Letters)*, 111(4):40009, 2015.
- [95] K. Boguslawski, P. Tecmer, O. Legeza, and M. Reiher. Measuring multi-configurational character by orbital entanglement. *J. Phys. Chem. Lett.*, 3:3129–3135, 2012.
- [96] L. H. Ryder. *Quantum field theory*. Cambridge University Press, 1996.
- [97] L. A. Millán, C. G. Giribet, and G. A. Aucar. Polarization propagator theory and the entanglement between mo excitations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20:24832–24842, 2018.
- [98] N. L. Guevara, R. P. Sagar, and R. O. Esquivel. Shannon-information entropy sum as a correlation measure in atomic systems. *Phys. Rev. A*, 67:012507, 2003.
- [99] Q. Shi and S. Kais. Finite size scaling for the atomic Shannon-information entropy. *J. Chem. Phys.*, 121(12):5611–5617, 2004.
- [100] S. Kais. *Entanglement, electron correlation, and density matrices*, pages 493–535. John Wiley and Sons, Inc., 2007.
- [101] I-Hsiung Lin. *Geometric Linear Algebra*. World Scientific, 1 edition, 2005.
- [102] P. Lazzeretti. Geometric approximation to nuclear spin-spin coupling constants in the water molecule. *Int. J. Quantum Chem.*, 15:181–196, 1979.
- [103] P. Lazzeretti. Calculation of nuclear spin-spin coupling constants in methanol molecule. *J. Chem. Phys.*, 71:2514–2521, 1979.

- [104] P. Lazzeretti and R. Zanasi. Anisotropy of the nuclear spin-spin coupling tensor in water, ammonia, and methane molecules. *J. Chem. Phys.*, 77:2448–2453, 1982.
- [105] D. E. Woon and T. H. Dunning. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. iii. the atoms aluminum through argon. *The Journal of Chemical Physics*, 98(2):1358–1371, 1993.
- [106] R. A. Kendall, T. H. Dunning, and R. J. Harrison. Electron affinities of the first-row atoms revisited. systematic basis sets and wave functions. *The Journal of Chemical Physics*, 96(9):6796–6806, 1992.
- [107] T. H. Dunning. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. i. the atoms boron through neon and hydrogen. *The Journal of Chemical Physics*, 90(2):1007–1023, 1989.
- [108] A. K. Wilson, T. van Mourik, and T. H. Dunning. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. vi. sextuple zeta correlation consistent basis sets for boron through neon. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 388:339 – 349, 1996.
- [109] G. A. Petersson and M. A. Al-Laham. A complete basis set model chemistry. ii. open-shell systems and the total energies of the first-row atoms. *The Journal of Chemical Physics*, 94(9):6081–6090, 1991.
- [110] G. A. Petersson, A. Bennett, T. G. Tensfeldt, M. A. Al-Laham, W. A. Shirley, and J. Mantzaris. A complete basis set model chemistry. i. the total energies of closed-shell atoms and hydrides of the first-row elements. *The Journal of Chemical Physics*, 89(4):2193–2218, 1988.
- [111] R. Wasylishen and T. Schaffer. In molecular orbital calculations of nitrogen-proton spin-spin coupling constants over two and three bonds. effects of lone-pair orientation, of dihedral angles, and of protonation. *Canadian Journal of Chemistry*, 50(18):2989–3008, 1972.
- [112] J. Hofmann, M. Krug, N. Ortégel, L. Gérard, M. Weber, W. Rosenfeld, and H. Weinfurter. Heralded entanglement between widely separated atoms. *Science*, 337(6090):72–75, 2012.
- [113] P. C. Humphreys, N. Kalb, J. P. J. Morits, R. N. Schouten, R. F. L. Vermeulen, D. J. Twitchen, M. Markham, and R. Hanson. Deterministic delivery of remote entanglement on a quantum network. *Nature*, 558:268–273, 2018.

- [114] J. Volz, M. Weber, D. Schlenk, W. Rosenfeld, J. Vrana, K. Saucke, C. Kurtsiefer, and H. Weinfurter. Observation of entanglement of a single photon with a trapped atom. *Phys. Rev. Lett.*, 96:030404, 2006.
- [115] J. Oddershede. *Introductory polarization propagator theory*, pages 249–270. Springer Netherlands, Dordrecht, 1983.