

División de Ciencias Básicas e Ingeniería. Departamento de Química

"Química de la Información:
Aspectos clásicos y cuánticos
de fenómenos moleculares."

Tesis que presenta
QF.B. Gabriel Moyocoyani Molina Espritu
Para obtener el grado de
Doctor en Ciencias Químicas

Este trabajo se llevó a cabo en el Área de Química Cuántica
bajo la asesoría del
Dr. Rodolfo O. Esquivel Olea.

Jurado calificador:

Presidente: Dr. José Luis Gázquez Mateos

Secretario: Dr. Marcelo Enrique Galván Espinosa

Vocal: Dr. Robin Preenja Sagar

Vocal: Dr. Rubén Santamaría Ortiz

Vocal: Dr. Juan Carlos Angulo Ibáñez

México, D.F. Marzo 2015

Agradecimientos

Agradecer nunca se me ha hecho cosa fácil; sin embargo, intentaré corresponder a todas las personas que estuvieron apoyandome a lo largo de estos cinco años. Sé que no es sencillo y más aun porque en cinco años he conocido personas que, en verdad, han logrado hacer de esta travesía una experiencia grata e inolvidable.

Quisiera comenzar con las personas más cercanas, mis padres. Sin su apoyo y su esfuerzo yo no hubiera podido llegar hasta donde me encuentro el día de hoy. Ellos dos siempre han estado en pie de lucha para vernos cumplir nuestras metas. Estos cinco años, así como el fruto de este trabajo, en gran parte es gracias a ellos. Mamá, Papá, muchas gracias por todo el apoyo brindado.

Otra persona que siempre ha estado conmigo, más allá de estos cinco años, es mi hermano Naolin Abraham. Su presencia siempre ha sido un motor que me ha impulsado a esforzarme, a seguir avanzando. Has sido mi hermano, amigo, compañero de aventuras, maestro y a quien más admiro en este mundo. Muchas gracias por apoyarme a concluir una etapa más en mi vida.

Si algo he aprendido es que toda buena aventura necesita buenos compañeros y es mejor, aun, cuando esos compañeros trascienden a los lazos sanguíneos y se vuelven tu familia, tus hermanos. Por ello quiero agradecer a Iván Daro Rojas, Laura Verónica Henao y Sandra Marcela Rojas. Gracias por todas aquellas buenas experiencias que vivimos bajo el mismo techo. No sé de qué manera hubiera podido sobrellevar los momentos difíciles sin su apoyo, charlas y compañía; y porque no, tampoco sé como hubiera podido compartir los momentos felices si no era con ustedes. Gracias parceros, y agradezco también a sus familias.

Si hablamos de amistades que se vuelven fraternidad, también agradezco a mi hermano Daniel Mercado y su esposa Ana Laura Esquivel. Ustedes también fueron, y son, parte importante de estos cinco años. Gracias por aguantarme y apoyarme cuando lo he necesitado, en verdad les agradezco innitamente, a ustedes y a tu familia Daniel, en especial a tu mamá, tu hermana, tus tios y tus primos Sergio, Miguel Ángel e Ivonne. En mucho estimo que me hayan hecho sentir parte importante en sus vidas y que me hayan abierto las puertas de sus hogares.

Si alguien puede presumir de haber aguantado mis alegrías, tristezas, enojos, frustraciones y loqueras por tanto tiempo esa eres tu Patricia Sols. Te agradezco por haberme brindado parte importante de tu tiempo de vida. Fuiste una gran compañera y amiga; un soporte cuando lo necesitaba y a quien debo, en gran parte, el que no haya perdido contacto con el mundo real, aquel que también existe más allá de las moléculas y la mecánica cuántica. Gracias por haber estado ahí cuando más lo necesité en estos cinco años; por eso y más eres, y serás, parte sustancial en mi vida.

Y como olvidar a aquellas personas con quien también disfruté en mi tiempo libre, y no tan libre. Ustedes también son parte importante de estos cinco años de esfuerzo, sin ustedes me habra vuelto loco (más aun). Gracias a mis amigos dentro y fuera de la cancha de baloncesto, a Ricardo Chavez, Ezequiel Garca, Miguel Mendez, Rubén Alejandro, Isaac Vázquez, Rafael Quiroz, Josué Jimenez <A toda la pandilla Sixer! También les agradezco innitamente al grupo de amigos con mayor diversidad cultural y gastronómica (principalmente) que he conocido, <Ustedes

son únicos y geniales! Diana, Angie, Elodie, Carlos, Leyla, Alex, Saskia, Aude, Elena y Claire; gracias por la convivencia en estos cinco años y el apoyo brindado cuando más lo he necesitado. Y no puedo olvidar a los amigos que siempre han estado mi vida entera y los que reaparecieron justo en esta etapa del doctorado, muchas gracias por hacerme rer en todo momento Este; Marlen, Romeo, gracias por ser amigos bajo cualquier circunstancia y sin importar cuanto tiempo haya transcurrido; Lynda gracias por obligarme a poner siempre los pies en la tierra y escuchar mis quejas y disfrutar mis alegrías; gracias a ustedes por ser parte importante todo este tiempo.

Movándonos a otro huso horario, también quiero incluir en la lista a Katherine, Juan Omiste, Jordi, Javier, Wilfredo, Alex Bouvrie, Borja, Luis, Rodrigo y Noelia. Chicos <Sois grandes personas! En verdad agradezco que me hayan brindado su amistad, no imagino las dos estancias en Granada sin ustedes. Espero que pronto nos volvamos a ver. También te quiero agradecer Sergio Rodríguez, que me hayas otorgado la oportunidad de (re)encontrarme con una de las actividades más bellas en el mundo, el surf; mi hermano <Nos vemos en Lanzarote!

En lo académico, y aprovechando que se ha mencionado a España, quisiera agradecer al doctor Jesús Dehesa, y al doctor Juan Carlos Angulo, por haberme brindado la oportunidad de realizar dos estancias cortas allá en Granada, España. Gracias a ambos, no sólo por la colaboración, también por la convivencia y el conocimiento adquirido en esos seis meses; de verdad, gracias de corazón.

Hablando de las estancias en el extranjero, también quiero expresar mi gratitud al CONACyT por el financiamiento otorgado para realizar una parte importante de la tesis en la Universidad de Granada; también, dicho sea de paso, maní esto mi agradecimiento por los fondos recibidos a lo largo de todo el doctorado.

Agradezco innitamente a todos los miembros del área de Química Cuántica de la UAM Iztapalapa; a los doctores Annik Vivier, Mara Villa, Robin Sagar, Marco Mora, José Alejandro y Rodolfo Esquivel; a Araceli Ros; y a los diferentes estudiantes, y ex-estudiantes, de pregrado y posgrado, en especial a Humberto Lagunas, Frank Salas, Alexander y Fernando Garmendia; también, aunque no hayas sido del área, gracias por la amistad en estos años Jorge León Carmona, eres parte importante de esta etapa.

Gran parte de la presente tesis no podría haberse llevado a cabo sin los comentarios, sugerencias y atinadas correcciones realizadas por los doctores José Luis Gázquez, Marcelo Galván, Robin Sagar, Rubén Santamara y Juan Carlos Angulo. Les agradezco por haberse tomado el tiempo necesario para leer la tesis en su totalidad y por haber ayudado a enriquecer el contenido que ahora ha decantado en su forma de nitiva.

Por último, y sobre todo, quiero agradecer al doctor Rodolfo Esquivel, quien fue más que un tutor y un asesor, fue un colega y amigo. Sin su ayuda y esfuerzo no se hubiera podido realizar gran parte de la investigación que ahora tienen en sus manos. Gracias por la confianza brindada, por haberme enseñado tanto en tan pocos años y, sobre todo, por haberme apoyado en todo el doctorado. De nitivamente estoy más que agradecido contigo Rodolfo y, tal como dije hace un momento, sin tu ayuda esta tesis no hubiera sido escrita; nuevamente, gracias.

Indice general

Resumen	I
Lista de publicaciones	III
Gua introductoria para la lectura de la Tesis	V
I Introducc3n.	1
1. El concepto de Informac3n y su impacto cientifico y tecnol3gico.	2
1.1. La importancia de la Informac3n como una propiedad fsica.	2
1.2. Historia y desarrollo de la informac3n como una entidad fsica.	3
1.3. Introducc3n hacia la Qumica de la Informac3n.	8
II Qumica de la Informac3n C3sica.	10
2. Surgimiento de la Qumica de la Informac3n	11
2.1. Teora de la informac3n c3sica.	12
2.1.1. Medidas Globales	12
2.1.2. Medidas Locales.	15
2.1.3. Complejidad Estadstica	16
2.1.4. Teora de la Informac3n c3sica y complejidad estadstica en sistemas Qumicos.	21
3. Disociaciones y la relaci3n entre las medidas teorico-informacionales con la distancia de enlace.	28
3.1. Disociac3n de la Mol3cula de Hidrogeno	30
3.2. Disociac3n del Acido Fluorhdrico.	36
3.3. Discusiones y Conclusiones.	39
4. Angulos de enlace y barreras rotacionales.	42
4.1. Angulo de enlace de la mol3cula de agua.	42
4.2. Relaci3n entre la rotac3n interna del etano y las barreras rotacionales.	46
4.3. Discusiones y Conclusiones.	51
5. Reactividad qumica.	52
5.1. Abstracc3n de hidrogeno.	55
5.2. Reacciones S_N2	58
5.2.1. Intercambio de Hidrogeno	59

5.2.2. Efecto del núcleo sobre el contenido informacional en una reacción S_N2 .	63
5.3. Reacción de tres centros. Inserción del silileno.	67
5.4. Reacciones Diels-Alder	72
5.5. Conclusiones	78
III Bioquímica de la información.	82
6. El vínculo entre la química, la biología y la información.	83
7. Contenido informacional de los aminoácidos esenciales.	87
7.1. Análisis teórico informacional.	91
7.2. Homquiralidad en aminoácidos.	102
7.3. Conclusiones.	103
IV Química de la Información Cuántica.	105
8. Teoría de la Información Cuántica.	106
8.1. El entrelazamiento cuántico. Su importancia y su papel en la química del futuro.	109
8.1.1. Conceptos básicos del Entrelazamiento.	110
8.2. Entrelazamiento en Sistemas Fermiónicos.	112
9. Entrelazamiento en fenómenos de disociación.	117
9.1. Entrelazamiento en la disociación de la molécula de hidrógeno.	117
9.2. Entrelazamiento en la disociación del excímero de helio.	119
9.3. Entrelazamiento en la disociación de la molécula de litio.	120
9.4. Entrelazamiento en la disociación de la molécula de cloro.	120
9.5. Entrelazamiento en la disociación de la molécula de cloruro de hidrógeno.	121
9.6. Conclusiones.	122
10. Reacciones químicas y el estado de máximo entrelazamiento	124
10.1. Reactividad Química y Fenómenos Cuánticos.	125
10.1.1. Reacción de Abstracción de Hidrógeno.	127
10.1.2. Reacciones Tipo S_N2 .	128
10.1.3. Reacción de Inserción del Silileno.	132
10.1.4. Reacción de Diels-Alder entre el anhídrido maleico y el ciclopentadieno (aducto endo).	133
10.2. Conclusiones.	134
11. Discusión sobre entrelazado y su realidad en la Química.	136
V Conclusiones y perspectivas.	141
12. Resumen de Resultados Destacados.	142
12.1. Resumen de Resultados Destacados.	142
12.1.1. Teoría de Información Clásica	142
12.1.2. Teoría de la Información Cuántica.	144
13. Conclusiones.	145

14. Alcances y perspectivas. >Hacia donde se dirige la Química de la Información?	147
14.1. Fotoquímica.	147
14.2. Bioquímica computacional y reacciones enzimáticas.	147
14.3. Entrelazamiento en sistemas biológicos.	148
14.4. Mapas del contenido informacional en moléculas y una nueva clasificación de la materia basada en principios informacionales.	149
14.5. Computo químico y materia programable.	152
Bibliografía	156
Índice de figuras	174

Resumen

El surgimiento de nuevos paradigmas permite que la ciencia sea un ente dinámico, que se renueve constante e incesantemente. Las ideas, teorías y conceptos antiguos pueden evolucionar o, inclusive, transformarse en nuevas formas de entender el universo. Si no fuera por este proceso dinámico que caracteriza la formación del conocimiento, la ciencia sería una actividad estática, y permanecería estancada con una visión limítrofe de la naturaleza.

En la actualidad nos encontramos ante la presencia de un nuevo paradigma científico que, aparentemente, repercute en gran medida en diferentes campos del saber y la tecnología. Este nuevo conjunto de ideas han sido desarrolladas bajo el marco conceptual de Teoría de la Información y es esta misma teoría la que nos abre las puertas a un nuevo campo lleno de conocimiento.

La Teoría de la Información nos permite estudiar a la información en sus diferentes representaciones físicas, ya sea bajo un esquema clásico (mecanicamente hablando), o bajo las leyes de la mecánica cuántica; por tal motivo se puede hablar de la Teoría de la Información Clásica y la Teoría de la Información Cuántica. Cabe aclarar que, pese a la existencia de estas dos clasificaciones, ambas representaciones son complementarias y, en conjunto, describen con una mayor riqueza a los sistemas físicos.

La presente Tesis muestra cómo permean los conceptos derivados de la Teoría de la Información, tanto clásica como cuántica, en el mundo de la Química, y de qué manera se pueden abordar diversos procesos químicos mediante un estudio teórico informacional. Esto se logró mediante el estudio fenomenológico de diferentes modelos que incluyen varios conceptos de interés químico, tales como:

- Enlace químico.
- Reactividad química.
- Disociaciones.
- Barreras rotacionales.
- Estado de transición y regiones de transición.
- Clasificación de moléculas biológicas.
- Energía de correlación.
- Correlaciones clásicas y cuánticas.

A partir de la fenomenología de los modelos químicos se pudo obtener una riqueza conceptual que nos permite entender qué implica la caracterización del contenido informacional en sistemas moleculares. Se demostró que la Química puede ser reinterpretada con un lenguaje que no requiere la aplicación de modelos y explicaciones en extremo sofisticadas; es decir, una gran

cantidad de conceptos químicos pueden recuperarse, de manera sencilla, con ayuda de la Teoría de la Información. También se ha conjeturado, por vez primera, que el entrelazamiento cuántico (una de las propiedades de los sistemas cuánticos que únicamente es accesible por medio de la Teoría de la Información Cuántica) puede jugar un papel fundamental en la Química al estar vinculado con lo que intuimos como reactividad química. Por otro lado, se demostró que este mismo fenómeno del entrelazamiento también está ligado, de manera casi natural, al concepto de Estado de Transición.

Para concluir, se puede mencionar que la finalidad de la presente Tesis es promover una nueva rama de la Química, encargada de vincular el procesamiento de la información con fenómenos de interés químico y es que al final las moléculas también son sistemas que contienen, transmiten y transforman información. Dicho de otra forma, nos estamos encaminando hacia el nacimiento de la Química de la Información.

Lista de publicaciones

1. RO Esquivel, S Liu, JC Angulo, JS Dehesa, J Antoln, M Molina-Espritu. Fisher information and steric effect: Study of the internal rotation barrier of ethane. *The Journal of Physical Chemistry A* 115 (17), 4406-4415 (2011).
2. RO Esquivel, N Flores-Gallegos, M Molina-Espritu, AR Plastino, JC Angulo, J Antoln, JS Dehesa. Quantum entanglement and the dissociation process of diatomic molecules. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 44 (17), 175101 (2011).
3. RO Esquivel, M Molina-Espritu, JC Angulo, J Antoln, N Flores-Gallegos, JS Dehesa. Information-theoretical complexity for the hydrogenic abstraction reaction. *Molecular Physics* 109 (19), 2353-2365 (2011).
4. RO Esquivel, EM Carrera, C Iuga, M Molina-Espritu, JC Angulo, JS Dehesa, S Lopez-Rosa, JC Angulo and C Soriano-Correa. Quantum Information-Theoretical Analyses of Systems and Processes of Chemical and Nanotechnological Interest, Some Applications of Quantum Mechanics. Prof. Mohammad Reza Pahlavani (Ed.), ISBN: 978-953-51-0059-1, InTech. (2012)
5. M Molina-Espritu, RO Esquivel, JC Angulo, J Antoln, JS Dehesa. Information-theoretical complexity for the hydrogenic identity $S_N 2$ exchange reaction. *Journal of Mathematical Chemistry* 50 (7), 1882-1900 (2012).
6. RO Esquivel, M Molina-Espritu, JS Dehesa, JC Angulo, J Antoln. Concurrent phenomena at the transition region of selected elementary chemical reactions: An information-theoretical complexity analysis. *International Journal of Quantum Chemistry* 112 (22), 3578-3586 (2012).
7. RO Esquivel, JC Angulo, JS Dehesa, J Antoln, S Lopez-Rosa, N Flores-Gallegos and M Molina-Espritu. Recent advances towards the nascent science of quantum information chemistry. Chapter 8 in 'Information Theory: New Research' (Nova Science Publishers Inc., New York, 2012). ISBN: 9781621003953. pp. 207-274 (2012).
8. RO Esquivel, M Molina-Espritu, F Salas, C Soriano, C Barrientos, JS Dehesa, JA Dobado. Decoding the building blocks of life from the perspective of quantum information. *Advances in Quantum Mechanics*, ISBN: 978-953-51-1089-7, (2013).
9. M Molina-Espritu, RO Esquivel, JS Dehesa. Information-Theoretical Complexity Analysis of Selected Elementary Chemical Reactions. In *Without Bounds: A Scientific Canvas of Nonlinearity and Complex Dynamics* (pp. 525-537). Springer Berlin Heidelberg. (2013).
10. M Molina-Espritu, RO Esquivel, JC Angulo, JS Dehesa. Concurrent Phenomena at the Reaction Path of the $S_N 2$ Reaction $CH_3Cl + F^-$. *Information Planes and Statistical Complexity Analysis*. *Entropy* 15 (10), 4084-4104 (2013).

11. M Molina-Espritu, RO Esquivel, JC Angulo, J Antoln, C Iuga, JS Dehesa. Information-theoretical analysis for the S_N2 exchange reaction $CH_3Cl + F^-$. *International Journal of Quantum Chemistry* 113 (24), 2589-2599 (2013).
12. M Molina-Espritu, RO Esquivel, M Kohout, JC Angulo, JA Dobado, JS Dehesa, S Lopez-Rosa, C Soriano-Correa. Insight into the informational-structure behavior of the Diels-Alder reaction of cyclopentadiene and maleic anhydride *Journal of molecular modeling* 20 (8), 1-13 (2014).
13. M Molina-Espritu, RO Esquivel, A Plastino, JS Dehesa. Quantum entanglement features of elementary chemical reactions *Int. J. Quant. Chem.*, (2014), sometido.

Gua introductoria para la lectura de la Tesis

Se espera que esta sección "gü ca" pueda ser de ayuda al momento de leer el contenido y el desarrollo de la tesis; esto se debe a que, al momento de abordar nuevos temas, en el mundo de la ciencia, a veces es necesario generar algún tipo de modelo esquemático que nos permita representar las ideas vinculadas a la generación de estos nuevos conceptos; por tal motivo, y mediante esquemas introductorios, se pretende que el lector pueda comprender el porqué del comportamiento de ciertas medidas informacionales y la importancia de las correlaciones, clásicas y cuánticas, en sistemas químicos, el cual es el tema central de este trabajo de investigación.

Cabe señalar que la mayor parte de los conceptos que se introducen en capítulos posteriores pueden entenderse a través de la correlación que existe entre un todo y sus componentes, así como de la estructura intrínseca de su distribución de probabilidades. Por este motivo es que se decidió incluir un capítulo que permitiera describir globalmente diferentes conceptos, esto con la finalidad de que el lector sea capaz de poseer una representación mental a la hora de adentrarse a las diferentes secciones del presente escrito.

Acorde con lo antes mencionado, esta sección se encuentra dividida en diez diferentes infografías, cada una de ellas con contenido visual que permita dar una idea sobre el contenido de la presente tesis.

Las primeras cuatro infografías describen la forma en que la correlación puede establecer diferentes propiedades de un sistema, así como su dependencia entre diferentes subsistemas; por otro lado, se menciona la existencia de una cierta medida que permite estudiar, de manera natural, las correlaciones entre un todo con sus partes.

La quinta y sexta infografía sirven para introducir un concepto muy importante en el mundo cuántico, el entrelazado. Este fenómeno permite correlacionar a los sistemas de una forma que subyace, y trasciende, a las interacciones clásicas. Cabe mencionar que estas correlaciones cuánticas son la base para la implementación de nuevas tecnologías basadas en información cuántica y, además, nos permiten describir el carácter no local de la naturaleza.

La séptima infografía muestra la manera en que el contenido informacional de los sistemas químicos engloba una gran cantidad de propiedades físico-químicas. Esto genera una gran ventaja a la hora de estudiar diferentes fenómenos químicos, ya que el uso de unas pocas propiedades informacionales son capaces de describir dichos fenómenos con un cierto grado de precisión y, lo que es mejor, manteniendo los conceptos químicos a los que están habituados los practicantes de ese campo del saber.

La octava infografía pretende dar una representación global acerca del significado de los principales conceptos teórico-informacionales, tales como deslocalizabilidad/localizabilidad orden/desorden, no uniformidad/uniformidad o estado puro/estado mixto. La novena, de esta serie de infografías, esquematiza ejemplos concretos sobre aquello que se puede caracterizar a través de la fenomenología de los conceptos teórico-informacionales en sistemas químicos.

La décima, y última infografía, menciona alguna de las aplicaciones presentes, pasadas y

futuras, de lo que se puede realizar con la teoria de informacbn aplicada a la Qumica.

En la naturaleza existen todo tipo de correlaciones. Pueden existir sistemas que contengan otros sistemas en su interior; pueden existir dos, o más, subsistemas que interactúan para formar un sistema; o pueden existir sistemas independientes que, aparentemente, no estén correlacionados.

A partir de cómo se encuentre organizado el sistema, es posible estudiar la correlación entre los subsistemas que lo componen. Cada subsistema posee eventos que pueden ocurrir bajo ciertas condiciones dadas. Algunos de estos eventos pueden ser comunes a dos (o más) subsistemas.

Empleando la Teora de la Informacbn se pueden estudiar las correlaciones de una manera natural. Digamos que existe una cierta medida H que permite estudiar las correlaciones entre los sistemas. Bajo este mismo marco conceptual se tiene una cantidad, llamada informacbn mutua $(A; B)$, la cual nos permite saber si los sistemas estn correlacionados ($(A; B) = H(A)$ o $I(A; B) = H(A) - H(A|B)$), o son mutuamente excluyentes (independientes, es decir $(A; B) = H(A) + H(B)$).

Un ejemplo, en concreto, sobre el uso de la correlación entre diferentes variables para determinar las propiedades de un sistema, se da en la Termoquímica. Una reacción química se puede llevar a cabo en una o más fases (sólido, líquido o gas); este cambio de fases puede cuantificarse a través de la correlación de dos o más variables termodinámicas diferentes, ya sea en planos de dos dimensiones, o en mapas tridimensionales. Por ejemplo, se tiene que un plano P-T (presión-temperatura) nos ofrece una descripción alternativa de un sistema, en comparación a un plano P-V (presión-volumen); y la correlación tridimensional de tres diferentes variables (P, T y V) nos pueden describir una gran cantidad de cualidades del sistema.

Gua introductoria para la lectura de la Tesis.

Al hablar sobre fenómenos cuánticos se debe tomar en cuenta que estos sistemas moleculares pertenecen a una realidad circunscrita bajo las leyes de la mecánica cuántica. Esta descripción alternativa de la realidad es de naturaleza probabilística y no-local (es independiente de la distancia). Uno de los conceptos principales es el entrelazamiento cuántico. Esta propiedad permite generar correlaciones no-locales; es decir, bajo las leyes de la física cuántica, dos subsistemas siguen correlacionados sin importar la distancia que exista entre ellos. xi

Las correlaciones cuánticas difieren radicalmente de las correlaciones clásicas. Para ejemplificar lo expresado anteriormente podemos suponer la existencia de un sistema que consiste en dos bits, 0 y 1. El estado del sistema viene determinado por alguna de las posibles combinaciones de estos dos bits (00, 01, 10 o 11). Alicia y Beto hacen mediciones consecutivas sobre el sistema para lograr determinar su estado. Si el sistema se prepara mediante correlaciones cuánticas (entrelazado) entonces el estado del sistema estará determinado totalmente por la primera medición. Por ejemplo, en el caso "clásico", si Alicia obtiene un bit 0 en su medición, Beto tiene un 50% de probabilidades de obtener un bit 0, o un bit 1; en cambio, para el caso cuántico, si Alicia obtiene un bit 0, por las correlaciones cuánticas, Beto obtendrá ese mismo bit. Como se puede observar en el ejemplo, este tipo de correlaciones no tienen comparación con las interacciones clásicas, por lo que se encuentran en un nivel más fundamental. En cambio, si el sistema no está entrelazado entonces no existe una correlación total y la primera medición describe solo una parte del estado (las correlaciones clásicas solo describen parcialmente a un sistema).

Por lo tanto, en la Química deben existir sistemas correlacionados clásica y cuánticamente; y cualquiera de estas correlaciones puede ser capaz de describir los sistemas químicos. Al describir el contenido informacional de los sistemas químicos se están estudiando las diferentes correlaciones presentes en dichos sistemas. Con ayuda de la teoría de la información, es posible contar con unos cuantos descriptores que, tal y como ocurre con la termodinámica, permitan describir el sistema en su totalidad. Como estas cantidades informacionales cubren aspectos generales del sistema, es posible derivar descriptores sicoquímicos a partir de ellas, esto con ayuda de los principios de extremización de la información. Dicho de otra forma, una gran cantidad de propiedades sicoquímicas pueden obtenerse a partir del estudio de las correlaciones de los sistemas químicos, y estas correlaciones (clásicas y cuánticas) son el objeto de estudio de la Teoría de la Información.

La distribución de la densidad electrónica contiene toda la información de los sistemas moleculares. Por tal motivo, su caracterización por medio de las medidas informacionales, tanto en el espacio de posiciones (r) como en el espacio de momentos (p), es una alternativa novedosa que permite estudiar sistemas químicos bajo un enfoque distinto. Una ventaja es que a partir de cuatro cantidades informacionales (3 clásicas y una cuántica) es posible describir cualquier sistema químico en función del orden, deslocalizabilidad, uniformidad y entrelazamiento de la distribución de probabilidades de su densidad electrónica. Para entender que sucede con el entrelazado, se puede concebir como una medida que permite caracterizar si un estado es puro, o si se encuentra en una combinación de posibles estados (mixtos).

Los conceptos teórico-informacionales aplicados en la Química se pueden entender, en cierta medida, a través de un estudio fenomenológico. Aquí se muestran algunos ejemplos: Si una molécula se disocia vuelve a su densidad electrónica más deslocalizada; alterar los grupos funcionales de una serie de moléculas puede ordenar o desordenar su densidad electrónica; el transferir una carga, de un sitio a otro, provoca una distribución no uniforme de la densidad electrónica; una molécula en un estado de máximo entrelazado (estado mixto) tiene la posibilidad de convertirse en cualquier estado puro que sea accesible al sistema.

Las aplicaciones de la Teora de la Informacbn en Qumica nos proporcionaa un mejor entendimiento de la qumica conceptual, as como la posibilidad de desarrollar nuevas teoras qumicas que, posiblemente, mejoraaan nuestro conocimiento sobre el mundo molecular, y nos permitia acceder a nuevas tecnologas que, ciertamente, estaaan circunscritas bajo las leyes de la fsica cuantica.

Parte I
Introducción.

Captulo 1

El concepto de Informacón y su impacto cient co y tecnobgico.

1.1. La importancia de la Informacón como una propiedad fsica.

El desarrollo de la mecánica cuántica, a principios del siglo XX, puede considerarse como una de las aventuras intelectuales más importantes de la ciencia, obligando tanto a cient cos como a bsofos a cambiar radicalmente los conceptos antes utilizados para describir al mundo fsico. A partir de estos histricos descubrimientos fue posible entender la estabilidad de la materia, las propiedades mecánicas y térmicas de los materiales, la interacción entre la materia y la radiación, y muchas otras propiedades del mundo microscópico que no hubieran sido entendidas mediante la física clásica. Unas décadas después, esta primera revolución conceptual permitió una revolución tecnobgica que ha impactado hasta el da de hoy a nuestra sociedad, la cual está totalmente ligada a las tecnologas de la informacón. Ha sido a través del conocimiento mecánico cuántico de la estructura y propiedades de la materia que se inventó y desarrolló el transistor y el láser, dos de las más grandes tecnologas a nuestro alcance que nos ha permitido el ujo de informacón de banda ancha, entre tantas otras aplicaciones cient cas, comerciales y militares, sin las cuales las sociedades modernas no podran ser comprendidas.

La segunda revolución cuántica nació de los conceptos originales con los que fue construida la mecánica cuántica, a través de lo que se conoce ahora como la "informacón cuántica", no aquella a la que asociamos el término usual de "informacón" como una mera compilación de grandes volúmenes de datos sino aquella que surge del mundo fsico y que subyace a toda propiedad material o energética, esta es la "informacón fsica", el código que subyace al mundo fsico-químico. A modo de ejemplo, se ha comparado la química como el "hardware" de nuestro universo fsico y a la "informacón cuántica" como el "software" con el cual operan todos los procesos químicos y biológicos. Dicho así parece de monumental importancia, sin embargo esta nueva teoría que nace hace apenas unos años no pudo ser reconocida hasta que uno de los últimos pilares conceptuales "clásicos" de la física post-Einstein fuese destruido, el concepto de la "realidad local". Es así que vivimos en un universo "no local" en donde la realidad pareciera depender del observador. Así, en los años 60 surgen las llamadas "desigualdades de Bell" [1] que establecen una clara frontera entre el comportamiento clásico y cuántico, cuya violación experimental [2, 3, 4] nos han forzado a reconocer un aspecto extraordinario de la naturaleza, el "enredo o entrelazado cuántico" que nos incita a replantear nuestras teorías acerca de la descripción de la materia y sus procesos energéticos en una sola entidad y no como objetos individuales. Sus implicaciones teóricas todavía se encuentran bajo estudio, dando lugar a nuevas

áreas de interés científico, las cuales son la física y química de información [5]; y, por otra parte, la física y mecánica cuántica aplicada a la biología (la cual se ha denominado como "biología cuántica") [6]. Sus avances ya han permitido proponer mecanismos para explicar el fenómeno de orientación de las aves, el alto rendimiento fotosintético de las plantas y la inusual estabilidad de varias macromoléculas de interés biológico [7], entre ellas del ADN. La química no se escapa de estas nuevas concepciones y la aplicación de este nuevo campo promete interpretaciones simples y útiles de los conceptos más utilizados por los químicos.

Por otra parte el fenómeno físico de entrelazado como propiedad fundamental de la naturaleza, promete nuevas posibilidades en el tratamiento de la codificación y transmisión de la información. A través de la información cuántica se están investigando e implementando nuevas tecnologías con aplicaciones sorprendentes, tales como la criptografía cuántica, la teleportación [8] y el cómputo cuántico [9, 10], áreas de importancia estratégica en el desarrollo tecnológico de las futuras sociedades.

1.2. Historia y desarrollo de la información como una entidad física.

En conexión con el concepto de información surgieron varias definiciones a lo largo de la historia. Aquí hago alusión a algunas propuestas implementadas por los personajes más importantes que construyeron la teoría de la información. El primer nombre que podrá ser mencionado es el de Ralph Hartley quien, en 1928 y basándose en el trabajo previo de Nyquist [11], relaciona la información con la probabilidad de que ocurra un evento [12]. Él propone que los eventos menos probables son aquellos que causan un mayor estado de sorpresa sobre el individuo que los observa y, asimismo, ese evento menos probable tendrá "mayor información". Debido a eso establece la siguiente relación de equivalencia:

$$I = \frac{1}{p} \quad (1.1)$$

donde I es la información, y p una probabilidad ligada a cierto evento. Esta relación indica que un evento menos probable sea capaz de proporcionarnos más información. Ahora bien, si los eventos son independientes, uno esperaría que la información total estuviera vinculada con la suma de las probabilidades, por lo tanto, si existen eventos independientes y cada íesimo evento posee una cierta probabilidad de ocurrir, la anterior relación de equivalencia se expresaría de la siguiente manera:

$$I = \frac{1}{p_1} + \frac{1}{p_2} + \dots + \frac{1}{p_n} \quad (1.2)$$

Posteriormente, alrededor de 1930, un biólogo y genetista experimental de nombre Ronald Fisher, propone que la información puede tener una relación con el análisis estadístico [13]; por lo tanto, si se puede cuantificar el contenido informacional de una serie de datos entonces se podrá acceder a una descripción muy acertada sobre el sistema estadístico que se estuviera estudiando, sea cual fuera dicho objeto de estudio.

Por otro lado, en la misma década de 1930 a 1940, se da inicio a lo que conocemos como cómputo moderno gracias a la genialidad de Alan Turing. Este brillante matemático demostró que existen ciertas secuencias que pueden ser computables en algún tipo de máquina o dispositivo universal [14]. Dicho de otra forma, Turing dio pie para concebir que el procesamiento de la información, dentro de un computador, podrá ser modelado matemáticamente. La tesis de Turing cobija fuerza y es la base de una gran cantidad de modelos de cómputo actuales, tanto convencional como no convencional.

Erwin Schrödinger, uno de los fundadores de la mecánica cuántica, publica un libro seminal titulado "¿Qué es la vida?", a mitad de la década de 1940 [15]. En esa obra se menciona que aquello que fuera considerado como "vivo" debería poseer, en su interior, una especie de cristal que almacene su información "biológica", por llamarle de alguna manera. Curiosamente, algunos años después (en 1953) se reconoce a Watson y Crick [16] como los que propusieron el primer modelo de una entidad molecular capaz de almacenar la información "biológica" de cada ser vivo. Esta molécula recibe el nombre de ácido desoxirribonucleico, o ADN.

En la década de 1950, el gran matemático del siglo XX, John von Neumann, estuvo involucrado en el proyecto Manhattan en el laboratorio Nacional de Los Alamos. Colaboró en conjunto con otros científicos para el proyecto EDVAC (Electronic Discrete Variable Automatic Computer). Su incursión en el campo de la computación y el procesamiento de la información le permitió introducir el primer trabajo referido al cómputo estocástico [17], y dar pie a proponer la creación de un modelo basado en un autómata que podrá replicarse a voluntad si contenga la información necesaria para hacerlo y, a través de sus réplicas, cubra la posibilidad de almacenar eventos pasados [18]. Bajo estas ideas, Bob Thomas, en 1971, escribió un código autorreplicable que será conocido como el primer virus informático, Creeper [19]. En la actualidad la inteligencia artificial y los algoritmos evolutivos son una muestra representativa de lo sugerido por von Neumann y Turing en sus respectivos trabajos.

Retrocediendo un poco sobre nuestra línea temporal, y encaminándonos a finales de la década de 1940, tenemos a Claude E. Shannon. Basándose en el trabajo de Hartley, Shannon propone una medida que pudiera cuantificar el contenido informacional de cualquier sistema que sea capaz de transmitir datos [20]. Para que esa medida de la información fuera general para cualquier sistema, debería cumplir las siguientes propiedades:

i) Invariante: La incertidumbre no cambia cuando se adiciona un componente con probabilidad cero a la distribución actual

$$H(p_1; p_2; \dots; p_n) = H(p_1; p_2; \dots; p_n; 0) \quad (1.3)$$

ii) Conmutativa: La incertidumbre informacional (al ser una medida global) debe permanecer invariante con respecto a las permutaciones de las probabilidades de una distribución dada.

$$H(p_1; p_2; \dots; p_i; p_j; \dots; p_n) = H(p_1; p_2; \dots; p_j; p_i; \dots; p_n) \quad (1.4)$$

iii) Continua: Debe ser continua en todos los valores de p_i .

iv) Máxima: La incertidumbre máxima se obtiene cuando todas las probabilidades son iguales a $1/n$ (donde n es el número de eventos), es decir cuando las distribuciones son equiprobables.

v) Aditiva y subaditiva: La incertidumbre de un evento conjunto, denominado $H(A; B)$, es menor o igual que la suma de las entropías informacionales cuantificadas por separado:

$$H(A; B) \leq H(A) + H(B) \quad (1.5)$$

donde la igualdad se presenta únicamente cuando los eventos son independientes (aditividad). Es debido a esta propiedad que se puede inferir que no basta conocer solo las partes de un sistema; que la manera en que las partes de un todo interactúan son fundamentales y esenciales para el óptimo funcionamiento del sistema (el todo no es la suma de sus partes).

vi) Condicional: Si existe un evento B, que este condicionado a que ocurra un posible evento A, entonces existe una incertidumbre del evento B cuando A es conocido (Es decir, para que pueda presentarse un evento B, es necesario que primero se suscite un evento A).

$$H(B|A) = H(A; B) - H(A) \quad (1.6)$$

Así es como Shannon llegó a una medida que cuantifica el valor medio de la información o, mejor dicho, de la incertidumbre que se tiene sobre el sistema:

$$H = - \sum_{i=1}^N p_i \log p_i \quad (1.7)$$

donde p_i es la probabilidad asociada a un cierto evento.

Si despejamos la definición de información (Ecuación 1.2) en esta última ecuación se obtiene la siguiente expresión:

$$H = - \sum_{i=1}^N p_i \log p_i \quad (1.8)$$

Es importante destacar la similitud entre esta definición con la expresión termodinámica de la entropía de Boltzmann:

$$H = k \sum_{i=1}^N p_i \log p_i \quad (1.9)$$

donde k es una constante de proporcionalidad, propiamente conocida como la constante de Boltzmann. Esa semejanza es lo que motivó al matemático John von Neumann sugerirle a Shannon que su medida fuera bautizada bajo el nombre de entropía informacional, o entropía de Shannon. Cabe aclarar que, por convención, cuando se trata de la entropía de Shannon la constante de Boltzmann adquiere el valor de la unidad y, por lo tanto, la entropía se expresa en unidades de información dependientes de la base logarítmica; es decir, la Ecuación 1.8 puede estar descrita en unidades de bits (logaritmo base 2), hartleys (logaritmo base 10), nats (logaritmo natural) [20].

Es importante mencionar que este trabajo de Shannon dio origen a lo que hoy en día se conoce como "Teoría de la Información" [20]. A partir de ese momento, y gracias a esa teoría, no solo el mundo de las comunicaciones iba a sufrir una evolución descomunal, sino también otros campos se iban a ver beneficiados. Esto es algo que Shannon no esperaba y sin desearlo había desarrollado una teoría, tan general, que podía ser aplicada a cualquier sistema basado en funciones de probabilidad. En 1957, Edwin Thompson Jaynes [21, 22], se dio cuenta del gran alcance que podría tener la entropía de Shannon y formuló lo que hoy en día se conoce como el principio de la máxima entropía. Este principio establece la existencia de una distribución de probabilidades que maximiza la entropía de Shannon y es capaz de representar, de manera adecuada, el posible estado de un sistema termodinámico; dicho de otra manera, la distribución de probabilidades menos sesgada (más equiprobable) es aquella que maximiza la entropía y, por ende, es la que mejor describe las propiedades intrínsecas de un cierto sistema termodinámico.

Otro de los grandes personajes, que lograron vislumbrar el alcance de la entropía informacional, fue el gran físico Norbert Wiener, conocido como el padre de la cibernética. Norbert Wiener fue un visionario, él mencionó que la información sería el concepto fundamental para poder desarrollar, y unir, la teoría de sistemas con la teoría del control; esto daría origen a la cibernética [23]. Este novedoso campo del saber se basaba en el siguiente pensamiento: si en el siglo XVIII el calor fue la propiedad fundamental para entender la naturaleza, y en el siglo

XIX todo se interpretaba en términos de energía, en el siglo XX se tendra que pensar que, para describir un sistema adecuadamente, se deberá hacer un mayor énfasis en la optimización de las señales que comunican a dicho sistema en su totalidad; es decir, comprender la forma en que se procesa la información sea fundamental para entender la complejidad de los sistemas y como es que sus partes funcionan como un todo. De esta forma, Wiener fue de las primeras personas que comenzó a sugerir que la energía no es la única propiedad fundamental de la naturaleza [23].

Para continuar con el alcance que provocó el concepto de información, y el trabajo de Shannon, permítanme retroceder unos cuantos años de esta cronología y mencionar que, en 1872, James Clerk Maxwell propuso un experimento mental (gedanken) donde estipulaba que era posible violar la segunda ley de la termodinámica¹(ver Esquema 1.1). A dicho experimento se le conoció bajo el nombre de "El demonio de Maxwell" [24, 25]. Este gedanken propició el surgimiento de un sinnúmero de debates que argumentaban razones en contra y razones a favor sobre la posible violación a la segunda ley de la termodinámica. Transcurrieron los años, y con ellos un devenir de ideas que auguraban la existencia de una discusión que no llevaba a ningún lado. Así fue hasta que se dio a conocer la investigación de Claude E. Shannon. Este trabajo seminal provocó que el concepto de información comenzara a cobrar una especie de sentido físico; a manera tal que, al emplear los conceptos de información, y la entropía de Shannon, la discusión sobre el demonio de Maxwell vino a desequilibrar la balanza a favor de la conservación de la segunda ley de la termodinámica, siempre y cuando la información contribuyera con el aumento de la entropía.

La resolución a la discusión originada por el "Demonio de Maxwell" volvió en lo que se conoce como el principio de Landauer [26]. Este principio, creado por Rolf Landauer, dicta que eliminar 1 bit de información, mediante operaciones irreversibles, aumentará la energía en unidades de $kT \ln 2$; esto es:

$$S = kT \ln 2 \quad (1.10)$$

donde S es la entropía, k la constante de Boltzmann, T la temperatura y $\ln 2$ corresponde al bit de información eliminado del sistema.

La importancia del principio de Landauer no recae únicamente en haber brindado la solución a la enigmática del "Demonio de Maxwell", también vino a dar el último soporte para aseverar que la información es una entidad física y puede estar representada bajo cualquier medio físico [27, 28, 29]; enténdase por medio físico un pedazo de papel, un grabado en piedra, un chip de silicio, o inclusive el espín de un electrón. En la actualidad este principio ya está lejos de ser una elucubración mental, su existencia ya ha sido determinada de forma teórica [30], y recientemente se ha demostrado por la vía experimental [31].

Gracias al trabajo elaborado por estos, y otros, grandes personajes, se podrá argumentar que la información es un ente codificado dentro de un cierto estado físico de un sistema. Cualquier operación física realizada a través de algún otro sistema (inclusive el mismo) será una operación computacional. Esto nos lleva a concebir todos los procesos físicos como operaciones que se encargan de transformar y procesar la información. Haciendo una correcta analogía, los procesos físicos podrán entenderse como la transformación de datos de "entrada", en datos de "salida", mediante la aplicación de algún tipo de operador físico; tal y como sucede con nuestras computadoras. Esta idea se representa en el Esquema 1.2.

¹En un estado de equilibrio, los valores que toman los parámetros característicos de un sistema termodinámico cerrado son tales que maximizan el valor de una cierta magnitud que está en función de dichos parámetros, llamada entropía; es decir, todo sistema tiende a un estado de máxima entropía

Esquema 1.1: Representación esquemática del experimento mental "el Demonio de Maxwell".

Esquema 1.2: Analogía entre los sistemas físicos y los sistemas computacionales.

1.3. Introducción hacia la Química de la Información.

Esta nueva visión de la realidad basada en la información [32, 33, 34, 35, 36] ha despertado la intriga por saber qué propiedades tiene esta entidad física; cómo se comporta; de qué manera se puede cuantificar; y qué beneficios podemos adquirir de ella, tanto en un ámbito científico como tecnológico. Expresado de otra manera, se podrá decir que estamos por presenciar una nueva revolución científica y tecnológica impulsada por el concepto de la "información".

Por otro lado, una gran cantidad de fenómenos en la naturaleza involucran átomos, moléculas y procesos fisicoquímicos; por lo tanto, si argumentamos que la información puede estar representada bajo cualquier medio físico [27, 28, 29], es lógico pensar en la existencia de información codificada en moléculas [37, 38, 39, 40]. Si nos ponemos a pensar en la cantidad de procesos químicos y biológicos que existen en la naturaleza, podremos percatarnos que muchos de ellos pueden conceptualizarse como fenómenos donde se procesa la información. Por ejemplo, en un computador convencional ocurren frecuentemente procesos como este:

00110101! 00000101

donde, a ese cambio entre ceros y unos, le corresponde una modificación en los bits de información a través de operaciones computacionales. Eventos como este pueden indicar un cambio de una letra por otra, modificar el tamaño de una imagen, o enviar paquetes de datos a través de un protocolo de internet. En la Química ocurre algo semejante, se tiene una molécula que, bajo alguna operación, puede modificar su geometría y sus propiedades originales. Un ejemplo puede ser la reacción de combustión del metano:



en este ejemplo se puede observar que el producto final, después de una cierta operación, es un átomo de carbono unido a dos moléculas de oxígeno y los cuatro átomos de hidrógeno se han enlazado a los átomos de oxígeno restantes; esto es, hubo un cambio en la configuración inicial tal y como ocurre con un proceso de cómputo convencional. Es posible inferir que al modificar la información también se alteran las propiedades del sistema. Si esto sucede en el transcurso de una reacción química, imaginen lo que sucede, día a día, con los sistemas biológicos.

Para comprender de mejor manera el vínculo entre la química y la información es necesario comenzar a dirigir esfuerzos por estudiar el comportamiento del contenido informacional en sistemas de interés químico. Es ahí donde radica la importancia de un campo alternativo de la Química que se encargara de cuantificar y estudiar los diferentes aspectos de la información codificada en átomos o agregados moleculares.

Proponer y cimentar las bases de esta nueva rama de la Química es el objetivo central de la presente tesis. Este campo novedoso permitiría vincular conceptos químicos con propiedades teórico-informacionales, tales como la localizabilidad, el orden, la uniformidad y la complejidad, a través de un estudio de carácter fenomenológico. Con lo cual, al igual que ocurre con otros campos de la química (que emplean sus propias nociones y conceptos) podremos describir, entender y predecir fenómenos químicos mediante el uso de la teoría de la información. Por lo tanto, se estará abordando la química mediante la descripción de la información que subyace a todo sistema físico y químico; es decir, esta tesis propone el surgimiento de la Química de la Información [5].

Con la finalidad de cumplir este propósito, se realizaron diversos estudios en diferentes modelos químicos. A lo largo del siguiente trabajo de investigación se explican los resultados de haber estudiado dichos procesos químicos, y algunos sistemas biológicos, bajo el esquema teórico informacional. Para entender la repercusión que el concepto de información puede tener en diferentes aspectos de la química, la Tesis se ha dividido en cuatro partes:

Parte I. Química de la información clásica. En esta parte se detallan los aspectos generales de la teoría de información clásica. Se debe entender por teoría de la información clásica al estudio teórico informacional que emplea herramientas derivadas de la mecánica estadística clásica, cuyo objeto de estudio son las correlaciones clásicas provenientes de cualquier sistema basado en distribuciones de probabilidad. Posteriormente se exponen los diferentes fenómenos químicos que se estudiaron, así como los resultados obtenidos y las implicaciones que de ellos se derivan.

Parte II. Bioquímica de la información. Esta parte de la investigación consiste en extender aquellos conceptos que se aprendieron al estudiar fenómenos químicos, y aplicarlos en el campo de la Biología y Bioquímica. El objeto de estudio de este tema fueron los 20 aminoácidos esenciales. Se obtuvieron resultados novedosos que nos dan pie para continuar trabajando sobre esta línea de investigación, que tiene por finalidad el descubrir si otros sistemas bioquímicos pueden ser explicados bajo principios informacionales.

Parte III. Química de la información cuántica. Tal y como se mencionó en párrafos anteriores, la información está sujeta a las leyes de la física gobernantes del sistema en que se encuentre codificada; por lo tanto, la información también puede ser cuántica. En este caso, se entiende por teoría de la información cuántica al estudio teórico informacional de las correlaciones cuánticas provenientes únicamente de sistemas cuánticos. En esta sección se introduce brevemente que es la información cuántica, y el tipo de fenómenos sorprendentes derivados de las correlaciones cuánticas que no tienen ningún equivalente con la física clásica a la que estamos acostumbrados. Posteriormente se resalta la existencia de propiedades derivadas de la información cuántica en procesos químicos, como la reactividad y la disociación.

Parte IV. Conclusiones y Perspectivas. En esta última sección se compilan los resultados más importantes que se obtuvieron en las tres primeras partes ya mencionadas. Además, se muestra el alcance de la Química de la información, y la investigación que se puede realizar en un futuro inmediato; la cual cobra sentido y gran importancia no solo en ciencia, también en el desarrollo de las nuevas tecnologías [41].

Parte II

Química de la Información Clásica.

Captulo 2

Surgimiento de la Química de la Información

En el capítulo anterior se consideró la utilización de un nuevo paradigma que permite representar, estudiar y entender los diferentes procesos físicos como sistemas que contienen y procesan información. Esta información puede ser caracterizada y cuantificada mediante descriptores físicos cuyo desarrollo está basado en técnicas provenientes de la física estadística clásica y cuántica, lo cual les confiere una rigurosa base matemática. En esta primera parte se exponen, de manera breve, en que consisten las herramientas teórico-informacionales basadas en distribuciones clásicas de probabilidad; esto es lo que se denomina como Teoría de la Información clásica. A partir de estos conceptos podremos determinar propiedades interesantes y fascinantes dentro del ámbito químico y todas las demás áreas vinculadas a este campo del saber.

Para comenzar, situemos el objeto de estudio a partir del cual vamos a trabajar. Cuando se habla de química se abordan sistemas relacionados con átomos y/o moléculas, cuya caracterización está basada, principalmente, en la descripción del movimiento de sus núcleos y de los electrones. Las propiedades atómicas y moleculares están descritas mediante la ecuación de Schrödinger; dicha ecuación ha permitido, bajo diversas aproximaciones, obtener una descripción fenomenológica de varios sistemas atómicos y moleculares¹. Es evidente que, al hablar de fermiones², estamos tratando sistemas que se rigen por las leyes de la mecánica cuántica; y en lugar de hablar de los electrones como partículas puntuales, cobra un mayor sentido describir los sistemas químicos a través de la densidad electrónica, la cual será nuestro objeto de estudio y punto de partida para caracterizar su contenido informacional.

Por otra parte, el teorema de Hohenberg y Kohn [42] dicta que las propiedades del estado basal, de sistemas de N -electrones, están determinadas por su densidad electrónica; es decir, en dicho observable, se encuentra el contenido informacional de sistemas moleculares diversos, como aquellos que son de gran interés para las ciencias químicas.

No sobra mencionar que la densidad electrónica, al ser una distribución de probabilidades, puede ser objeto de estudio de la Teoría de la Información y, por lo tanto, es factible analizar, caracterizar e interpretar la densidad electrónica mediante las herramientas teórico-informacionales; es decir, es posible estudiar la fuente misma de la información, que proviene de la función de onda, a través de la densidad electrónica de átomos y moléculas.

El análisis teórico-informacional, de la densidad electrónica, en átomos y moléculas surge

¹La base de los mecanismos de reacción, las teorías de orbitales moleculares, orbitales de valencia y el enlace químico son ejemplos de conceptos que se basan en la descripción electrónica de la ecuación de Schrödinger.

²Los fermiones son partículas elementales que existen en la naturaleza, y se caracterizan por poseer un espín semientero; tal como es el caso de los electrones.

del interés de diversos grupos de investigación, a nivel mundial, quienes han sido pioneros en el desarrollo de estos conceptos y herramientas aplicables a las ciencias físicas [43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56]. Estas contribuciones sacaron provecho de los métodos y conceptos desarrollados por Fisher [13], Frieden [57], Jaynes [21, 22, 58] Rényi [59], Shannon [20], Tsallis [60], Stam [61], Komolgorov [62], von Neumann [63] y otros más; los aplicaron y otros más los mejoraron con la finalidad de poder estudiar sistemas cuánticos finitos.

Estos avances han permitido que la aplicación de los conceptos teórico-informacionales ahora se estén expandiendo al mundo químico (y biológico también), donde se busca encontrar la relación existente entre el contenido informacional con propiedades químicas y conceptos fundamentales, como pueden ser los esquemas de partición [64], el enlace químico [65, 66], la aromaticidad [67], impedimento estérico [68] y reactividad química [69, 70, 71]. Estos nuevos estudios han permitido concebir la idea de los átomos y moléculas como sistemas acarreadores de información [39, 40]. Entonces, si existen fenómenos químicos donde se transfiere calor, cargas o energía, también deben existir fenómenos químicos donde se transmite y procese la información. Es aquí donde surge la propuesta de empezar a hablar de una Química de la Información [5]. El estudio de esta nueva química nos permitía analizar el contenido informacional de sistemas químicos y describir no sólo los cambios en la información, también nos permitía descubrir que implica, físicamente, modificar el contenido informacional de un sistema cuántico finito a través de fenómenos que ocurren de manera natural. Por lo tanto, uno de los objetivos de la Química de la Información es cuantificar el contenido informacional de átomos y moléculas y vincular los cambios en la información con procesos de interés físicos y químicos.

Para poder entender la forma en que se puede analizar el contenido informacional de los procesos químicos, es necesario conocer las medidas teórico-informacionales. Para ello se ha realizado un breve resumen de las herramientas más empleadas en la Física de la Información. A continuación se explica la parte conceptual y qué propiedad cuantifica cada una de estas medidas teórico-informacionales.

2.1. Teoría de la información clásica.

Las medidas teórico-informacionales son todas complementarias ya que describen diferentes aspectos de una distribución de probabilidades. Algunas de ellas cuantifican la incertidumbre o deslocalizabilidad del orden, la complejidad, la desviación estándar, entre otros aspectos diversos. Una forma de clasificar las medidas teórico-informacionales consiste en dividir las en dos grupos:

- Globales: Cuantifican la extensión total de una densidad de probabilidad. Pueden describirse en términos de funcionales de densidad, ya sea en potencias (momentos entápicos, entropías de Rényi y Tsallis) o logarítmicas (entropía de Shannon).
- Locales: La información de Fisher entra en esta categoría. Se caracteriza por ser un funcional del gradiente de la densidad de probabilidades, por lo tanto es altamente sensible a los cambios que sufre la densidad punto a punto.

A continuación se describe brevemente cada una de las medidas teórico-informacionales.

2.1.1. Medidas Globales

Desviación Estándar.

Una forma de cuantificar la incertidumbre de una densidad de probabilidad, (r) , es a través de la desviación estándar, σ , que se define como la raíz cuadrada de la varianzá/

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= \int_{-\infty}^{\infty} r^2 f(r) dr - \left(\int_{-\infty}^{\infty} r f(r) dr \right)^2 \\ \sigma^2 &= \int_{-\infty}^{\infty} r^2 f(r) dr - \mu^2 \end{aligned} \quad (2.1)$$

donde el valor medio de cualquier función, $f(r)$, definida en el dominio \mathbb{R}^d , se expresa de la siguiente manera:

$$\langle f(r) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f(r) f(r) dr \quad (2.2)$$

La desviación estándar es un buen descriptor de distribuciones Gaussianas y cuasi-gaussianas. Cuantifica que tanto se esparce la densidad de probabilidad alrededor de su centroide. En otras palabras, es una medida de la separación que existe entre cada punto de la densidad con respecto al promedio. La desviación estándar tiene la virtud de ser invariante bajo traslaciones y reflexiones, es linealmente escalable con, y desvanece para una distribución delta de Dirac e incrementa cuando se aleja de ella.

Entropía de Shannon.

Este concepto tiene su origen en la teoría de la comunicación [20] propuesta por Claude E. Shannon como una medida general de la incertidumbre contenida en una distribución de probabilidades. Shannon demostró que la medida perfecta para describir la incertidumbre promedio era a través de la siguiente expresión

$$S[f] = - \int_{-\infty}^{\infty} f(r) \ln f(r) dr \quad (2.3)$$

Shannon definió a la entropía como la incertidumbre sobre los resultados generados por experimentos que obedecen una cierta distribución de probabilidad. Por lo tanto, es una medida de la falta de información (o ignorancia) que se tiene sobre el experimento; por otro lado, cuando se va accediendo a todos los resultados y el experimento es conocido en su totalidad, la incertidumbre desvanece y se tiene un conocimiento absoluto del sistema. Es importante señalar que la entropía de Shannon, expresada en variable continua (ver Ec. 2.3), diverge a menos infinito a medida que la distribución de probabilidades se aproxima a la delta de Dirac.

Para ciertas aplicaciones la entropía de Shannon se define como una medida del desvo de la localizabilidad en una distribución de probabilidades. Una densidad más localizada implicaría que se tiene un mayor conocimiento sobre el sistema debido a que los valores que más contribuyen a la distribución de probabilidades estarán agrupados en una determinada región; por consiguiente, el valor de la entropía de Shannon será mínimo. En cambio, si poseemos una gran incertidumbre sobre nuestro experimento tendremos una distribución equiprobable y, por lo tanto, deslocalizada, por lo que la entropía de Shannon estará caracterizada por un valor máximo.

Tal como se mencionó con anterioridad, la entropía de Shannon permite valores negativos para el caso de distribuciones continuas, por lo cual es útil definir una versión exponencial de la entropía de Shannon, $L[f]$

$$L[f] = e^{S[f]} \quad (2.4)$$

sin embargo, en el caso de las aplicaciones de la presente tesis siempre utilizaremos distribuciones continuas acotadas entre 0 y 1, de tal forma que su correspondiente entropía de Shannon siempre es positiva, lo cual es conveniente también para definir una medida de complejidad estadística que analizaremos posteriormente.

Entropía de Rényi

La entropía de Rényi es una forma generalizada de la entropía de Shannon, la cual está parametrizada por un parámetro continuo $\alpha > 0$.

$$R[\rho] = \frac{1}{1-\alpha} \ln \int \rho^\alpha(r) dr \quad (2.5)$$

donde $\rho(r)$ es una densidad de probabilidades definida sobre el dominio \mathbb{R}^d .

Rényi nombra a esta cantidad como la medida de información de orden α asociada con la densidad de probabilidad $\rho(r)$.

Una particularidad interesante de esta entropía es el valor que toma cuando $\alpha \rightarrow 1$

$$R^1[\rho] = S[\rho] = - \int \rho(r) \ln \rho(r) dr \quad (2.6)$$

esto es, la entropía de Rényi de orden 1 es la entropía de Shannon.

La entropía de Rényi ha sido aplicada en la física cuántica para analizar el entrelazamiento [72], para estudiar comunicaciones cuánticas [73], propiedades de átomos ionizados [74], entre otras aplicaciones. Es importante mencionar que una de las medidas informacionales, denominada como desequilibrio es un caso particular de esta medida entropica, y sus propiedades se abordan más adelante.

Entropía de Tsallis.

Havrda y Charvat [75] en 1967 y Tsallis [60] en 1998 introdujeron otra medida entropica generalizada que es conocida como la entropía de Tsallis. Su representación para una variable continua $r \in \mathbb{R}^d$ es la siguiente:

$$T^{(\alpha)}[\rho] = \frac{1}{1-\alpha} \ln \int \rho^\alpha(r) dr \quad (2.7)$$

Tal como sucede con la entropía de Rényi, el caso límite cuando $\alpha \rightarrow 1$ corresponde a la entropía de Shannon.

$$T^1[\rho] = S[\rho] = - \int \rho(r) \ln \rho(r) dr \quad (2.8)$$

Una propiedad importante de esta medida es la no-aditividad. Esto se debe a que la entropía de Boltzmann-Gibbs-Shannon se diseña para poder representar sistemas extensivos; en cambio, la entropía de Tsallis se desarrolla para poder representar sistemas no extensivos.

Momentos Entropicos.

A pesar de que los momentos entropicos son cantidades que han sido consideradas por los matemáticos [76, 77] y los estadísticos [78, 79], su aplicación a sistemas cuánticos fue descubierta mucho tiempo después con el desarrollo de la Teoría de Funcionales de la Densidad³ [80, 81]⁴. Estas cantidades se definen como

$$I^{(\alpha)}[\rho] = \int \rho^\alpha(r) dr \quad (2.9)$$

³Conocidos en esta teoría como funcionales locales homogéneos.

⁴Robert Parr menciona que hay que tomar en cuenta la no uniformidad de los átomos y moléculas; por tal motivo, el uso de los momentos entropicos (funcionales locales homogéneos) proporcionaron, claramente, información importante acerca de su densidad y de los gradientes locales de la densidad. Cabe señalar que aunque esto sea cierto, una descripción más completa se podrá lograr empleando más de una medida teórico-informacional

El término β permite incrementar o disminuir la contribución del integrando sobre diferentes regiones. Valores altos de β ocasionan que la función $p(r)$ se concentre alrededor del máximo local de la distribución; mientras que valores bajos de este factor provocan un efecto de suavizado sobre todo el dominio de la función. Por lo tanto, los parámetros β (de la entropía de Rényi y Tsallis) y α (de los momentos entropicos), nos permiten obtener información sobre la estructura interna de la distribución de probabilidades.

Un caso particular de los momentos entropicos es cuando $\alpha = 2$, y corresponde con un descriptor conocido como el desequilibrio, el cual mide la desviación de la uniformidad de una distribución [82]

$$D[\rho] = \int \rho^2(r) dr \tag{2.10}$$

2.1.2. Medidas Locales.

Información de Fisher

Ronald A. Fisher fue uno de los pioneros en emplear el término de información, de hecho la nombraba información paramétrica [13], y se define como la información estimada acerca de un parámetro desconocido en una distribución de probabilidades, y puede cuantificar el grado de desorden de un sistema o fenómeno [57]. Un alto desorden (un valor menor en Fisher) se vincula con la falta de predictibilidad de un valor x sobre todo su intervalo; esto es, una densidad de probabilidad, $p(x)$, más uniforme está vinculada con el desorden. Por otro lado, $p(x)$ exhibe una cierta tendencia a mostrar una pendiente inclinada alrededor de un valor x , entonces la información de Fisher obtiene valores altos y, por lo tanto, se considera un sistema ordenado. En otras palabras, la información de Fisher es capaz de cuantificar el orden en una distribución de probabilidades, así como su carácter ondulatorio.

La información de Fisher para una variable x puede expresarse de la siguiente forma

$$I[p] = \int \frac{d \ln p(x)}{dx}^2 p(x) dx \tag{2.11}$$

Se puede apreciar que esta medida cuantifica el contenido del gradiente de una distribución de probabilidades; esa peculiaridad es la que le permite percibir las irregularidades de la densidad.

La información de Fisher mono-dimensional puede generalizarse al caso de densidades de d -dimensiones $\rho(r)$, con $r \in \mathbb{R}^d$, de la siguiente manera

$$I[\rho] = \int \frac{r_d(r)}{\rho(r)}^2 \rho(r) dr \tag{2.12}$$

la Ecuación 2.12 también puede ser expresada como [57]:

$$I[\rho] = \int \rho(r) |\nabla \ln \rho(r)|^2 dr \tag{2.13}$$

Esta cantidad, al ser multiplicada por un factor constante, se puede asociar con el funcional de la energía cíclica propuesta por von Weizsacker [83]:

$$T_w[\rho] = \frac{1}{8} \int \frac{r_d(r)}{\rho(r)}^2 \rho(r) dr \tag{2.14}$$

Es notable destacar que, tanto la entropía de Shannon (Ec. 2.3) como la información de Fisher (Ec. 2.12) son elementos esenciales para el principio de máxima entropía [21, 22] y para el principio de información física extrema [57], respectivamente. Este último ha permitido

caracterizar variacionalmente las ecuaciones cuánticas de movimiento [57], se ha derivado la termodinámica clásica sin hacer uso de la noción habitual de la entropía de Boltzmann [84], ha descrito las leyes de evolución de los sistemas físicos [85]. De esta manera se puede hacer ver el poder de la información de Fisher para caracterizar, identificar e interpretar numerosos fenómenos y procesos físicos.

Para analizar esta subsección se puede mencionar que las medidas informacionales empleadas a lo largo del presente estudio son la entropía de Shannon (ec. 2.3) y el desequilibrio (ec. 2.10), como medidas globales, y la información de Fisher (ec. 2.12), que es una medida local. Estas tres medidas teórico-informacionales (tanto las globales como la local) pueden ser consideradas como fundamentales para comprender mejor el vínculo entre la información y los sistemas químicos; una vez obtenida una mejor comprensión sobre dicha relación se podría profundizar, en mayor medida, en el uso de otras medidas teórico-informacionales en la Química.

2.1.3. Complejidad Estadística

Tiempo atrás, en el año 2000, se le preguntó a Stephen Hawking su opinión sobre los que pensaban que el siglo XX fue para la Biología y el siglo XXI será para la Física. Hawking contestó afirmando que el siglo XXI será "el siglo de la complejidad".

La afirmación de Hawking no está alejada de la opinión de Norbert Wiener, el padre de la cibernética. Wiener argumentaba que la información será crucial para investigar sistemas complejos en el siglo XXI [23]. Por lo tanto, si el estudio de los sistemas complejos es un tema frontera en la ciencia, entonces comprender cómo funcionan estos sistemas será una tarea de gran importancia para los científicos, y, de acuerdo a Norbert Wiener, la información (reproducción óptima de la comunicación entre subsistemas [23]) será un elemento crucial para lograr dicho cometido.

Usualmente la complejidad se entiende como un indicador general de patrones, estructura y correlación en los sistemas o procesos. Sin embargo, a pesar de tener una noción intuitiva sobre complejidad, la caracterización cuantitativa de este concepto no había generado tanto interés, hasta hace apenas unos años [86, 87].

La caracterización de la complejidad no es única, y su definición depende del tipo de sistema o proceso a estudiar, el nivel de descripción, y la escala de interacciones entre partículas elementales, átomos, moléculas, sistemas biológicos, entre otros. Conceptos fundamentales como incertidumbre, aleatoriedad, orden, agrupamiento, localización u organización han sido empleados para describir la complejidad de sistemas o procesos. Por tal motivo, han existido diferentes clases de medidas de complejidad.

Una de las clases de complejidad que captura adecuadamente la correlación de los componentes de un sistema es la complejidad estadística. A grosso modo entre más grandes e intrincadas sean las correlaciones entre los subsistemas, la distribución de probabilidades tendrá más estructura. Una forma simple de ilustrar estas ideas surge al comparar un cristal perfecto (un sistema completamente ordenado con una distribución de probabilidades centrada alrededor de un valor predominante) con el gas ideal (un sistema completamente desordenado que puede encontrarse en diferentes estados accesibles con igual probabilidad); estos dos sistemas poseen una complejidad nula y cualquier otro sistema que se encuentre comprendido entre estos dos extremos es considerado complejo (ver Esquema 2.1).

La formulación matemática de la complejidad ha sido diseñada para obedecer las siguientes propiedades:

⁵Dentro del contexto de la Teoría de la Información se entiende, como una medida local, aquella que depende de los cambios puntuales que presenta una distribución de probabilidad

Esquema 2.1: Representación de la complejidad en términos de los valores extremos de la entropía de Shannon y el desequilibrio.

- Alcanzar un valor mínimo para las dos distribuciones de probabilidad extremas que corresponden a un orden perfecto y a un máximo desorden.
- Ser invariantes bajo replicación, traslación y transformaciones de escalamiento.

Debido a la capacidad de describir intrínsecamente a los sistemas físicos mediante la teoría de la información, se ha considerado ampliamente la posibilidad de cuantificar la complejidad a través del producto de dos medidas teórico-informacionales. Esto ha permitido dar origen a dos medidas de complejidad provenientes del marco conceptual de Física de la Información: la complejidad LMC (producto de la entropía de Shannon y el desequilibrio) y la complejidad FS (producto de la entropía de Shannon y la información de Fisher). Ambas medidas se describen brevemente a continuación.

Complejidad LMC.

La complejidad LMC fue introducida en 1995 por Lopez-Ruiz, Mancini y Calbet (91). Después de ser criticada [88], modificada [89, 90] y generalizada [91] dio origen a una medida que satisficiera las dos propiedades mencionadas [92, 93].

La medida $C(LMC)$ se construye como el producto de dos cantidades teórico-informacionales, el desequilibrio, D (Ecuación 2.10), la cual cuantifica la desviación de la uniformidad en una distribución de probabilidades; y la exponencial de la entropía de Shannon, la cual mide la deslocalizabilidad o incertidumbre de la densidad de probabilidad (Ecuación 2.3).

$$C(LMC) = D e^S \tag{2.15}$$

donde

$$D = \int \rho^2(r) dr$$

es el desequilibrio, y

$$S = - \int \rho(r) \ln \rho(r) dr$$

corresponde a la entropía de Shannon.

A través de la forma de la Ecuación 2.15 podemos definir a esta cantidad como la complejidad de los sistemas debido al balance de la altura promedio de la densidad de probabilidad (ρ) (a través de D) y la relación con su extensión total en bulto (dado por S). Esta medida de complejidad posee un carácter global.

Es importante mencionar que la complejidad LMC de un sistema obedece estrictamente la siguiente cota inferior

$$C(LMC) \geq 1 \tag{2.16}$$

Complejidad Fisher-Shannon.

A diferencia de la complejidad LMC, la complejidad Fisher-Shannon (FS) involucra una medida global y una local. Las propiedades locales de la información de Fisher la hacen apropiada para definir una medida de complejidad en términos de la complementariedad entre un carácter local y uno global, preservando las propiedades antes mencionadas. Esta medida nos permite caracterizar la complejidad de los sistemas en términos del orden (su carácter ondulatorio) y su deslocalizabilidad.

$$C(FS) = I \cdot J \tag{2.17}$$

donde I es la información de Fisher

$$I = \int_{\mathcal{Z}} j_r \ln(r) j^2(r) dr \tag{2.18}$$

y J es la entropía de Shannon en potencias

$$J = \frac{1}{2e} \exp\left(\frac{2}{d} S[\cdot]\right) \tag{2.19}$$

d es la dimensión del sistema y e es el número de Euler. La definición de J permite que la complejidad FS cumpla con las propiedades matemáticas de una medida de complejidad, principalmente la propiedad de ser invariante ante escalamiento.

Al igual que la complejidad LMC, la medida $C(FS)$ obedece una relación rigurosa

$$C(FS) \propto d \tag{2.20}$$

donde d corresponde a la dimensionalidad del sistema. En la presente investigación se empleó la complejidad FS para sistemas en tres dimensiones; es decir, $d=3$.

Estas magnitudes son adimensionales y, por lo tanto, nos permiten crear relaciones interesantes como los límites inferiores (ver Ecuaciones 2.16 y 2.20), los cuales son de gran utilidad para crear los planos de información. Estos planos de información, o planos informacionales, se mencionan a continuación.

Planos de Información.

Los planos informacionales se pueden emplear con la finalidad de encontrar patrones y buscar la relación que guardan dos propiedades informacionales combinadas en cualquier sistema. Con fines de analizar las tendencias lineales de sistemas atómicos y moleculares se emplea una escala doble logarítmica; es decir, si partimos de la Ecuación 2.16, se tiene que:

$$\begin{aligned} C(LMC) &= 1 \\ D &= L^{-1} \\ D &= \frac{1}{L} \\ \log D &= \log(1=L) \end{aligned} \tag{2.21}$$

por lo tanto, el logaritmo del desequilibrio debea ser mayor o igual que el logaritmo del inverso de la exponencial de la entropía de Shannon. Lo mismo se puede aplicar para la complejidad FS y su cota inferior (Ec. 2.20). Esto nos permite decir que, en términos de las diferentes complejidades, existe una región "permitida" cuyos valores deberán ser mayores al límite inferior correspondiente a cada medida de complejidad.

Estos planos de información sirven para comparar cual es la correlación de un sistema en términos de las dos cantidades teórico-informacionales que componen a una complejidad, por lo cual, se cuenta con el plano $D = D$ (derivado de la complejidad LMC) y el plano $I = J$ (proveniente de la complejidad FS).

El plano $L = D$ se usa cuando se desea comparar que relación existe entre la altura promedio y la extensión total de la distribución de probabilidades; es decir, como cambia la uniformidad con respecto a la deslocalizabilidad de un sistema. Si la correlación entre desequilibrio y la exponencial de la entropía de Shannon obedece una tendencia paralela a la línea de isocomplejidad (la pendiente del logaritmo de su límite inferior -Ecuación 2.16- con respecto al logaritmo de la exponencial de la entropía de Shannon, ver Ecuación 2.21), entonces hablamos de un sistema

Figura 2.1: Representación esquemática de las partes de un plano de información en escala doble logarítmica. El límite inferior (ver Ec. 2.16 y 2.20) permite visualizar la desviación desde la isocomplejidad del sistema.

isocomplejo; por lo cual, existe un vínculo casi lineal (en escala doble logarítmica) entre el cambio en la uniformidad con respecto a la deslocalizabilidad del sistema. Los valores que se desvían de este comportamiento son aquellos que le proporcionan una mayor complejidad en términos de desequilibrio y entropía de Shannon.

El plano $I - J$, a diferencia del plano $L - D$, muestra la relación entre el carácter ondulatorio de una densidad de probabilidades (los cambios puntuales que sufre la densidad de probabilidades) y la extensión total del sistema. Es capaz de mostrar el vínculo entre un carácter local (la información de Fisher) con respecto a una propiedad global (la entropía de Shannon de potencias). De igual manera, el logaritmo de su límite inferior (Ecuación 2.20) con respecto a $\log J$ (Ecuación 2.19) indica que cualquier comportamiento que no sea paralelo a esta línea de isocomplejidad, contribuye con un incremento en la complejidad del sistema en términos de la información de Fisher y la entropía de Shannon.

La ventaja de usar estos diferentes planos es que permite visualizar el comportamiento de un sistema en función de dos propiedades informacionales al mismo tiempo. Como ya se mencionó anteriormente, estos planos suelen graficarse en escala doble logarítmica; de esa manera se permite una mejor apreciación en los detalles de las diferentes dadas informacionales. En la Figura 2.1 se representan las partes de un plano de información isocomplejo.

Hay que recordar que las medidas teórico informacionales describen aspectos distintos de una distribución de probabilidades, pero eso no implica que sean factores independientes. Por lo tanto, los planos de información son una forma alternativa de analizar cualitativamente el comportamiento simultáneo entre la entropía de Shannon y el desequilibrio, o entre la información de Fisher y la entropía de Shannon.

El uso de estos planos de información ha cobrado importancia en campos diversos de la ciencia [94, 95, 96, 97], y su utilidad en el estudio de átomos y moléculas es innegable [98, 99, 100, 101, 102, 103]. Su poder como herramienta de análisis también permite caracterizar diferentes regiones a lo largo de un camino de reacción [70].

2.1.4. Teoría de la Información clásica y complejidad estadística en sistemas Químicos.

Las cantidades informacionales descritas en las dos secciones anteriores pueden ser aplicadas a cualquier sistema (físico o no) que sea caracterizado por una distribución de probabilidades. Por lo tanto, para el caso de la química es posible trabajar directamente con la fuente de la información de los sistemas atómicos y moleculares, la densidad electrónica.

En la química cuántica y la química computacional es posible calcular la densidad electrónica de sistemas químicos a partir de una función de onda aproximada [104, 105, 106]. Para poder obtener esta función de onda, y debido a la complejidad del problema de N -cuerpos, se hace uso de varias aproximaciones.

El problema principal consiste en encontrar una solución aproximada a la ecuación no relativista independiente del tiempo de la ecuación de Schrödinger

$$\hat{H} \psi = E \psi \quad (2.22)$$

donde \hat{H} es el Hamiltoniano, un operador diferencial que representa a la energía total del sistema; E es el valor de la energía del sistema en un estado determinado; ψ es la función de onda aproximada que depende de las coordenadas cartesianas de todas las partículas (R_A para los núcleos y r_i para los electrones en el caso atómico y molecular), así como de sus valores de espín. El Hamiltoniano, representado en unidades atómicas, para N electrones y M núcleos es

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.23)$$

donde M_A es la relación de la masa del núcleo A con la masa de un electrón, Z_A es el número atómico del núcleo A . Los operadores Laplacianos ∇_i^2 y ∇_A^2 involucran la derivada con respecto a las coordenadas del i -ésimo electrón y el A -ésimo núcleo, respectivamente. Los dos primeros términos representan el operador de la energía cinética para los electrones y los núcleos, respectivamente

$$\hat{p} = \hat{p}_i + \hat{p}_A = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \quad (2.24)$$

el tercer término corresponde a la atracción coulombiana entre electrones y núcleos

$$\hat{v}_{Ai} = \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (2.25)$$

el cuarto y quinto término representan las repulsiones entre electrones y núcleos, respectivamente

$$\hat{v}_i + \hat{v}_A = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.26)$$

por lo que la Ecuación 2.23 puede re-escribirse como una suma de operadores

$$\hat{H} = \hat{p}_i + \hat{p}_A + \hat{v}_{Ai} + \hat{v}_i + \hat{v}_A \quad (2.27)$$

Para poder simplificar la solución de la ecuación de Schrödinger (2.22), es posible desacoplar el movimiento de los electrones con el de los núcleos. Esta aproximación se justifica debido a

que los núcleos, al ser más pesados que los electrones, se mueven con mayor lentitud; esto permite el rápido ajuste (casi al instante) de los electrones al momento de cambiar las posiciones nucleares. Por lo tanto, una buena aproximación consiste en considerar los electrones de una molécula moviéndose en un campo nuclear fijo. Este método recibe el nombre de aproximación Born-Oppenheimer. De esta forma podemos considerar únicamente aquellos operadores del Hamiltoniano que contribuyen a la descripción electrónica del sistema. A este Hamiltoniano se le conoce como el Hamiltoniano electrónico, H_{elec} , porque describe el movimiento de N electrones en un campo de M cargas puntuales.

$$H_{\text{elec}} = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m} + V_{Ai} + V_{ij} \right) \quad (2.28)$$

$$H_{\text{elec}} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \frac{p_i^2}{m} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

Por lo tanto, la solución a la ecuación de Schrödinger a través del Hamiltoniano electrónico es

$$H_{\text{elec}} \psi_{\text{elec}} = E_{\text{elec}} \psi_{\text{elec}} \quad (2.29)$$

donde

$$\psi_{\text{elec}} = \psi_{\text{elec}}(r_i, g; R_A, g) \quad (2.30)$$

es la función de onda electrónica y depende explícitamente de las coordenadas de los electrones y paramétricamente de las coordenadas nucleares.

A partir de la energía electrónica, E_{elec} , se puede calcular la energía total del sistema, para los núcleos fijos, al incluir el término constante de la repulsión nuclear V_A (último término de la Ecuación 2.27)

$$E_{\text{total}} = E_{\text{elec}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.31)$$

La energía total, E_{total} , proporciona un potencial para el movimiento de los núcleos. Esta función es lo que se conoce como superficie de energía potencial. Una superficie de energía potencial especifica la forma en la cual la energía de un sistema molecular varía con respecto a pequeños cambios en la estructura molecular. Es de esta manera que se puede describir una relación matemática entre la estructura molecular y la energía resultante.

Por ejemplo, para una molécula diatómica, la superficie de energía potencial puede representarse por una gráfica bidimensional, donde la distancia internuclear corresponde al eje x y la energía correspondiente a dicha distancia de enlace se representa en el eje y (Esquema 2.2). Para sistemas más grandes, la superficie de energía potencial posee tantas dimensiones como grados de libertad contenga la molécula ($3N - 5$ para moléculas lineales y $3N - 6$ para moléculas no lineales, donde N es el número de núcleos que componen una molécula), esto puede ser un gran problema puesto que somos seres que percibimos los objetos en tres dimensiones. Para poder representar adecuadamente este tipo de superficies, mayor a dos dimensiones, se pueden visualizar dos grados de libertad en un plano y el eje perpendicular corresponde al valor de la energía para esos dos parámetros geométricos (ver Esquema 2.3); cabe señalar que, por obvias razones, para poder obtener una representación completa de la energía potencial, es necesario graficar los diferentes pares de combinaciones de cada uno de los grados de libertad con sus respectivos valores de la energía. Los puntos de cada hipersuperficie de energía potencial donde las fuerzas son cero (es decir, los mínimos de la superficie) corresponden a una geometría molecular estacionaria.

Esquema 2.2: Representación de una superficie de energía potencial en dos dimensiones.

Un punto de gran importancia a la hora de estudiar la superficie de energía potencial, son los puntos silla de primer orden (un punto silla al que le corresponde una frecuencia imaginaria). Esta estructura se define como el punto mínimo de máxima energía, en un valle, que conecta dos mínimos de la superficie de potencial, y es lo que caracteriza al Estado de Transición (ET) en una reacción química. El camino de menor energía que conecta ambos mínimos con el ET se conoce como coordenada de reacción.

Por otro lado, para poder describir completamente a un electrón es necesario especificar su espín. Siguiendo en el marco no-relativista, esto se logra al introducir dos funciones de espín $\chi(\uparrow) = \frac{1}{\sqrt{2}}$ y $\chi(\downarrow) = \frac{1}{\sqrt{2}}$, ortonormales entre ellas, que corresponden a la común interpretación de espín arriba y espín abajo, respectivamente. La función de onda para un electrón que describe tanto su distribución espacial y su espín recibe el nombre de espín orbital, $\psi(x)$, donde x indica coordenadas de espacio y de espín. Por lo tanto, para cada orbital espacial, $\phi(r)$, se pueden formar dos espín orbitales, $\psi(x) = \phi(r)\chi(\uparrow)$ o $\psi(x) = \phi(r)\chi(\downarrow)$.

Una vez que se tiene la función de onda apropiada para describir un solo electrón, se puede considerar la generalización para funciones de onda de N -electrones. Al tratarse de sistemas fermiónicos, la función de onda N -electrónica debe respetar el principio de la antisimetría; esto es, una función de varios electrones debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de coordenadas x de dos electrones cualquiera,

$$\psi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N) = -\psi(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_N) \quad (2.32)$$

Por lo tanto, una buena forma de representar una función de onda multi-electrónica es a través de un determinante de Slater

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \psi_i(x_1) & \psi_j(x_1) & \dots & \psi_k(x_1) \\ \psi_i(x_2) & \psi_j(x_2) & \dots & \psi_k(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_i(x_N) & \psi_j(x_N) & \dots & \psi_k(x_N) \end{vmatrix} \quad (2.33)$$

El término $(N!)^{-1/2}$ es un factor de normalización. La Ecuación 2.33 es la representación más básica para aproximar una función de onda multi-electrónica, consiste en solo un determinante de Slater de N electrones ocupando N espín orbitales.

Esquema 2.3: Representación de una superficie de energía potencial en tres dimensiones y de la coordenada de reacción.

Para poder calcular la función de onda de sistemas moleculares, se puede hacer uso de un conjunto de funciones base que nos permitan representar un orbital molecular, ψ_i . Una aproximación empleada comúnmente, en la química cuántica y química computacional, es la "Combinación Lineal de Orbitales Atómicos", la cual, como su nombre lo indica, consiste en una superposición de los orbitales atómicos centrados en cada núcleo; esto es:

$$\psi_i(r) = \sum_{j=1}^K C_j \phi_j(r) \quad (2.34)$$

Con fines prácticos, y para realizar la presente investigación, se utilizaron combinaciones lineales de funciones Gaussianas^G, como conjunto de funciones base para representar cada orbital atómico.

$$\psi_i(r; R_A) = \sum_{p=1}^L d_p g_p(r; R_p) \quad (2.35)$$

donde d_p y d_p son la constante de contracción del término exponencial y el coeficiente, respectivamente; L es el número de funciones primitivas Gaussianas^G, que participan para calcular la función contrada que está centrada en el átomo A . Las funciones primitivas son funciones Gaussianas que describen diferentes tipos de orbitales atómicos. Cabe aclarar que, en principio, es posible ocupar cualquier función base para calcular la función de onda. En la práctica, las funciones base más empleadas pueden ser orbitales tipo Slater, orbitales Gaussianos, o la aproximación basada en ondas planas.

A partir de estas aproximaciones, y considerando esta metodología como punto de partida, se han implementado diversos métodos para resolver la ecuación de Schrödinger electrónica (2.29) [106], ya sea empleando metodologías variacionales que ocupan aproximaciones mono-determinantales (Hartree-Fock y Teoría de funcionales de la densidad) y multi-determinantales (interacción de configuraciones, cúmulos acoplados); a través de resolver la Ecuación 2.29 por métodos basados en teoría de perturbaciones; o incluyendo correcciones empíricas a la función de onda aproximada (métodos semiempíricos); entre otras más. Estas metodologías poseen la gran ventaja de estar disponibles e implementadas en varias utileras y paqueteras de química computacional; no obstante, es importante mencionar que existen métodos alternativos para determinar la función de onda electrónica.

Una vez obteniendo la función de onda N -electrónica, se puede calcular la densidad electrónica. Este observable físico representa la probabilidad de encontrar cualquiera de los N electrones entre un elemento de volumen dV y un valor de espín σ_i dado. Debido a la indistinguibilidad de los fermiones, es factible integrar sobre $N-1$ espines orbitales, y así poder obtener una distribución de probabilidades basada en una densidad mono-electrónica ($\rho(r)$)

$$\rho(r) = N \int \psi^*(x_1, x_2, \dots, x_N) \psi(x_1, x_2, \dots, x_N) dx_2 \dots dx_N \quad (2.36)$$

Esta es una función positiva de tres variables (x, y, z) que, integrado en todo el espacio, equivale al número total de electrones.

$$\int \rho(r) dV = N \quad (2.37)$$

Ahora bien, si redistribuimos N en el espacio de (r) , a manera tal que la densidad esté normalizada a uno, se tendrá información sobre la cantidad relativa de una densidad por partícula

en relación con diferentes puntos de la densidad; esto es:

$$\rho(r) = \frac{1}{N} \int \rho(r) d\tau \quad (2.38)$$

a esta cantidad, $\rho(r)$, se le conoce como la función de forma [107] o "densidad por partícula" y se le considera un "acarreador de información" [108] que permite comprender la estructura y reactividad de sistemas cuánticos [109].

La densidad mono-electrónica, y la densidad por partícula, son de gran utilidad para poder explicar propiedades de sistemas N -fermiónicos. Convenientemente, al ser funciones que describen una distribución de probabilidades pueden ser, y han sido, analizadas directamente con las medidas teórico-informacionales [54, 55, 56, 110, 111] y de complejidad estadística [112, 113] abordadas en las dos secciones anteriores.

Tal y como se ha enfatizado con anterioridad, la densidad electrónica contiene información de cada sistema atómico y molecular, y es el elemento principal a analizar a lo largo de diversos fenómenos y procesos químicos. Sin embargo, esta descripción puede ser complementada al analizar la densidad electrónica en el espacio de momentos (p). Esta representación alternativa, a la densidad en espacio de posiciones, es menos popular en las ciencias químicas pero no por ello es menos importante [114]; se ha demostrado, tanto de forma teórica como experimental, que puede ser de gran utilidad para describir regiones donde existen enlaces químicos [115], principalmente aquellos del tipo σ [116, 117]; también se ha encontrado una relación entre el tamaño de las moléculas y los momentos de la densidad en momentos [118]. Esta cantidad se obtiene a través de las contribuciones de los i -ésimos momentos moleculares ocupados ($\rho_i(p)$), los cuales serán el equivalente a los i -ésimos orbitales en el espacio de posiciones ($\rho_i(r)$). Los momentos se pueden calcular a través del operador de Fourier, en tres dimensiones, que actúa sobre cada orbital espacial

$$\rho_i(p) = (2\pi)^{-3/2} \int \exp(-ip \cdot r) \rho_i(r) dr \quad (2.39)$$

La Ecuación 2.39 se encuentra expresada en unidades atómicas. Existen procedimientos estándar para las transformadas de Fourier de los orbitales generados por las metodologías descritas anteriormente [116]. La transformación de la función de onda multielectrónica, del espacio de posiciones al espacio de momentos, es relativamente sencilla, hablando en términos computacionales [119].

De esta manera, la aplicación de las medidas teórico-informacionales se puede realizar sobre el espacio de posiciones y el espacio de momentos, por lo cual las cantidades entópicas empleadas en la presente investigación quedan definidas de la siguiente manera

$$S_r = - \int \rho(r) \ln \rho(r) dr \quad (2.40)$$

$$S_p = - \int \rho(p) \ln \rho(p) dp \quad (2.41)$$

para la entropía de Shannon en espacio de posiciones y momentos, respectivamente;

$$I_r = - \int \rho(r) \ln \rho(r)^2 dr \quad (2.42)$$

junto con

$$I_p = - \int \rho(p) \ln \rho(p)^2 dp \quad (2.43)$$

expresan la información de Fisher en posiciones y momentos;

$$D_r = \int^Z (r)^2 dr \quad (2.44)$$

y

$$D_p = \int^Z (p)^2 dp \quad (2.45)$$

corresponden al desequilibrio en espacio de posiciones y momentos.

De igual manera, las medidas de complejidad estadística LMC, en espacio de posiciones y momentos, respectivamente, se definen como

$$C_r(\text{LMC}) = D_r e^{S_r} \quad (2.46)$$

$$C_p(\text{LMC}) = D_p e^{S_p} \quad (2.47)$$

por otro lado,

$$C_r(\text{FS}) = I_r J_r \quad (2.48)$$

$$C_p(\text{FS}) = I_p J_p \quad (2.49)$$

son las expresiones equivalentes para la complejidad FS en ambas representaciones físicas.

A través de estas cantidades teórico-informacionales y de complejidad estadística, (Ecuaciones 2.40-2.49), se abordó el estudio de los siguientes procesos químicos (cabe señalar que el análisis teórico informacional en espacio momentos se empleó, únicamente, para estudiar los fenómenos de reactividad química):

- Disociación de moléculas diatómicas.
- Modificaciones al ángulo de enlace en la molécula de H_2O .
- Barreras rotacionales en la molécula de etano.
- Reacciones químicas elementales.

El siguiente paso lógico para comprender la relevancia de la teoría de la información en sistemas atómicos y moleculares se dio a través del estudio de estos fenómenos de interés químico. De esta manera se empezó a demostrar que la información no sólo es una entidad física, también es química, y su fenomenología y evolución a través de sistemas moleculares está vinculada a procesos sicoquímicos; por lo cual, conocer cómo se comporta el contenido informacional en moléculas será crucial para la ciencia y tecnología de los próximos años [41]. Aquí es donde comienza a tomar forma esta recién propuesta rama de la química llamada "Química de la Información".

Captulo 3

Disociaciones y la relación entre las medidas teórico-informacionales con la distancia de enlace.

La disociación es un proceso en el que un sistema termina dividiéndose en dos de sus partes; esta escisión puede cambiar radicalmente las propiedades del sistema original, por ello, aunque en teoría sea un proceso sencillo, es un ejemplo representativo de lo que involucra una reacción química; esto es, tenemos un sistema que, por medios físicos o químicos, ha sufrido una transición que le puede conferir nuevas propiedades.

Con el fin de estudiar las disociaciones vamos a partir de un modelo general que permita ejemplificar las diferentes etapas que se llevan a cabo. Posteriormente se demostrará, por medio del análisis informacional de dos modelos concretos, que la sencillez química con la que se ha explicado este tipo de procesos está sustentada en bases teóricas sólidas que no requieren de modelos físicos altamente sofisticados.

Para comenzar, supongamos que tenemos una única especie diatómica (pueden ser dos átomos iguales o diferentes) que podemos considerar como un sistema aislado e independiente de la temperatura. Por consiguiente la única interacción que sentirá la molécula diatómica corresponde a las interacciones internas. Ahora, si trabajamos con la aproximación de Born-Oppenheimer (ver capítulo anterior) y recordando que nuestra molécula se compone únicamente de dos núcleos, pues es posible estudiar la evolución de este proceso a través de una sola variable, que en este caso es la distancia entre los dos núcleos R_{AB} (considerada como distancia de enlace o internuclear).

Bajo este esquema simplificado se pueden generalizar las disociaciones de moléculas diatómicas. Si observamos la Figura 3.1 es posible notar la existencia de cuatro zonas de interés físico y químico [120]:

- Región I: Los átomos se encuentran separados a una gran distancia y, aparentemente, no existen "interacciones" entre ellos.
- Región II: Cada núcleo comienza a atraer los electrones del otro núcleo. Dicha atracción disminuye la energía total del sistema. Es importante señalar que este tipo de interacción es de carácter totalmente local.
- Región III: Tanto núcleos como electrones se encuentran a una distancia "óptima" (llamada distancia de enlace). Esta es la configuración más estable en que puede encontrarse la molécula diatómica.

Figura 3.1: Representación del perfil energético en un proceso de disociación.

- **Región IV:** Los dos núcleos se encuentran muy próximos, uno con otro, a manera tal que la configuración nuclear tendera a formar un átomo unido. Esta configuración no es estable y requerirá vencer una gran barrera de energía potencial, por lo cual los dos núcleos tienden a alejarse debido a la repulsión electrónica y nuclear.

Como ya se mencionó anteriormente, este modelo pareciera ser el más sencillo de abordar en aras de comprender que puede pasar en una reacción química. Por ejemplo, tenemos que la geometría molecular más estable es aquella que está en un mínimo de la energía potencial (región III en Figura 3.1) y que para provocar cualquier cambio, ya sea unir los núcleos (región IV en Figura 3.1) o separarlos (región II en Figura 3.1), se requiere de un incremento en la energía; si observáramos el proceso inverso, se tiene la presencia de una zona que nos indica que, a cierta distancia, la interacción entre los dos núcleos provoca un equilibrio entre las fuerzas atractivas y repulsivas (región III en Figura 3.1), lo cual permitiría la existencia de una configuración estable caracterizada por un mínimo de la energía total del sistema, que a su vez caracteriza una geometría en equilibrio con diferentes niveles vibracionales; por otra parte, si quiséramos vencer en ese momento las fuerzas atractivas se tendría que aumentar la energía del sistema hasta que las interacciones entre los dos núcleos no existieran más y se considerarían como dos entidades totalmente separadas (región I en la Figura 3.1).

Sin embargo, este modelo únicamente nos dice que cantidad de energía se requiere para acceder a cada una de las configuraciones posibles del sistema en su estado basal. No puede describir que sucede con la densidad electrónica, el cual es un concepto fundamental dentro de la Química.

Cabe recordar que los conceptos más fundamentales de la Química versaban bajo un esquema clásico (mecanicamente hablando) de lo que ocurra con los electrones; es decir, al momento de abordar algún fenómeno químico (como un mecanismo de reacción, o la geometría de una molécula) era habitual describir su comportamiento electrónico como si el electrón fuera una partícula puntual que se desplaza de un lado a otro. En la actualidad sabemos que esa concepción corpuscular, y clásica, del electrón es errónea; por lo tanto, para poder recuperar esos conceptos en términos de sistemas cuánticos, es necesario reinterpretar la química basándonos en funciones de distribuciones de probabilidades, en este caso en distribuciones de su densidad electrónica, tanto en espacio de posiciones como en espacio de momentos. Por lo tanto, para este modelo será interesante poder describir que sucede con la densidad electrónica, y su contenido informacional, a lo largo de la distancia internuclear y únicamente en su representación espacial. Para ello se han disociado dos moléculas diatómicas diferentes, una homonuclear y la

otra heteronuclear. El primer caso corresponde a la bien estudiada disociación de la molécula de hidrógeno, y el segundo caso se refiere a la disociación del ácido úrorhídrico. Para poder describir adecuadamente que sucede en cada una de las cuatro zonas, se empleó la metodología de interacción de configuraciones. [121, 122, 123] considerando excitaciones sencillas y dobles. Con el fin de obtener numéricamente la función de onda se usó la función base doble zeta de Dunning y colaboradores [124, 125]; es decir, para cada punto de las disociaciones, se implementó la metodología/función-base QCISD/cc-PVDZ. Con el fin de realizar un estudio fenomenológico, se empleó el potencial electrostático, V_A , definido como:

$$V_A = \sum_{B \in A} \frac{Z_B}{|R_{Aj}|} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (3.1)$$

donde $\rho(r')$ es la densidad electrónica y Z_B es la carga nuclear del átomo B, localizada en R_B . Valores positivos de V_A indican zonas de baja densidad electrónica (regiones que corresponden a la repulsión de un protón por un núcleo atómico), y los valores negativos muestran zonas donde es posible encontrar una alta densidad electrónica. El potencial electrostático molecular (PEM), se obtuvo a partir del esquema CHELPG [126], para cada punto de ambos procesos de disociación.

El cálculo de las funciones de onda y el potencial electrostático, se realizó con la paquetera de química computacional G09 [127]. La densidad electrónica y las medidas teórico-informacionales se obtuvieron con un software, elaborado en nuestro laboratorio, basado en rutinas de integración numérica en 3D [128, 129] y el programa DGRID [119].

3.1. Disociación de la Molécula de Hidrógeno

La disociación de la molécula de hidrógeno se puede esquematizar a través de la siguiente igualdad química:



donde la parte de la derecha de la reacción indica que la disociación se llevó a cabo mediante una ruptura homolítica del enlace; esto es, cada átomo de hidrógeno se queda solo con un electrón al final del proceso.

En la Figura 3.2a) se puede observar que el perfil energético de esta disociación encaja con el proceso descrito en la Figura 3.1. Claramente se identifican las cuatro regiones antes descritas, y como evoluciona la energía del sistema a lo largo de la distancia internuclear.

Sin embargo, la energética del sistema no describe en su totalidad lo que sucede con la mecánica de los electrones. Por tal motivo se procede a explicar este proceso en términos de química "clásica".¹ Posteriormente se mostrará que la química de la información es capaz de reinterpretar, de manera más sencilla y completa, este tipo de modelos químicos.

De acuerdo con el Esquema 3.1, en la región I se tienen dos átomos de hidrógeno separados, manteniendo un electrón cada uno. Conforme los dos hidrógenos se acercan, llega un momento donde cada átomo "siente" la presencia del otro. Llegado a ese punto, que corresponde a la región II, los dos átomos de hidrógeno se acercan debido a la atracción electrón-núcleo. Esta atracción permite que se forme un enlace químico entre los dos hidrógenos y se obtenga la configuración más estable (región III).

¹Entiéndase por química clásica aquella representación "puntual" de los núcleos y electrones. Lo más acertado, al tratarse de sistemas cuánticos, será hablar de probabilidades de la densidad electrónica.

Esquema 3.1: Movimiento de los núcleos de Hidrogeno en el proceso de formación de la molécula de hidrogeno para las tres primeras regiones.

Si bien este pensar químico fuera correcto, debería existir algún parámetro que pudiera describir este proceso con la misma esencia y simplicidad química pero cumpliendo cierto rigor matemático en su definición. Aquí es donde surge la importancia de las medidas teórico-informacionales como descriptores de la densidad electrónica. A continuación se describe como es que la entropía de Shannon, la información de Fisher y el desequilibrio, permiten describir cada etapa del proceso de disociación y preservar el enfoque químico inherente a dicho fenómeno y, de esta manera, se podrá comenzar a generar una idea de como la teoría de la información permea de manera natural en el mundo de la química.

La entropía de Shannon, S , en función de la distancia internuclear, se encuentra representada en la Figura 3.2b). No está de más recordar que S es una medida de la deslocalizabilidad de un sistema probabilístico (ver capítulo 2), en este caso cuantifica que tan localizada (o deslocalizada) se encuentra la densidad electrónica. Es posible observar que la entropía de Shannon disminuye conforme los núcleos se acercan. Esto significa que la densidad electrónica se vuelve más localizada puesto que al mantener más cerca ambos núcleos es como si concentráramos la densidad electrónica en un espacio más reducido. Al momento en que los núcleos comienzan a alejarse, la densidad electrónica empieza a deslocalizarse; esto se debe al hecho de que, conforme los átomos de hidrogeno se alejan, la densidad electrónica deja de estar confinada a un espacio reducido. Alrededor de $R_{AB} = 2;0$ se puede observar un cambio en la tendencia de la entropía de Shannon; es notable resaltar que esa zona corresponde a la región II, es decir, corresponde a la zona de atracción y es después de esa región donde la densidad electrónica se encuentra más deslocalizada (distribuida en un espacio más grande) y, al parecer, el sistema no puede estar más deslocalizado (ha dejado de interactuar localmente).

Para poder describir que sucede con el ordenamiento de la densidad electrónica se puede observar la información de Fisher a lo largo de todo el proceso de disociación (Figura 3.2c)). Si partimos de la región IV se puede ver como el tener confinada la densidad electrónica en un

Figura 3.2: Período de: a) la energía total, b) entropía de Shannon, c) información de Fisher y d) desequilibrio, en función de la distancia internuclear. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.).

espacio más reducido le corresponde un mayor ordenamiento. A medida que los núcleos se separan y, por ende, aumenta el espacio en donde puede distribuirse la densidad electrónica, el orden tiende a disminuir. El orden de la densidad electrónica se vuelve un mínimo entre la región III y la región IV; en ese punto de máximo desorden es donde comienza a desaparecer (o aparecer si se considera en sentido inverso) lo que intuimos como "enlace químico". A partir de ese momento la densidad electrónica vuelve a aumentar su ordenamiento. Ese incremento en el orden sufre un cambio en su tendencia cuando los átomos de hidrógeno se encuentran a una distancia aproximada de 2.5Å ; en ese punto de inflexión el enlace se ha desvanecido completamente y a medida que los núcleos siguen separándose el proceso evoluciona a una razón de orden constante. El motivo por el que el desorden ya no puede incrementar o disminuir se atribuye a que la densidad electrónica de cada átomo de hidrógeno ya no es perturbada por la presencia del otro hidrógeno.

El desequilibrio describe la disociación en términos de la uniformidad de la densidad electrónica. El comportamiento global del desequilibrio es semejante al de Shannon, solo que en lugar de incrementar su valor, este disminuye conforme los átomos de hidrógeno se alejan (ver Figura 3.2d)). Esto quiere decir que conforme aumenta la distancia internuclear, la densidad electrónica se vuelve más uniforme; es decir, la altura promedio de los picos de la densidad electrónica se tornan menos elevados. No obstante, el desequilibrio presenta un mínimo cuando la distancia entre los hidrógenos es cercana a 2Å , esto quiere decir que la zona atractiva (región II) se puede caracterizar por una densidad electrónica más uniforme. El seguir separando los átomos de hidrógeno disminuye la uniformidad de la densidad monoatómica hasta el momento en que se rompe su enlace, que es donde el desequilibrio se vuelve constante; esto quiere decir que a lo largo de todo el espacio la densidad electrónica está igualmente distribuida y físicamente, para este problema en particular, es válido pensarlo así puesto que nuestro sistema sigue considerando dos átomos de hidrógeno, cada uno con la misma densidad electrónica, que sin importar la

Figura 3.3: Per I de los planos informacionales L-D e I-J en el proceso de disociación de la molécula de hidrógeno. Puede observarse que cuando la entropía de Shannon (ya sea en potencias o exponencial) comienza a volverse constante, los átomos ya se han disociado (Región II a Región I). Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.).

distancia ambos seguían manteniendo la misma distribución de la densidad electrónica en tanto no sean perturbados.

La descripción de como evolucionan las medidas informacionales se ve más enriquecida cuando se habla de ellas en conjunto. Para ello se hace uso de los planos informacionales. En la Figura 3.3 se muestran los planos informacionales I-J y L-D. Se puede observar que existe una zona donde la densidad electrónica se vuelve más deslocalizada, menos ordenada, pero más uniforme, de manera casi lineal y paralela al límite inferior (carácter isocomplejo); esa región corresponde desde el punto en que los núcleos se encuentran muy cercanos hasta donde el enlace comienza a romperse. Después de ese punto la entropía comienza a hacerse casi constante y sólo incrementa su orden, y su uniformidad disminuye ligeramente.

La descripción anterior sólo indica que el proceso se comporta como si existiera una transición entre dos (o más) subsistemas. Con el fin de ilustrar estas ideas, y preparando terreno para explicar fenómenos más complejos, se recurría a esquematizar este proceso invocando la dualidad onda-partícula de la materia; esto es, con fines totalmente didácticos, se describía el proceso tratando de interpretar como se comporta este sistema como si estuviera compuesto por partículas y, a la par, como si estuviera constituido por ondas.

Comencemos por describir el primero de estos (sub) sistemas. Al comienzo pareciera que alejar o separar los núcleos únicamente afecta el espacio en que se distribuye la densidad de carga; si pensamos en partículas podríamos pensar en un gas ideal contenido en un volumen tan compacto que no permitiera el libre movimiento de las partículas, por lo tanto, el sistema estaría altamente organizado (las partículas están agrupadas a manera tal que se ordenan de acuerdo a la forma del recipiente que las contenga), altamente localizado (es más probable "encontrar" las partículas si se encuentran altamente concentradas en un espacio reducido), pero

Esquema 3.2: Efecto del aumento en el tamaño de un contenedor hipotético, que alberga dos partículas y dos ondas, con respecto a la distribución de su densidad de probabilidades. Se aprecia el incremento en la deslocalizabilidad, y el decremento en el orden y la no uniformidad.

no estará en un estado de máxima uniformidad (la distribución de las partículas no es del todo aleatoria); a medida que el volumen incrementa, las partículas comienzan a moverse libremente en todo el espacio y por lo tanto el sistema se vuelve más desordenado, más deslocalizado y más uniforme. Una interpretación semejante podrá realizarse si consideramos dos ondas con nodos a una cierta región del espacio; esto es, a un volumen muy bajo se tendrá una longitud de onda tan compacta que presentará un mayor carácter oscilatorio y por lo tanto se encontrará más acusada (mayormente ordenada y menos uniforme) y altamente localizada en una región del espacio, lo cual se reflejará en dos ondas con un alto patrón de interferencia; conforme el volumen, en que se encuentra contenido, comienza a relajarse, la longitud de onda aumenta, lo que genera una distribución más ancha (menos ordenada y más uniforme) que comienza a deslocalizarse en todo el espacio y disminuye el número de oscilaciones debido a que el patrón de interferencia comienza a disminuir. Esto se encuentra representado en el Esquema 3.2 donde se esboza la idea para dos partículas y dos ondas contenidas en una "caja" de paredes móviles.

Para continuar con este ejemplo esquemático primero habrá que recordar que los planos de información (ver Figura 3.3) resaltan la existencia de una zona que lentamente deja de incrementar su entropía al momento en que se vuelve a ordenar su densidad electrónica y ligeramente se vuelve menos uniforme. Es ahí, precisamente, cuando la molécula comienza a romper su enlace y el sistema deja de ser lo que era originalmente; es decir, se vuelve un sistema nuevo que, en este caso, lo consideramos como dos átomos que comienzan a separarse. Por tal motivo, es natural que las medidas entópicas cambien su comportamiento; es decir, el sistema ha cambiado paulatinamente y las medidas informacionales han sido capaces de detectar ese cambio.

Nuevamente, con fines puramente ilustrativos, podemos regresar al ejemplo didáctico y replantear lo que se ha descrito en el párrafo anterior. Se podrá visualizar la formación de este nuevo sistema como si dividiéramos el contenedor en dos partes a través de una especie de

Esquema 3.3: Efecto de agregar barreras en un contenedor hipotético, que alberga dos partículas y dos ondas, con respecto a la distribución de su densidad de probabilidades. Se aprecia el incremento en la deslocalizabilidad, y el orden, al mismo tiempo, el sistema se vuelve más uniforme.

compuerta. Si consideramos el gas ideal, es decir, la representación corpuscular, esto provocaría la creación de dos sistemas, cada uno con una partícula que, a medida que la compuerta se cierra, comienzan a ubicarse en una determinada región del espacio; por tal motivo se puede intuir que el sistema vuelve a ordenarse, pero globalmente continúa deslocalizándose debido a que el volumen total no ha disminuido. Si consideramos la representación ondulatoria, se puede pensar que ocurre algo semejante, sólo que al momento de reducir el volumen en que se encuentran concentradas, estas se vuelven más estrechas y, por lo tanto, el orden aumenta mientras que la uniformidad disminuye; sin embargo, como se tienen ahora dos ondas distribuidas en dos regiones diferentes del espacio, el sistema continúa deslocalizándose hasta el punto donde ya no puedan interactuar entre ellas. Esto se puede representar mediante el Esquema 3.3.

Esta idea ilustrativa se puede plasmar al problema real. En la Figura 3.4 se describe gráficamente como evoluciona el proceso de disociación y, además, se han tabulado los valores de las medidas informacionales a lo largo de los puntos más representativos del proceso.

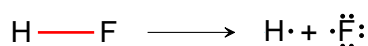
Recapitulando, tenemos que existe la explicación de la disociación basada en términos energéticos, por otro lado está la explicación química basada en el movimiento de los electrones y, recientemente, contamos con la explicación teórico-informacional. Esta última viene a reforzar la noción química, en la que varios conceptos giran en torno a describir el movimiento de los electrones a lo largo de un sistema químico; la única diferencia es que las medidas informacionales describen esta fenomenología de los electrones pero en términos de las propiedades intrínsecas de su distribución de probabilidades.

El siguiente apartado servía para mostrar cómo los conceptos aplicados a este modelo también pueden describir la química de un proceso de disociación heterolítica, tal y como lo es la molécula del ácido fluorhídrico.

Figura 3.4: Evolución de la densidad electrónica (D.E.) y el potencial electrostático (P.E.) a lo largo de la disociación de la molécula H_2 . Las medias informacionales $\langle S, I, D \rangle$, así como la energía total (E) y la distancia de enlace R_{AB} se muestran en valores numéricos. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.).

3.2. Disociación del Ácido Fluorhídrico.

El siguiente proceso de disociación involucra una molécula heteroatómica compuesta por un átomo de hidrógeno y un átomo de fluor. Globalmente el proceso se puede representar bajo la siguiente ecuación química:



de acuerdo a la estructura de Lewis, del lado derecho de la ecuación, se representan los dos átomos disociados, en cada átomo se indican sus electrones de valencia.

La energía total del sistema está representada en la Figura 3.5a). Puede observarse que la energética describe las generalidades de la disociación. Esto es, hay una barrera de alta energía que no permite tener demasiado cerca a los componentes del sistema (región IV); hay una zona de mínima energía donde se encuentra la configuración más estable de la molécula (región III), que se localiza alrededor de la distancia internuclear de 1.00 Å; hay una zona de atracción (región II, cerca del valor de 2.00 Å para la distancia de enlace), que si se logra traspasar nos permite apreciar la disociación de la molécula (región I).

Nuevamente la energética del problema nos señala la cantidad de energía que se requiere para realizar exitosamente el proceso de disociación, o mantener los dos átomos enlazados. Sin embargo, no describe que ocurre con la densidad electrónica; es decir, se está perdiendo una parte importante de la descripción química.

En la Figura 3.5 se puede observar como evoluciona la densidad electrónica a través de sus particulares características de deslocalizabilidad, orden y uniformidad. En particular, puede apreciarse un aumento en la deslocalización de la densidad electrónica conforme los átomos se separan (Figura 3.5b)). Superando una distancia internuclear de 1.8 Å se vence la zona atractiva (región II) y la densidad no puede seguir deslocalizándose. Este comportamiento se refleja como un máximo local en el potencial electrostático (ver Figura 3.6)

Figura 3.5: Perfil de: a) la energía total, b) entropía de Shannon, c) información de Fisher y d) desequilibrio, en función de la distancia internuclear. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.).

La información de Fisher (Figura 3.5c) presenta un mínimo global en la zona donde se encuentran los dos átomos enlazados (Figura 3.5b). Recordar que para el caso de la disociación de la molécula de hidrógeno este mínimo coincide con el inicio de la ruptura (el fin de la formación si se ve en el sentido inverso) del enlace; para este modelo en particular se tendrá que interpretar de la siguiente manera, cualquier cambio que altere la geometría más estable provocará un aumento en el orden y por lo tanto en las propiedades "locales" de la molécula. Si intentamos darle un sentido físico-químico a esta descripción, podremos interpretar que la molécula HF es altamente estable (de hecho se conoce por poseer una alta energía de enlace), sin embargo, a pesar de ser estable, el inducir adecuadamente un aumento en la longitud de enlace provocará una estructura más propensa a sufrir grandes cambios (mayor ordenamiento y, por lo tanto, mayor oscilación de la función de onda) en la estructura interna de la densidad electrónica. Esto podrá explicar el hecho de que el ácido fluorhídrico (la forma acuosa del fluoruro de hidrógeno) se comporta como ácido débil cuando está muy diluido, y como ácido fuerte cuando se encuentra altamente concentrado [130]. También es importante notar que, alrededor de esa misma zona, el potencial electrostático exhibe el menor valor (ver Figura 3.6). Continuando con la discusión, el siguiente punto importante a destacar, en términos de orden, es cuando los átomos se encuentran a una distancia interatómica cercana a 2.7 Å; esa zona corresponderá con el final del proceso de ruptura de enlace (comienzo de formación de enlace en el sentido inverso) y los componentes atómicos del sistema habrán alcanzado su máximo ordenamiento después de haber traspasado esa zona (esta molécula, bajo las condiciones del sistema, no puede sufrir mayores cambios).

La uniformidad de la densidad electrónica también se ha graficado en la Figura 3.5d). Puede observarse que la distribución más uniforme ocurre alrededor de la distancia interatómica de 1.1-1.2 Å; pasando ese estado de mínimo desequilibrio (máxima uniformidad), la densidad se vuelve menos uniforme. Físicamente se debe a la existencia de un fenómeno de transferencia de carga que se hace presente desde el inicio del proceso (recordar la diferencia de electronegatividad

Figura 3.6: Perfil del potencial electrostático del proceso de disociación de la molécula de ácido fluorhídrico. Las magnitudes están representadas en unidades atómicas (u.a.)

entre el Fluor y el Hidrógeno). Debido a esta transferencia de carga, la distribución electrónica deja de ser uniforme e incrementa su desequilibrio; pasando por un punto de inflexión después de que el hidrógeno se encuentra a una distancia internuclear mayor a 2.0 \AA ; posteriormente, cuando el proceso de ruptura de enlace ha terminado (distancia interatómica cercana a 2 \AA), la uniformidad se vuelve constante, así como el potencial electrostático (ver Figura 3.6).

Nuevamente, si recurrimos a los planos de información podemos obtener una visión general de lo que ocurre con la densidad electrónica. En la Figura 3.7 puede observarse que la primera etapa de la disociación está caracterizada por un sistema que, cuando aumenta la distancia entre los núcleos, se desordena, se deslocaliza y se uniforma (incremento en J y L, decremento en I y D; ambos procesos presentan un carácter isocomplejo). Al seguir aumentando la distancia entre los dos núcleos la densidad electrónica tiende a redistribuirse, llegando a un punto donde esta densidad se vuelve a ordenar a medida que se deslocaliza pero disminuyendo ligeramente su uniformidad (incremento en todas las medidas).

Este sistema tiene una peculiaridad que lo hace diferente a la disociación de la molécula de hidrógeno, y básicamente es que, debido a la presencia del fluor, la densidad electrónica es más localizada, más ordenada y menos uniforme, en comparación con los valores de las medidas informacionales de la molécula de hidrógeno. Es importante destacar que no solo cambian los valores sino que también cambia el comportamiento de las medidas, pero conservando un patrón general para ambas disociaciones. Esto es, las medidas de información captan perfectamente la conversión de un sistema molecular diatómico en un sistema compuesto por dos átomos separados y, además, resaltan las particularidades de cada sistema. Dicho en otras palabras, cada proceso de disociación tiene una información que es semejante a todas ellas, pero lo que las hace diferentes es la composición de cada sistema; tal y como puede observarse en las Figuras 3.4 y 3.8, donde la diferencia principal reside en cómo la densidad electrónica se redistribuye en cada uno de los átomos hasta el punto en que llegan a ser dos sistemas independientes. Esto último podrá vincularse a la existencia del funcional universal, propuesto por Hohenberg y Kohn [42] o, en términos de información, podremos hablar de una información de fondo universal que,

Figura 3.7: Perfil de los planos informacionales L-D e I-J en el proceso de disociación de la molécula de Ácido Fluorhídrico. Puede observarse que cuando la entropía de Shannon (ya sea en potencias o exponencial) comienza a volverse constante, los átomos ya se han disociado (Región II a Región I). Las magnitudes están representadas en unidades atómicas (u.a.)

posiblemente, trasciende a los átomos y/o moléculas.

3.3. Discusiones y Conclusiones.

El ejemplo más sencillo de una reacción química es una disociación, a su vez, el modelo más sencillo de una disociación es cuando se involucran especies diatómicas. Este fenómeno comprende como un sistema molecular puede cambiar sus propiedades físico-químicas cuando se convierte en otro sistema que está compuesto a partir de dos "fragmentos" del original. Lo mismo si se quiere ver en el sentido inverso, dos sistemas pueden unirse e interconvertirse en un nuevo sistema y cambiar, de esta manera, sus propiedades originales. Es importante señalar que la diferencia entre el primer y el segundo sistema descansa en uno de los conceptos pilares de la química, el enlace químico; es decir, este ente químico que mantiene dos (o más) átomos unidos es el responsable de que el todo no se desdramatice únicamente como la suma de sus partes.

Otro punto importante a destacar es que la aplicación de las herramientas teórico-informacionales, a procesos de disociación de moléculas diatómicas, ha demostrado que puede identificar la existencia de dos etapas:

- **Etapas Moleculares:** El sistema está en una etapa relativamente estable, en la cual, estirar/relajar la distancia entre los núcleos únicamente provoca aumentar/disminuir la deslocalizabilidad, el desorden y la uniformidad. Bajo el esquema tradicional (ver Figura 3.1) esta etapa involucra la región IV, región III, y parte de la región II.
- **Etapas Atómicas:** El sistema comienza a dividirse en dos subsistemas, en este caso particular se divide en dos átomos. En esta etapa la densidad electrónica puede seguir desloca-

Figura 3.8: Evolución de la densidad electrónica (D.E.) y el potencial electrostático (P.E.) a lo largo de la disociación de la molécula HF. Las medias informacionales S , I , D , así como la energía total (E) y la distancia de enlace R_{AB} se muestran en valores numéricos. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.).

lizándose, pero el desorden y la uniformidad empiezan a depender no solo de la distancia entre los átomos, sino también en el proceso de la redistribución de cargas. Esta etapa involucra la región I y parte de la región II (ver Figura 3.1).

Estas dos etapas descritas por la teoría de la información vienen a dar soporte al trabajo realizado por Toro-Labbe y colaboradores [131, 132], en donde el análisis de la fuerza de reacción y constantes de reacción permiten resaltar la existencia de una zona donde la característica primordial involucra el relajamiento o estiramiento del enlace, y otra zona que tiene que ver con la transición entre el estiramiento del enlace y la formación de dos átomos.

Preliminarmente, considerando únicamente este estudio, se puede decir que:

- La entropía de Shannon cuantifica cómo se esparce la densidad electrónica a lo largo de todo el espacio molecular, y que depende de la distancia únicamente cuando ambos componentes del sistema continúan interactuando entre sí.
- La información de Fisher refleja cómo el enlace químico afecta directamente en el carácter oscilatorio de la función de onda. Esto significa que puede detectar si existe un fenómeno de interferencia.
- El desequilibrio se vincula con la distribución en todo el espacio del sistema molecular, pero también es capaz de detectar procesos de transferencia de carga. El transferir carga de un lado a otro afecta en la uniformidad de la densidad electrónica. Es decir, el desequilibrio es sensible a los procesos en que la carga se distribuye a lo largo de la molécula.
- Los planos informacionales permiten describir la evolución de un sistema pero considerando la correlación entre dos medidas teórico informacionales; es decir, permiten apreciar cómo el cambio en una propiedad informacional altera el comportamiento de otras cantidades teórico informacionales. Esto es importante en aras de poder abordar sistemas complejos

en un futuro, ya que la complejidad implica una interacción intrincada entre diferentes propiedades de un sistema. Para el caso de las disociaciones se puede apreciar que existen zonas isocomplejas (región III) y que cualquier transición de esa zona modifica, en principio, la manera en como se correlacionan sus subsistemas y, por ende, su complejidad.

Otro resultado importante a destacar es que la masa y la electronegatividad juegan un papel importante en diferentes procesos químicos. Esto también se detecta a través de las propiedades informacionales. El hecho de incluir un átomo más electronegativo que otro, ocasiona que los electrones se distribuyan de formas distintas a lo largo de todo el espacio molecular; dicho fenómeno se refleja a través de los cambios en los valores de la localizabilidad, orden y uniformidad (S, I y D, respectivamente)

De esta manera se ha demostrado que la teoría de la información no solo permite ampliar la descripción de los mecanismos en que se llevan a cabo diferentes disociaciones; sino también permiten darle más peso y significado a conceptos de interés químico como son el enlace químico, la transferencia de carga y la electronegatividad, tal y como se describió en capítulos posteriores.

Captulo 4

Angulos de enlace y barreras rotacionales.

En el captulo anterior se mostro, a traves de las medidas teórico informacionales, que la distancia de enlace influye directamente en la distribución de la densidad electrónica y, por consiguiente, en las propiedades físicas y químicas de una molécula. Sin embargo, el estiramiento y estrechamiento no son los únicos cambios que puede sufrir un enlace a lo largo de un proceso químico. Dicho de otra forma, al aumentar el número de grados de libertad (número de átomos en una molécula) también incrementa el número de combinaciones posibles en que pueden distribuirse los átomos enlazados a lo largo del espacio molecular; esto provoca que la descripción de la distribución de la densidad electrónica dependa de la distancia interatómica, de los diferentes ángulos de enlace entre átomos, y de efectos de rotación interna (ángulos diedros). Por lo tanto, y para complementar la descripción teórico informacional del enlace químico, se ha estudiado el cambio en la densidad electrónica por efecto de modificar el ángulo de enlace en una molécula de agua, y de la rotación del enlace en la molécula de etano. Estos modelos nos dotan de herramientas conceptuales que serán fundamentales para comprender la evolución de la densidad electrónica a través de un proceso de reactividad química.

A continuación se profundiza en que consiste cada modelo molecular, así como los resultados obtenidos.

4.1. Ángulo de enlace de la molécula de agua.

Así como se menciona al comienzo de este capítulo, las moléculas con más de dos átomos poseen un grado de libertad adicional que corresponde al ángulo de enlace. En química se sabe que el papel desempeñado por este parámetro también es importante a la hora de estudiar los diferentes tipos de interacciones moleculares (inter e intra-moleculares).

En aras de comprender el comportamiento de la densidad electrónica cuando se modifica un ángulo de enlace, se propuso un modelo molecular triatómico que permitiera cuantificar dichos cambios en la densidad electrónica. Para ello se optó por calcular la densidad electrónica de la molécula del agua (H_2O) y analizar su evolución a través de las medidas teórico-informacionales.

El presente modelo consiste en variar el ángulo $\angle HOH$ de la molécula de agua desde 35° hasta 175° , en intervalos de 10° . Se llevó a cabo una optimización de la geometría para cada paso del proceso, pero manteniendo constante el valor de su ángulo correspondiente. En cada uno de estos puntos se calculó el momento dipolar y el potencial electrostático molecular mediante el bien conocido esquema de CHELPG [126]. Todos los cálculos se realizaron con la paquetera de química computacional G09 [127]. Se empleó el funcional híbrido B3LYP [133], y el conjunto de

Figura 4.1: Perfil energético de la variación en el ángulo de enlace de la molécula de agua. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.).

funciones base aug-cc-pvtz desarrolladas por Dunning y colaboradores [124, 125]. Con el fin de analizar la densidad electrónica se calcularon la entropía de Shannon, la información de Fisher, y el desequilibrio, estas medidas se obtuvieron para el espacio de posiciones (ver ecuaciones 2.40, 2.42 y 2.44). Los cálculos de las herramientas teórico-informacionales se obtuvieron a partir de un software elaborado en nuestro laboratorio, basado en rutinas de integración numérica en 3D [128, 129] y el programa DGRID [119]. Cabe mencionar que todas las propiedades se encuentran reportadas en unidades atómicas (u.a.).

La Figura 4.1 muestra el comportamiento de la energía con respecto al cambio en el ángulo de enlace. La energía total del proceso describe la existencia de una estructura de menor energía que se encuentra en equilibrio. Es posible observar que se provoca un incremento en la energía al modificar el ángulo de enlace de la geometría más estable.

El comportamiento anteriormente descrito, por la energía total del sistema, incita a concebir una relación directa entre las interacciones intra-moleculares y el ángulo de enlace. Sin embargo, esta información no nos permite comprender que ocurre con la distribución electrónica. Con el fin de tener una mejor idea sobre el comportamiento de la densidad mono-electrónica, en la Figura 4.2, se ha graficado un mapeo del potencial electrostático para algunos valores del ángulo de enlace de la molécula H_2O . Puede observarse que, al principio del proceso, la densidad de carga no se encuentra distribuida uniformemente a lo largo de toda la molécula; al contrario, gracias al mapa del potencial electrostático es posible vislumbrar que, en un hipotético caso donde el ángulo de enlace obtenga un intervalo de valores cercanos a 35° la molécula de H_2O estaría altamente polarizada (el potencial electrostático muestra una especie de gradiente y el momento dipolar presenta los valores más altos ver Figura 4.2); esto es, en base a lo que indica el mapa tridimensional del potencial electrostático, existirían zonas que forman un continuo desde una zona electropositiva (región en azul) hasta una zona electronegativa (región roja) (ver Figura 4.2); esto también puede caracterizarse por los valores del momento dipolar en dicho intervalo.

Figura 4.2: Evolución del potencial electrostático molecular (P.E.M.) y el momento dipolar en función del ángulo de enlace (\angle HOH). Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.).

Al seguir aumentando el ángulo de enlace es factible percatarse de la forma en que las zonas con bajo potencial electrostático tienden a ser rodeadas por regiones con alto potencial electrostático; es decir la densidad de carga se estará localizando. Esto último se debe a la creciente separación entre los átomos de hidrógeno. Si el ángulo de enlace siguiera distorsionándose, de manera tal que llegara a formar una molécula lineal, se tendría una geometría capaz de mantener una zona con mayor electronegatividad en el interior de la molécula y, por consiguiente, zonas propensas a ataques nucleofílicos en los extremos; es decir, una carga negativa parcial se encontraría en una especie de conamiento inducido por cargas positivas a los extremos de la molécula (Figura 4.2).

Es importante destacar que esta fenomenología, vinculada al ángulo de enlace, describe otra forma en que la distribución de la densidad electrónica puede modificarse y, a su vez, provocar un cambio en las propiedades de la molécula. A continuación se describe el mismo proceso pero caracterizando únicamente el cambio en el contenido informacional por efecto de distorsionar el ángulo de enlace.

En la Figura 4.3 se encuentra representada la entropía de Shannon, la información de Fisher y el desequilibrio. Es posible observar el efecto que tiene la posición relativa de los átomos sobre su mismo contenido informacional. La entropía de Shannon indica que, para este caso particular, alterar el ángulo de enlace permite localizar (o deslocalizar) la densidad electrónica en una región determinada de la molécula; esto explica el comportamiento del potencial electrostático descrito con anterioridad (recordar que al final del proceso las zonas más electronegativas se encuentran localizadas entre los dos átomos de hidrógeno).

La información de Fisher presenta un comportamiento más intrincado que la entropía de Shannon; puede observarse que, partiendo desde 35° variando el ángulo de enlace hasta 85° , la densidad electrónica comienza a desordenarse siguiendo una cierta tendencia. A partir de

Figura 4.3: Perfil del contenido informacional de la densidad electrónica en función del ángulo de enlace ($\angle \text{HOH}$). Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.). a) Entropía de Shannon; b) información de Fisher; c) desequilibrio.

En $\angle \text{HOH} = 85^\circ$ se hace presente un cambio en dicha tendencia (punto de inflexión) y el orden continúa disminuyendo, aunque no de la misma forma; esto puede ser indicativo de la presencia de una especie de transición entre dos tipos de subsistemas moleculares (tal y como ocurre en la disociación), lo cual encaja perfectamente con el anterior análisis del potencial electrostático y el momento dipolar (ver Figura 4.2); es decir, en el intervalo de 35° a 75° en $\angle \text{HOH}$ tenemos una especie molecular que se encuentra altamente polarizada, y desde 75° hasta 145° se tiene una molécula con una densidad de carga más homogénea. Después de 145° la información de Fisher sufre otro cambio en su tendencia que también coincide con el hecho de que la geometría de los núcleos empieza a formar una molécula lineal, siendo este arreglo espacial la estructura con menor orden en todo el proceso (ver Figura 4.3).

En la misma Figura (Figura 4.3c), el desequilibrio presenta un comportamiento semejante a la información de Fisher, lo cual indica que la uniformidad también es capaz de detectar estas transiciones en la evolución del sistema. De hecho, el gradiente mostrado por el potencial electrostático, en las primeras etapas del proceso, corresponde con una densidad electrónica altamente desequilibrada; a medida que el proceso adquiere valores bajos de su desequilibrio, el momento dipolar disminuye, lo cual indica que la densidad electrónica se ha distribuido uniformemente a lo largo de la molécula de agua. La máxima uniformidad (mínimo en desequilibrio) se alcanza cuando la molécula es lineal.

Con el fin de obtener un panorama general sobre el comportamiento del contenido informacional, se han graficado los planos de información I-J y L-D (ver Figura 4.4). Con estos planos se puede observar una leve tendencia a desordenar (decremento en I) y uniformar (decremento en D) la densidad electrónica a expensas de localizarla (decremento en J y L, respectivamente). Cuando la molécula deja de presentar una alta polarizabilidad, la distribución de la densidad

Figura 4.4: Perfil de los planos informacionales L-D e I-J en escala doble logarítmica. El cambio en la tendencia, cuando disminuyen la información de Fisher y el desequilibrio a razón de la entropía de Shannon constante, están vinculados con la geometría de la molécula de agua en equilibrio en su estado basal. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.).

electrónica ha alcanzado un punto en el que no puede localizarse más y únicamente puede aumentar su desorden y, por consiguiente, volverse más uniforme; esto es, hay un decremento en la información de Fisher y el desequilibrio a razón de entropía de Shannon constante. Ese momento, en que Fisher y el desequilibrio disminuyen, mientras la entropía de Shannon es constante, corresponde con la geometría de menor energía (ver Figura 4.4).

De esta manera se ha demostrado que existe un vínculo directo entre la distribución de la densidad electrónica y su contenido informacional a través de modificar la distancia relativa entre dos o más átomos que componen una molécula; ya sea a través de aumentar o disminuir la distancia de enlace entre dos átomos (ver capítulo anterior), o alterando la forma en que interactúan tres átomos por medio del ángulo comprendido entre ellos. A continuación se aborda un grado de libertad extra, el cual, cabe mencionar, ha sido considerado como un parámetro de gran importancia en la química conceptual; me refiero a la rotación interna y su relación directa con el fenómeno de las barreras rotacionales.

4.2. Relación entre la rotación interna del etano y las barreras rotacionales.

Con el fin de extender el estudio y comprensión de los cambios conformacionales en una molécula, es necesario abordar el concepto de las rotaciones internas. Es importante destacar que este tema genera un gran interés en áreas diversas de la química y la biología [134, 135, 136]). Sin embargo, y a pesar de ser un concepto ampliamente estudiado, aun existe un fuerte debate

Figura 4.5: Diagrama de los rotameros de la molécula del etano en relación con su perfil energético

sobre las implicaciones que conlleva la rotación interna de los átomos que constituyen a una molécula; es más, aun y estudiando el modelo más sencillo (molécula de etano), sigue en pie la controversia por definir si la rotación interna, y el fenómeno de las barreras rotacionales, tiene un origen coulombico, de hiperconjugación, o de impedimento estérico [137, 138, 139, 140, 141, 142, 143]. Una investigación reciente sobre el tema [144], sugiere que ninguno de los tres fenómenos mencionados desempeña un papel predominante y, por el contrario, son complementarios y en ocasiones es complicado distinguir uno de otro. Un razonamiento, en extremo válido y plausible versa en dejar de lado la fuerte insistencia de intentar atribuirle un mayor peso a un cierto fenómeno para poder describir las barreras rotacionales, sino que también es viable estudiar el fenómeno de la rotación interna, como un todo, a través de los cambios en la distribución de la densidad electrónica; esto debido a que esta entidad fisicoquímica contiene la información sobre las interacciones coulombicas, la hiperconjugación y el impedimento estérico (quizá hasta otros efectos más). Por tal motivo, y para continuar la investigación teórico-informacional realizada hasta el momento, se optó por estudiar la molécula de etano y su rotación interna, de tal manera que se pueda complementar el efecto que tiene el modificar un ángulo diédrico sobre la distribución de la densidad electrónica.

Para estudiar el proceso de rotación interna, se procedió a obtener la geometría optimizada del etano en su rotamero más estable, siendo en este caso el alternado (ver Figura 4.5). Posteriormente se estableció un ángulo diédrico caracterizado por la conexión entre un hidrógeno, un átomo de carbono, el segundo átomo de carbono, y otro hidrógeno enlazado al segundo carbono. Para la selección de los átomos solo se estableció el criterio de que el valor del ángulo diédrico debiera ser lo más cercano a 180°, es decir $\angle \text{HCCH} = 180^\circ$. Una vez seleccionado el ángulo diédrico se procedió a rotar dicho ángulo en 5° y obtener la configuración más estable restringiendo el valor actual de $\angle \text{HCCH}$; se repiten sucesivamente los mismos pasos hasta haber completado una vuelta de 360°. Para cada geometría optimizada se calculó su potencial electrostático mediante la bien conocida metodología de CHELPG [126]. Todos los cálculos se realizaron con la paquetera de química computacional G09 [127]. Se empleó el funcional híbrido B3LYP [133], y

Figura 4.6: Perfil de: a) la energía total, b) entropía de Shannon, c) información de Fisher y d) desequilibrio, en el fenómeno de rotación interna del etano. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.).

el conjunto de funciones base aug-cc-pvtz desarrolladas por Dunning y colaboradores [124, 125]. Con el fin de analizar la densidad electrónica se calcularon la entropía de Shannon, la información de Fisher, y el desequilibrio, estas medidas se obtuvieron para el espacio de posiciones (ver ecuaciones 2.40, 2.42 y 2.44). Los cálculos de las herramientas teórico-informacionales se obtuvieron a partir de un software elaborado en nuestro laboratorio, basado en rutinas de integración numérica en 3D [128, 129] y el programa DGRID [119]. Cabe mencionar que todas las propiedades se encuentran reportadas en unidades atómicas (u.a.).

En la Figura 4.6a) se encuentra graficado el comportamiento de la energía total del proceso. Se puede observar que, hablando en términos energéticos, la conformación menos estable es el rotamero eclipsado y la conformación más estable corresponde al alternado. Físicamente esto quiere decir que al rotar ambos carbonos del etano se genera una gran interacción donde ocurren una gran cantidad de fenómenos que, en cierta medida, desestabilizan el sistema.

En este mismo capítulo, y en el anterior, se demostró que las medidas teórico-informacionales pueden describir diferentes propiedades de la distribución de la densidad electrónica. Con el fin de poder comprender el tipo de interacciones sugeridas por el análisis energético, se procedió a estudiar los cambios en el contenido informacional de la densidad electrónica, punto a punto, a lo largo de todo el proceso.

La entropía de Shannon, la información de Fisher y el desequilibrio se encuentran represen-

tados en la Figura 4.6). Es notable destacar que las tres medidas son sensibles a este proceso y, a diferencia de los otros ejemplos, en este particular modelo se exhiben tendencias muy semejantes. Se puede observar que el rotámero alternado se caracteriza por poseer la densidad electrónica más localizada, más desordenada y más uniforme; y al momento de rotar ambos carbonos, la densidad electrónica tiende a deslocalizarse, ordenarse y desequilibrarse hasta llegar a un punto máximo para estos valores, los cuales describen a un rotámero eclipsado (ver Figura 4.6).

En la Figura 4.6 es posible observar por que el rotámero alternado ($\angle \text{HCCH} = 60^\circ$) se caracteriza por una distribución en la densidad electrónica altamente localizada, desordenada y uniforme. Debido a la disposición geométrica de los núcleos, dicha configuración presenta picos en la densidad que se encuentran intercalados, lo cual se puede observar en los mapas de contorno de la Figura 4.7 y en las zonas menos electronegativas del potencial electrostático (regiones azules); esto le confiere la propiedad de poseer una densidad electrónica localizada. Al haber menos oscilaciones es más desordenada y mayoritariamente uniforme. Sin embargo, conforme la molécula continúa rotando sobre su enlace C-C, se puede apreciar como la densidad electrónica de los hidrógenos, así como sus respectivas regiones electropositivas y electronegativas, comienzan a traslaparse unas con otras lo cual es indicativo de una densidad electrónica (en el rotámero eclipsado, $\angle \text{HCCH} = 120^\circ$) más deslocalizada y con mayor número de oscilaciones, es decir, también es más ordenada y menos uniforme en comparación al rotámero alternado. Entonces, puede intuirse que este fenómeno de rotación genera una especie de interferencia entre ambos grupos metilo. Esta interferencia (constructiva o destructiva) cobra mucho sentido a la hora de interpretar las barreras rotacionales; si se tiene una distribución electrónica altamente deslocalizada, entonces los fenómenos de hiperconjugación podrán tomar un papel importante en el juego; sin embargo, al existir mayor cantidad de oscilaciones se tiene que dos componentes pretenden ocupar una región cercana en el espacio, por lo que el impedimento estérico, en relación a la información de Fisher, también cobra sentido [68]; y por otro lado, si tenemos una densidad electrónica que está interaccionando fuertemente, entonces es factible intuir que también existía un efecto clásico como las repulsiones electrostáticas. Luego entonces, la distribución de la densidad electrónica contiene toda la información relacionada con las barreras rotacionales y no hay necesidad de estar diseccionando sus contribuciones para intentar atribuirle un mayor peso a alguna de ellas siendo que todas, como bien se apunta, son igual de importantes y una con uye con la otra [144].

Por otro lado, con ayuda de los planos informacionales D e I J (ver Figura 4.8), se puede apreciar que si bien este proceso no es isocomplejo (decrecen el desorden y la uniformidad a expensas de disminuir la entropía), al menos existe una correlación positiva entre las medidas teórico informacionales para este proceso; lo cual nos permite reafirmar que la rotación interna (al menos para la molécula de etano) se caracteriza por una densidad electrónica que, mientras se deslocaliza, se ordena y se vuelve menos uniforme y, una vez alcanzado el rotámero eclipsado, la densidad electrónica se vuelve a localizar a expensas de volverse más desordenada y más uniforme (ver Figura 4.7 y observar como se modifica la densidad electrónica sobre el plano molecular del etano).

Con la ayuda de este modelo se demostró que es posible extraer el contenido informacional del proceso de rotación interna (al menos en la molécula de etano) y, no solo eso, ese contenido informacional puede ser capaz de describir la fenomenología física o química proveniente del mismo proceso.

Figura 4.7: Cambios en la densidad electronica y potencial electrostatico a lo largo del proceso de rotación interna de la molécula de etano.

Figura 4.8: Perfil de los planos informacionales L-D e I-J, correspondientes al proceso de rotación interna del etano, en escala doble logarítmica. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.).

4.3. Discusiones y Conclusiones.

A lo largo de este capítulo se demostró que el cambio en otros grados de libertad, como el ángulo de enlace y el ángulo diédrico, afecta a la distribución de probabilidades de la densidad electrónica, y esos cambios son cuantificables con ayuda de las herramientas derivadas de la física de la información. También se enfatizó que si concebimos a las moléculas como ondas, entonces es fácil intuir que cualquier tipo de perturbación puede provocar fenómenos de interferencia que afecte el comportamiento de todo el sistema molecular, y no sólo a nivel local.

Para poder abordar fenómenos más complicados (como la reactividad química), es posible realizar una descripción general con lo cubierto en estos últimos dos capítulos. Sabemos que una molécula no es un ente estático, es un ente dinámico que permanece vibrando aun a temperaturas de cero kelvin. Ahora bien, si logásemos intentar desprendernos, por un breve momento, sobre la idea de concebir a las moléculas como partículas puntuales tal vez nos será más fácil entender que modificar un solo grado de libertad afecta a la molécula como un todo, y no sólo sus partes; también será más intuitivo el entender que todos los átomos que constituyen a una molécula están interconectados de manera no local. Es importante destacar que aunque se conciba la representación mental de una molécula de una forma no convencional, la riqueza conceptual que ha ofrecido la química a lo largo de la historia no es reemplazada, al contrario es mejorada y, con ayuda de la teoría de la información, adquiere un soporte físico y matemático. La ventaja radica en que el manejo de los conceptos se vuelve más simple, más rápido y más intuitivo. Esto último se profundizará a mayor detalle a lo largo de los siguientes capítulos.

Captulo 5

Reactividad quimica.

La Quimica no sera lo que es si no hablamos de procesos que involucren compuestos reaccionando e interconvirtiéndose unos en otros. Y es que desde el inicio de los tiempos han existido personas que se han quedado maravilladas por las posibles transformaciones que puede sufrir la materia. Tanto ha sido el asombro derivado por estos cambios quimicos que en un principio, el ambiente quimico (o alquimico en ese entonces) respiraba un aire de magia y misticismo. Con el paso de los años se fue depurando el conocimiento sobre las llamadas "transmutaciones" y la alquimia fue perdiendo ese misticismo, pero conservando su encanto, hasta llegar a lo que hoy en da conocemos como quimica [145]. Entonces, un estudio sobre el comportamiento de la densidad electronica en la quimica estara cercano a ser incompleto si no se aborda su caracterstica mas llamativa, la reactividad. Por tal motivo se ha decidido extender los conocimientos del contenido informacional de las moléculas a las reacciones quimicas; para ello se han estudiado los siguientes tipos de reacciones:

- Abstracción de hidrógeno.
- Reacciones $S_N 2$.
- Reacción de tres centros. Inserción del silileno.
- Reacciones Diels-Alder

Cada una de ellas cuenta con mecanismos y particularidades que las hacen diferentes y, como una especie de caja negra de avión, esas peculiaridades están registradas, por decirlo de una manera, en la distribución de la densidad electronica; por lo tanto, es factible pensar que las medidas teórico informacionales son capaces de extraer esas caractersticas tan particulares de cada reacción.

Las diversas reacciones se estudiaron con diferentes niveles de teora. Cada una de las metodologas empleadas, as como la geometra del estado de transición, se encuentran resumidas en la Tabla 5.1. Los cálculos numéricos de la función de onda se realizaron con la paquetera de quimica computacional G03 [146] para las reacciones de abstracción de hidrógeno, intercambio de hidrógeno e inserción del silileno; y G09 [127] para las demas reacciones. Los cálculos de las herramientas teórico-informacionales se obtuvieron a partir de un software elaborado en nuestro laboratorio, basado en rutinas de integración numérica en 3D [128, 129] y el programa DGRID [119]. Cabe mencionar que todas las propiedades se encuentran reportadas en unidades atómicas (u.a.).

Es importante destacar que el análisis teórico informacional aplicado a reactividad quimica nos ha permitido caracterizar diferentes etapas que hemos denominado procesos concurrentes

Tabla 5.1: Geometras de los Estados de Transición, nivel de cálculo y bases empleadas.

Gracias a estos procesos se ha logrado realizar una descripción fenomenológica de cualquier reacción química; es decir, con ayuda de la teoría de la información es posible proponer y/o corroborar mecanismos de reacción, esto es debido a que las medidas entópicas son capaces de caracterizar aductos en los que se rompen o forman enlaces, se transfieren cargas, se promueven reservorios energéticos para la escisión/formación de enlaces, zonas de transición, entre otras etapas diferentes.

Debido al estudio fenomenológico (procesos concurrentes) de diversas reacciones, y bajo el esquema de la Teoría de Información clásica es posible plantear un panorama general que obedece la siguiente descripción de una reacción química elemental.

- Los reactantes se aproximan unos a otros. Conforme se acercan las moléculas (o átomos) reactivas, la densidad electrónica se localiza y se desordena (disminuye la entropía de Shannon y la información de Fisher; es decir, una distribución angosta con pocas oscilaciones). Físicamente, esto implica que los electrones comienzan a concentrarse en una zona determinada del espacio. El acercamiento entre los reactantes promueve que la distribución de velocidades (espacio de momentos) experimente un cambio en su estructura interna y, por consiguiente, en su energía cinética; este fenómeno se caracteriza por una deslocalización y desorden en la densidad de momentos (incremento en la entropía de Shannon y decremento en la información de Fisher; es decir, una distribución ancha con pocas oscilaciones).
- En la segunda etapa ocurre lo que se ha denominado zona de transición [147, 131, 132]. El acercamiento entre los reactantes ha provocado que la carga electrónica comience a re-distribuirse a lo largo de las moléculas que participan en la reacción; a su vez existen enlaces que comienzan a romperse, lo cual provoca que la densidad electrónica se reparta en todo el espacio molecular. Es bien sabido que para poder romper un enlace químico se necesita de algún tipo de proceso energético, dicho proceso, con ayuda de la entropía de Shannon y la información de Fisher, se percibe en la densidad de momentos; el flujo de los electrones es descrito por una distribución electrónica amplia (maximamente deslocalizada) y con menos oscilaciones (máximamente ordenada), esta distribución en el movimiento de los electrones genera la energía cinética adecuada para promover un proceso de ruptura de enlace. En el espacio de posiciones se observa una densidad electrónica que, después de haber alcanzado la mínima deslocalización y el mínimo orden, presenta un cambio en su distribución y se vuelve menos uniforme (el desequilibrio tiende a aumentar); este proceso indica la formación de un gradiente en las cargas, lo cual permitiría fenómenos de transferencia de carga. Cabe resaltar, que es en esta etapa de la reacción donde se presentan todos los cambios que van a promover la formación de un nuevo sistema molecular; es decir, esta es la fase de transición entre reactantes y productos, y es donde sucede toda la química.
- En esta última etapa la densidad electrónica se vuelve a deslocalizar y tiende a incrementar su orden; así mismo, los valores del desequilibrio decrecen, indicando que las cargas comienzan a uniformarse y distribuirse para lograr la formación de productos estables. Es en esta fase donde se pueden formar enlaces nuevos entre los productos, donde se repelen las moléculas y donde las cargas se han redistribuido nuevamente.

Si bien esta es una descripción general, cada reacción tiene sus particularidades que la vuelven única. Las reacciones simétricas se caracterizan por mantener los mismos valores informacionales tanto en reactivos como productos; las reacciones S_N2 muestran fenómenos de intercambio de carga después del Estado de Transición; las reacciones asimétricas, de adición y de inserción tienden a modificar totalmente su contenido informacional, esto se ve reflejado sobre las diferencias en los valores de las medidas entópicas de los reactivos con respecto a los productos. Además,

Figura 5.1: Perfil energético de la reacción de abstracción de hidrógeno. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.).

al seguir una coordenada de reacción específica se pueden encontrar claramente las tres etapas antes mencionadas, es como decir que las fases en una reacción elemental son independientes al proceso; no obstante, lo que ocurre en cada una de las etapas (principalmente en la segunda) depende en su totalidad del sistema. Estas ideas se pueden desarrollar a través de estudiar las reacciones elementales que se muestran en la Tabla 5.1. A continuación se procederá a describir el mecanismo, la fenomenología y la evolución del contenido informacional de cada reacción, así como el comportamiento de su complejidad, estas propiedades se describen a través de las ecuaciones 2.40-2.49.

5.1. Abstracción de hidrógeno.

La reacción:



es la reacción de abstracción más sencilla que involucra un radical libre (en este caso un átomo de hidrógeno) como un reactivo intermediario. Este tipo de reacciones consta de al menos dos pasos y son semejantes a las reacciones de tipo 1: i) un nuevo radical se forma por homólisis; ii) el recién formado radical se combina con otro radical. La ruptura homolítica del enlace se produce cuando este carece de un carácter iónico fuerte y por lo tanto no existe un agente promotor de un rompimiento heterolítico.

En la Figura 5.1 se encuentra representado el perfil energético de la reacción, el cual muestra el comportamiento simétrico de la coordenada de reacción.

La entropía de Shannon, en espacio de posiciones $S(r)$, y momentos $S(p)$, está graficada en la Figura 5.2. En primera instancia se pueden encontrar dos mínimos, en $S(r)$, en las vecindades del estado de transición (ET); mientras que, su contraparte en espacio de momentos, presenta dos

Figura 5.2: Perfil de la entropía de Shannon, en espacio de posiciones y momentos, de la reacción de abstracción de hidrógeno. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.).

máximos. Esto puede interpretarse de la siguiente manera, la entropía (en espacio de posiciones) decrece debido al acercamiento entre los núcleos (indicativo de una localización de la densidad electrónica, ver capítulo 3), y aumenta ligeramente en las cercanías del ET debido a que se está promoviendo un proceso de ruptura de enlace (hay que recordar que en el capítulo 3 se indica que el proceso de romper un enlace puede generar un aumento en los valores de la entropía de Shannon); a partir de este punto el comportamiento se repite debido a la simetría de la reacción.

La descripción en espacio de momentos es semejante, sólo que en lugar de hablar de posiciones describimos una densidad de probabilidades de "la cantidad de movimiento" y es factible asociarla con la energía cinética; es como pensar en una onda, cuando se describe en espacio de posiciones es como si habláramos de la longitud de la onda, mientras que en espacio de momentos se mencionaría la frecuencia de la onda. Además, tal y como se mencionó al final del capítulo 2, el análisis del espacio de momentos nos brinda una descripción complementaria que puede ser de gran utilidad, e incluso, en el estudio de sistemas químicos.

Continuando con la descripción de $S(p)$, se tiene que la densidad en espacio de momentos comienza deslocalizarse conforme los núcleos se aproximan, esto es indicativo de electrones que se mueven a diferentes velocidades debido al acercamiento de los reactivos (el comienzo de la reacción perturba a los electrones y altera su energía cinética); pasado este punto de alta deslocalizabilidad en momentos, la estructura comienza a relajarse y la mayor parte de los electrones se caracterizan por una cierta cantidad de movimiento que prevalece en toda la distribución (decrece la entropía de Shannon y se vuelve más localizada la densidad en momentos); después del ET el proceso se revierte, tal como puede observarse en la Figura 5.2.

En la Figura 5.3 se encuentra representada la información de Fisher en espacio de posiciones y momentos, $I(r)$ e $I(p)$, respectivamente. Se puede observar como el orden decrece conforme el radical hidrógeno se aproxima a la molécula de H_2 ; esto es de esperarse porque es el comportamiento descrito en el proceso de disociación de la molécula de hidrógeno (recordar que si vamos en dirección de la formación del enlace, la información de Fisher decrece hasta llegar a una zona

Figura 5.3: Perfil de la información de Fisher, en espacio de posiciones y momentos, de la reacción de abstracción de hidrógeno. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.).

donde el enlace comienza a formarse, ver capítulo 3). Llegado al ET se tiene un aducto que, debido a la cercanía de sus núcleos, comienza a relajar su estructura interna conforme incrementa la distancia entre sus componentes; esto provoca un aumento en las oscilaciones de la densidad de posiciones y, por consiguiente, un incremento en el orden. Para el espacio de momentos se tienen dos mínimos globales en lo que se ha llamado "Reservorio energético para la escisión de enlace" (BCER por sus siglas en inglés, Bond Cleavage Energy Reservoir [148]) y, posteriormente, el orden en momentos tiende a aumentar hasta llegar al ET. Para entender que sucede, debido a que $S(p)$ nos indicó la presencia de una gran cantidad de movimiento electrónico para provocar el BCER, es viable intuir que la distribución de probabilidades, en espacio de momentos, es casi plana y por lo tanto con menos oscilaciones; es decir, es probable que el proceso para llegar al BCER promueva un movimiento uniforme a lo largo de los tres núcleos; Pasando el BCER el orden aumenta considerablemente lo cual indica la presencia de oscilaciones en la distribución de momentos, es decir, deben existir regiones donde los electrones se mueven con mayor o menor velocidad.

Para describir el proceso en términos de uniformidad, se ha graficado el desequilibrio en espacio de posiciones y de momentos en la Figura 5.4 ($D(r)$ y $D(p)$, respectivamente). Se puede ver claramente la tendencia de la densidad de posiciones a incrementar ligeramente su desequilibrio hasta llegar al BCER; este comportamiento se puede asociar a que en ese momento comienza un traspaso de carga de una región de la molécula a otra (no existe un balance en la densidad de carga (formación de un gradiente), por lo cual es menos uniforme -ver el apartado de ángulo de enlace en el capítulo anterior). Posteriormente la densidad electrónica en posiciones adquiere un desequilibrio menor; esto es, la densidad electrónica comienza a distribuirse uniformemente a lo largo del ET. En cuanto a su contraparte en momentos, es curioso resaltar el hecho de que $D(p)$ presenta un comportamiento semejante a Shannon en posiciones; esto es, las zonas más uniformes se presentan en las cercanías del ET, justo cuando el enlace comienza a romperse. Esta tendencia a volver la densidad de momentos más uniforme encaja con la descripción del

Figura 5.4: Perfil de equilibrio, en espacio de posiciones y momentos, de la reacción de abstracción de hidrógeno. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.).

parágrafo anterior, donde se menciona que la densidad de momentos se distribuye uniformemente antes de la ruptura del enlace.

Para analizar el análisis, en la Figura 5.5 se han graficado las complejidades LMC y FS (ver ecuaciones 2.46 a 2.49), ambas cantidades para espacio de posiciones y momentos. A grandes rasgos se puede observar que las dos complejidades, para el espacio de posiciones, se comportan de maneras semejantes; ambas cantidades indican un proceso que tiende a ser menos complejo hasta alcanzar el estado de transición y, al ser simétrica la reacción, la complejidad tiende a subir para poder igualarse con la de los reactivos. En espacio de momentos ocurre algo semejante, ambas medidas tienden a disminuir su valor, la única diferencia reside en el comportamiento más intrincado por parte de la complejidad FS en las cercanías al ET; esto es indicativo de que, en el espacio de momentos, la transición de esta reacción involucra fenómenos que, mayoritariamente, alteran el orden y la localizabilidad en la velocidad de los electrones y no tanto así sobre su posición.

5.2. Reacciones S_N2

Las reacciones de sustitución nucleofílica bimolecular (S_N2) continúan siendo de las reacciones más estudiadas en la química; han sido objeto de numerosas investigaciones teórico-computacionales [149, 150, 151] y experimentales [152, 153, 154]. Es uno de los procesos cuyo mecanismo de reacción es altamente conocido y cuyos pasos se relatan en el Esquema 5.1.

Con el fin de profundizar sobre el comportamiento de la densidad electrónica a través de una reacción del tipo S_N2 , se propuso estudiar tres reacciones que incluyeran diferentes grupos entrantes (nucleófilos); de esta manera se podrá generar un mayor entendimiento de cómo se altera la densidad electrónica cuando se presenta ante diferentes ambientes químicos. A continuación se muestra un análisis de las diferentes reacciones S_N2 estudiadas durante el periodo de la investigación.

Figura 5.5: Perfil de las complejidades LMC y FS de la reacción de abstracción de hidrógeno. a) en espacio de posiciones y b) en espacio de momentos. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.).

5.2.1. Intercambio de Hidrógeno

De las tres reacciones de tipo S_N2 que se estudiaron, esta es la más sencilla en cuanto a su comportamiento y explicación, por lo tanto, nos será de gran ayuda para poder comprender el mecanismo de las otras dos reacciones. La reacción se describe mediante la siguiente ecuación química:



donde H_a es el hidrógeno entrante y H_b es el hidrógeno saliente. En la Figura 5.6 se encuentra el proceso descrito a través de la evolución de la energía total. Es posible verificar la simetría característica de esta reacción.

Para descifrar que sucede con la densidad electrónica a lo largo de esta reacción, se ha graficado, en la Figura 5.7, la entropía de Shannon en posiciones y momentos. En primer lugar se puede resaltar el hecho de que $\rho(r)$ es capaz de detectar la zona donde se comienza a romper el enlace; habrá que recordar que el acercamiento entre las moléculas participantes provoca una reducción en el volumen donde se lleva a cabo el proceso y, por ende, la densidad se vuelve más localizada.

Tal cual sucede con la reacción de abstracción de hidrógeno, pero de una forma más pronunciada, la densidad electrónica en el espacio de posiciones se deslocaliza después de comenzar la ruptura del enlace, y continúa deslocalizándose hasta alcanzar el TS; posteriormente el proceso se repite, en sentido inverso, debido a la simetría de la reacción. Esta deslocalización se atribuye a que, en la zona de transición, el sistema ya no se conforma por un hidrógeno y un metano sino, más bien, se interpreta como si se tratara de un carbono pentacoordinado, el cual está redistribuyendo la densidad de carga en todo el espacio molecular (ver Esquema 5.1).

Esquema 5.1: Mecanismo generalizado para una reacción tipo S_N2 . Se pueden observar tres pasos característicos representados en esferas y tubos y la fórmula estructural. Se ha representado un mapa del potencial electrostático que indica zonas abundantes en electrones en color rojo y zonas de deficientes de electrones en color azul .

Figura 5.6: Perfil energético de la reacción de intercambio de hidrógeno con metano. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.).

La fenomenología de $S(p)$ es muy semejante a lo ocurrido con la reacción de abstracción de hidrógeno en el mismo espacio de momentos; el acercamiento entre los reactantes promueve que los electrones comiencen a moverse a diferentes velocidades (deslocalización de la densidad en momentos) alcanzando su máximo punto en el BCER que, en este caso, coincide con la ruptura del enlace; pasado este punto la geometría molecular comienza a relajarse y la mayor parte de los electrones sigue a una cierta velocidad (decrece la entropía de Shannon en momentos).

La descripción del proceso, en términos de la información de Fisher, nos muestra una clara tendencia a desordenarse debido al acercamiento de los núcleos (ver Figura 5.8); después de romperse el enlace (r) incrementa rápidamente hasta alcanzar el estado de máximo orden que, en este caso, corresponde al ET. Este comportamiento refleja el hecho de que en la zona de transición se está formando un nuevo sistema, correspondiente a un carbono pentacoordinado.

Para complementar esta descripción también es posible apreciar el desequilibrio, en espacio de posiciones, grafado en la misma Figura (Figura 5.8); es notable destacar que $D(r)$ señala que todo lo transcurrido en las cercanías del ET es un proceso altamente no-uniforme; esto indicaría la presencia de grandes oscilaciones donde, de hecho, los mínimos locales señalan un fenómeno de transferencia de carga [148].

Por otro lado, se tiene que el orden en la densidad de momentos se comporta de forma semejante a su contraparte en posiciones (ver Figura 5.9), lo cual será un indicador de que hay una mayor cantidad de fluctuaciones en el flujo de los electrones. En la misma Figura se ha grafado el desequilibrio en espacio de momentos; esta cantidad indica que los electrones se mueven libremente a lo largo de H_a/H_b y CH_4 conforme estos dos reactantes se van acercando/alejando; después de que se rompe el enlace, y hasta el ET, existen zonas con mayor movimiento de los electrones y otras con menor flujo electrónico lo cual viene reflejado por un incremento en $D(p)$; es decir, en el ET el flujo de los electrones no es uniforme y podrá existir un gradiente de velocidades en esa etapa.

Figura 5.7: Per I de la entropía de Shannon de la reacción de intercambio de hidrógeno. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.).

Figura 5.8: Per I en el espacio de posiciones de la información de Fisher y desequilibrio de la reacción de intercambio de hidrógeno. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.).

Figura 5.9: Per I en el espacio de momentos de la información de Fisher y desequilibrio de la reacción de intercambio de hidrógeno. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.).

En la Figura 5.10a) están representadas las complejidades LMC y FS en espacio de posiciones. Ambas cantidades se comportan de manera semejante, lo cual implica que, viendo el proceso en su conjunto, las zonas menos complejas son aquellas donde la densidad se vuelve más localizada, más uniforme y menos ordenada (antes de llegar a lo que se intuye como zona de transición). Sin embargo, en el momento en que comienza a romperse el enlace la molécula comienza a deslocalizar su densidad electrónica, al mismo tiempo que la ordena y se vuelve menos uniforme; dicho proceso incrementa la complejidad del sistema; y corresponde con la zona de transición.

Las complejidades de la densidad de momentos muestran diferencias significativas entre ellas (ver Figura 5.10b)). Ambas complejidades tienden a disminuir al inicio de la reacción; sin embargo, después de comenzar a romperse el enlace, y hasta la transferencia de carga, la complejidad FS aumenta en mayor proporción que la complejidad LMC. Esto implica que el flujo de los electrones exhibe una relación entre orden y deslocalizabilidad altamente complicada, en las cercanías al ET, en comparación con las regiones donde los núcleos únicamente se acercan o se alejan.

5.2.2. Efecto del núcleo sobre el contenido informacional en una reacción S_N2 .

Con el fin de comprender cómo afecta el núcleo a la distribución de la densidad electrónica, únicamente en espacio de posiciones, se modelaron dos reacciones tipo 2 donde la única variable del proceso se diera, precisamente, a través del núcleo. Las dos reacciones se encuentran representadas en las siguientes ecuaciones:

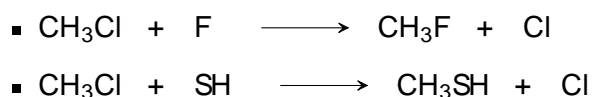


Figura 5.10: Per I de las complejidades LMC y FS de la reacción de intercambio de hidrógeno. a) en espacio de posiciones y b) en espacio de momentos. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.).

Figura 5.11: Perfil energético de dos reacciones S_N2 ; la reacción con el grupo nucleófilo F^- está representada por círculos rojos vacíos, y la reacción con el grupo nucleófilo SH^- está representada por la línea azul. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.).

Es posible observar que una de las reacciones involucra al ion fluoruro como el agente nucleófilo; mientras que la otra reacción involucra al ion tiolato como el grupo nucleófilo. Para ambas reacciones el sustrato y el grupo saliente es el mismo. El perfil energético de los dos procesos es muy similar entre ellos, tal y como se muestra en la Figura 5.11.

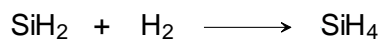
El proceso descrito a través de su contenido informacional en espacio de posiciones se encuentra representado en la Figura 5.12. Puede observarse que, para la entropía de Shannon y la información de Fisher, el proceso es muy semejante para ambas reacciones. Sin embargo, al final de la reacción, la entropía de Shannon señala una tendencia a localizar más la densidad electrónica en el proceso donde interviene el ión SH^- . Esto puede estar vinculado con la facilidad a la que, teóricamente, ocurre la reacción con el grupo tiolato en comparación a la que involucra el ión fluoruro (recordar que el cloro es un mal grupo saliente y el ion fluoruro es un mal nucleófilo; mientras que el ion SH^- es un excelente nucleófilo [155]).

El desequilibrio para la reacción de formación de fluorometano claramente indica dos crestas que están vinculadas con procesos de intercambio de carga, lo que señalara que, justo después de romper el enlace, todavía hay una redistribución de las cargas; esto puede vincularse con la dificultad que promueve el cloro para abandonar el sustrato ante la presencia del fluoruro. En cambio, en la reacción de formación de metanotiol, se tiene que la redistribución de la carga únicamente ocurre en las vecindades del ET; es decir, el comportamiento de la uniformidad de la reacción de formación de metanotiol presenta un patrón menos intrincado.

Figura 5.12: Perfil del contenido informacional de la densidad electrónica a lo largo de dos reacciones del tipo S_N2 ; la reacción con el grupo nucleófilo F^- esta representada por círculos rojos vacíos, y la reacción con el grupo nucleófilo SH^- esta representada por la línea azul. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.).

5.3. Reacción de tres centros. Inserción del silileno.

Continuando con el estudio de reacciones elementales, se procedió a investigar el comportamiento de la densidad electrónica (y su contenido informacional) de una reacción simple de inserción, la reacción de inserción del silileno:



El mecanismo de esta reacción propone la evolución del proceso en dos partes; en la primera de ellas, un enlace de tres centros es formado a través del ataque electrofílico que va desde el silileno hasta la molécula H-H, y en la segunda parte de la reacción la tendencia cambia y se hace presente una interacción nucleofílica desde la molécula H-H hacia el silileno. Los puntos estacionarios de la reacción se encuentran representados en el Esquema 5.2.

El perfil energético correspondiente a esta reacción se encuentra representado en la Figura 5.13.

Antes de comenzar con el análisis de la densidad electrónica hay que resaltar el hecho de que este proceso no es una reacción de sustitución, es una reacción de adición, tal y como se muestra en el Esquema 5.2. Debido a esta particularidad, vamos a encontrar una diferencia en la descripción teórico-informacional en la formación del producto final.

La deslocalizabilidad, tanto en posiciones como en momentos, está representada por la entropía de Shannon en la Figura 5.14. En el caso de $S(r)$ se muestra un patrón con oscilaciones al comienzo de la reacción, este comportamiento se atribuye al cambio en el ángulo interno H_1SiH_2 [156] (recordar que en el capítulo 4 se mostró que para la molécula del agua, al modificar el ángulo de enlace perturba la densidad de carga. Aquí ocurre algo semejante, al modificar el ángulo comprendido por H_1SiH_2 origina una redistribución de la densidad de carga que puede ser detectado por las medidas teórico-informacionales); posteriormente, cuando se suscita una interacción favorable de Si con uno de los dos átomos de hidrógeno se produce un acercamiento entre los reactantes que, como ya sabemos, tiende a localizar la densidad de carga; El siguiente estado importante que marca $S(r)$ es lo que ya esperábamos, un enlace comienza a romperse y eso provoca una deslocalización de la densidad electrónica; después del ET viene lo destacable de esta reacción, la densidad tiende a localizarse (de acuerdo a los anteriores análisis, tal y como era de esperarse) pero no llega a un mínimo para volver a incrementarse, sino que la densidad continúa localizándose hasta llegar al final de la reacción. La entropía de Shannon (en momentos) tiene el comportamiento inverso, indicando que el movimiento de los electrones es mucho mayor cuando se ha obtenido el silano.

En la Figura 5.15 se puede observar que el orden también se modifica por efecto de las oscilaciones en el ángulo interno, al comienzo de la reacción; después de que ocurre una interacción favorable por parte del Si con alguno de los hidrógenos, la reacción toma el curso esperado en términos del orden, esto es, el desorden disminuye pero sin verse afectado por el rompimiento de enlace entre uno de los hidrógenos (es lógico de esperarse porque lo mismo ocurre con) para la reacción de abstracción de hidrógeno), por tal motivo se tiene una densidad de carga altamente desordenada; después de que se hace presente el ET se tiene una transferencia de carga entre el Si y los hidrógenos entrantes, esta transferencia provoca una perturbación que aumenta las oscilaciones en la densidad electrónica y, por lo tanto, el orden tiende a incrementarse. El orden en la densidad de momentos sigue una tendencia similar a su contraparte en posiciones solo al comienzo de la reacción (ver Figura 5.15), en las cercanías del ET se percibe un claro incremento en $I(p)$ hasta llegar al estado de transición, esto implica la presencia de un carácter oscilatorio en la densidad de momentos tal y como se esperara (ver las reacciones anteriores); lo que es diferente, en cuanto a los demás procesos reactivos, es la tendencia de la densidad de

Esquema 5.2: Puntos estacionarios de la reacción de inserción del silileno. Se puede observar la caracterización de los reactivos, complejo pre-reactivo, estado de transición y productos mediante el modelo de esferas y tubos y la fórmula estructural.

Figura 5.13: Perfil energético de la reacción de inserción del silileno. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.).

Figura 5.14: Perfil de la entropía de Shannon, en espacio de posiciones y momentos, de la reacción de inserción del silileno. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.).

Figura 5.15: Perfil de la información de Fisher, en espacio de posiciones y momentos, de la reacción de inserción del silileno. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.).

momentos a continuar desordenándose (la distribución del espacio de momentos tendera a ser más plana al final de la reacción).

En la Figura 5.16 se encuentra graficado el desequilibrio en espacio de posiciones y momentos. Se aprecia que la reacción tiende a formar una estructura altamente uniforme, en comparación con los reactivos; algo importante a destacar es la aparente falta de estructura en la zona de transición; sin embargo, es posible observar que el desequilibrio detecta un cambio del comportamiento en el ET, pero en lugar de revertir el proceso, orienta a la densidad a continuar uniformándose; dicho comportamiento se sabe ahora [156] que es provocado por un cambio en el potencial electrostático del átomo de silicio. En cambio, en el espacio de momentos se puede observar una marcada zona de transición entre reactivos y productos; dicho comportamiento indica la presencia de electrones moviéndose a diferentes velocidades, esto es, existe una reorganización en la distribución electrónica que promueve una amplia distribución de velocidades.

Para analizar con el análisis, es factible observar que las complejidades también cambian su comportamiento cuando se trata de una reacción de inserción. Tanto en espacio de posiciones como de momentos se puede apreciar que, pasado el ET, la tendencia es en dirección a disminuir la complejidad del proceso 5.17.

No sobra agregar que las herramientas teórico-informacionales aparentemente son capaces de distinguir a dos sistemas que intercambian sus componentes para formar dos sistemas iguales o diferentes, entre dos sistemas que conuyen e interactúan para formar un sistema diferente; es decir, las medidas entópicas son capaces de diferenciar una reacción de sustitución y una de adición (inserción, en este caso). Ahora bien, ya se vio que una reacción de abstracción de hidrógeno puede diferenciarse de una S_N2 y, además, diferentes reacciones S_N2 conllevan ciertas particularidades que la Química de Información es capaz de detectar; lo que se procederá a realizar con el siguiente ejemplo es mostrar si el contenido informacional permite identificar características particulares entre las reacciones de adición.

Figura 5.16: Per I de el desequilibrio, en espacio de posiciones y momentos, de la reacción de inserción del silileno. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.).

Figura 5.17: Per I de las complejidades LMC y FS de la reacción de inserción del silileno. a) en espacio de posiciones y b) en espacio de momentos. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.).

5.4. Reacciones Diels-Alder

Una reacción de tipo Diels-Alder consiste en la formación de un compuesto cíclico a partir de la unión de un dieno conjugado y un alqueno sustituido llamado dienófilo (ver Esquema 5.3). Este tipo de reacciones, comúnmente llamadas de ciclo adición, son altamente usadas en síntesis orgánica[155]. Para fines prácticos se han estudiado dos reacciones Diels-Alder elementales, la reacción entre dos ciclopentadienos y la del Anhídrido maleico con un ciclopentadieno. Ambas reacciones han generado una controversia en relación a averiguar el motivo por el cual uno de los aductos (endo o exo) es más favorecido que el otro. Debido a esto, el propósito de estudiar ambas reacciones descansa en dos objetivos, el primero consiste en indagar sobre las diferencias entre este tipo de reacciones de adición y comparar con la reacción de tres centros de inserción del silileno; el segundo objetivo es poder encontrar algún principio informacional que pueda dar alguna explicación del porque un aducto es más favorecido que el otro. A continuación se presenta una comparación entre ambas reacciones.

Antes de comenzar hay que señalar las generalidades de ambas reacciones. Por un lado se tiene el compuesto A (dienófilo) que se acerca al compuesto B (diene) en dirección casi perpendicular al plano molecular; posteriormente se tiene una interacción entre los orbitales que se encuentran en los dobles enlaces de los reactantes (es lo que se conoce como la interacción suprafacial en un sistema electrónico 4 con un sistema electrónico 2); esta interacción, en algunos sistemas, provoca la formación de dos posibles estados de transición, el ET exo y el ET endo, cada uno de ellos forma un producto con diferente estereoquímica. El producto endo se caracteriza por presentar el sustituyente dienófilo (sistema 2) orientado en dirección del diene, mientras que el aducto exo mantiene al dienófilo apartado del diene (ver Esquema 5.3). Para el caso de la reacción entre el anhídrido maleico y el ciclopentadieno (que llamaremos darx1), el ciclopentadieno es el diene y el anhídrido maleico es el dienófilo; para la reacción de formación del diciticlopentadieno (darx2), por obvias razones no hay necesidad de distinción.

En la Figura 5.18 se puede observar el comportamiento del perfil energético para las dos reacciones, cada una de ellas para el estado endo y el exo. Se puede ver que darx1 no presenta diferencias significativas en torno al camino de reacción, por otro lado darx2, para el CIR del producto endo, exhibe un comportamiento singular cercano al ET; dicha peculiaridad en forma de un "hombro" se debe a un estado de transición no simétrico que promueve un mecanismo no concertado.

Aparentemente se podrá conjeturar que la diferencia en el perfil energético, para los productos endo y exo, en darx2 podrá estar vinculada con la preferencia a la formación del producto endo. Sin embargo, debido al mecanismo de las reacciones Diels-Alder, el criterio determinante para poder discernir entre ambos caminos de reacción deberá basarse en algún suceso que ocurriera antes de la formación del ET. De nada servirá justificar la decantación por formar, mayoritariamente, uno u otro producto si el mecanismo de reacción ya dictamina la existencia de un ET para el aducto endo, y otro ET para el aducto exo; es decir, una vez llegado a un ET determinado, la formación del producto exo, o del producto endo, ya se encontrara predeterminada. Ahora bien, tampoco habrá que descartar la idea de que una reacción química podrá saltar, indistintamente, de un camino de reacción a otro. No habrá que dejar de lado esta línea de pensamiento ya que implica el hecho de conjeturar que, al igual que sucedió con la mecánica clásica, es posible intuir la existencia de una química "no determinista". Por el momento no hay argumentos que le otorguen validez total a este último punto, así como tampoco existen puntos en contra que lo refuten completamente.

Continuando con la discusión, la presente investigación se limitó a analizar estas reacciones a partir de los modelos que ya están bien establecidos. No hay que olvidar que la teoría del estado de transición es una teoría basada en mecánica clásica [147]; no obstante, pese a no ser un

Esquema 5.3: Descripción generalizada de una reacción Diels-Alder.

Figura 5.18: Perfil energético de dos reacciones tipo Diels-Alder, cada reacción tiene representado su camino exo y su camino endo. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.).

modelo que aproveche todo el potencial proveniente de la mecánica cuántica, las medidas teórico-informacionales siguen siendo capaces de otorgarnos una descripción alternativa del proceso. A continuación se muestra la comparación de las diferentes reacciones al ser estudiadas por la teoría de la información.

En la Figura 5.19 se puede observar que, en general para las cuatro reacciones, la entropía de Shannon (en espacio de posiciones) sigue una tendencia a disminuir en cada etapa; esto es, la densidad electrónica tiende a localizarse. La única zona en que cambia la tendencia (muy ligeramente) es al final de la reacción, cuando los enlaces terminaron de formarse [157]. Como se ha visto en las demás reacciones, la primera etapa (en términos de $\rho(r)$) consiste en localizar la densidad electrónica hasta llegar al punto donde se comienza a romper el enlace; pasado ese punto, se esperaría un cambio en la tendencia de la entropía de Shannon, sin embargo $\rho(r)$ continúa disminuyendo (en lugar de aumentar, como en las demás reacciones); este decremento en la entropía de Shannon no es tan marcado a lo largo de la zona de transición, una vez saliendo de esa región la entropía de Shannon vuelve a descender notablemente hasta que los enlaces terminan de formarse. Este comportamiento es diferente a lo que se había visto en las demás reacciones, tal y como se apuntó atinadamente en líneas anteriores, la entropía de Shannon tiende a decrecer en toda la reacción. Lo más destacable ocurre en las vecindades del ET, donde la tendencia a localizarse, por parte de la densidad electrónica, disminuye notoriamente. La única reacción parcialmente distinta a las demás, en términos de su localizabilidad, es la correspondiente a la formación del dicitopentadieno en su conformación endo; sin embargo, esa diferencia en las tendencias se debe a la formación no concertada de los enlaces.

La información de Fisher, en espacio de posiciones, se ha representado en la Figura 5.20. Se puede apreciar que la reacción tiende a disminuir su orden durante todo el proceso. Al igual que sucede con la entropía de Shannon, en las cercanías al ET (justo después donde comienza

Figura 5.19: Perfil de la entropía de Shannon (espacio de posiciones) de dos reacciones tipo Diels-Alder, cada reacción tiene representado su camino exo y su camino endo. Los colores en la gráfica representan una escala de valores, donde los más altos corresponden a una tonalidad azul, y los más bajos a una tonalidad roja. Los valores están representados en unidades arbóricas (u.a.).

a romperse el enlace) el orden continúa disminuyendo pero no a la misma razón de cambio. Es posible destacar que la fenomenología en la zona de transición de Δ^2 -endo indica la presencia de dos etapas de formación de enlace, tal y como es de esperarse debido a la geometría del ET-endo.

El desequilibrio, en espacio de posiciones (ver Figura 5.21), presenta un patrón ligeramente diferente a los medidas entópicas antes señaladas; esto es, mientras $Q(r)$ y $S(r)$ exhiben un claro descenso antes y después de las cercanías del ET, el desequilibrio lo muestra al inicio de la zona de transición y, no solo eso, llega a un estado de máxima uniformidad (mínimo en $D(r)$) y luego aumenta ligeramente hasta terminar la formación del enlace. Para el caso de la formación del endo-diciclopentadieno, se observa un patrón aún más interesante; justo después del ET el desequilibrio se mantiene constante y, posteriormente vuelve a disminuir hasta alcanzar el estado de máxima uniformidad que caracteriza a las otras reacciones.

Para interpretar que es lo que hace tan particular esta reacción podemos recurrir a todo lo aprendido hasta este momento. Para comenzar tenemos que al inicio de la reacción $S(r)$ e $I(r)$ tienden a disminuir cuando los dos sistemas se acercan y el desequilibrio sufre variaciones muy poco perceptibles. Si recordamos que sucede en un proceso de formación de enlace (inverso a la disociación, ver Figuras 3.2 y 3.5), se puede apreciar que ocurre lo mismo $Q(r)$ no cambia su tendencia tal y como lo hacen $S(r)$ e $I(r)$; por lo tanto, tal y como se ha mencionado con anterioridad, el comienzo y final de la reacción únicamente implica un acercamiento entre los reactivos o productos, según sea el caso (es importante destacar que los estudios realizados con análisis de fuerzas de reacción, descritos por Toro-Labbe y colaboradores, conjeturan lo mismo [131, 132]). Al entrar a las vecindades del ET se tiene un comportamiento inverso, el desequilibrio disminuye mientras que la entropía de Shannon y la información de Fisher se comportan de forma

Figura 5.20: Perfil de la información de Fisher (espacio de posiciones) de dos reacciones tipo Diels-Alder, cada reacción tiene representado su camino exo y su camino endo. Los colores en la gráfica representan una escala de valores, donde los más altos corresponden a una tonalidad azul, y los más bajos a una tonalidad roja. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.).

casi constante.

Para poder ejemplificar que ocurre en esta reacción se puede recurrir, nuevamente, a intuir el proceso molecular visto desde una representación en forma de onda. Desde el punto de vista informacional se tiene una densidad electrónica que se volvió localizada y desordenada (compacta y con menos crestas u oscilaciones) y, a partir de esa topología, únicamente se modifica el ancho de las crestas. Dicho de otra forma, desde un punto de vista químico, hay una transferencia de cargas local, que no involucra a la molécula en su totalidad; es decir, para este proceso en particular, romper un enlace provocó una transferencia de carga únicamente en las zonas cercanas a los dobles enlaces. Esto explica por qué la zona de transición es diferente al de las demás reacciones; en los otros procesos reactivos, ya sea por el tamaño de los sistemas o su ambiente químico, la transferencia o redistribución de cargas involucra a toda la molécula, mientras que en esta reacción la transición ocurre en determinadas zonas de la molécula.

La fenomenología en espacio de momentos viene a resumir lo descrito en el párrafo anterior. Si todo el cambio de la reacción se da en una determinada zona, se esperaría que el flujo de electrones no fuera equiprobable para toda la molécula, es decir, habría regiones en el espacio molecular que tuvieran una mayor cantidad de movimiento que otras ($S(p)$ menor el (p) mayor). Esto se observa en las Figuras 5.22 y 5.23, donde se ha graficado la entropía de Shannon en espacio de momentos y la información de Fisher para la misma representación; ambas gráficas muestran que, numéricamente, la densidad de momentos es más deslocalizada y menos ordenada para el camino endo de ambas reacciones.

El desequilibrio en momentos (Figura 5.24) indica que el movimiento de los electrones tiende a volverse uniforme porque ya no se mueven en dos ambientes distintos (recordar que el comienzo de la reacción se conforma por la unión de dos moléculas), sino que, al analizar la reacción, el

Figura 5.21: Perfil del desequilibrio (espacio de posiciones) de dos reacciones tipo Diels-Alder, cada reacción tiene representado su camino exo y su camino endo. Los colores en la gráfica representan una escala de valores, donde los más altos corresponden a una tonalidad azul, y los más bajos a una tonalidad roja. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.).

El flujo de los electrones se realiza a lo largo de una sola molécula.

Lo anterior ha permitido explicar porque la zona de transición es diferente a las demás reacciones. Ahora sólo queda la duda del porque se forma en mayor preferencia el compuesto endo en lugar del exo. Tal y como se dijo anteriormente, siempre y cuando consideremos que los caminos de reacción son únicos y no pueden interconvertirse en otros, la razón del porque se forma un ET endo en lugar de un exo tendrá que provenir de los pasos anteriores al estado de transición.

En trabajos recientes [157] se argumenta que el motivo por el cual se decanta principalmente en su aducto endo, se deba a que todas las propiedades informacionales (así como otros parámetros fisicoquímicos) mantengan valores más bajos para el camino de reacción endo. Sin embargo, este argumento ya no es válido para darx2, donde los valores fisicoquímicos e informacionales no muestran una clara tendencia [157]. Empero, el argumento informacional cobra fuerza cuando tomamos en cuenta la densidad en momentos; si observamos las Figuras 5.22 y 5.23 se muestra que tanto la entropía de Shannon, como la información de Fisher, mantienen valores más bajos para el camino de reacción endo, tal y como se mencionó en líneas anteriores. Este nuevo argumento implicaría que el camino de reacción, para un esteroisómero en particular, se produce por una aceleración determinada de los electrones que, dado ese flujo, promueve la interacción óptima para un ET endo o un ET exo.

El estudio de las reacciones Diels-Alder ha demostrado el poder de las herramientas teórico-informacionales a la hora de interpretar el mecanismo de un camino intrínseco de reacción determinado. También se demostró que la estereoselectividad en reacciones Diels-Alder puede estar más vinculada con el flujo de los electrones que con la disposición espacial de los núcleos. Es importante resaltar que, dado el comportamiento de las medidas teórico-informacionales, la

Figura 5.22: Perfil de la entropía de Shannon (espacio de momentos) de dos reacciones tipo Diels-Alder, cada reacción tiene representado su camino exo y su camino endo. Los colores en la gráfica representan una escala de valores, donde los más altos corresponden a una tonalidad azul, y los más bajos una tonalidad roja. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.).

complejidad de esta reacción mostrara una tendencia a disminuir sus valores en el transcurso del proceso, esto para ambos espacios.

5.5. Conclusiones

A lo largo de este capítulo se mostraron algunas reacciones elementales y como se puede estudiar la fenomenología a partir de la evolución del contenido informacional. A través de este estudio se pudo demostrar que la antigua descripción de los procesos químicos, en la que el movimiento de los electrones jugaba parte esencial de la narrativa de un mecanismo de reacción, se puede enriquecer con la evolución de la densidad electrónica; y no solo eso, también es posible cuantificar el cambio de la distribución electrónica a lo largo de un proceso reactivo con ayuda de las herramientas teórico informacionales.

Es importante destacar que la descripción de la densidad electrónica en espacio de momentos es una representación física que el químico ha ido dejando de lado, a pesar de contener información importante sobre las moléculas [114, 115, 117, 118] y sus procesos reactivos. Con ayuda de la teoría de la información se demostró que los cambios en la geometría molecular, a lo largo de una reacción, también alteran el movimiento de los electrones. No sobra resaltar el hecho de que este flujo de electrones permitiera generar interacciones que promovieran los rompimientos/formaciones de enlace, o la distribución de cargas, ya sea por medio de interferencias constructivas o destructivas.

Otra conclusión importante es el hecho de que las diferentes reacciones estudiadas siguen ciertas tendencias que comparten ciertas peculiaridades entre ellas. Dichas particularidades se mencionan a continuación:

Figura 5.23: Perfil de la información de Fisher (espacio de momentos) de dos reacciones tipo Diels-Alder, cada reacción tiene representado su camino exo y su camino endo. Los colores en la gráfica representan una escala de valores, donde los más altos corresponden a una tonalidad azul, y los más bajos una tonalidad roja. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.).

1. El comienzo de una reacción únicamente involucra el acercamiento entre los reactantes. Este fenómeno implica que el volumen en que se concentra cierta densidad electrónica tiende a reducirse. Esto se refleja con un decremento en la entropía de Shannon y la Información de Fisher para el espacio de posiciones. Este comportamiento decreciente se mantiene, por lo general, hasta alcanzar zonas cercanas al proceso de ruptura de enlace.
2. El desequilibrio (en espacio de posiciones), también al inicio de una reacción, tiende a aumentar o permanecer constante hasta el momento en que comienza algún proceso que tienda a redistribuir la carga a lo largo de toda la molécula.
3. La zona de transición presenta características comunes para reacciones del mismo tipo. Para procesos reactivos de diferentes tipos se observan zonas de transición con propiedades muy particulares para cada una de ellas.
4. Después de la zona de transición, si la reacción involucra dos especies reactivas que interactúan para formar dos productos, la densidad electrónica tiende a deslocalizarse y ordenarse debido a que los dos sistemas comienzan a separarse. Si el proceso corresponde a una reacción de adición, la densidad electrónica continuará volviéndose más local y menos ordenada; esto se debe a que, antes de la reacción, la distribución de la densidad electrónica se reparte a lo largo de dos moléculas; por otro lado, para esta clase de reacciones, el desequilibrio tiende a aumentar después de que terminan de formarse los enlaces, indicando que este proceso relaja la estructura y redistribuye la carga a lo largo de la molécula recién formada.
5. En la mayoría de las reacciones, en la zona de transición, se percibe que la densidad

Figura 5.24: Perfil del desequilibrio (espacio de momentos) de dos reacciones tipo Diels-Alder, cada reacción tiene representado su camino exo y su camino endo. Los colores en la gráfica representan una escala de valores, donde los más altos corresponden a una tonalidad azul, y los más bajos una tonalidad roja. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.).

de momentos se localiza y se ordena; lo cual indica que la mayor parte de la densidad electrónica adquiere cierta velocidad que propicia el fenómeno de transición.

Estos puntos vienen a remarcar el hecho de que hablar de descriptores de localidad/no localidad, desequilibrio/uniformidad y orden/desorden nos permite caracterizar procesos fundamentales en los cuales descansa la Química conceptual, tales como el movimiento de los electrones, las transferencias de carga, el rompimiento y formación de enlaces, entre otros más; es decir, un resultado sumamente importante, es que las propiedades teórico-informacionales permiten recuperar, de manera casi natural, los conceptos que por tanto tiempo se han manejado en el argot de la Química.

Por otro lado, y abordando el interés de la aplicación de la Química en el desarrollo tecnológico, se puede decir que lo expresado hasta ahora es la interpretación sicoquímica del contenido informacional a lo largo de una reacción; sin embargo, si hemos conjeturado que la realidad puede interpretarse como información siendo procesada a través de operaciones computacionales, surge la pregunta (ver capítulo 1) >De qué manera se puede conceptualizar una reacción química bajo esta perspectiva basada en la computación y el procesamiento de información? Para contestar esta pregunta consideremos el inicio de las reacciones que se analizaron a lo largo de este capítulo. Cada reacción consta de reactivos y productos; visto desde una perspectiva "computacional", los reactivos serán considerados como el "input" y los productos serán el equivalente al "output", por lo tanto la operación computacional corresponderá a la zona de transición, tal y como se ha ido planteando desde el capítulo 2. Ahora bien, dado la naturaleza del proceso, se puede conjeturar que el procesamiento de información no se debe a un agente externo, sino que las mismas moléculas realizan la operación computacional entre ellas. Es como concebir la

existencia de dos autómatas que interactúan entre ellos, se comunican y evolucionan a partir de compartir información.

Profundizando un poco más en el análisis, por teoría de información clásica o cuántica [158, 159], se sabe que la transmisión de datos entre dos sistemas requiere de un medio físico o canal, y los sistemas químicos no son la excepción. Cuando las interacciones intermoleculares son propicias se comienza una transferencia de información entre los dos sistemas reactivos. Cuando las moléculas han finalizado el procesamiento de información el canal entre ellas tiende a desvanecerse; sin embargo, cuando la transferencia de información promueve la adición de dos productos en uno, el canal de transmisión que comparten los dos reactivos se fusiona con el nuevo sistema molecular recién formado. Visto de una manera "burda", si así se quiere percibir, el proceso es como compartir datos a través de un dispositivo portátil y un computador; una vez que se terminó la transferencia de datos, la comunicación entre ambos componentes se ve interrumpida y se procede a retirar el dispositivo portátil.

Lo descrito anteriormente cobra sentido cuando se observa el comportamiento bioquímico de los organismos vivos [160, 161, 7]. Por lo tanto, un análisis informacional de moléculas con importancia biológica será conveniente para comenzar a interpretar este tipo de sistemas a través de este nuevo paradigma que brinda la física y la química de la información. La siguiente parte de la tesis intenta desarrollar estas ideas a través de analizar los aminoácidos esenciales.

Parte III

Bioquímica de la información.

Captulo 6

El vnculo entre la qumica, la biologa y la informaci3n.

En Biologa se estudian una gran cantidad de sistemas diferentes, desde organismos en extremo complejos como los seres humanos, hasta peque#nas asociaciones moleculares que no se sabe si clasi carse como vivas o muertas, como los priones. Sin importar la clase o tipo de sistema biobgico, todos ellos comparten una caracterstica en comun, y esa es la gran cantidad de sustancias y compuestos qumicos que se involucran en los procesos vitales de los seres vivos. Desde la sntesis de protenas, hasta la replicaci3n del c3digo geretico, todos los mecanismos biobgicos estn regulados por sistemas moleculares. Diversos campos del saber como la fsica, biologa, qumica, convergen entre ellos cuando se abordan sistemas pertenecientes a la escala molecular. Esto se debe a la complejidad inherente que exhiben los sistemas biobgicos; inclusive, el organismo unicelular m#s "sencillo" lleva a cabo incontables procesos fsicos y qumicos , los cuales no son independientes, ni excluyentes entre s.

Esta intrincada red de eventos bio sicoqumicos esta mediada por la interconexi3n entre diversos complejos moleculares, los cuales se comunican a traves de se#ales qumicas procedentes de mol#culas m#s peque#nas.

Un claro ejemplo de la regulaci3n qumica que ocurre en los organismos vivos son los procesos hormonales [162]. Estos compuestos qumicos se producen en organismos multicelulares a traves de organos especializados llamados g#ndulas y su interacci3n con otros organos o tejidos permite regular una variedad de procesos siobgicos como el metabolismo, la respiraci3n, el crecimiento, la reproducci3n, entre otros m#s.

Otro aspecto importante de la regulaci3n y se#alizaci3n (bio)qumica es que este fer3meno no est# limitado a los procesos internos de un organismo, tambi#n se realiza con la nalidad de promover la interacci3n entre dos o m#s seres vivos, ya sean de la misma o diferente especie. Tal es el caso de la "Percepci3n del Quorum"(Quorum sensing) [163] en donde un estimulo qumico, provocado por un sistema biobgico, es enviado a otros organismos para regular la densidad de la poblaci3n; dicho estmulo qumico engloba diferentes mol#culas que pueden ser utilizadas a manera de se#ales.

Estos procesos que mantienen conectadas diferentes funciones internas, o que permiten la interacci3n con diversos organismos, son pruebas inminentes de un fer3meno de comunicaci3n entre sistemas biobgicos [164], el cual se encuentra mediado por fer3menos que, claramente, involucran procesos qumicos. Por lo tanto, para comprender como se autoregulan los sistemas vivos se requiere conocer, en mayor medida, la qumica detras de los procesos biobgicos.

Por otra parte, el concepto de informaci3n en la biologa ha tenido un rol prominente, principalmente cuando se trata de Geretica y sus areas a nes, o de neurociencias y los procesos

cognitivos. En el primero de ellos se estudian las propiedades del código genético como acarreadores de información y las implicaciones bioquímicas, biológicas y evolutivas de dicho código. En el campo de las neurociencias se estudia el comportamiento del sistema nervioso, la forma en como se perciben las señalizaciones y el procesamiento de la información a nivel neuronal.

Sin embargo, la información en biología también se hace presente en formas menos obvias a lo descrito en el párrafo anterior. Es más, cuando se mencionaba la importancia de las ciencias Químicas en la Biología se abordó someramente el concepto de "comunicación a través de señales químicas". Esto implica que la Biología involucra diferentes estados del procesamiento de la información. Por una parte tenemos el código genético que almacena la información biológica y, a su vez, es una gran base de datos que contiene las instrucciones para el buen funcionamiento y desarrollo de los sistemas biológicos. Una de sus funciones principales es la síntesis de proteínas; estos agregados moleculares se involucran en una gran cantidad de procesos tales como la catálisis de reacciones metabólicas, la misma replicación del ADN, transportar moléculas, iniciar eventos de cadenas de reacción, receptores transmembranales, entre otros más; en otras palabras, las proteínas están involucradas en todos los procesos donde la transmisión de señales químicas se hace presente, son en cierta forma, y guardando toda proporción biológica, las encargadas de transmitir y traducir la información química en información biológica y viceversa. En una última capa esta la forma en como percibimos la información de nuestro entorno, para algunas bacterias es a través de la quimiotaxis o magnetotaxis, otros organismos obtienen información del medio a través de sonidos o fotones irradiados a una cierta longitud de onda.

Siguiendo esta misma línea de pensamiento, podremos decir que la información se puede representar a diferentes niveles, y dependiendo de la escala en que nos encontremos es la forma en como accedemos y procesamos la información (ver Figura 6.1). Por ejemplo, el ser humano (y otros organismos complejos) interactúan con otros sistemas y el entorno a través de sus sentidos, cada una de las cosas que percibimos son traducidas a impulsos o señalizaciones moleculares que son interpretadas por un conjunto especializado de macromoléculas (la mayoría proteínas). Estas moléculas biológicas transmiten y propagan la información química a diferentes tejidos u órganos, en donde estas señales vuelven a ser interpretadas y promueven una serie de eventos que dependen del tipo de señal química. Esta serie de eventos está mediada, principalmente, por el código genético, el cual contiene información almacenada que dicta las instrucciones a seguir para determinadas señales moleculares; es decir, a partir de diferentes estímulos químicos el ácido desoxirribonucleico (ADN) promueve la síntesis de diferentes proteínas, se replica o se modifica.

La interacción interna y externa de los diferentes organismos está mediada principalmente por las señales químicas, por tal motivo, la Química y la información son temas de gran impacto al momento de abordar sistemas biológicos. Es aquí donde cobra importancia el estudio de la Biología a través de la Química de la Información [5]. Esta nueva rama de la química ha demostrado que los cambios en la información contenida en las moléculas está vinculada, de cierta manera, con procesos de reactividad y otros fenómenos químicos (ver parte II). Por lo tanto, si los sistemas biológicos tienen la capacidad de detectar y procesar esta información química, no solo podremos describir la biología a partir de este nuevo paradigma científico, también seremos capaces de entender la química detrás de la biología lo cual beneficiará nuestro conocimiento sobre la manipulación de sistemas químicos, ya sea para el diseño de nuevos fármacos, para la creación de materia programable [165, 166, 167], o la síntesis de nanomaquinas [168]. En fin, las aplicaciones generadas por descubrir el papel de la información química en biología son un tema que está despertando un gran interés para la ciencia de vanguardia y la tecnología del futuro [41].

En esta tercera parte de la tesis se abordó un estudio que muestra la importancia de la Química de la información en la biología. Se decidió estudiar los veinte aminoácidos esenciales

Figura 6.1: Diferentes escalas del procesamiento de información en el ser humano.

debido a que este conjunto de moléculas son los bloques fundamentales para construir proteínas; y, a su vez, las proteínas están presentes en una ininidad de procesos biológicos, por lo tanto, un primer paso biológico para introducir la "Bioquímica de la información" será mediante el estudio de la unidad primaria de las proteínas, los aminoácidos.

Los resultados obtenidos de ese estudio nos permitieron demostrar la importancia del contenido informacional a la hora de clasificar los aminoácidos y las relaciones entre la estructura y su función química a partir del marco de la teoría de la información clásica. Además se ha logrado obtener un mayor entendimiento de la interpretación química de los descriptores informacionales, lo cual será de gran utilidad para futuros estudios.

Captulo 7

Contenido informacional de los aminoácidos esenciales.

Las proteínas son biomoléculas de gran tamaño que se encuentran en todo organismo vivo y realizan un sinnúmero de funciones biológicas. Algunas son sintetizadas con la finalidad de dar soporte estructural, tal como la queratina o la fibrina; otras más catalizan miles de reacciones biológicas en el interior de la célula. Sin embargo, a pesar de las diferentes funciones realizadas por las proteínas, todas ellas se componen de unidades elementales llamadas aminoácidos.

Tal y como su nombre lo indica, los aminoácidos son moléculas orgánicas bifuncionales que contienen un grupo amino básico y un grupo carboxílico ácido (ver Esquema 7.1). Las propiedades físico-químicas de estos grupos funcionales permite a los aminoácidos unirse y formar grandes cadenas entre ellos. Esta unión de aminoácidos suele denominarse como péptido, y la unión de varios péptidos conforman a una proteína. El enlace que mantiene unido a un péptido se le conoce como enlace amida o enlace peptídico (ver Esquema 7.1).

Se conocen alrededor de 500 aminoácidos [169] y pueden clasificarse de diferentes maneras, ya sea por la localización de su grupo funcional (carbono α , β , o γ), por su polaridad, por el grupo de la cadena lateral (R), por el pH, y otras más. De los 500 aminoácidos que se conocen solo veinte son considerados como esenciales ya que son necesarios para la síntesis de proteínas; curiosamente el ser humano solo puede sintetizar 10 de ellos, y el resto debe conseguirse a través de los alimentos. En la Figura 7.1 se encuentran representados los nombres de los aminoácidos esenciales y su fórmula estructural; y en la Figura 7.2 se encuentra una de las clasificaciones [170] más generales de estos 20 aminoácidos.

Estos veinte aminoácidos esenciales pueden existir en cualquiera de dos formas enantioméricas; por lo que se les puede denominar L-aminoácidos o D-aminoácidos y cada uno es la "imagen especular" del otro. A esta propiedad se le conoce como quiralidad y se caracteriza por la presencia de un carbono asimétrico, esto provoca que dos moléculas quirales (o enantiómeros) no puedan superponerse una a la otra (ver Esquema 7.2).

El concepto de quiralidad en la Química es de gran interés debido a que los sistemas vivos se conforman de moléculas quirales (proteínas, azúcares, esteroides, feromonas, entre otras más); y es aún más notable el hecho de que una gran cantidad de productos naturales son homoquirales [171]; esto es, todos los componentes de una biomolécula presentan un solo tipo de enantiómero, por ejemplo, las proteínas en su extensa mayoría se componen únicamente de L-aminoácidos.

Es debido a la composición química de los grupos funcionales de los aminoácidos, y a la propiedad de poder autoensamblarse para formar estructuras homoquirales, que este tipo de entidades moleculares generan un gran interés y expectativa en el ámbito científico y tecnológico. Por ejemplo, por el lado científico se pretende comprender el mecanismo en que una cadena

Esquema 7.1: Estructura general de los aminoácidos. Son moléculas quirales (la mayoría) compuestas por un grupo funcional amino (NH_2) y un grupo carboxilo (COOH), y una cadena lateral R.

Figura 7.1: Nombre, abreviatura y fórmula estructural de los 20 L-aminoácidos esenciales.

Figura 7.2: Diagrama de Venn que muestra las diferentes formas en que pueden clasificarse los 20 aminoácidos esenciales, en función de las propiedades químicas de la cadena lateral R.

Esquema 7.2: Un L-aminoácido es la imagen especular con respecto a su D-enantiómero. A esta propiedad se le llama quiralidad.

polipeptídica puede generar una proteína con estructura terciaria y cuaternaria, o querer indagar el papel que juegan determinados aminoácidos en el sitio activo de una reacción enzimática; por el lado tecnológico existe un creciente interés en abordar nanosistemas autoensamblables [172, 173] y la mejor manera de obtener estos productos sintéticos es comprendiendo la bioquímica de autoensamblaje de los aminoácidos. Dicho de otra manera, el poder entender mejor a los aminoácidos, y sus propiedades (como la homociralidad), nos brinda un mayor conocimiento sobre los sistemas biológicos, el cual nos permitiría desarrollar desde fármacos más eficaces, hasta enzimas artificiales que se comportaran como pequeñas máquinas pero en una escala nanométrica [168].

En los capítulos anteriores se demostró que, a partir de un estudio fenomenológico, el análisis teórico informacional es capaz de describir diversos procesos de interés químico, tal como la disociación, las rotaciones internas e incluso la reactividad, el cual es un tema de gran interés para cualquier campo vinculado a la Química. Sin embargo, las cantidades entópicas, provenientes de la física de información, han sido capaces de detectar patrones de gran relevancia en señales eléctricas provenientes de fuentes biológicas [174, 175]; también han logrado clasificar átomos y moléculas de acuerdo a su contenido informacional y su complejidad [101]. Por tal motivo, se consideró la idea de analizar el contenido informacional de los 20 aminoácidos esenciales, con la finalidad de poder encontrar algún vínculo entre las medidas informacionales con la bioquímica de estos bloques de construcción biológica, y poder observar si existe algún principio informacional que permita cualificar si un enantiómero es L, o es D.

Para llevar a cabo este estudio, se seleccionaron los 20 L-aminoácidos reportados en la "Protein Data Bank" (PDB), la cual provee una representación estándar de estructuras macromoleculares generadas por difracción de rayos-X y RMN. A partir de las geometrías de los aminoácidos se procedió a ubicar, en un mapa de Ramachandran [176], que los ángulos phi-psi, para cada aminoácido, tuvieran valores biológicamente permitidos; posteriormente se procedió a optimizar la geometría de los 20 L-aminoácidos pero manteniendo la estructura central congelada para preservar los ángulos phi y psi. A partir de esos datos se calculó la densidad electrónica, para

cada aminoácido, y se analizó su contenido informacional. Con la finalidad de averiguar si las medidas teórico-informacionales pueden resaltar algún vínculo con el fenómeno de la quiralidad, se procedió a obtener los D-aminoácidos a partir de las estructuras provenientes del PDB; esto se logró al intercambiar los grupos amino y carboxilo de cada estructura L; después se corroboró que los ángulos phi-psi, generados por el intercambio, siguieran conservando valores cercanos a su contraparte L; posteriormente se realizó la optimización de la geometría de igual manera que con los L-enantiómeros. Al final se analizó su densidad electrónica con las medidas teórico-informacionales. Los cálculos de estructura electrónica se realizaron con la paquetera de química computacional G09 [127]; se empleó el funcional M062X [177] en combinación con el conjunto de funciones base 6-311++G(d,p). La densidad electrónica y las medidas teórico-informacionales se obtuvieron con un software, elaborado en nuestro laboratorio, basado en rutinas de integración numérica en 3D [128, 129] y el programa DGRID [119]. Cabe señalar que, por cuestiones prácticas, no se ha analizado la densidad en espacio de momentos; sin embargo, dado la riqueza que aporta este tipo de estudios, en sistemas atómicos y moleculares, no se descarta la idea de complementar el presente trabajo con el enfoque que pudiera aportar la densidad electrónica de los aminoácidos en espacio de momentos. Tal y como se ha estipulado a lo largo de la presente investigación, todas las magnitudes están representadas en unidades atómicas.

7.1. Análisis teórico informacional.

Para comenzar, se han graficado en puntos de actuación unidimensionales las medidas teórico-informacionales S, I y D, de los 20 L-aminoácidos esenciales y sus contrapartes D-enantioméricas (ver Figura 7.3). Aparentemente ambos grupos de enantiómeros mantienen tendencias similares, por lo cual si analizamos un conjunto de los aminoácidos (ya sea L o D), la descripción será la misma para el conjunto restante.

En general, es posible verificar que la entropía de Shannon y el desequilibrio poseen tendencias semejantes pero contrarias (los aminoácidos con menor entropía son aquellos con mayor desequilibrio y aquellos con mayor entropía poseen menor desequilibrio, a excepción de la cistina y metionina), sin embargo, no agrupan a los aminoácidos de la misma manera. La información de Fisher no sigue ninguna tendencia similar a las dos medidas anteriores y por consiguiente posee una forma diferente de agrupar a los aminoácidos. A continuación se describe el comportamiento de los diferentes descriptores del contenido teórico informacional.

En la Figura 7.4 es posible observar seis grandes agrupaciones en términos de la entropía de Shannon:

- Glicina.
- Cistina, alanina, serina.
- Ácido aspártico, treonina, asparagina, prolina, metionina.
- Ácido glutámico, valina, glutamina, histidina, leucina, isoleucina.
- Lisina, fenilalanina, tirosina, arginina.
- Triptófano

Dentro de cada agrupación, se puede observar que algunos aminoácidos exhiben valores de la entropía de Shannon que los mantienen más juntos todavía. Si pudiéramos representar estas

Figura 7.3: Per I unidimensional, en unidades abmicas (u.a.), de las medidas teórico-informacionales de los L-aminoácidos y D-aminoácidos.

Figura 7.4: Perfil unidimensional de la entropía de Shannon para los 20 L-aminoácidos esenciales.

agrupaciones en términos de la entropía de Shannon se tendrá una clasificación de los aminoácidos en términos del incremento de su deslocalización, tal y como se muestra en el Esquema 7.3. Las barras verticales corresponden a los grupos y las horizontales a los subconjuntos.

Una inspección un poco más detallada del Esquema 7.3 nos puede decir que la entropía de Shannon incrementa conforme aumenta el número de electrones. Sin embargo, esta tendencia no es lineal y un ejemplo claro se da en el segundo grupo del Esquema 6.3, donde la cistena tiene mayor número de electrones en comparación a la alanina y serina; sin embargo, el grupo tiol de la cistena provoca una densidad electrónica más compacta lo cual es detectado por la entropía de Shannon.

Si recordamos el diagrama de Venn de la Figura 7.2, es posible observar que los aminoácidos clasificados como pequeños y diminutos, corresponden, en su mayoría con los primeros tres grupos que la entropía de Shannon clasifica de manera natural. Por lo tanto, una primera conjetura es que la entropía de Shannon nos permite cuantificar el volumen en que se concentra la densidad electrónica; un volumen más pequeño conlleva una densidad más localizada y un volumen más grande está relacionado una densidad deslocalizada. Otro punto importante es que los grupos funcionales juegan un papel muy importante a la hora de localizar o deslocalizar la densidad. Por ejemplo, si comparamos la asparagina (asn) con el ácido aspártico (asp), resulta que este último aminoácido está más localizado (ocupa menos volumen) en comparación a la asparagina; esta diferencia se debe al grupo funcional -OH del ácido aspártico.

Para el caso del desequilibrio (ver Figura 7.5) podemos observar otro tipo de clasificación que, de acuerdo a la Figura 7.5, exhibe un comportamiento más lineal conforme aumenta el número de electrones:

- Triptófano.
- Tirosina, arginina, fenilalanina.

Esquema 7.3: Clasificación de los 20 aminoácidos esenciales en base a su localización de su densidad electrónica.

Figura 7.5: Per I unidimensional del desequilibrio para los 20 L-aminoácidos esenciales.

- ácido Lisina, histidina, leucina, isoleucina.
- Glutamina, ácido glutámico, valina.
- Prolina, asparagina, treonina, ácido aspártico
- Serina.
- Alanina.
- Glicina, cistena.
- Metionina.

En los aminoácidos, con excepción de los dos azufrados, el aumentar el número de electrones y el tamaño de la molécula provoca que la densidad tienda a hacerse más uniforme. De acuerdo a la Figura 7.5 se puede ver que la agrupación antes mencionada es muy arbitraria debido a que no existen grupos tan marcados como en el caso de la entropía de Shannon, e inclusive podrán organizarse como los aminoácidos más uniformes (menos desequilibrio) y menos uniformes (mayor desequilibrio). Por consiguiente, tendremos dos posibles clasificaciones de los aminoácidos basadas en la uniformidad. Ambas se representan en el Esquema 7.4 y Esquema 7.5.

El desequilibrio en este estudio nos permite intuir que los aminoácidos más pequeños, y con cadenas laterales que posean grupos funcionales electroattractores, tienden a una densidad electrónica distribuida menos uniformemente. En cambio, los aminoácidos aromáticos exhiben una densidad electrónica uniformemente distribuida.

La información de Fisher presenta una tendencia diferente; de acuerdo a la Figura 7.6, una posible agrupación de los aminoácidos en base a su orden/desorden, es la siguiente:

Esquema 7.4: Clasificación de los 20 aminoácidos esenciales en base a los valores de la uniformidad de su densidad electrónica.

Esquema 7.5: Clasificación de los 20 aminoácidos esenciales en no uniformes (izquierda) y uniformes (derecha).

Figura 7.6: Per I unidimensional de la información de Fisher para los 20 L-aminoácidos esenciales.

- Leucina, isoleucina, lisina, valina, fenilalanina, triptófano, arginina, prolina
- Tirosina
- Histidina, alanina
- Glutamina, treonina
- Asparagina, ácido glutámico, glicina, serina
- Ácido aspártico
- Metionina, cistina

Sin embargo, esta agrupación será muy arbitraria puesto que la primera clasificación tiene aminoácidos con valores diferentes de Fisher, y el analizar su estructura química tampoco nos permite explicar lo ocurrido con esta medida teórico informacional.

Al graficar la información de Fisher, respecto al número de electrones, surge un patrón en extremo interesante, se puede apreciar que de la leucina a la izquierda hay un patrón cuasi-simétrico con respecto a los aminoácidos ubicados a la derecha de la leucina. Esto se puede ver en la Figura 7.7. Si reinterpretemos el comportamiento de Fisher con respecto al número de electrones, e intentamos visualizar cada una de las estructuras químicas, se tendrá algo semejante al Esquema 7.6.

Esta nueva representación es extraordinariamente interesante porque se pueden generar conjuntos y subconjuntos acordes con la intuición química. El primer conjunto es el de la leucina e isoleucina. A partir de estos dos aminoácidos se pueden generar dos subconjuntos: aquellos con mayor número de electrones en comparación al primer conjunto, y aquellos con menor número

Figura 7.7: Perfil de la información de Fisher en función del número de electrones de los 20 L-aminoácidos esenciales.

de electrones. El conjunto que se desplaza a la izquierda (menor número de electrones) mantiene las estructuras más desordenadas, y son la glicina, alanina, prolina y valina; entre varias de las clasificaciones que se han intentado realizar se tiene que este conjunto aglomera a los aminoácidos alifáticos. Por otra parte, las estructuras más desordenadas, a la derecha de la leucina e isoleucina, son: lisina, fenilalanina, triptófano, arginina, tirosina e histidina; estos aminoácidos pueden actuar como alifáticos y algunas otras clasificaciones agrupan a cuatro de ellos como aromáticos; este subconjunto también considera que la arginina y lisina poseen características en común y pueden considerarse como aminoácidos polares [170].

Siguiendo con el análisis de la Figura 7.7, la información de Fisher es capaz de agrupar la treonina y serina en un conjunto cercano. Cabe señalar que, dentro de una proteína, la sustitución entre estos aminoácidos es altamente favorecida en comparación con el resto de ellos [170]. Los otros dos subgrupos de aminoácidos engloban al ácido aspártico y asparagina en un subgrupo, la glutamina y el ácido glutámico en otro, y la cistina y metionina poseen, cada uno, una clasificación aparte.

Se debe tener presente el diagrama de Venn en la Figura 7.2. Ahí se puede observar, fácilmente, la posibilidad de ordenar de diferentes maneras a los aminoácidos. Por ejemplo, la histidina es hidrofóbica, alifática y aromática, puede ser polar y estar cargada positivamente, la cual cumple con características similares a la lisina y arginina; acorde con la información de Fisher, este criterio se cumple.

Un trabajo reciente, realizado por A. Nagy [178], hace alusión a las propiedades intrínsecas de la entropía de Shannon en sistemas combinatorios. Tanto el número de electrones, como la energía potencial son términos que se pueden obtener partiendo de la entropía de Shannon [178]; por lo tanto, si la información de Fisher expresada en términos del número de electrones nos brinda una interesante aportación en este tema, se podrá pensar que la información de Fisher, o el desequilibrio, en términos de la deslocalizabilidad de los aminoácidos será capaz de arrojar

C7. Contenido informacional de los aminoácidos esenciales.

Figura 7.8: Plano de información I-J de los L-aminoácidos esenciales.

resultados igual de interesantes.

Una de las medidas que puede expresar el contenido informacional en pares de cantidades entópicas es el plano de información. Si quisiéramos representar el orden en términos de la deslocalizabilidad, el plano informacional I-J sería la opción idónea para hacerlo. En la Figura 7.8 se muestra el plano I-J de los 20 aminoácidos. En cambio, para observar la relación entre uniformidad y deslocalizabilidad se puede emplear el plano L-D, que se encuentra representado en la Figura 7.9.

Estos planos informacionales nos muestran la relación guardada entre las tres medidas informacionales antes analizadas. El plano L-D (Figura 7.9) nos indica que la relación entre entropía de Shannon y el desequilibrio es isocompleja para los aminoácidos. Esto significa que los aminoácidos son moléculas que distribuyen su carga electrónica conforme aumenta el volumen molecular; dicho de otra forma, cada aminoácido posee una densidad electrónica uniforme en relación con el espacio que ocupa. No importa la cadena lineal de cada aminoácido, la estructura molecular está diseñada para aprovechar al máximo el espacio de volumen al cual se encuentra con nado. Este resultado había que tenerlo presente para futuros estudios y observar si lo mismo ocurre con familias de moléculas sintéticas.

Por otro lado, el plano I-J muestra un comportamiento más intrincado (Figura 7.8); esto es, los aminoácidos expresados en términos de la deslocalizabilidad y orden no son sistemas enteramente isocomplejos. Sin embargo, hay un patrón interesante que salta a la vista, existen aminoácidos que se ordenan a expensas de incrementar su deslocalización (contrario a la tendencia marcada por la línea de isocomplejidad, o límite inferior); la mayor parte de este singular grupo de aminoácidos contienen un cierto grado de aromaticidad. El haber observado dicho patrón, nos lleva a intuir que esta plano refleja la correlación que mantiene cada aminoácido con los 19 restantes. Por ejemplo, si partiéramos de la glicina y desearáramos deslocalizar su densidad electrónica, pero manteniendo su ordenamiento constante, encontraríamos una relación con la serina, la asparagina y el ácido glutámico. Desde un punto de vista químico esto tiene mucho

Figura 7.9: Plano de información L-D de los L-aminoácidos esenciales.

interés porque se están presentando indicios de que la deslocalización de un sistema (incrementar su entropía) no necesariamente tendrá que volverlo más desordenado. También es posible observar, contrario a los aminoácidos aromáticos, isocomplejidad por parte de algunos aminoácidos alifáticos.

7.2. Homoquiralidad en aminoácidos.

Para continuar con el estudio de los aminoácidos, comparamos cada una de las propiedades calculadas de un L-aminoácido, con su respectivo D-aminoácido. Un primer estudio nos motivó a continuar con esta línea de investigación debido a que se demostró que la información de Fisher, la entropía de Shannon, y el desequilibrio eran capaces de distinguir, aparentemente, los aminoácidos L de sus conformeros D[179].

Después de haber observado estos resultados tan interesantes, decidimos corroborarlos con otro experimento. De una rodopsina, consultada en la PDB, se extrajeron 5 conformaciones distintas para cada aminoácido. Para lograrlo se graficó cada aminoácido en un plano de Ramachandran [176] y se seleccionaron 5 conformeros, por cada aminoácido, que tuvieran diferentes valores de sus ángulos phi y psi. Posteriormente, a partir de estos L-aminoácidos se construyeron los D-aminoácidos correspondientes de la misma forma en que se obtuvieron para el estudio previo.

Al comparar los diferentes aminoácidos, uno a uno, se encontró que los primeros resultados no eran reproducibles. Esto era lógico de esperarse, debido a la comparación errónea entre medidas informacionales. La geometría de las medidas teórico-informacionales [180] se puede comparar estrictamente mediante el uso de las divergencias informacionales [181, 182]; por lo tanto, si existe una diferencia en la información de los L y D aminoácidos, una medida de

¹Las divergencias son una medida de la similitud entre dos densidades de probabilidad. Se emplean para cuantificar qué tanto se diferencia (o se aleja, si hablamos en términos de distancia) una densidad de probabilidad con respecto a otra de referencia)

divergencia será la mejor herramienta para comparar ambos sistemas moleculares. Actualmente se están desarrollando estos estudios en nuestro laboratorio y, si los resultados preliminares revelasen cosas interesantes, se estaría describiendo una nueva forma de cuantificar y cualificar la homociralidad.

7.3. Conclusiones.

Las medidas teórico-informacionales se han podido aplicar en procesos de reactividad química. Nos han permitido entender la evolución del contenido informacional molecular y la relación existente entre la fenomenología fisicoquímica y la información. Sin embargo, son escasos los estudios realizados para averiguar si la densidad electrónica, como fuente pura de información química, puede manifestarnos propiedades vinculadas con nociones y conceptos bioquímicos y biológicos. Precisamente, la finalidad de estudiar los aminoácidos es indagar si las diferentes propiedades teórico-informacionales nos permiten reproducir la bioquímica que se conoce sobre estos bloques esenciales para la biología.

Se encontró que la entropía de Shannon indica la cantidad o el espacio de información que puede poseer un aminoácido; lo cual se ve reflejado como el volumen que ocupa en el espacio. El desequilibrio nos muestra qué tan uniforme (o no) se encuentra distribuida la información a través de ese espacio molecular.

El caso de la información de Fisher es todavía aun más interesante. Esta propiedad teórico-informacional nos muestra que el orden (o desorden) de la densidad electrónica (la forma en como se estructura, punto a punto de la densidad electrónica) puede ser la que da origen a las clasificaciones químicas o bioquímicas que ya se conocen en los aminoácidos, o inclusive en otras moléculas; esto se mostró al agrupar los aminoácidos en términos de la información de Fisher. Estas observaciones son de suma importancia porque resaltan los primeros indicios de que resultados importantes en bioquímica son reproducibles a partir de propiedades teórico-informacionales.

Más interesante aun es el resultado de los planos informacionales. Estas medidas nos indican que un sistema con carácter isocomplejo puede ser estudiado a través de su relación uniformidad/deslocalizabilidad (plano L-D), u orden/deslocalizabilidad (plano I-J). El plano L-D para los aminoácidos exhibe un comportamiento isocomplejo, lo cual indica una compensación entre deslocalizar la densidad electrónica y distribuir la carga uniformemente. En cambio, el plano I-J muestra una tendencia de isocomplejidad muy marcada para los aminoácidos hidrofóbicos, los demás aminoácidos exhiben un comportamiento semejante a la isocomplejidad, lo que permite indicar que existe un relación isocompleja entre un cierto conjunto de aminoácidos. Aquellos aminoácidos que no están conectados por una pendiente semejante a la del límite inferior también están vinculados, pero su relación es complicada. Por ejemplo, la serina y la treonina se encuentran en un camino isocomplejo (Figura 7.8), y se sabe que tienen propiedades semejantes dentro de una estructura proteica [170]; en cambio, la alanina y la metionina no comparten propiedades en común y, por lo tanto, no son isocomplejas.

Otro punto importante a destacar, en relación con los planos, es que se ha logrado vincular la entropía de Shannon y el desequilibrio con el espacio en que se alberga la densidad electrónica y la forma en que esta se distribuye, entonces podemos empezar a intuir que la deslocalizabilidad en conjunto con el grado de uniformidad mantienen una relación con lo que en Química conocemos como "geometría molecular". Por otra parte, este estudio refleja una cierta relación entre la información de Fisher y conceptos químicos. Por lo tanto, un plano informacional IJ, o algún otro basado en Desequilibrio e información de Fisher, podrá orientar al modelador molecular y al químico/bioquímico experimental sobre qué moléculas pueden diseñarse siguiendo una relación

Figura 7.10: Prototipo de un mapa informacional en 3-D de los L-aminoácidos esenciales.

estructura-actividad; es decir, si esta conjetura demostrase ser cierta, se podrán validar de mejor manera los métodos QSAR a través de un principio informacional.

Este vínculo entre la distribución de la carga (desequilibrio) con el espacio en que se encuentra localizada (entropía de Shannon) y las propiedades fisicoquímicas (información de Fisher), nos incita a pensar que las moléculas podrán caracterizarse a través de un mapa tridimensional, donde cada punto en el espacio corresponde a un cierto valor de I, D y S. Una muestra representativa se puede observar en la Figura 7.10.

Por otro lado, y analizando, estos resultados han mostrado cosas muy interesantes sobre el contenido informacional de los aminoácidos. Sin embargo, para poder encontrar una relación más fuerte con la bioquímica es necesario realizar más estudios que nos permitan indagar sobre el comportamiento de la información en un ambiente más cercano al biológico y, de esta forma, corroborar que la información como un ente físico debe tener repercusión en el ámbito químico y biológico.

Parte IV

Química de la Información Cuántica.

Captulo 8

Teora de la Informac3n Cuantica.

La teora de informac3n trata sobre la cuantificac3n de la informac3n, detecc3n de errores y los metodos para obtener una codificac3n eficiente con el fin de llevar a cabo la transmisi3n y recepci3n de la informac3n [20]. La informac3n, acorde con Landauer [27, 28, 29], puede estar representada bajo cualquier medio fsico y por lo tanto est1 restringida a las leyes fsicas del medio en que se encuentra codificada; de esta manera podemos estudiar la informac3n bajo dos esquemas diferentes, uno proveniente de la fsica cl1sica y otro descrito por las leyes de la mec1nica cuantica. Al estudio de estas dos representaciones de la informac3n se les conoce como teora de la informac3n cl1sica y teora de la informac3n cuantica. La teora de informac3n cl1sica y su aplicac3n en la Fsica y Quimica est1 descrita en los captulos 3, 4, 5 y 6. A continuaci3n se mencionan brevemente las generalidades de la teora de la informac3n cuantica y sus implicaciones fsicas y quimicas.

La teora de informac3n cuantica [9, 10, 183, 159] surge como resultado de intentar generalizar la teora de la informac3n cl1sica en la realidad del "mundo cuantico". Esta teora abarca el estudio de operaciones cuanticas, la definici3n y estudio de la conabilidad y reproducibilidad de medidas de la informac3n as como diferentes nociones de entrop1a, c3digos para correcci3n de errores y almacenamiento y procesamiento de la informac3n cuantica.

La unidad fundamental de la informac3n cuantica es un analogo del bit cl1sico conocido como bit cuantico o qubit. En principio, es posible emplear sistemas cuanticos de dos (qubits), tres (qutrits) o m1s niveles, pero la mayora de los estudios realizados en teora de informac3n cuantica se llevan a cabo por medio de qubits. Este sistema cuantico de dos niveles se describe en t1rminos de un espacio de Hilbert de dos dimensiones $H^{(2)}$, a trav1s del cual se puede definir un conjunto base ortonormal de dos vectores, el vector $|0\rangle$ y el vector $|1\rangle$. Con ayuda de las notaciones de Dirac y de dos componentes espinoriales, estos vectores se pueden representar de la siguiente manera:

$$|0\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad |1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (8.1)$$

Un qubit arbitrario en $H^{(2)}$ se define como:

$$|j\rangle = a|0\rangle + b|1\rangle \quad (8.2)$$

donde los numeros complejos a y b est1n normalizados a 1; esto es

$$|a|^2 + |b|^2 = 1 \quad (8.3)$$

Esquema 8.1: Representación visual de un qubit en un plano de estado por los vectores $|0\rangle$ y $|1\rangle$.

de tal forma que un qubit puede visualizarse como un vector unitario en un plano (ver Esquema 8.1)

Cabe resaltar que un qubit no es un ente abstracto, puede ser una entidad con una interpretación física. De hecho, un sistema representado por un qubit puede ser una partícula de espín fraccionario $1/2$, y en lugar de el vector $|0\rangle$ se puede ocupar el estado "espín-arriba" $|↑\rangle$, y al vector $|1\rangle$ le corresponderá el estado "espín-abajo" $|↓\rangle$. Por lo tanto, esta representación cuántica de dos niveles puede abarcar una gran cantidad de sistemas físicos, como pueden ser átomos ultrafríos, iones, núcleos de espín $1/2$, puntos cuánticos, entre otros más [159].

Un aspecto importante al trabajar con qubits (y basado en la Ecuación 8.3) es que cualquier intento de medir el estado $|0\rangle + |1\rangle$ (Ec. 8.2) da como resultado el vector $|0\rangle$ con probabilidad $|j|^2$, y el vector $|1\rangle$ con probabilidad $|j|^2$ y, después de haber realizado la medición, el sistema se encontrará en uno (y solo uno) de los dos estados posibles; esto es, mediciones posteriores (sobre el mismo sistema) siempre obtendrán el mismo resultado y, por lo tanto, el simple hecho de medir un qubit modifica el estado superpuesto entre $|0\rangle$ y $|1\rangle$ (Ecuación 8.2) y lo colapsa en uno de los dos posibles vectores. Este comportamiento fuera de lo común es uno de los postulados fundamentales de la mecánica cuántica, y nos lleva a concluir que al medir un qubit se obtiene un simple bit de información.

Esta propiedad del qubit da origen a un cuestionamiento interesante. Si un qubit permanece sin ser medido, entonces existe un espectro continuo de variables que puede describir el estado del sistema (recordar el Esquema 8.1 y que a y b , en la Ecuación 8.2, pueden tener cualquier valor siempre y cuando cumplan con la condición de la Ecuación 8.3). Por lo tanto, existe una cantidad ingente de información almacenada dentro de un qubit. Sin embargo, al realizar cualquier medición sobre el qubit, esa información desaparece y se obtiene únicamente un bit clásico de información, tal y como se mencionó en el párrafo anterior. Esto es a lo que popularmente se le conoce como colapso de la función de onda.

Es notable destacar que un computador cuántico, o procesador de información cuántica, requiere de un gran número de qubits, a este tipo de sistema se le conoce como qubits múltiples. El correspondiente espacio de Hilbert ahora es un producto tensorial $H = \bigotimes_{i=1}^n H^{(2)}(i)$, y una base en H consiste de 2^n vectores

$$\begin{matrix}
 \begin{matrix}
 \circ & \circ & \dots & \circ & \circ \\
 j_{0i} & j_{0i} & \dots & j_{0i} & j_{0i} \\
 \circ & \circ & \dots & \circ & \circ \\
 j_{0i} & j_{0i} & \dots & j_{0i} & j_{1i} \\
 \circ & \circ & \dots & \circ & \circ \\
 j_{0i} & j_{0i} & \dots & j_{1i} & j_{0i} \\
 & & \vdots & & \\
 \circ & \circ & \dots & \circ & \circ \\
 j_{0i} & j_{1i} & \dots & j_{1i} & j_{1i} \\
 \circ & \circ & \dots & \circ & \circ \\
 j_{1i} & j_{0i} & \dots & j_{1i} & j_{1i} \\
 & & \vdots & & \\
 \circ & \circ & \dots & \circ & \circ \\
 j_{1i} & j_{1i} & \dots & j_{0i} & j_{1i} \\
 \circ & \circ & \dots & \circ & \circ \\
 j_{1i} & j_{1i} & \dots & j_{1i} & j_{0i} \\
 \circ & \circ & \dots & \circ & \circ \\
 j_{1i} & j_{1i} & \dots & j_{1i} & j_{1i}
 \end{matrix} & 2^n & (8.4)
 \end{matrix}$$

Por ejemplo, un sistema de dos qubits tiene cuatro estados bases que, de acuerdo a la Ecuacbn 8.4, seran $j_{00i}; j_{01i}; j_{10i}$ y j_{11i} . Un estado vectorial descrito por estos vectores base sera representado adecuadamente por la Ecuacbn 8.5

$$|j\rangle = |_{00}j_{00i} + |_{01}j_{01i} + |_{10}j_{10i} + |_{11}j_{11i} \tag{8.5}$$

donde

$$\sum_{i=0}^1 \sum_{j=0}^1 |j\rangle \langle j| = 1 \tag{8.6}$$

A partir de este estado uno podra realizar una medicbn sobre el primer qubit a partir de una base arbitraria, digamos j_{0i} . La probabilidad de obtener alguno de los dos conjuntos donde el primer bit sea 0 estara dada por el factor $|j_{00j}|^2 + |j_{01j}|^2$, por lo que el estado posterior a la medicbn sera:

$$|j\rangle_q = \frac{|_{00}j_{00i} + |_{01}j_{01i}}{\sqrt{|j_{00j}|^2 + |j_{01j}|^2}} \tag{8.7}$$

En trminos de procesamiento de informacbn, se podra decir que el estado $|j\rangle_i$ evoluciona al estado $|j\rangle_q$ por medio de operar a traves de el vector $|j_{0i}$ con una probabilidad de $1 = |j_{00j}|^2 + |j_{01j}|^2$.

$$|j\rangle_i = |j_{0i}\rangle_{q} \tag{8.8}$$

Una forma particular de este estado corresponde a cuatro representaciones de dos qubits de suma importancia conocidas como estados de Bello pares EPR

$$\begin{aligned}
 |j^+\rangle_i &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|j_{00i} + |j_{11i}) \\
 |j^-\rangle_i &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|j_{00i} - |j_{11i}) \\
 |j^+\rangle_i &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|j_{01i} + |j_{10i}) \\
 |j^-\rangle_i &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|j_{01i} - |j_{10i})
 \end{aligned} \tag{8.9}$$

Estos cuatro estados son responsables de varios fenómenos interesantes dentro del procesamiento de información cuántica y en el cómputo cuántico; son el vector principal de la teleportación cuántica [8], y el prototipo de otros estados cuánticos de gran interés. Es importante señalar que estos no pueden ser representados como un producto tensorial y, por consiguiente, no son caracterizados como estados puros; esto es, son estados mixtos. Es posible comprobar esta afirmación al obtener la traza de cualquiera de los estados de Bell (hay que recordar que un estado puro se caracteriza por la relación $\text{tr}(\rho^2) = 1$). Una demostración trivial se puede obtener a través del operador densidad del estado ρ^+ ; esto es

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2}(|00\rangle + |11\rangle) \left(\frac{1}{2}(|00\rangle + |11\rangle) \right) \\ &= \frac{1}{2} (|00\rangle\langle 00| + |11\rangle\langle 11| + |00\rangle\langle 11| + |11\rangle\langle 00|) \end{aligned} \quad (8.10)$$

realizando la traza parcial sobre el segundo qubit

$$\begin{aligned} \rho_1 &= \text{tr}_2(\rho^+) \\ &= \frac{1}{2} (\text{tr}_2(|00\rangle\langle 00|) + \text{tr}_2(|11\rangle\langle 11|) + \text{tr}_2(|00\rangle\langle 11|) + \text{tr}_2(|11\rangle\langle 00|)) \\ &= \frac{1}{2} (|0\rangle\langle 0| + |1\rangle\langle 1| + |0\rangle\langle 1| + |1\rangle\langle 0|) \\ &= \frac{|0\rangle\langle 0| + |1\rangle\langle 1|}{2} \\ \rho_1 &= \frac{I}{2} \end{aligned} \quad (8.11)$$

donde I es la matriz unidad y $\text{tr}(\rho_1) = 1 \Rightarrow 2 < 1$; luego entonces es un estado mixto

Cabe resaltar que este es un resultado importante, ya que nos indica la creación de un estado mixto como producto de haber proyectado un estado puro de dos qubits (Ecuación 8.5). Es decir, una determinada operación puede alterar la composición del sistema y, lo que antes era un estado puro, ahora se ha convertido en un estado mixto. Estos estados mixtos se les denomina estados entrelazados o cuánticamente correlacionados

A continuación se profundiza sobre la importancia y las implicaciones físicas que tiene el entrelazamiento; así como también el tipo de entrelazamiento que pueden encontrarse en la química.

8.1. El entrelazamiento cuántico. Su importancia y su papel en la química del futuro.

La física cuántica antes se consideraba como una aproximación incompleta de la realidad [184] y esa peculiaridad era atribuida, en gran parte, al entrelazamiento. Este singular concepto contradice la intuición que se tiene sobre cualquier sistema físico donde opera el realismo local; esto es, cualquier objeto físico posee propiedades individuales que lo distingue frente a otros sistemas físicos, y la medición de dicho objeto depende, únicamente, de las operaciones realizadas en el espacio cercano en el que se encuentre el sistema.

Tiempo después de la fuerte crítica realizada al entrelazamiento por parte de la paradoja de Einstein-Podolsky-Rosen (EPR) [184, 185, 186], John Bell [1] propuso la existencia de una violación al realismo local, conocida como las desigualdades de Bell. En dicho trabajo se pone de manifiesto que las predicciones de la mecánica cuántica no pueden reproducirse mediante correlaciones clásicas o el empleo de la teoría de variables ocultas. Por lo tanto, se demostró que

el entrelazamiento ofrece otro tipo de correlaciones que no están permitidas bajo el esquema del realismo local [187, 2, 188, 4, 3].

A partir de ese momento surgió un gran interés por estudiar las correlaciones cuánticas, y es que el hecho de concebir a la naturaleza como una entidad no local ha generado una gran cantidad de especulaciones sobre las consecuencias del entrelazamiento en aplicaciones tecnológicas. Las correlaciones cuánticas se volvieron un tema central en las ciencias de la información [9]. Las ciencias computacionales también se vieron beneficiadas debido al incremento en la velocidad y poder de cómputo que puede generar un estado entrelazado [189]. Incluso, con ayuda de sistemas entrelazados, se puede pensar en la teleportación cuántica [8].

Recientemente, este interés por abordar las correlaciones cuánticas ha sido adoptado por los estudiosos de las ciencias físicas, biológicas y químicas, con la finalidad de adquirir una nueva perspectiva sobre los fenómenos y procesos que ocurren en la naturaleza [190, 191, 192, 193, 194, 195].

No obstante, los sistemas que se pretenden abordar son entidades altamente complejas y, por consiguiente, más difíciles de controlar, manipular y describir. Para el caso de átomos y moléculas, no existe una definición clara y definitiva sobre las propiedades del entrelazamiento, lo cual ha ocasionado que no exista una forma única de poder cuantificar este tipo de correlaciones cuánticas.

Para fines prácticos, y debido al creciente interés por estudiar el comportamiento de la información cuántica en procesos químicos, se explicará brevemente qué es, y cómo cuantificar el entrelazamiento en sistemas fermiónicos; pero antes se comenzará por describir físicamente qué es el entrelazamiento.

8.1.1. Conceptos básicos del Entrelazamiento.

Para poder comenzar a describir el entrelazamiento es necesario introducir notaciones y conceptos fundamentales que nos permitan abordar este tópico con mayor claridad.

Lo primero por explicar es, a qué nos referimos con "correlaciones clásicas" y "correlaciones cuánticas". Para empezar podemos suponer que tenemos dos espacios de Hilbert (H_a y H_b), de m y n dimensiones, respectivamente. Mediante un producto tensorial entre ambos espacios podemos crear un espacio de Hilbert general para este sistema bipartito, $H = H_a \otimes H_b$. A partir de H podemos crear el siguiente estado:

$$|j\rangle_i = \sum_{i=0}^{m-1} a_i |j\rangle_{ii} \otimes \sum_{j=0}^{n-1} b_j |j\rangle_{jj} \quad (8.12)$$

La Ecuación 8.12 nos indica la existencia de un estado formado por la combinación de dos sistemas diferentes, el conjunto de todos los i -ésimos elementos son parte de H_a , y los j -ésimos componentes pertenecen a H_b .

A partir del estado $|j\rangle_i$ es posible realizar una medición sobre el primer subsistema (el subespacio H_a) y posteriormente operar, de igual manera, sobre el subsistema b (el subespacio H_b). Para ello podemos valernos de los siguientes operadores de proyección P_a para el subsistema a y P_b para el subsistema b

$$P_a = |j\rangle_i \langle j|_i \quad P_b = |k\rangle_j \langle k|_j \quad (8.13)$$

Los vectores base de estos operadores son ortonormales con respecto a los elementos de H . Realizando la primera medición se tiene que:

$$|j\rangle^Q = P_a |i\rangle = \sum_{i=0}^{N-1} a_i |j\rangle^H |i\rangle^H \otimes \sum_{j=0}^{N-1} b_j |j\rangle^H |i\rangle^H \quad (8.14)$$

Si recordamos que las bases de los operadores son ortonormales, entonces el operador acta unicamente sobre el iesimo elemento

$$|j\rangle^Q = a_i |j\rangle^H \otimes \sum_{j=0}^{N-1} b_j |j\rangle^H \quad (8.15)$$

Este nuevo estado nos dice que el valor esperado al realizar una medicbn sobre el subsistema a es supeditado a la medicbn sobre el subsistema b; es decir, despues de haber medido sobre el subsistema a, todos los valores posibles que se pueden obtener son unicamente aquellos que comienzan por el vector $|j\rangle^H$. Un caso especial de este estado se abord en el primer apartado de este captulo (ver Ecuacbn 8.7). Por ultimo, se puede observar que operar sobre el otro subsistema producira un nuevo estado cuyo valor sera una proyeccbn de posibles valores $|i\rangle^H$ $|j\rangle^H$:

$$|j\rangle^{0Q} = P_b |j\rangle^Q = a_i |j\rangle^H \otimes \sum_{j=0}^{N-1} b_j |k\rangle^H |k\rangle^H |j\rangle^H$$

$$|j\rangle^{0Q} = a_i |j\rangle^H \otimes |k\rangle^H$$
(8.16)

Para poder interpretar la fsica de este sistema podemos recordar lo que se abord al inicio del captulo. Un caso particular de nuestro sistema puede ser el de dos qubits, por lo que cada subespacio de \mathbb{H} disponda de un par de qubits $|j0\rangle$ y $|j1\rangle$; por lo tanto, para este sistema de 4 dimensiones, la Ecuacbn 8.12 sera equivalente a la Ecuacbn 8.5:

$$|j\rangle^i = \sum_{i=0}^{N-1} a_i |j\rangle^i \otimes \sum_{j=0}^{N-1} b_j |j\rangle^i$$

$$|j\rangle^i = (a_0 |j0\rangle + a_1 |j1\rangle) \otimes (b_0 |j0\rangle + b_1 |j1\rangle)$$
(8.17)

A partir de este momento podemos "personificar" cada uno de los subsistemas. Digamos que el subsistema a le corresponde a Alicia, y el subsistema b a Beto. Supongamos que Alicia y Beto pretenden indagar que par de qubits tiene el estado $|i\rangle$, para ello, tanto Alicia como Beto tienen 1 par de qubits a partir de los cuales podran realizar las mediciones pertinentes sobre el estado $|j\rangle^i$. Podemos asumir, sin perder generalidad, que Alicia es la primera en medir $|i\rangle$ y ella intuye que el primer componente del sistema bipartito tiene las mismas probabilidades de ser el bit 0 o el bit 1, por lo que decide hacer uso de el vector ortonormal $|0\rangle^i$; por lo tanto, su operador de proyeccbn $P_a = |0\rangle^i \langle 0|^i$ sera capaz de obtener el bit 0 con probabilidad $|a_0 b_0|^2 + |a_0 b_1|^2$:

$$|j\rangle^Q = P_a |i\rangle = (a_0 |0\rangle^i \langle 0|^i + a_1 |1\rangle^i \langle 1|^i) \otimes (b_0 |j0\rangle + b_1 |j1\rangle)$$

$$|j\rangle^Q = a_0 |0\rangle^i \otimes (b_0 |j0\rangle + b_1 |j1\rangle)$$
(8.18)

en este momento Beto esta supeditado al resultado de la medicbn de Alicia, supongamos que despues de la medicbn Alicia obtiene el bit 0. Beto puede platicar con Alicia y enterarse que su resultado corresponde al bit 0; por lo cual, Beto intuye, acertadamente, que el par qubit ahora tiene dos posibles valores ya sea $|j0\rangle = |j00\rangle$, o el qubit $|j0\rangle = |j01\rangle$.

Se puede observar un fenomeno de correlacbn para el estado $|i\rangle$. De cuatro posibles valores se puede reducir el conjunto a la mitad por el simple hecho de haber medido el sistema. Este

caso particular no tiene nada fuera de lo común y únicamente nos muestra cómo la información obtenida por haber medido j_i disminuye nuestra incertidumbre y nos permite especular con mayor precisión cuál es el estado probable del sistema.

Una vez visto lo ocurrido cuando se mide un sistema cuántico de dos bits, es posible pasar al siguiente ejemplo. Supongamos que tenemos otro sistema bipartito que se describe de la siguiente forma:

$$|j^+i\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|j0i\rangle + |j1i\rangle) \quad (8.19)$$

A Alicia y Beto se les vuelve a asignar la tarea de determinar cuál es el estado del sistema. Ellos nuevamente lo único que saben es que es un sistema de 2 qubits (su análogo clásico será un sistema de 4 bits); por lo tanto, de nuevo intuyen que la mejor manera de determinar su valor es que Alicia mida el primer qubit y después se lo comunique a Beto. Como es de esperarse, existe una cierta probabilidad de que el primer bit sea 0 o 1 (a este caso le corresponde un 50% de probabilidad para cada bit, sólo que ellos no lo saben). Supongamos que Alicia mide j^+ y vuelve a obtener el bit 0. El nuevo estado quedará representado de la siguiente manera:

$$|j^{+0}i\rangle = |j0i\rangle \quad (8.20)$$

Después de medir j^+ , Alicia le informa a Beto sobre el valor obtenido, en este caso resulta ser el bit 0. Esto le hace pensar a Beto que los valores probables que se pueden obtener corresponden a los estados $|j0i$ y $|j00i$, tal como en el caso anterior. Sin embargo, a diferencia del sistema anterior, no importa las veces que mida, siempre obtendrá el mismo estado que obtuvo Alicia; es decir, si Alicia obtiene el bit 0 el sistema siempre estará en el estado $|j0i$, si Alicia obtiene el bit 1 el sistema siempre estará en el estado $|j1i$.

Lo maravilloso de este resultado es que, para este estado en particular, el sistema es altamente correlacionado. Si Beto siempre mide el sistema después de Alicia, no importa la operación que realice, siempre obtendrá el mismo resultado de Alicia. Si anteriormente el estado del sistema dependía parcialmente sobre la primera medición, ahora el sistema depende en su totalidad de la primera medición y sin importar a qué distancia se encuentren Alicia y Beto.

Este estado corresponde a uno de los estados de Bell (Ecuación 8.9), y es el mismo para el cual se demostró que no era posible caracterizarlo como un estado puro (Ecuación 8.10). Por lo tanto, acabamos de describir una de las características más importantes de un estado entrelazado, y es el tipo de correlaciones que emana de esta propiedad cuántica, las cuales no tienen un equivalente clásico. Se puede decir entonces, que el hecho de tener un sistema cuántico mixto nos permitiera, en principio, obtener un estado entrelazado. La pregunta ahora será, en química ¿A qué le corresponderá un estado con mayor cantidad de correlaciones cuánticas?, ¿Qué importancia tendrá hablar de entrelazamiento en procesos químicos? y sobre todo ¿Cómo se pueden obtener este tipo de estados? Para contestar estas preguntas primero habrá que cuantificar el entrelazamiento en sistemas químicos, y para ello emplearemos las herramientas que se abordan en la siguiente sección.

8.2. Entrelazamiento en Sistemas Fermiónicos.

El estado vector de un sistema compuesto que consiste de dos subsistemas distinguibles A y B puede representarse por un producto tensorial de dos espacios de Hilbert H_A y H_B (Ecuación 8.12)

$$|j\rangle^{AB} = \sum_{i=0}^{n-1} a_{ij} |i\rangle \otimes \sum_{j=0}^{m-1} b_{ji} |j\rangle \tag{8.21}$$

donde $|i\rangle; i = 1; \dots; n$ y $|j\rangle; j = 1; \dots; m$ son los vectores base de los subsistemas H_A y H_B respectivamente. Al ser un estado puro de sistemas compuestos, existe un conjunto de vectores ortonormales $|i\rangle$ para el sistema H_A y otro conjunto de vectores ortonormales $|j\rangle$ para H_B ; por lo que el estado $|j\rangle^{AB}$ puede ser descompuesto en la forma diagonal de Schmidt (descomposicbn de Schmidt)

$$|j\rangle^{AB} = \sum_l \lambda_{lj} |l\rangle_A \otimes |l\rangle_B \tag{8.22}$$

Este resultado es muy util ya que nos permite re-interpretar la seccbn anterior con un mayor formalismo. Mediante la traza parcial del operador densidad de la Ecuacbn 8.22 es posible obtener ρ_A y ρ_B

$$\begin{aligned} \rho_A &= \sum_l \lambda_{lj}^2 |l\rangle \langle l| \\ \rho_B &= \sum_l \lambda_{lj}^2 |l\rangle \langle l| \end{aligned} \tag{8.23}$$

Se puede apreciar que el eigenvalor para ambos operadores densidad es el mismo; lo cual implica que si el sistema A se encuentra en el estado $|l\rangle$, por ejemplo, entonces al sistema B le correspondera el estado $|l\rangle$. Esto es lo mismo que ocurra con el estado de Bell que Alicia y Beto pretendan medir en el apartado anterior (ver texto relacionado con la Ecuacbn 8.19). Entonces, la forma de la Ecuacbn 8.22 nos muestra de manera completa las correlaciones entre ambos subsistemas.

Este tipo de correlaciones se consideran centrales para el desarrollo de diversos aspectos relacionados con el procesamiento de la informacbn cuantica, y una forma de medir tales correlaciones es mediante la cuantificacbn del entrelazado. Por ello, el entrelazamiento es un tema frontera en la ciencia moderna, y la investigacbn reciente sobre este fenomeno est generando una nueva visbn sobre sistemas cuanticos de pocos y muchos cuerpos. Tal es el inters por cuantificar esta fascinante propiedad que, en la actualidad, existen diferentes propuestas para medir el entrelazamiento, asi como diferentes tipos de entrelazado [191, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205].

Una propiedad basica de los estados correlacionados de estados puros de sistemas bipartitos (estados entrelazados) es que no es posible asignarle, de manera individual, un estado puro a cada subsistema. Cada subsistema se encuentra en un estado mixto descrito, cada uno, por sus matriz densidad reducida (Ecuacbn 8.23). Por lo tanto, la cantidad de entrelazamiento de un estado puro $|j\rangle^{AB}$ viene dada por el grado de mezcla de estas matrices densidad marginales; por consiguiente la medida mas fundamental del entrelazamiento para estados puros viene dada por la entropa de von Neumann de las matrices densidad marginales [63]

$$E[|j\rangle^{AB}] = S(\rho_{A,B}) = -\text{Tr}(\rho_{A,B} \ln \rho_{A,B}) \tag{8.24}$$

donde $E[|j\rangle^{AB}]$ corresponde al entrelazamiento del estado puro $|j\rangle^{AB}$, $S(\rho_{A,B})$ es la entropa de von Neumann para dicho estado y opera sobre alguna de las matrices densidad $\rho_{A,B}$.

Otro indicador cuantitativo del entrelazamiento (a partir del grado de pureza de la matriz densidad) es la entropa lineal [206, 196] S_L , de las matrices densidad marginales.

$$E[j^A B^B] = S(A;B) = 1 - \text{Tr}(\rho_{A;B}^2) \tag{8.25}$$

A partir de este caso podemos pasar a uno muy particular que es el de nuestro interés. Para empezar, consideremos N fermiones idénticos cada uno con su propio espacio de Hilbert de dimensión D , considerando $N \leq D$. Un estado puro, $|j^A i^B\rangle$, de dicho sistema, es separable (no entrelazado) si tiene un rango de Slater igual a uno. En otras palabras, el estado no está entrelazado si puede representarse como un solo determinante de Slater de N orbitales $|i_1\rangle, |i_2\rangle, \dots, |i_N\rangle$ en una base ortonormal apropiada, $|j_i\rangle$, de D -dimensiones. Si un estado puro de un sistema N -fermiónico no puede ser expresado de esa forma, entonces posee una cantidad finita de entrelazamiento. Esto quiere decir que las correlaciones provocadas por la antisimetría que presentan los N fermiones no contribuyen con el estado entrelazado [207, 208, 209, 210, 211]. Es más, podrá decirse que la cantidad de entrelazamiento de un estado N -fermiónico corresponde a las correlaciones cuánticas que están por encima de aquellas que son estrictamente necesarias para cumplir con el principio de antisimetría al momento de construir la función de onda. Básicamente es una forma análoga de las correlaciones que encontraron Alicia y Beto (ver Ecuaciones 8.17 y 8.19), la Ecuación 8.17 es una combinación lineal de los qubits $|0\rangle$ y $|1\rangle$ y las correlaciones que se encontraron solo son las mínimas necesarias para poder representar ese estado ($\rho = \sum_{i=0}^1 a_i |j_i i\rangle \langle j_i i| + \sum_{j=0}^1 b_j |j j i\rangle \langle j j i|$); mientras tanto, el estado de Bell (Ecuación 8.19) se presenta entrelazamiento por el efecto de haber correlacionado cuánticamente el sistema.

Si consideramos lo descrito en el párrafo anterior, es posible formular, de manera natural, indicadores de la cantidad de entrelazamiento presente en estados puros de N fermiones idénticos. Para ello, es necesario evaluar el contenido entropico de la matriz reducida de primer orden, [211].

$$\rho_r = \text{Tr}_{2;\dots;N}(\rho) \tag{8.26}$$

de manera equivalente a la Ecuación 8.24, podemos ocupar la entropía de von Neumann para cuantificar el entrelazamiento

$$S[\rho_r] = -\text{Tr}(\rho_r \ln \rho_r) \tag{8.27}$$

Cabe señalar que la entropía de von Neumann de una matriz reducida de primer orden obedece la siguiente relación

$$S[\rho_r] \leq \ln N \tag{8.28}$$

donde la igualdad corresponde si, y solo si, el estado N -fermiónico puro se puede representar como un determinante de Slater de rango uno. Esto significa que un estado puro fermiónico puede presentar una cantidad finita de entropía, cuyo valor mínimo es igual a $\ln N$. Por lo tanto, es razonable que la siguiente diferencia,

$$\nu_N[j^A i^B] = S[\rho_r] - \ln N \tag{8.29}$$

sea considerada como un indicador cuantitativo de la cantidad de entrelazamiento de un estado $|j^A i^B\rangle$ de N fermiones idénticos. De esta forma podemos asegurar que esta cantidad desvanecerá si, y solo si, el estado $|j^A i^B\rangle$ no se encuentra entrelazado. Este indicador cuantitativo del entrelazamiento ha sido aplicado en diferentes casos, particularmente a sistemas de dos y tres fermiones [209, 210, 203, 204].

Una alternativa para cuantificar el entrelazamiento de estados puros de N fermiones se puede basar en la entropía lineal de una matriz reducida de primer orden,

$$S_L[\rho_r] = 1 - \text{Tr}(\rho_r^2) \quad (8.30)$$

A partir de esta definición, y considerando que la entropía lineal de la matriz reducida de primer orden para un sistema representado por un determinante de Slater de rango 1 es igual a $\frac{N-1}{N}$, la medida correspondiente de entrelazamiento vendrá dada por la siguiente expresión

$$L[j|i] = N S_L[\rho_r] - \frac{N-1}{N} \quad (8.31)$$

El factor N que multiplica a toda la expresión garantiza que el entrelazamiento este acotado en el intervalo $[0,1]$. Esta medida del entrelazamiento ha sido aplicado a sistemas de dos fermiones [203, 204], as como en estudios del estado basal y estados excitados (singletes y tripletes) para el caso del helio [212, 213].

Entrelazamiento en Moléculas.

En esta sección se aborda brevemente algunas de las medidas cuantitativas del entrelazamiento electrónico asociado con moléculas y procesos químicos.

Para evaluar el entrelazamiento de un estado cuántico j , de N electrones que puede corresponder a un sistema químico, se necesita la matriz reducida de primer orden,

$$\rho_r = \text{Tr}_{2,\dots,N} |\psi\rangle\langle\psi| \quad (8.32)$$

En química cuántica se tiene que la matriz reducida de primer orden está normalizada al número de electrones, N , y sus eigenfunciones, gracias a Löwdin [214, 215, 216], se denominan espn-orbitales naturales. Los eigenvalores asociados a los espn-orbitales naturales se les denominan números de ocupación naturales n_i ($n_i; i = 1, \dots, M$, donde M es el número de orbitales y puede ser el canal espn o σ). Debido al espn electrónico se tiene que el espacio de Hilbert será $2M$ -dimensional (M orbitales para el espn \uparrow y M orbitales para el espn \downarrow) y que cada valor de los números de ocupación estarán acotados por el intervalo $0 \leq n_i \leq 1$ y normalizados a N , $\sum_i n_i = N$.

Para poder cuantificar la cantidad de entrelazamiento asociado con un estado de N electrones, resulta conveniente normalizar L a la unidad. Para este caso los eigenvalores de ρ_r se podrán definir de la siguiente manera

$$\rho_{ii} = \frac{n_i}{N} \quad (8.33)$$

Por lo tanto, la entropía de von Neumann de la matriz reducida de primer orden de un sistema molecular se puede expresar en términos de los números de ocupación naturales de Löwdin

$$S[\rho_r] = -\text{Tr}(\rho_r \ln \rho_r) = -\sum_{i=1}^M \frac{n_i}{N} \ln \frac{n_i}{N} \quad (8.34)$$

donde M es el número de orbitales espaciales.

Es importante resaltar que una molécula de capa cerrada, as como los sistemas atómicos, se representan en términos de la doble ocupación (DO); por lo que la matriz reducida de primer orden en doble ocupación, $\rho_r^{(DO)}$, tendrá los siguientes eigenvalores

$$\rho_{ii}^{(DO)} = \frac{n_i + n_i}{N}; \quad \sum_i^M \rho_{ii}^{(DO)} = 1 \quad (8.35)$$

de esta forma podremos re-escribir la Ecuación 8.29 en términos de $r^{(DO)}$

$$S_N[j, i] = S_r^{(DO)} \ln \frac{N}{2} \quad (8.36)$$

donde

$$S_r^{(DO)} = - \sum_i \chi_i^{(DO)} \ln \chi_i^{(DO)} \quad (8.37)$$

corresponde a la entropía de von Neumann para la matriz reducida de primer orden expresada en doble ocupación.

De manera similar al desarrollo para los estados N -fermiónicos, se tiene que la entropía lineal de una matriz reducida de primer orden, expresada en doble ocupación, se puede escribir de la siguiente forma

$$S_L^{(DO)} = - \frac{1}{2} \text{Tr} \left[r^{(DO)} \right]^2 = - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \chi_i^{(DO)2} \quad (8.38)$$

Por consiguiente, la medida de entrelazamiento (8.31) será expresada como

$$L[j, i] = - \frac{N}{2} \sum_{i=1}^M \chi_i^{(DO)2} \quad (8.39)$$

Con ayuda de estas medidas (8.36 y 8.39) se cuantificó el entrelazamiento en diferentes estados de procesos de disociación de moléculas diatómicas [217] y de reactividad química [218]. Se pudo observar la forma en que un proceso químico puede alterar las correlaciones cuánticas de un sistema. Una de las formas de incrementar el entrelazamiento es a través de modificar el enlace químico y/o provocar fenómenos de intercambio de cargas; también se encontró que el estado de máximo entrelazamiento corresponde con puntos específicos de la zona de transición que puede, o no, corresponder con el estado de transición. Estos resultados se explican a mayor detalle en los siguientes dos capítulos.

Captulo 9

Entrelazamiento en fenomenos de disociación.

Como ya se menciono en el captulo anterior, el entrelazamiento cuantico constituye uno de los fenomenos mas fundamentales e intrigantes en la naturaleza. Por ello es un tema frontera en la ciencia moderna, y la investigaci3n reciente sobre el entrelazamiento cuantico esta generando una nueva visi3n sobre sistemas cuanticos de pocos y muchos cuerpos [191, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205]. Debido a esto, en a3os recientes, se ha investigado la presencia del entrelazamiento en el campo de la fsica at3mica [196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204]; se han propuesto numerosas implementaciones en el campo del c3mputo cuantico, en donde el entrelazamiento juega un papel preponderante [159]; se han comenzado a dise3nar protocolos de criptografia cuantica [9]. No sobra mencionar que este nuevo conocimiento permea en la realidad de la fsica molecular y de la quimica cuantica, y no solo eso, trabajo reciente sugiere que el entrelazamiento cuantico puede ser de gran relevancia en escenarios que involucren sistemas quimicos y biobgicos. Este desarrollo de ideas ha permitido el surgimiento de un nuevo campo del saber llamado "biologia cuantica"[192, 219, 6, 7]. Por tal motivo, es importante que las implicaciones del entrelazado cuantico sean estudiadas, en conjunto, por practicantes de la fsica, quimica y biologia; y es que este fenomeno cuantico esta presente cuando uno considera sistemas cuanticos que se constituyen de subsistemas interactuantes, tal y como son los diversos sistemas quimicos y bioquimicos.

A pesar de lo mencionado en el p3rrafo anterior, los estudios sobre entrelazamiento en quimica son muy escasos [220, 221, 222, 223, 224, 225, 226], por tal motivo se decidi3 estudiar el comportamiento del entrelazado electronico en diferentes procesos de disociaci3n homonuclear (H_2 , He_2 , Li_2 , Cl_2) y heteronuclear (HCl). Para realizar dicha investigaci3n, se recurri3 al c3lculo de funciones de onda post-Hartree-Fock, empleando la metodologa QCISD y CCSD en conjunto con las funciones base de Dunning [124, 125] cc-PVTZ y cc-PVQZ. La obtenci3n de las funciones de onda correspondientes se realiz3 mediante la paquetera de quimica computacional G03 [146]. Con el fin de estudiar las regiones nuceloflicas/electroflicas se calcul3 el potencial electrost3tico molecular. Para lograr caracterizar el entrelazamiento de cada sistema, se emple3 la medida de entrelazamiento derivada de la entropia de von Neumann de la matriz densidad de primer orden (Ecuaci3n 8.36). A continuaci3n se presentan los resultados obtenidos del estudio mencionado.

9.1. Entrelazamiento en la disociaci3n de la mol3cula de hidrogeno.

El entrelazado electronico que corresponde a la disociaci3n de la mol3cula de hidrogeno, asi como su perfil energ3tico, se encuentran graficados en la Figura 9.1. Es posible observar un

Figura 9.1: Entrelazado y energía total para el proceso de disociación de la molécula de hidrógeno. Los valores están expresados en unidades atómicas (u.a.).

Figura 9.2: mapa de contorno del potencial electrostático para el proceso de disociación de la molécula de hidrógeno para las distancias internucleares de a)0.7Å; b)1.0 Å; c)2.2 Å;d)2.5 Å.

patrón muy semejante a lo ocurrido con la entropía de Shannon (ver capítulo 3); esto es, a medida que la distancia internuclear aumenta, el entrelazamiento incrementa hasta alcanzar un valor constante en la región de disociación (o región I, ver Esquema 3.1). Por lo tanto, a pesar de que la molécula de hidrógeno se ha disociado, los electrones siguen presentando un valor nito de entrelazamiento; esto es, existe una correlación no local entre los electrones que rodean a cada átomo de hidrógeno.

Una característica importante, proveniente de este resultado, es el hecho de que cuando la distancia internuclear tiende a infinito, existe un estado que involucra dos funciones de onda que no se traslapan, digamos $\psi_{H_1}(r - R_a)$ y $\psi_{H_2}(r - R_b)$, pero manteniendo un valor de entrelazamiento nito; por lo tanto, se puede decir que dos átomos de hidrógeno disociados se comportan como dos qubits distinguibles en el estado EPR máximamente entrelazado $(\frac{1}{\sqrt{2}})(|01\rangle + |10\rangle)$ [159].

El PEM (potencial electrostático molecular) nos puede brindar más información sobre la fenomenología del proceso. En la Figura 9.2 se muestran claramente algunos puntos claves que indican que el sistema se ha disociado totalmente.

Figura 9.3: Entrelazado y energía total para el proceso de disociación del excímero de helio. Los valores están expresados en unidades atómicas (u.a.).

Figura 9.4: mapa de contorno del potencial electrostático para el proceso de disociación del excímero de helio para las distancias internucleares de a)1.2 Å; b)1.6 Å; c)2.6 Å

9.2. Entrelazamiento en la disociación del excímero de helio.

La molécula de helio es un dímero de vida corta, el cual se forma por dos átomos de helio, donde al menos uno de ellos se encuentra en un estado electrónico excitado [227]. Este sistema es de particular interés por el hecho de ser una molécula inestable y, por ello, representará un caso interesante a la hora de estudiar el comportamiento del entrelazamiento.

En la Figura 9.3 se encuentra representado el comportamiento del entrelazado y el perfil energético a lo largo del proceso de disociación. Es posible observar que cuando la distancia internuclear comienza a incrementar, la molécula no se comporta de manera estable. El estado con mayor correlación cuántica no corresponde a la hipotética molécula de helio, ni a al estado que involucra los dos átomos de helio disociados tal como ocurre con la molécula de hidrógeno; el máximo estado entrelazado se encuentra a una distancia internuclear cercana a 0.8 Å. A pesar de que la molécula disociada presenta valores del entrelazado muy bajos (cerca de 0.06), las correlaciones cuánticas permanecen aun a distancias internucleares que tienden a infinito ($R \rightarrow \infty$). El PEM (Figura 9.4) indica que a partir de 2.0 Å la molécula ha comenzado a dejar de interactuar localmente.

Figura 9.5: Entrelazado y energía total para el proceso de disociación de la molécula de litio. Los valores están expresados en unidades atómicas (u.a.).

Figura 9.6: mapa de contorno del potencial electrostático para el proceso de disociación de la molécula de litio para las distancias internucleares de a)2.4 Å; b)3.6 Å; c)6.5 Å

9.3. Entrelazamiento en la disociación de la molécula de litio.

A través de la Figura 9.5 es posible observar, igual al caso anterior, cuando la distancia internuclear tiende a cero ($R \rightarrow 0$) y la distancia comienza a incrementar, el entrelazado también aumenta hasta alcanzar un valor máximo alrededor de una distancia internuclear de 1.0 Å. Pasado ese punto, el entrelazado disminuye hasta llegar a un nuevo estado caracterizado por un mínimo en la energía total del sistema. A partir de ese momento, y conforme se aumenta la distancia internuclear, el entrelazado vuelve a incrementarse hasta alcanzar un valor constante que corresponde a un estado donde los dos átomos de litio se han disociado. La evolución de la disociación en términos del PEM se encuentra descrita en la Figura 9.6.

9.4. Entrelazamiento en la disociación de la molécula de cloro.

El análisis de la molécula de cloro procede de manera similar a lo expuesto anteriormente. Si partimos de una distancia internuclear cercana a cero se tendrá un estado equivalente a un átomo

Figura 9.7: Entrelazado y energía total para el proceso de disociación de la molécula de cloro. Los valores están expresados en unidades atómicas (u.a.).

Figura 9.8: mapa de contorno del potencial electrostático para el proceso de disociación de la molécula de cloro para las distancias internucleares de a) 2.2 Å; b) 3.0 Å.

de selenio [217]; conforme la distancia entre los núcleos incrementa, el entrelazamiento aumenta hasta alcanzar un valor máximo. Pasado ese punto las correlaciones cuánticas disminuyen y vuelven a incrementar cuando los dos átomos de cloro alcanzan una distancia cercana a 1Å (ver Figura 9.7). Una vez disociada la molécula, el entrelazado se vuelve constante.

En la Figura 9.8 se muestra la molécula de cloro rodeada de zonas electrofólicas a una distancia de 2.2 Å; a partir de 3.0 Å cada átomo comienza a delimitar sus propias zonas electrofólicas.

9.5. Entrelazamiento en la disociación de la molécula de cloruro de hidrógeno.

El último sistema en ser analizado corresponde a la disociación de la molécula de cloruro de hidrógeno. Este ejemplo es interesante debido a la naturaleza polar del sistema. En primer lugar, es posible observar que la evolución del entrelazamiento sigue una clara tendencia a aumentar conforme aumenta la distancia internuclear hasta alcanzar un valor constante que corresponde

Figura 9.9: Entrelazado y energía total para el proceso de disociación de la molécula de cloruro de hidrógeno. Los valores están expresados en unidades atómicas (u.a.).

Figura 9.10: mapa de contorno del potencial electrostático para el proceso de disociación de la molécula de cloruro de hidrógeno para las distancias internucleares de a) 2.2; b) 3.0 Å.

con los dos átomos disociados (ver Figura 9.9). Por otro lado, es importante resaltar el hecho de que este sistema (y la molécula de hidrógeno) no muestra un estado de máximo entrelazamiento a distancias menores de la distancia óptima de enlace; en su lugar exhibe un punto de inflexión que tiende a modificarse suavemente conforme el sistema alcanza su estado de mínima energía. En la Figura 9.10 se muestra la molécula HCl cuando comienza a romperse el enlace ($R = 2.0$ Å) y cuando está por terminar la ruptura del enlace ($R = 3.6$ Å).

9.6. Conclusiones.

A través de este estudio se caracterizó el comportamiento del entrelazado electrónico en procesos de disociación homonuclear y heteronuclear. Para cada sistema se representaron los puntos donde $R = 0$ y $R = 1$; el primero corresponde a una representación atómica (los átomos que constituyen a la molécula están muy próximos entre sí) y el último a dos átomos disociados [217]. Gracias a este estudio es posible notar como el entrelazado permite detectar la transición entre tres subsistemas diferentes; esto es, el entrelazado electrónico presenta un cierto patrón cuando se tiene una representación atómica, y al incrementar la distancia interatómica los valores del entrelazamiento también aumentan hasta llegar a un punto donde el sistema ya

no se comporta como un átomo; a medida que el sistema se comporta como una molécula, el entrelazado se vuelve proporcional a la distancia internuclear; la última fase es cuando el sistema molecular se comporta como dos átomos disociados, llegado a este punto esta propiedad cuántica se torna constante.

Si recordamos el estudio previo de disociación a través de teoría de información clásica (ver capítulo 3), era posible realizar un análisis similar en el que las medidas informacionales le conferan a la disociación un doble comportamiento; esto es, la física de información clásica fue capaz de predecir que a medida que la distancia internuclear aumentaba, el sistema dejaba de comportarse como una molécula y adquiría propiedades diferentes. Con la teoría de información cuántica es posible reforzar esta afirmación, tal y como se explicó en el párrafo anterior.

Otro punto importante a destacar es que si consideramos todas las disociaciones aquí estudiadas, pero únicamente partiendo desde el estado de mínima energía posible conjeturar que incrementar la distancia de enlace tiende a aumentar el entrelazado electrónico tal como ocurra con la entropía de Shannon (ver capítulo 3). Esto conlleva dos implicaciones, la primera viene vinculada al cómputo cuántico, y es que para poder realizar operaciones de puertas lógicas cuánticas, se requerirá de estados entrelazados [158, 159]; de acuerdo con los resultados aquí mostrados es posible considerar moléculas diatómicas como sistemas capaces de realizar cómputo cuántico. El segundo punto relevante reside en el hecho de la relación entre un concepto químico, como la distancia de enlace, con un fenómeno cuántico como el entrelazado, y que la modificación en alguna de estas propiedades lleva a una transición.

Con la finalidad de profundizar en la relación entre el entrelazamiento y el enlace químico, podemos considerar una molécula diatómica como dos átomos que se comunican entre ellos, y el enlace químico será el canal que permite dicha comunicación [65, 66]. En teoría de la comunicación cuántica [158] es bien sabido que un canal de comunicación clásico puede permitir el procesamiento de la información cuántica entre un sistema A y un sistema B . Si regresamos a la interpretación de la molécula diatómica como dos átomos (A y B) que se comunican entre ellos, entonces el enlace químico podrá permitir la transferencia de información cuántica a través de interacciones clásicas. Es más, en tanto los dos átomos continúen enlazados (mientras no se disocien) el entrelazamiento puede aumentar o disminuir en proporción directa a la distancia de enlace; una vez disociada la molécula, los átomos continúan interactuando a razón de entrelazado constante, pero esta propiedad no puede incrementar o disminuir en tanto no se forme un nuevo canal de comunicación entre los átomos. Por lo tanto, una alternativa para poder manipular el entrelazamiento entre dos sistemas consistiría en poder alterar e intencionalmente las distancias de enlace.

Queda claro que se requieren más estudios para poder determinar la relación existente entre el entrelazado y los fenómenos químicos. Para ello se ha decidido extender el estudio de las disociaciones a procesos que involucren rupturas y formaciones de enlaces, intercambios de carga, interconversión de dos o más sistemas en nuevos productos; es decir, lo aprendido en este capítulo se complementa al investigar la reactividad química y su vínculo con el entrelazamiento. Dicho tema se aborda en el capítulo siguiente.

Captulo 10

Reacciones quimicas y el estado de máximo entrelazamiento

Como ya se ha mencionado en captulos anteriores, la mecánica cuántica constituye un pilar fundamental del estudio teórico de sistemas moleculares y reacciones químicas [228]. Un acercamiento complementario al estudio de estos sistemas recae en el marco de la teoría de información (TI) clásica [20], la cual ha sido aplicada para analizar diversos aspectos de la densidad de probabilidades asociada con la función de onda [47, 226, 229, 230]. En el contexto de la física molecular y la química teórica, esta nueva aproximación ha permitido interpretar procesos químicos a través de la fenomenología clásica del contenido informacional de la densidad electrónica en espacio conjugado [231, 232, 233, 234, 235, 157] (ver capítulo 5). Enténdase por fenomenología como el conocimiento que surge de relacionar observaciones empíricas de un proceso que ocurre en la naturaleza, donde tal observación es consistente con alguna teoría fundamental aunque no se derive directamente de ella.

A pesar de que la TI clásica ha demostrado ser de gran utilidad para interpretar diversos aspectos de varios fenómenos químicos, en la actualidad no hay estudios que vinculen la teoría de información cuántica con procesos de reactividad química. Es importante destacar que la TI cuántica permite estudiar el entrelazamiento cuántico, el cual constituye uno de los aspectos más fundamentales de la descripción mecánico-cuántica de la naturaleza [185, 196]. Sin embargo, y a pesar del gran interés que se ha generado por estudiar el entrelazamiento como concepto fundamental de la física, los estudios sobre esta propiedad cuántica en química son muy escasos. Recientemente se ha estudiado la conexión entre el entrelazado y la energía de correlación en un átomo artificial de dos electrones [197]; también se han reportado estudios sobre la correlación electrónica y el entrelazado en el átomo de He y la molécula de H_2 [236, 237] así como las propiedades del entrelazamiento en modelos de átomos de Moshinsky, Crandall y Hooke [204, 203, 238]; por otro lado, se ha calculado la cantidad de entrelazamiento del estado basal del átomo de He y de algunos de sus estados excitados [212, 213, 239, 240]; para analizar también se puede mencionar que se ha cuantificado el entrelazamiento en procesos de disociación de moléculas diatómicas [217] (ver capítulo anterior).

Ahora bien, si intentamos comprender qué es el entrelazado cuántico, la motivación de estudiar esta propiedad cuántica y su relación con fenómenos químicos surge de manera casi natural. Hablando en términos generales, si dos partículas se encuentran en un estado entrelazado, estas se comportan como un solo ente, aun y cuando estén físicamente separadas a distancias infinitas. Entonces, un mecanismo sencillo de manifestar el entrelazado consiste en disociar un sistema en subsistemas más pequeños (ver capítulo anterior). Cabe señalar que este tipo de procesos son altamente conocidos en el campo de la química. Por tal motivo, si hablamos de fragmentar el

todo" en partes más pequeñas, el estudio del entrelazado en química podrá generar nuevos conocimientos relacionados con los esquemas de partición de una molécula, el cual sigue siendo un problema abierto para la química teórica [241, 242, 243, 244, 108, 245, 64].

Con la salvedad del trabajo vinculado a los procesos de disociación, ninguno de los estudios mencionados aborda el cambio estructural en moléculas o la transformación de sistemas reactantes. Es importante mencionar que el entrelazamiento no sólo es un tema novedoso, es un concepto fundamental de la física cuántica que juega un papel primordial en sistemas compuestos, los cuales cobran mucho sentido cuando recordamos que gran parte de los procesos químicos involucran cambios entre átomos y subsistemas moleculares. Por lo tanto, es primordial analizar el curso de las reacciones químicas a la luz de las correlaciones más esenciales que surgen de un nivel cuántico; dicho de otra forma, es vital comprender el comportamiento del entrelazado en los procesos químicos. El objetivo principal de este trabajo reside en caracterizar algunas reacciones químicas desde el punto de vista de dos medidas de entrelazamiento electrónico, el entrelazado proveniente de la entropía de von Neumann (Ecuación 8.36) y aquel que se deriva de la entropía lineal (Ecuación 8.39). Para calcular estas cantidades, con ayuda de la paquetera computacional G09 [127], se obtuvieron funciones de onda a partir de métodos *ab initio* de estructura electrónica a un nivel de teoría post-Hartree-Fock. En la Tabla 1 se encuentran representados los estados de transición, así como el nivel de cálculo y la función base utilizada para cada reacción. A continuación se muestran las generalidades sobre los efectos cuánticos en reactividad química, y posteriormente se explican brevemente las diferentes reacciones mencionadas en la Tabla 1 bajo el marco de la teoría de la información cuántica.

10.1. Reactividad Química y Fenómenos Cuánticos.

Una buena aproximación para modelar procesos de reactividad química consiste en estudiar el camino intrínseco de reacción, CIR (ver capítulo 2). Esta metodología permite encontrar el camino de reacción de menor energía a través del uso de coordenadas ponderadas por la masa [246]; de esta forma es posible encontrar una trayectoria que permita conectar un Estado de Transición con los reactivos y los productos. Sin embargo, es bien sabido que para algunos casos el CIR no es la forma más apropiada para describir el camino de una reacción [247].

Una alternativa diferente al camino de menor energía, y demás aproximaciones basadas en ese concepto, será considerar la reactividad química como un proceso regido por las correlaciones cuánticas. Si tal proceso existiese, no tendrá mucho sentido imaginar una reacción química como si fuera una trayectoria de nida que va desde cierto estado reactivo hasta los productos; más bien será como si todos los estados accesibles del sistema existieran al mismo tiempo y, por lo cual, a partir de un estado altamente entrelazado, se podrá obtener cualquier estado permitido de un complejo atómico o molecular (ver Esquema 10.1). Dicho de otra forma, si las reacciones químicas se llevaran a cabo en el mundo cuántico, se podrá tener un estado que tuviese toda la información del sistema y, semejante a un sistema compuesto por n -bits cuánticos, se tendrá una combinación lineal de todos los estados probables en que ese sistema pudiera convertirse (ver capítulo 8); es decir, existiría un estado equiprobable que pudiera decaer en cualquier reactivo o cualquier producto. Siendo químicamente estrictos, lo anterior de ne, de manera natural, el concepto de Estado de Transición propuesto por la IUPAC.¹

Sin embargo, para poder modelar y estudiar las reacciones químicas bajo un panorama enteramente cuántico se requerirá tener a nuestra disposición algoritmos y computadores cuánticos. Este inconveniente nos obliga a intentar describir la existencia de correlaciones cuánticas, en

¹PAC, 1994, 66, 1077. Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1994), doi:10.1351/pac199466051077

Tabla 1: Geometras de los Estados de Transición, nivel de cálculo y bases empleadas.

Esquema 10.1: Representación de una reacción química bajo una perspectiva enteramente cuántica. La cantidad de entrelazado indica que tan puro o mixto se encuentra un estado. El máximo estado de transición entrelazado (METE) posee toda la información de los reactivos y productos; una vez que se opera sobre el METE se puede obtener un estado más puro o distinguible, que pueden ser los reactivos o los productos.

química, bajo el uso de metodologías basadas en mecánica clásica, tal y como el CIR; dicho de otra forma, nuestro grupo de investigación ha logrado caracterizar la existencia de correlaciones cuánticas (entrelazado cuántico) en caminos intrínsecos de reacción de diversos procesos reactivos. Este tipo de estudios nos ha permitido reforzar la conjetura sobre la existencia de un cierto estado máximamente mezclado, o altamente entrelazado, que puede tener toda la información de algún reactivo, producto o incluso proceso concurrente. Si esta hipótesis llegara a confirmarse, entonces se podrá hablar de una nueva forma de hacer química; en lugar de hacer reaccionar diferentes compuestos, se podrá generar un estado máximamente entrelazado y, partiendo de dicho estado, se realizarán las operaciones unitarias necesarias para obtener el producto deseado. Esto último será como teleportar la información del compuesto que se desea obtener.

A continuación se describen algunas reacciones químicas elementales y su caracterización a través de dos tipos de entrelazados, el proveniente de la entropía de von Neumann (Ecuación 8.36) y el proveniente de la entropía lineal (Ecuación 8.39). Todas las reacciones muestran un estado de máximo entrelazamiento (mayor cantidad de correlaciones cuánticas), el cual es generado a partir de estados más puros (menos entrelazados) tal y como son los reactivos o productos. En las diferentes reacciones también es posible observar la importancia de los procesos concurrentes algunos actuando como potenciadores del entrelazado cuántico, y otros siendo los encargados de obtener estados más distinguibles, o puros (menos entrelazados).

10.1.1. Reacción de Abstracción de Hidrógeno.

Esta es la reacción de abstracción más sencilla que involucra un radical libre como agente intermediario. Este tipo de reacciones se desarrolla en al menos dos pasos; en el primer paso,

Figura 10.1: Perfil energético de la reacción de abstracción de hidrógeno. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.).

antes del estado de transición (ET), un nuevo radical se crea por homólisis; en el segundo paso, después del ET, el nuevo radical reacciona con otras especies radicales (ver capítulo 5). El perfil energético se encuentra graficado en la Figura 10.1. La reacción general puede representarse de la siguiente manera:



Las medidas de entrelazamiento, provenientes de la entropía de von Neumann (Ecuación 8.36) y de la entropía lineal (Ecuación 8.39) se encuentran graficadas en la Figura 10.2. El perfil de estas cantidades revela que las especies químicas de reactantes (R) y productos (P) poseen los valores más bajos de entrelazamiento en comparación con el ET, lo cual está acorde con la intuición química; es decir conforme la reacción procede desde R, ambas especies "A" y "B" se combinan en un estado altamente entrelazado, el cual corresponde con el ET. Es importante mencionar que de acuerdo a la percepción química el ET estará caracterizado por ser el estado que tuviera la misma probabilidad de formar reactantes o de formar productos en una reacción elemental; esto encaja perfectamente con lo que en realidad representaría un estado máximamente entrelazado, lo cual puede ser una forma sencilla de interpretar un proceso químico a través de los conceptos provenientes de la teoría de información cuántica.

10.1.2. Reacciones Tipo S_N2 .

Intercambio de hidrógeno.

La siguiente Ecuación representa una típica reacción de sustitución nucleofílica bimolecular (S_N2)



Esta reacción se caracteriza por una inversión en el ET donde la especie entrante, H_a , desplaza al grupo saliente, H_b , desde la parte posterior de la estructura química. El perfil energético de la reacción está representado en la Figura 10.3.

Figura 10.2: Per I del entrelazado proveniente de a) la entropía lineal y b) la entropía de von Neumann de la reacción de abstracción de hidrógeno. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.). La escala de colores muestra los valores más bajos en rojo y los más altos en azul.

Figura 10.3: Per I energético de la reacción $S_N 2$ de intercambio de hidrógeno. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.).

Figura 10.4: Per I del entrelazado proveniente de a) la entropía lineal y b) la entropía de von Neumann de la reacción $S_N 2$ de intercambio de hidrógeno. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.). La escala de colores muestra los valores más bajos en rojo y los más altos en azul.

Las medidas de entrelazamiento, provenientes de la entropía de von Neumann (Ecuación 8.36) y de la entropía lineal (Ecuación 8.39) se encuentran graficadas en la Figura 10.4. Se puede apreciar que ambas medidas exhiben un cambio considerable en la tendencia a aumentar el entrelazamiento alrededor de la coordenada de reacción -2.0, momento en el cual el átomo de carbono gana carga a expensas de las especies hidrogenicas (ver capítulo 5). Después de este proceso, donde comienza a trasladarse la carga (y se presenta el BCER y el comienzo del rompimiento/formación de enlace), el entrelazamiento incrementa rápidamente hasta llegar a un estado de máximo entrelazado (máximamente mezclado o mixto) que corresponde con el ET. Al igual que en la reacción anterior, el entrelazado indica que el ET es el estado que contiene la misma probabilidad de decantar en productos que en reactivos. Además, lo rescatable de esta reacción es el hecho de que, un paso limitante para poder aumentar el entrelazamiento puede atribuirse a la transferencia de carga o al rompimiento de enlace. Para lograr discernir cual proceso concurrente está vinculado con este cambio en la tendencia del entrelazado, se procederá a estudiar una reacción $S_N 2$ asimétrica; de esta forma podremos intentar resolver esa interrogante y, además, sea interesante observar que ocurre con el entrelazado en esta clase de reacciones.

Reacción $S_N 2$ entre fluoruro y clorometano.

La reacción entre fluoruro y clorometano para producir fluorometano y cloro se representa de la siguiente manera:



El análisis de este mismo proceso químico, basado en teoría de información clásica, nos indicaba que al comienzo de la reacción se suscitaba un proceso de ruptura de enlace (ver la Figura 5.12, la entropía de Shannon exhibe un mínimo justo al inicio de la reacción), esa región concuerda con el aumento en ambas medidas de entrelazado (alrededor de la coordenada -1.5)

Figura 10.5: Perfil del entrelazado proveniente de a) la entropía lineal y b) la entropía de von Neumann de la reacción $S_N 2$ entre uor y clorometano. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.). La escala de colores muestra los valores más bajos en rojo y los más altos en azul.

(ver Figura 10.5). El entrelazado continúa aumentando hasta llegar a un máximo global que se encuentra desplazado, ligeramente, a la izquierda del ET. Posteriormente ambas medidas de entrelazado detectan un decremento en dicha propiedad que corresponde con las zonas de máximo desequilibrio (ver Figura 5.12); es decir, donde hay intercambios de carga [232, 235]. Cuando el intercambio de carga ha finalizado, y el Cloro comienza a separarse del uormetano, el entrelazado ingresa a una zona donde exhibe sus valores más bajos.

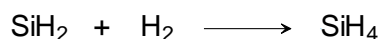
El primer punto rescataable reside en el hecho de la existencia de un estado de máximo entrelazamiento que no corresponde con el ET; es decir, existe una configuración, dentro de la zona de transición, que se caracteriza por un estado más entrelazado que el mismo ET. El segundo punto importante es la relación existente entre el inicio de la ruptura de enlace y el incremento en el entrelazado; esto es altamente congruente si recordamos lo ocurrido con las disociaciones (ver capítulo anterior), por consiguiente, se ha corroborado que comenzar a separar el sistema original en sus partes propicia a incrementar su entrelazamiento. El tercer, y último punto a resaltar, es la capacidad de poder crear sistemas con un mayor o menor entrelazamiento (Los reactivos, R, presentan un mayor entrelazado en comparación a los productos, P); dicho de otra forma, estos resultados nos muestran que, mediante reacciones químicas, será posible construir o destruir las correlaciones cuánticas, lo cual también va ligado al interesante fenómeno de la decoherencia [248].

Esta reacción asimétrica nos ha mostrado propiedades interesantes del entrelazamiento electrónico. También ha dejado otras interrogantes como el caso del estado de máximo entrelazamiento que, en esta reacción, no corresponde con el ET; además, es posible intuir que si el entrelazado aumenta cuando disociamos un sistema en sus partes, entonces ocurriría lo contrario si juntamos dos (o más) sistemas para generar uno totalmente nuevo. Con el fin de corroborar y tratar de esclarecer estas ideas, se decidió estudiar el entrelazamiento en dos reacciones de adición previamente estudiadas, la reacción de inserción de silileno y una reacción del tipo Diels-Alder. A continuación se detallan los resultados obtenidos.

Figura 10.6: Perfil energético de la reacción de inserción del silileno. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.).

10.1.3. Reacción de Inserción del Silileno.

La siguiente Ecuación representa la reacción de inserción del silileno en una molécula de hidrógeno



La reacción ocurre en dos partes (ver capítulo 5), un enlace de tres centros es formado a través del ataque electrofílico que va desde el silileno hasta la molécula H-H, y en la segunda parte de la reacción la tendencia cambia y se hace presente una interacción nucleofílica desde la molécula H-H hacia el silileno. En la Figura 10.6 se encuentra representado el perfil energético de la reacción.

En la Figura 10.7 están graficadas las medidas de entrelazamiento, provenientes de la entropía de von Neumann (Ecuación 8.36) y de la entropía lineal (Ecuación 8.39). Como era de esperarse, el entrelazamiento aumenta cuando el proceso de ruptura de enlace ha comenzado (alrededor de la coordenada -0.5). Es posible observar que, nuevamente, el estado de máximo entrelazamiento no corresponde con el ET. También se corrobora el hecho de que juntar dos sistemas en uno provoca que el entrelazamiento disminuya drásticamente.

En este momento del análisis ya es posible vincular el aumento del entrelazamiento con un fenómeno sicoquímico, el rompimiento de un enlace químico y el comienzo de la transferencia de carga. También se puede inferir, con mayor solidez, que una reacción de adición inducirá un decremento en la cantidad de entrelazamiento; este particular fenómeno resalta que entre más localizado se vuelva un sistema, más son las correlaciones cuánticas que se pierden en el proceso.

La razón del porqué el estado de máximo entrelazado no corresponde con el ET también tiene fundamentos físicos. En un trabajo reciente [218] se ha demostrado que aquellos estados con máximo entrelazado son aquellos donde existe mayor intercambio de cargas entre todas las especies participantes. Este descubrimiento viene a darle un mayor peso a este nuevo estado químico y es que, en contraste con el ET, el máximo estado entrelazado tiene sentido físico y no solo es un punto que cumple con criterios matemáticos que no se han podido vincular con procesos físicos o químicos.

Figura 10.7: Perfil del entrelazamiento proveniente de a) la entropía lineal y b) la entropía de von Neumann de la reacción de inserción de silileno. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.). La escala de colores muestra los valores más bajos en rojo y los más altos en azul.

10.1.4. Reacción de Diels-Alder entre el anhídrido maleico y el ciclopentadieno (aducto endo).

Las reacciones del tipo Diels-Alder son reacciones de gran importancia en la química orgánica. La reacción involucra la cicloadición de un dieno conjugado con un alqueno llamado dienófilo (ver Esquema 5.3). Para el caso de esta reacción, se tiene que el dieno es el anhídrido maleico y el dienófilo el ciclopentadieno. Este proceso es estereoselectivo y únicamente se produce el aducto endo. El perfil energético de la reacción se encuentra representado en la Figura 5.18.

Las medidas de entrelazamiento, provenientes de la entropía de von Neumann (Ecuación 8.36) y de la entropía lineal (Ecuación 8.39) se encuentran graficadas en la Figura 10.8. Si regresamos al capítulo 6, podemos observar que la fenomenología del contenido informacional era muy distinta a las otras reacciones. Todo el proceso se caracterizó por una disminución en la entropía de Shannon y la información de Fisher (Figuras 5.19 y 5.20). Sin embargo, el desequilibrio claramente mostraba zonas en extremo muy poco uniformes al inicio de la reacción, lo cual será indicativo de una transferencia de carga pero no entre el dieno y el dienófilo, sino entre los dobles enlaces que constituyen al sistema; es decir, en este caso el rompimiento de enlace no se produce para comenzar a disociar un átomo de un sustrato sino para redistribuir la carga de la molécula, lo cual se ve reflejado con la ruptura de un enlace doble. Por lo tanto, a pesar de que el sistema se está localizando, su estructura interna se está mezclando debido a la transferencia de carga provocada por la ruptura de un doble enlace. Esto se caracteriza por el incremento en el entrelazamiento desde el comienzo de la reacción, hasta alcanzar un estado de máximo entrelazamiento que no corresponde con el ET (ver Figura 10.8). Pasado ese punto de máximo entrelazamiento, esta propiedad disminuye más allá de su estado inicial debido a que el proceso corresponde a una reacción de adición.

Figura 10.8: Perfil del entrelazado proveniente de a) la entropía lineal y b) la entropía de von Neumann de la reacción Diels-Alder entre anhídrido maleico y ciclopentadieno. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.). La escala de colores muestra los valores más bajos en rojo y los más altos en azul.

10.2. Conclusiones.

En este trabajo se estudió la evolución del entrelazamiento electrónico a través del camino de reacción de algunas reacciones químicas elementales (abstracción de hidrógeno, dos reacciones tipo S_N2 , reacción de inserción del silileno, y una reacción tipo Diels-Alder). La evolución del entrelazado, en las diferentes reacciones, se caracterizó a través de su fenomenología mediante el empleo de dos medidas de entrelazamiento, una derivada de la entropía de von Neumann (Ecuación 8.36) y la otra proveniente de la entropía lineal (Ecuación 8.39).

Después de analizar los diferentes procesos de reactividad química se puede concluir lo siguiente:

- El mencionar que el entrelazado se hace presente cuando un sistema comienza a dividirse en otros subsistemas tiene una realidad química. Esto se corrobora al observar que el entrelazamiento incrementa cuando un proceso de ruptura de enlace comienza a hacerse presente; y cuando un producto comienza a formarse el entrelazamiento tiende a disminuir.
- Las reacciones de adición tienden a formar un nuevo sistema a partir de dos (o más) compuestos moleculares. Esto promueve que el entrelazado tienda a disminuir su valor más allá del que caracterizaba a los reactantes. Las reacciones de sustitución pueden incrementar o disminuir el entrelazado dependiendo de la naturaleza del compuesto recién formado. A la luz de estos nuevos resultados se podrá conjeturar que las reacciones de eliminación podrán ser las indicadas para generar sistemas entrelazados, lo cual será de gran interés para las nuevas tecnologías que pretenden implementar conceptos de teoría de información cuántica, tal como el cómputo cuántico.
- El estado de máximo entrelazamiento para sistemas simétricos corresponde con el bien conocido Estado de Transición. En cambio, esto no ocurre con las reacciones asimétricas;

para este tipo de procesos el estado máximamente entrelazado se encuentra dentro de la zona de transición, pero ligeramente desplazado del ET. Es importante destacar que este nuevo punto crítico corresponde con el estado que presenta el mayor intercambio de cargas entre todos los componentes de una reacción[218] y por ser el estado máximamente entrelazado se tiene una configuración molecular que presenta toda la información para decantar en reactivos y, de igual forma, en productos. Por lo tanto, este nuevo aducto permite caracterizar un cierto estado que encaja perfectamente con el concepto y la intuición química sobre lo que debiera ser el Estado de Transición². Este resultado es de gran importancia porque será la primera vez que se pueda caracterizar el Estado de Transición no sólo bajo ciertas propiedades matemáticas, sino también con conceptos que tienen una realidad física, tal y como es el entrelazado. Por lo tanto, estamos ante un claro indicio de que la química deberá explotar más el recurso de la no localidad expresada por las leyes de la mecánica cuántica; de esta forma estaremos acercándonos a una mejor descripción de la naturaleza.

Para analizar, y a la luz de los resultados obtenidos, sólo basta agregar que la Química no deberá eximirse o alejarse del estudio de fenómenos de entrelazamiento. La importancia que conlleva esta propiedad va más allá de lo tecnológico, también permea como parte esencial de los fundamentos de la Química.

²De acuerdo a la IUPAC, "El estado de Transición es el conjunto de estados en los cuales un agregado de átomos, cuando se colocan aleatoriamente, tendrán la misma probabilidad de formar reactivos, o formar productos en una reacción elemental..." PAC, 1994, 66, 1077. Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1994), doi:10.1351/pac199466051077

Captulo 11

Discusión sobre entrelazado y su realidad en la Química.

La mayor parte de esta tesis versa en interpretar los conceptos derivados de la Teoría de la Información, clásica y cuántica, a través de vincularlos con la fenomenología de procesos químicos diversos. Uno de los conceptos primordiales que se abordaron bajo esta perspectiva fenomenológica es el entrelazado cuántico. Esta propiedad del mundo cuántico se detalla a lo largo de tres capítulos que conforman la última parte de la presente tesis. Se intentaron describir ciertas propiedades físicas del entrelazamiento y, además, se pretendió darle un sentido químico por medio de la fenomenología. El único inconveniente de intentar darle sentido al entrelazado, bajo una perspectiva fenomenológica, consiste en atribuirle ciertas cualidades que, posiblemente, no tengan coherencia alguna al momento de abordar un fenómeno puramente cuántico; es decir, no olvidemos que ligar el entrelazado con algún fenómeno, o proceso, al que estamos habituados solo es una forma de intentar concebir algo desconocido para nosotros, y no es necesario que esa imagen conceptual describa la verdadera naturaleza del entrelazamiento cuántico, tal y como sucede con el concepto de "espín".

Cuando se aborda la pregunta sobre que es, en realidad, el entrelazado y que implicaciones tiene en la Química, pueden surgir una gran cantidad de sugerencias. Por ejemplo, se ha conjeturado que la entropía informacional (entropía de von Neumann) se encuentra estrechamente ligada al concepto de energía de correlación [249]. Se ha demostrado numéricamente [55, 56, 250], en átomos y moléculas, que esta conjetura es correcta en apariencia; por lo tanto, no será descabellado intuir que el entrelazado cuántico guarda una relación con la energía de correlación:

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{total}} - E_{\text{HF}} \quad (11.1)$$

Además, si recordamos los resultados presentados en el capítulo previo, es posible observar que la evolución del entrelazado, en un dado camino de reacción, presenta generalidades semejantes a las de la energía; es decir, existe un máximo global que conecta dos mínimos. Esta observación, y la conjetura propuesta por Collins [249] puede hacernos creer que las correlaciones detectadas por la energía están vinculadas al entrelazamiento cuántico. Para corroborar si esto es cierto se procedió a comparar el entrelazado cuántico con la energía total y la energía de correlación adimensional (energía de correlación relativa) expresada de la siguiente forma:

$$E_{\text{corr}} = \frac{E_{\text{total}} - E_{\text{HF}}}{E_{\text{total}}} \quad (11.2)$$

En la Figura 11.1 se puede observar que, en la mayoría de las reacciones, no se manifiesta una correlación positiva fuerte (relación lineal) entre el entrelazado con la energía total, y tampoco

Figura 11.1: Entrelazado cuántico de von Neumann en función de la energía total y la energía de correlación para diferentes reacciones químicas.

con la energía de correlación relativa. Esto viene a demostrar que las correlaciones clásicas no pueden reflejar las correlaciones del mundo cuántico; es decir, el entrelazado cuántico contiene otro tipo de información que, por el momento, únicamente es accesible bajo el marco conceptual de la Teoría de la Información Cuántica.

Entonces, la pregunta sigue en el aire: ¿Qué es el entrelazado cuántico? Se acaba de demostrar que no es la energía de correlación, y tampoco se vincula de manera directa con la energía total del sistema; sin embargo, con ayuda del análisis fenomenológico, es posible observar que el enlace químico (otro concepto conocido por el químico pero que todavía permanece como un misterio) puede alterar el entrelazado de las partes de un sistema químico (ver los dos capítulos anteriores). A primera vista no se puede aseverar si se guarda o no una relación directa entre ambos fenómenos y con la finalidad de indagar más a fondo se decidió observar que ocurre con el entrelazado en un modelo sencillo que fue estudiado en el capítulo 4; es decir, se investigó que ocurre con el entrelazado cuántico al modificar el ángulo de enlace de la molécula del agua. Para obtener la función de onda y el espectro de eigenvalores de orbitales naturales se empleó la paquetera de química computacional G09 [127], se realizaron optimizaciones parciales manteniendo el ángulo constante (desde 35° hasta 175°, tal y como se realizó en el capítulo 4); se ocupó la metodología CISD y la base de Dunning aug-PVTZ. La energía total y el entrelazado se pueden observar en la Figura 11.2.

Lo primero que se puede hacer notar es el hecho de que, para este caso particular, la energía

Figura 11.2: Valor relativo expresado en porcentajes del entrelazado cuántico (azul) y la energía total (rojo) en función del ángulo de enlace de la molécula de agua

no se asemeja al entrelazado cuántico, lo cual viene a corroborar que ambas son propiedades diferentes de un sistema. La segunda observación rescatable reside en que el entrelazado incrementa cuando el ángulo de enlace decrece y, en sentido inverso, disminuye cuando la molécula de agua tiende a ser lineal. Ambos comportamientos se pueden atribuir al hecho de que el entrelazado, a diferencia de la energía, es en extremo sensible a pequeños cambios en la densidad electrónica [201].

El segundo resultado, mencionado en el párrafo anterior, le confiere mayor fuerza a la hipótesis de que el entrelazado puede estar ligado al enlace químico. Si recordamos la Figura 4.2, del capítulo 4, podemos observar que al disminuir el ángulo de enlace la molécula de agua tiende a una conformación semejante al de una disociación y, haciendo todavía más memoria, en el caso de las disociaciones en moléculas diatómicas el entrelazado cuántico incrementa conforme los átomos se separan.

Para corroborar esta idea se intuyó que, si se parte de la geometría casi-lineal de la molécula de agua (estado de menor entrelazado), se podrá incrementar su entrelazamiento al separar alguno de los enlaces entre el oxígeno y los dos hidrógenos. El desarrollo de este nuevo experimento se hizo en dos partes, la primera consistió en transformar la molécula de agua casi-lineal en dos subsistemas, es decir, se estudió un caso hipotético donde al final del proceso quedara $H-OH$; y la segunda parte donde, a lo largo de todo el proceso, ambos átomos de hidrógeno se alejan del oxígeno, lo cual provocaría que al final se obtuviera $H-O-H$. Estos nuevos experimentos se encuentran graficados, en las Figuras 11.3 y 11.4, en términos de su energía y entrelazado.

Estos nuevos resultados siguen demostrando que el entrelazado mantiene una relación con los enlaces químicos de una molécula y, no sólo eso, surge una observación sorprendente, el entrelazado cambia su comportamiento a partir de cierta distancia de enlace (alrededor de

Figura 11.3: Energía total (arriba) y entrelazado cuántico (abajo) en función de la distancia para obtener el sistema $\text{H} \quad \text{O} \quad \text{H}$

Figura 11.4: Energía total (arriba) y entrelazado cuántico (abajo) en función de la distancia para obtener el sistema $\text{H} \quad \text{OH}$

1.6A). De alguna forma se podrá pensar que el entrelazado detecta la transición entre un enlace químico y un puente de hidrógeno. Si este nuevo resultado demuestra ser correcto, entonces se podrá pensar que, una de tantas funciones del entrelazado cuántico, consiste en estabilizar las moléculas en interacciones de corto y largo alcance. Esta conjetura entre la relación de las interacciones de corto y largo alcance, así como el enlace químico, con el entrelazado cuántico, debe desarrollarse con mayor precisión; este es un tema de investigación de gran trascendencia que no debe dejarse olvidado.

Por otro lado, en base a estos nuevos resultados y a la propuesta de la existencia de un Estado de Máximo Entrelazado (ver capítulo anterior), se puede inferir que el entrelazamiento está más vinculado con la reactividad química que con algún otro concepto. Por ejemplo, un camino de reacción se caracteriza por una zona de transición [147, 131, 132] que es donde se lleva a cabo toda la química, es decir, es en esa zona donde un sistema químico adquiere el potencial de poder "transformarse"; es como si existiera un estado en el que con muy diferentes probabilidades de que un compuesto se transforme en otro (u otros) o permanezca intacto, dicho de otra forma, se podrá pensar que en esa zona de transición existe una mezcla de estados.

Entonces, es plausible intuir que el entrelazado está relacionado con las transiciones y, a su vez, con los diferentes tipos de enlace químico. Para poder entender la idea anterior se puede pensar que para que ocurra una transformación química se necesitan modificar los enlaces (o interacciones) que le confieren cierta estabilidad a las moléculas; cuando dicha modificación es propicia, las moléculas adquieren esa capacidad de poder ser reactivas y llegar a formar una gran cantidad de productos. Por lo tanto, si estas transiciones, provocadas por modificar los enlaces químicos, son caracterizadas por el entrelazado, entonces se puede inferir que las correlaciones cuánticas son las que van a indicar si una molécula puede poseer un alto potencial de "interconvertirse" (alta reactividad), o son moléculas altamente estables; hablando en términos cuánticos, el primer caso corresponderá con un estado mezcla o mixto (máximo entrelazamiento), y el segundo con un estado puro (mínimo entrelazamiento). Dicho de otra forma, el entrelazado cuántico irá de la mano con lo que intuimos como reactividad química.

Para analizar, sólo basta agregar que este concepto parece tener más implicaciones químicas de las esperadas y, por ende, es necesario seguir realizando estudios sobre el entrelazado y su relación con diferentes campos del saber. Por el momento, parece que la Química no ha explotado todavía todos los fenómenos cuánticos que en ella se desarrollan y, en un futuro cercano, serán de gran interés científico y tecnológico.

Parte V

Conclusiones y perspectivas.

Captulo 12

Resumen de Resultados Destacados.

12.1. Resumen de Resultados Destacados.

12.1.1. Teora de Informacón Cásica

- Se evidenció, cualitativamente, que la localizabilidad (o deslocalizabilidad) de la densidad electrónica refleja una zona donde los electrones se están concentrando o separando en una región determinada.

En procesos de reactividad química un sistema que comienza a deslocalizarse es indicativo de un enlace que comienza a romperse y, por el contrario, un enlace que comienza a formarse se caracteriza por una densidad electrónica que comienza a localizarse. Esta propiedad informacional es cuantificada a través de la entropía de Shannon (captulo 2).

- Otra propiedad informacional de gran importancia en sistemas fermiónicos es el orden/desorden de una distribución de la densidad electrónica. Esta peculiaridad es caracterizada por la información de Fisher (captulo 2) e indica que el orden refleja una densidad electrónica que se está concentrando en una, o diferentes regiones de una molécula; por el contrario, una densidad electrónica desordenada refleja cosas, que los electrones se concentran en una región específica del espacio molecular en lugar de concentrarse en diferentes zonas, o que los electrones se encuentran distribuidos caóticamente en toda la molécula.
- El desequilibrio en la densidad electrónica está vinculado con un proceso muy interesante en la física, la química y la biología.

Una distribución de cargas altamente desequilibrada indica un proceso donde se transfiere una carga de un lugar a otro en una molécula; dicho de otra forma, una densidad electrónica desequilibrada será indicativo de la formación de un gradiente electrónico. Mientras tanto, una densidad de electrones con un menor desequilibrio indica que los electrones están distribuidos uniformemente a lo largo de un espacio determinado.

- Como se puede observar, el contenido informacional de las moléculas está vinculado con procesos fisicoquímicos determinados. Sin embargo, los análisis realizados hasta este momento intentan describir la fenomenología a través de las tres propiedades informacionales por separado y se está dejando de lado el hecho de que estas tres propiedades, en conjunto, caracterizan la morfología de una densidad de probabilidades. Entonces, para poder acceder a una descripción más completa del comportamiento de la densidad electrónica, se puede recurrir al análisis proveniente de los planos de información y de complejidad estadística.

Las medidas de complejidad, y sus respectivos planos, caracterizan a los sistemas fermiónicos mediante la combinación de dos medidas informacionales; por ejemplo, con la complejidad FS (y su respectivo plano I-J) se estudia la densidad electrónica como un descriptor que cuantifica el cambio en el orden y la deslocalizabilidad del sistema al mismo tiempo.

En procesos de reactividad química se demostró que la combinación de dos medidas informacionales podían identificar a las zonas que involucran acoplamiento de espín, o transferencia de carga, como regiones que pueden considerarse altamente complejas; es decir, una mayor cantidad de interacciones electrostáticas promueven una mayor interacción entre todos los componentes del sistema y, por consiguiente, provocan un fenómeno complejo.

- El estudio de los aminoácidos nos demostró que las diferentes propiedades informacionales tienen una característica que las vincula con propiedades químicas.

Ese mismo estudio nos hizo ver que la relación estructura-actividad no es trivial, es un tema que le concierne a la complejidad. Por lo tanto, estudios teórico-informacionales y de complejidad estadística pueden ser útiles para entender el comportamiento de diversas moléculas de interés biológico o para el diseño de nuevos fármacos basados en los esquemas QSAR y QSPR.

- La misma investigación, efectuada sobre los veinte aminoácidos esenciales, nos permitió corroborar que implican los descriptores informacionales aplicados a la densidad electrónica.

La entropía de Shannon describe el volumen en que puede almacenarse la información, lo cual se refleja en el espacio disponible donde se puede encontrar una molécula.

El desequilibrio refleja la forma en como se distribuye la densidad electrónica a lo largo de todo el volumen.

La información de Fisher detecta, punto a punto, de qué manera esa distribución de la densidad electrónica, con nada a un cierto volumen, se encuentra organizada, es decir, detecta el carácter oscilatorio de la función de onda el cual, inusualmente, aparentemente, en las propiedades químicas de las moléculas.

- Una descripción basada en física estadística clásica no estará completa sin un análisis en el espacio de momentos.

Se demostró que el contenido informacional que describe la cantidad de movimiento en las moléculas, también es capaz de vincularse con propiedades y fenómenos de interés fisicoquímico.

Antes de que un enlace químico comience a romperse (o formarse) los electrones se mueven a diferentes velocidades; esto es, no hay un claro ordenamiento en su densidad de momentos y se presenta un flujo electrónico altamente deslocalizado, lo cual se ha asociado con la producción de reservorios energéticos para promover la ruptura (formación) de un enlace (BCER).

En la zona de transición, la densidad de momentos se localiza y se ordena, lo cual indica que la mayor parte de la densidad electrónica adquiere una cierta circulación que propicia una adecuada fase de transición.

12.1.2. Teoría de la Información Cuántica.

Es importante resaltar que los resultados que se acaban de relatar corresponden a una visión "clásica" del procesamiento de información; esto es, las ecuaciones y las propiedades que se emplearon para realizar una parte del estudio provienen de una representación basada en la física estadística clásica, por lo tanto, y a pesar de que se han descrito sistemas cuánticos, la descripción de las correlaciones enteramente cuánticas no puede ser accesible a través de esa metodología. Tal como se enfatizó en el capítulo, la información puede codificarse a través de cualquier medio físico [27, 28, 29] y, por lo tanto, la información también está sujeta a las leyes físicas del sistema que lo mantiene codificado. Entonces, si hablamos de sistemas cuánticos que procesan información, es lógico pensar que la física que describa el procesamiento de información cuántica debiera ser distinta a aquella que proviene de una representación sujeta a las leyes de la mecánica clásica.

- Se analizó la evolución del entrelazamiento en procesos de disociación y de reacciones químicas elementales.

A través de la fenomenología de ambos procesos químicos se logró determinar que el entrelazamiento está vinculado con el enlace químico y con la transferencia de cargas.

Conforme avanza una reacción, y cuando se hace presente una redistribución de la densidad electrónica que promueva la ruptura de algún enlace, el entrelazamiento tiende a incrementar.

En la zona de transición, todos los componentes del sistema molecular comienzan a interactuar unos con otros, ocasionando que el entrelazado siga aumentando hasta llegar a un punto donde las interacciones son máximas (mayor intercambio de cargas)[218]. Ese punto crítico es un estado máximamente mezclado y es caracterizado por un valor máximo en el entrelazamiento.

- El estado de máximo entrelazado no solo está caracterizado por ser la configuración que mantiene la mayor cantidad de interacciones. Si hubiéramos de un estado que contuviera información sobre los reactivos y los productos, y que manejara las mismas probabilidades para permitir una transición entre ellos, seríamos capaces de acercarnos a la concepción química de lo que debiera ser un estado de transición. Pues bien, un estado de máximo entrelazamiento encaja con dicha descripción.

Para analizar se puede decir que el contenido informacional de las moléculas nos permite describir varios fenómenos de interés químico, y que la evolución de un estado físico y químico está vinculado con el cambio en la información del mismo; por lo tanto, si experimentalmente se pudiera cuantificar la información de una molécula podríamos ser capaces de revelar algunos fenómenos químicos que todavía permanecen envueltos en un ambiente de misticismo y especulaciones. Es importante destacar que todos los conceptos y resultados aquí mostrados vienen a abrir las puertas para crear una nueva química de gran interés. Es por ello que este campo necesita seguir desarrollándose ya que no solo se beneicia el ámbito de la Química, su alcance va más allá; este tipo de estudios van encaminados a comprender en mejor medida la naturaleza y a desarrollar nuevas tecnologías que alcanzan a traslapar el futuro inmediato con la ciencia y la tecnología.

Captulo 13

Conclusiones.

"El futuro de la quimica está encaminado a describir ferromenos de procesamiento de información". Esta idea fue desarrollada por Piela Lucjan[41], quien menciona que la misión de la quimica actual debera estar encaminada a entender cómo se procesa la información a nivel molecular. Esta idea no es del todo descabellada si analizamos la naturaleza que nos rodea. Un claro ejemplo se puede encontrar en la "ecología quimica", siendo más espec cos, en el ferromeno llamado "quorum sensing"[163]. Este mecanismo de comunicación entre diversas especies (las más estudiadas han sido las bacterias) permite la inducción de una expresión genética colectiva en una población celular. Las células involucradas promueven la producción de señales químicas extracelulares que generan la transcripción de ciertos genes; es decir, las bacterias, y otros organismos, emplean agregados moleculares para poder comunicarse. Lo que ocurre a un nivel más abajo es aún más interesante, los agregados moleculares que sirven como mensajes en realidad son instrucciones codificadas que las proteínas se encargan de procesar e interpretar; es decir, podrá pensarse en una relación software/hardware, donde el estudio del software le corresponde a la quimica y el hardware es parte crucial de la biología[40, 251].

Entonces, estudiar cómo se procesa la información a una escala molecular será de interés para la bioquímica y la biología molecular, y la ciencia adecuada para estudiar esta clase de procesos es la quimica. Ahora bien, el campo tecnobgico también se encuentra en espera del desarrollo de una nueva quimica que permita vincular la transmisión y el procesamiento de la información en moléculas; como claro ejemplo se tiene el cómputo quimico (o cómputo humedo)[252, 253], el cómputo molecular[254, 255]; la fabricación de materia programable y nanomaquinas[165, 161, 166]; la síntesis de enzimas artificiales[256, 257] y la creación de circuitos moleculares [258] son algunos ejemplos que han comenzado a manejar el procesamiento de información como un tema vital para su desarrollo.

Entonces, ¿Qué mejor manera de comprender el procesamiento de la información en quimica, si no es a través de estudiar directamente la información per se? Esa es la finalidad de la nueva ciencia de la "Quimica de la Información"[5], estudiar el contenido informacional de las moléculas y como esa información se traduce en procesos y ferromenos que tienen un trasfondo quimico.

La mejor manera de estudiar el contenido informacional de los sistemas químicos es a través de cantidades bien fundamentadas y rigurosamente definidas que provienen de la física de la información (ver capítulo 2). Con ayuda de estas medidas se ha podido cuantificar el contenido informacional de la distribución de la densidad electrónica de moléculas involucradas en diversos procesos químicos. También se ha logrado demostrar el vínculo entre las diversas propiedades informacionales y la fenomenología de diferentes sistemas; es decir, el cambio en las propiedades informacionales se ve reflejado en un proceso físico o químico.

Si retomamos la analogía hardware/software entre la biología/química [40, 251], a la luz de los

resultados obtenidos en estos años de investigación, se podrá decir que las moléculas también son una especie de hardware (o autómatas) que traduce la información recibida por el entorno u otras moléculas. A partir de esta información procesada es que el sistema cambia su configuración, se rompen o forman enlaces, alcanzan estados excitados o se entrelazan cuánticamente.

Es importante destacar que, para abordar una nueva química encargada de describir el comportamiento de la información en moléculas, se debe tomar en cuenta la representación clásica de la información y su representación cuántica. Ambas contrapartes son complementarias y describen aspectos totalmente diferentes. Mientras que la información clásica se vincula con fenómenos físicos locales, la parte cuántica subyace en algo más fundamental y, aparentemente, es una propiedad esencial para comprender los fenómenos de reactividad e interacciones cortas y de largo alcance; es decir, es viable conjeturar que una gran cantidad de conceptos importantes en los que descansa la Química están vinculados al entrelazamiento cuántico.

Por otro lado, los resultados aquí obtenidos permiten demostrar que los conceptos químicos, manejados a través del transcurso de los años, pueden explicarse de manera natural con la Química de la información, ya sea en su vertiente clásica o cuántica. Esta representación alternativa recupera la simplicidad de la noción e intuición Química pero basada en conceptos matemáticos y físicamente rigurosos, demostrando así que la Química sí posee un lenguaje propio y este puede ser respaldado por la Química de la información.

Captulo 14

Alcances y perspectivas. >Hacia ¿nde se dirige la Química de la Información?

La Química de la Información apenas ha comenzado a demostrar el gran potencial que puede desarrollar tanto en el ámbito químico, como en el biológico. A pesar de encontrarse en una etapa muy temprana de desarrollo, sus aplicaciones inmediatas pueden abarcar campos y temas diversos de gran interés para la comunidad científica y tecnológica. A continuación se mencionan algunas posibles aplicaciones futuras de la Química de la Información.

14.1. Fotoquímica.

La fotoquímica es la subdisciplina de la química que se encarga de estudiar reacciones que se llevan a cabo por absorción de luz, ya sea en átomos o moléculas. Las reacciones fotoquímicas involucran una reorganización electrónica iniciada por algún tipo de radiación electromagnética. Este tipo de reacciones cobran un gran interés en procesos biológicos y en la creación de puertas lógicas moleculares. Si con las herramientas teórico-informacionales es posible caracterizar los bien llamados procesos concurrentes en reacciones químicas elementales, entonces será interesante indagar sobre el comportamiento de la información en esta clase de procesos.

Una reacción modelo que ha comenzado a estudiarse en nuestro laboratorio es la isomerización del benceno para producir benzvaleno (ver Figura 14.1). Este tipo de estudios promete darnos alguna idea sobre lo que ocurre en procesos no adiabáticos y de intersección cónica, así como acercarnos a vislumbrar cómo será posible manipular el contenido informacional de un sistema molecular a través de medios físicos y/o químicos.

14.2. Bioquímica computacional y reacciones enzimáticas.

El campo de la química cuántica ha incursionado en diversos temas del modelado molecular y de la química computacional. Su poder predictivo ha permitido estudiar una gran cantidad de fenómenos y ha logrado reproducir los datos experimentales. Una de sus principales desventajas es el tiempo y el poder de cómputo requeridos para poder estudiar con una mayor precisión diversos sistemas, sobre todo cuando se pretenden investigar moléculas de cientos de átomos, a través de metodologías *ab initio*. Sin embargo, los esquemas híbridos de química computacional y el creciente poder de cómputo han permitido abrir una nueva rama de la

Figura 14.1: Potencial electrostático del per I energético de la isomerización del benceno en benzvaleno. S_0 y S_1 corresponden a geometrías en el estado basal y el primer estado excitado, respectivamente. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.).

química computacional llamada enzimología computacional [259, 260].

Este reciente campo del modelado molecular pretende estudiar los fenómenos que ocurren en una reacción enzimática y, por tal motivo, está orientado a comprender los mecanismos de las reacciones bioquímicas. Una aplicación de suma importancia, para este campo en desarrollo, es la de lograr proponer la creación de compuestos químicos que efectúen una interacción más eficiente con el sitio activo de las enzimas, lo cual beneficiará, en gran medida, a la industria farmacéutica.

Con la química de la información será posible examinar este tipo de reacciones y describir procesos concurrentes de interés bioquímico. En principio se podrán analizar los cambios estructurales de la enzima y el sustrato, determinar en qué momento suceden los rompimientos de enlace y transferencias de carga, y entender qué procesos realiza la enzima para disminuir la barrera de la energía de activación. Por ejemplo, los resultados obtenidos indican que un alto desequilibrio está vinculado con una transferencia de carga, por lo tanto, el desequilibrio podrá detectar procesos bioquímicos que se realizan a través de la formación de un gradiente.

Solo basta agregar que si aprendemos a hacer química como lo hacen las enzimas estaremos aprendiendo los secretos del mejor químico de la naturaleza.

14.3. Entrelazamiento en sistemas biológicos.

Los sistemas entrelazados juegan un papel preponderante en la ciencia y tecnología que se avecina. Sin embargo, si el entrelazado ya está presente en la naturaleza, será obvio conjeturar que las biomoléculas y los procesos biológicos operan bajo el esquema de las correlaciones cuánticas.

Uno de los proyectos más interesantes que se pueden llevar a cabo con la química de la información reside en cuantificar el entrelazamiento en procesos bioquímicos. Esto puede ser desde reacciones enzimáticas, procesos como la fotosíntesis o inclusive la replicación de las hebras de ADN.

En la actualidad ya se ha demostrado la importancia del entrelazamiento cuántico en la fotosíntesis [194], y se ha conjeturado de la existencia de varios mecanismos biológicos que

hacen uso de las propiedades de este fenómeno cuántico. Por mencionar un ejemplo se tiene el caso de la magnetorecepción de las aves [219, 261].

14.4. Mapas del contenido informacional en moléculas y una nueva clasificación de la materia basada en principios informacionales.

El químico está habituado a hablar de moléculas en sus diferentes procesos, por lo que está orientado, de manera casi automática, a pensar acerca de la forma estructural de estos entes moleculares. Esto ha llevado a desarrollar métodos experimentales y teóricos para estudiar la geometría de las moléculas o para evaluar diferentes propiedades sobre una superficie que reflejara lo que se intuye por molécula.

Una forma para lograr facilitar el análisis de datos científicos viene dado por la representación visual de dichos datos. La química, al ser una ciencia que concibe a las moléculas como entes con una cierta estructura, es uno de los campos que más se beneficia con las técnicas de visualización de datos. Por ejemplo, en la Figura 14.2 se muestra una isosuperficie de la densidad electrónica de la molécula de agua, puede observarse que sobre esa isosuperficie se pueden mapear diferentes valores de alguna otra propiedad como puede ser el potencial electrostático o el laplaciano, también pueden observarse los valores de la densidad electrónica y del potencial electrostático en mapas de contorno.

La mayor parte de los modelos estudiados representan procesos que evolucionan en función de algún parámetro, y no se realizó un estudio sobre el contenido informacional de una molécula per se. Sin embargo, esto es posible, en un estudio reciente [262] se llevó a cabo un análisis del comportamiento de la entropía de Shannon en diferentes moléculas, esto con la finalidad de vincular esta propiedad teórica informacional con parámetros de reactividad química. Shubin Liu y colaboradores [71] propusieron un esquema que permitiera analizar la entropía de Shannon y la información de Fisher de manera "local" en una molécula.

Estos estudios demuestran que es posible analizar el contenido informacional de una molécula. No obstante, en [262] no se ha considerado que la entropía de Shannon describe sólo una propiedad de las distribuciones de probabilidades; mientras que en [71], al realizar una cuantificación de las propiedades informacionales por átomo, se ha perdido una interpretación de la molécula como un todo. En base a esto, hemos comenzado a realizar estudios para poder generar mapeos del contenido informacional en moléculas. En la Figura 14.3 se ha representado el alcohol de vinilo y su densidad electrónica, entropía de Shannon y complejidad LMC en mapas de relieve.

Estudios de este tipo serán importantes en un futuro porque podrán predecir, en principio, qué zonas de la molécula se involucran mayoritariamente en una reacción. Por ejemplo, si se pretenden estudiar moléculas más complejas y sus fenómenos de reactividad, se podrán observar las zonas en que se distribuye la densidad electrónica cuando se rompe un enlace o cuando está por realizarse una transferencia de carga. Además, si también se habla de la importancia en el espacio de momentos, se podrá pensar que este tipo de estudios podrá darnos una idea de las zonas donde existe un mayor flujo electrónico.

Por otra parte, después de los datos obtenidos en el estudio de los aminoácidos y posterior a percatarse que en esta investigación se analizaron una gran cantidad de moléculas, es posible observar que cada sistema molecular se encuentra en un determinado intervalo de valores, lo cual incita a pensar que una determinada molécula podrá estar caracterizada por el conjunto de sus valores teóricos informacionales. Dicho de otra forma, si volvemos a pensar en las moléculas como señales, en lugar de describir que la "señal química" tiene más oscilaciones y es menos uniforme,

Figura 14.2: Isosuperficie de la densidad electrónica de la molécula de agua, y mapeos sobre la isosuperficie del potencial electrostático y el laplaciano. A la derecha de cada figura se muestran sus respectivos mapas de contorno.

Figura 14.3: Mapas de relieve de la densidad electrónica, entropía de Shannon y la complejidad LMC para la molécula de etanol o alcohol de vinilo.

Figura 14.4: Mapa de información que agrupa diferentes tipos de moléculas.

o si es más deslocalizada y menos ordenada, podríamos dar valores absolutos de cada una de estas propiedades informacionales y, de esta manera, estaríamos caracterizando la morfología de la señal. Pues bien, esta conjetura hasta este momento es cierta y es la base para poder realizar más estudios al respecto. En la Figura 14.4 puede observarse que un mapa tridimensional de las medidas informacionales permite agrupar a las moléculas de acuerdo a características que tienen en común. Por ejemplo, es posible verificar que los aminoácidos alifáticos están cerca de alcanos, mientras que estos se encuentran muy lejos de los compuestos con actividad farmacológica.

Este tipo de estudio va encaminado a proponer la existencia de una clasificación de las moléculas pero basándose en criterios informacionales.

14.5. Computo químico y materia programable.

La última de las futuras aplicaciones que se mencionan en esta tesis con uye con las ciencias de la computación y el paradigma del cómputo no convencional.

En algunos capítulos se hizo un hincapié muy insistente en comparar a las moléculas como un hardware a escala microscópica que almacena, intercambia y procesa información. Si esto es cierto, su poder de cómputo será tan increíble que los procesadores modernos no tendrán oportunidad de competir. Solo basta con imaginar la cantidad de moléculas que puede almacenar una gota de agua de 0.05 ml, <Estamos hablando de alrededor de 67×10^{21} moléculas o futuros procesadores!

En la actualidad ya existe bastante trabajo realizado sobre cómputo alternativo vinculado a los procesos químicos o bioquímicos. Por un lado se tiene el "cómputo húmedo"[252, 253], el cual consiste en representar los datos a través de concentraciones de sustancias químicas que varían con el tiempo; la ventaja de esta propuesta computacional es que el medio acuoso permite generar ondas que se propagan por todo el sistema, lo cual permitiría manejar una

mayor cantidad de datos, en lugar del esquema tradicional en el que la información debe seguir un camino establecido y debe esperar a que cierto paquete de datos termine de ser procesado. En la actualidad este modelo de cómputo ha logrado procesar imágenes y emular conexiones neuronales.

Por otra parte, también se tiene el denominado bio-cómputo o cómputo molecular [254, 255]. Esta forma no convencional de computar plantea utilizar biomoléculas, como el ADN o enzimas, como sistemas que ya tienen la maquinaria para realizar diferentes clases de procesamiento de la información. Este campo del cómputo no-convencional fue impulsado por Leonard Adleman, en 1994, quien en su trabajo seminal [254] demostró que, a través de técnicas convencionales de biología molecular y empleando el ADN como sistema de cómputo, se podía resolver el problema del camino hamiltoniano de los siete puntos. Recientemente se ha logrado describir como es posible almacenar archivos de imagen o audio en una molécula de ADN [263].

Otro nuevo esquema de computación que rompe con todos los paradigmas que conocemos es el cómputo cuántico [159]. Como su nombre lo indica, este modelo hace uso directo de los fenómenos mecánico cuánticos, tales como la superposición o el entrelazamiento, con la finalidad de procesar información. Esta nueva tecnología será capaz de generar claves indescifrables, simular e imitar sistemas cuánticos, procesar una gran cantidad de datos debido a su unidad base que son los qubits, acelerar los tiempos de cálculo al emplear qubits máximamente entrelazados. Sin embargo, este modelo de cómputo todavía no está accesible debido a la inestabilidad de los sistemas cuánticos y al tiempo en que puede permanecer coherente un estado cuántico. Este paradigma promete mucho y, a decir verdad, no es descabellado atreverse a sugerir que su campo de acción está muy cercano al cómputo molecular.

Existen todavía otros esquemas no convencionales para generar nuevos sistemas computables, pero estos tres, principalmente, están más interrelacionados de lo que en realidad aparentan, y es aquí donde la Química de la Información puede jugar un papel fundamental en el desarrollo de alguno de estos nuevos modelos de computación.

A grandes rasgos y sin entrar tanto en detalle, un ordenador convencional (modelo de circuitos) opera la información de la siguiente forma:

- El computador recibe un paquete de datos de entrada que se expresa en una secuencia de k dígitos binarios (bits).
- La información viaja y se procesa a través de un medio físico. En el modelo de circuitos, la transmisión y el procesamiento de información involucran un sistema de cableado y varias puertas lógicas. Una puerta lógica es una función que, a partir de un número k de bits, mapea a un conjunto de bits. Por ejemplo, la puerta lógica NOT intercambia el bit 0 por el bit 1 y el bit 1 se convierte en bit 0.
- Una vez procesada toda la información se obtiene un paquete de bits que es el resultado de haber operado sobre el paquete de entrada.

En los tres modelos de computación no convencional que se mencionaron anteriormente, y en el modelo por circuitos, es relativamente sencillo definir que son los datos de entrada y que son los datos de salida. En el cómputo digital se tiene que una señal analógica que pueda diferenciarse entre alto y bajo voltaje puede servir como bit 1 y bit 0, respectivamente. El cómputo químico y molecular hacen lo mismo al cuantificar la concentración del sustrato. Por otro lado, el cómputo cuántico puede emplear un sistema mecánico cuántico conformado por dos estados, tal como la polarización de un fotón.

Uno de los problemas a considerar en los nuevos esquemas de cómputo es como implementar puertas lógicas para poder resolver cualquier tipo de algoritmo y procesar la información de

Figura 14.5: Representación esquemática de una molécula operando como una puerta lógica.

manera eficiente. A lo largo de la presente tesis hemos hecho un especial énfasis en recalcar la existencia de una analogía natural entre los sistemas químicos y los procesos computacionales. Gracias a los resultados obtenidos es posible afirmar que el seguimiento del contenido informacional de las moléculas, a lo largo de procesos químicos, es capaz de revelar regiones específicas donde ocurren fenómenos concurrentes de importancia química; esto es, existen interacciones sicoquímicas que modifican el contenido de la información, tal y como ocurre con las puertas lógicas. Entonces, con ayuda de las herramientas teórico informacionales podremos ser capaces de estudiar la fenomenología de las reacciones y observar que procesos concurrentes favorecen a la creación de un estado determinado. Estos procesos concurrentes serán el resultado de operar las puertas lógicas sobre el contenido informacional y están condicionados al tipo de moléculas que participan en una reacción; por lo tanto, los operadores lógicos serán moléculas que se comporten de una forma determinada bajo ciertos estímulos físicos o químicos. Por ejemplo, en la reacción S_N2 para formar uormetano [235] se demostró que el fragmento molecular CH_3 actúa como un bucle que promueve la realización de todos los procesos concurrentes y, por consiguiente, provoca que se lleve a cabo la reacción; por lo cual, el grupo metilo está actuando como una puerta lógica que combina diferentes procesos en uno solo.

El conocer los procesos concurrentes y, por lo tanto, las puertas lógicas, no será la única ventaja de un estudio teórico informacional. Gracias a la investigación realizada, se demostró que mediante procesos reactivos se puede obtener un estado máximamente mezclado. Por lo tanto, al comprender los procesos concurrentes y la evolución del contenido informacional, se podrá "manipular" el fenómeno de la reactividad para poder obtener estados de máximo entrelazamiento. Este proceso de operar un estado cuántico mediante puertas lógicas cuánticas es un tema de gran interés para el cómputo cuántico; y será de gran impacto tecnológico reafirmar nuestras conjeturas teóricas de que los operadores lógicos, que promuevan un estado de máximo entrelazamiento, se encuentran en la naturaleza en forma de moléculas y pueden manipularse bajo procesos de reactividad química.

Para finalizar es importante mencionar que la teoría de control de sistemas cuánticos y la

química ultrarrápida son campos que también pueden encontrar interesante este tipo de aplicaciones en las que se genera un nuevo estado a partir de uno anterior que puede actuar como una especie de dato de entrada. En trabajos recientes se ha conjeturado que manipular la densidad electrónica es posible a través de modificar la entropía de Shannon [264, 265], lo cual se puede generalizar a través de los resultados obtenidos en este estudio; es decir la densidad electrónica, en principio, se puede manipular a través de cambiar su contenido informacional. Si este conocimiento lo llevamos a la química ultrarrápida, donde recientemente se ha demostrado que es posible manipular los estados vibracionales y rotacionales en reacciones químicas [195], entonces estaremos más cerca de generar estados determinados en una reacción química, tal como el estado de máximo entrelazamiento.

Bibliografafa

- [1] John S. Bell. On the Einstein Podolsky Rosen paradox. *Physics*, 1:195{200, 1964.
- [2] Alain Aspect, Philippe Grangier, and Gerard Roger. Experimental tests of realistic local theories via Bell's theorem. *Phys. Rev. Lett.*, 47:460{463, Aug 1981.
- [3] Wolfgang. Tittel, Juergen. Brendel, Hugo Zbinden, and Nicolas Gisin. Violation of Bell inequalities by photons more than 10 km apart. *Phys. Rev. Lett.*, 81:3563{3566, Oct 1998.
- [4] Simon Groblacher, Tomasz Paterek, Rainer Kaltenbaek, Caslav Brukner, Marek Zukowski, Markus Aspelmeyer, and Anton Zeilinger. An experimental test of non-local realism. *Nature*, 446(7138):871{875, 2007.
- [5] Rodolfo O. Esquivel, Juan Carlos Angulo, Jesus S. Dehesa, Juan Antoln, Sheila Lopez-Rosa, Nelson Flores-Gallegos, Moyocoyani Molina-Espritu, and Cristina Iuga. *Recent Advances Toward the Nascent Science of Quantum Information Chemistry Nova*, New York, 2012.
- [6] Markus Arndt, Thomas Ju mann, and Vlatko Vedral. Quantum physics meets biology. *HFSP journal*, 3(6):386{400, 2009.
- [7] Fahimeh Shojaie and Maryam Dehestani. The simulation of virus life cycle with quantum gates. *Computers in Biology and Medicine* 40(3):359 { 362, 2010.
- [8] Charles H. Bennett, Gilles Brassard, Claude Crepeau, Richard Jozsa, Asher Peres, and William K. Wootters. Teleporting an unknown quantum state via dual classical and Einstein-Podolsky-Rosen channels. *Phys. Rev. Lett.*, 70:1895{1899, Mar 1993.
- [9] Peter W Shor. Polynomial-time algorithms for prime factorization and discrete logarithms on a quantum computer. *SIAM journal on computing*, 26(5):1484{1509, 1997.
- [10] Charles H Bennett and David P DiVincenzo. Quantum information and computation. *Nature*, 404(6775):247{255, 2000.
- [11] Harry Nyquist. Certain factors affecting telegraph speed. *American Institute of Electrical Engineers, Transactions of the* 43:412{422, 1924.
- [12] Ralph VL Hartley. Transmission of information. *Bell System technical journal* 7(3):535{563, 1928.
- [13] Ronald A. Fisher. Theory of statistical estimation. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 22:700{725, 7 1925.
- [14] Alan Turing. On computable numbers with an application to the "entscheidungsproblem". *Proceeding of the London Mathematical Society* 1936.

- [15] Erwin Schrodinger. What is life? The physical aspect of the living cell Cambridge University Press, Cambridge, 1945.
- [16] James D Watson, Francis HC Crick, et al. Molecular structure of nucleic acids. *Nature*, 171(4356):737{738, 1953.
- [17] John Von Neumann. Probabilistic logics and the synthesis of reliable organisms from unreliable components. *Automata studies*, 34:43{98, 1956.
- [18] John Von Neumann. *Theory of Self-Reproducing Automata* University of Illinois Press, Champaign, IL, USA, 1966.
- [19] Thomas M Chen and Jean-Marc Robert. *The evolution of viruses and worms* Statistical Methods in Computer, 2004.
- [20] Claude E Shannon and Warren Weaver. *The mathematical theory of communication* University of Illinois Press IL, 1949.
- [21] Edwin T. Jaynes. Information theory and statistical mechanics. *Phys. Rev.*, 106:620{630, May 1957.
- [22] Edwin T. Jaynes. Information theory and statistical mechanics. ii. *Phys. Rev.*, 108:171{190, Oct 1957.
- [23] Norbert Wiener. *Cybernetics or Control and Communication in the Animal and the Machine*, volume 25. MIT press, 1965.
- [24] Harvey Le and Andrew F Rex. *Maxwell's Demon 2 Entropy, Classical and Quantum Information, Computing*, volume 2. CRC Press, 2010.
- [25] Charles H. Bennet. Notes on Landauer's principle, reversible computation, and Maxwell's demon. *Studies in History and Philosophy of Science Part B: Studies in History and Philosophy of Modern Physics* 34(3):501 { 510, 2003. *Quantum Information and Computation*.
- [26] Rolf Landauer. Irreversibility and heat generation in the computing process. *IBM journal of research and development* 5(3):183{191, 1961.
- [27] Rolf Landauer. Statistical physics of machinery: forgotten middle-ground. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 194(1):551{562, 1993.
- [28] Rolf Landauer. The physical nature of information. *Physics letters A*, 217(4):188{193, 1996.
- [29] Rolf Landauer. Information is a physical entity. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 263(1):63{67, 1999.
- [30] Andreas Dertshofer and Angel R. Plastino. Landauer's principle and the conservation of information. *Physics Letters A*, 342(3):213 { 216, 2005.
- [31] Antoine Berut, Artak Arakelyan, Artyom Petrosyan, Sergio Ciliberto, Raoul Dillenschneider, and Eric Lutz. Experimental verification of Landauer's principle linking information and thermodynamics. *Nature*, 483(7388):187{189, 2012.
- [32] Paul Davies and Niels Henrik Gregersen *Information and the Nature of Reality*, volume 3. Cambridge University Press Cambridge, UK, 2010.

- [33] J. Gleick. *The Information: A History, a Theory, a Flood*. Vintage Series. Vintage Books, 2012.
- [34] Vlatko Vedral. *Decoding reality: the universe as quantum information* Oxford University Press, 2010.
- [35] Philip Goyal. Information physics|towards a new conception of physical reality. *Information*, 3(4):567{594, 2012.
- [36] Seth Lloyd. The universe as quantum computer.arXiv preprint arXiv:1312.4455, 2013.
- [37] Daniel J Graham, Christopher Malarkey, and Matthew V Schulmerich. Information content in organic molecules: Quantification and statistical structure via brownian processing. *Journal of chemical information and computer sciences* 44(5):1601{1611, 2004.
- [38] Roman F Nalewajski. *Information theory of molecular systems* Elsevier, 2006.
- [39] Daniel J Graham. Information content in organic molecules: Brownian processing at low levels. *Journal of chemical information and modeling* 47(2):376{389, 2007.
- [40] Paul C. W. Davies. Does quantum mechanics play a non-trivial role in life? *Biosystems* 78(1{3):69 { 79, 2004.
- [41] Piela Lucjan. *Ideas of quantum chemistry* Elsevier, 2013.
- [42] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864{B871, Nov 1964.
- [43] Iwo Bialynicki-Birula and Jerzy Mycielski. Uncertainty relations for information entropy in wave mechanics. *Communications in Mathematical Physics* 44(2):129{132, 1975.
- [44] Stephen B. Sears, Robert G. Parr, and Uri Dinur. On the quantum-mechanical kinetic energy as a measure of the information in a distribution. *Israel Journal of Chemistry*, 19(1-4):165{173, 1980.
- [45] Shridhar R. Gadre and Stephen B. Sears. An application of information theory to Compton profiles. *The Journal of Chemical Physics* 71(11):4321{4323, 1979.
- [46] Shridhar R. Gadre. Information entropy and Thomas-Fermi theory. *Phys. Rev. A*, 30:620{621, Jul 1984.
- [47] Shridhar R. Gadre and Rajeev D. Bendale. Information entropies in quantum chemistry. *Curr.Sci(India)* , 54:970{977, October 1985.
- [48] Shridhar R. Gadre and Rajeev D. Bendale. Rigorous relationships among quantum-mechanical kinetic energy and atomic information entropies: Upper and lower bounds. *Phys. Rev. A*, 36:1932{1935, Aug 1987.
- [49] Yoram Alhassid and Raphael D. Levine. Entropy and chemical change. iii. the maximal entropy (subject to constraints) procedure as a dynamical theory. *The Journal of Chemical Physics* 67(10):4321{4339, 1977.
- [50] Juan Carlos Angulo. Information entropy and uncertainty in D-dimensional many-body systems. *Phys. Rev. A*, 50:311{313, Jul 1994.

- [51] Juan Carlos Angulo and Jesús S. Dehesa. Tight rigorous bounds to atomic information entropies. *The Journal of Chemical Physics* 97(9):6485{6495, 1992.
- [52] Elvira Romera and Jesús S. Dehesa. Weizsäcker energy of many-electron systems. *Phys. Rev. A*, 50:256{266, Jul 1994.
- [53] Rafael J. Yáñez, Walter Van Assche, and Jesús S. Dehesa. Position and momentum information entropies of the D-dimensional harmonic oscillator and hydrogen atom. *Phys. Rev. A*, 50:3065{3079, Oct 1994.
- [54] Minhuy Ho, Robin P Sagar, Vedene H Smith Jr, and Rodolfo O Esquivel. Atomic information entropies beyond the Hartree-Fock limit. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 27(21):5149, 1994.
- [55] Minhuy Hô, Robin P. Sagar, José M. Pérez-Jordá, Vedene H. Smith Jr., and Rodolfo O. Esquivel. A numerical study of molecular information entropies. *Chemical Physics Letters* 219(1{2):15 { 20, 1994.
- [56] Rodolfo O. Esquivel, Ana L. Rodriguez, Robin P. Sagar, Minhuy Hô, and Vedene H. Smith. Physical interpretation of information entropy: Numerical evidence of the Collins conjecture. *Phys. Rev. A*, 54:259{265, Jul 1996.
- [57] B. Roy Frieden. *Science from Fisher information: a unification*. Cambridge University Press, 2004.
- [58] Edwin T. Jaynes. On the rationale of maximum-entropy methods. *Proceedings of the IEEE*, 70(9):939 { 952, "september"1982.
- [59] Alfred Rényi. *Probability theory*. North-Holland series in applied mathematics and mechanics. Elsevier, 1970.
- [60] Constantino Tsallis. Possible generalization of Boltzmann-Gibbs statistics. *Journal of Statistical Physics*, 52(1-2):479{487, 1988.
- [61] A.J. Stam. Some inequalities satisfied by the quantities of information of Fisher and Shannon. *Information and Control*, 2(2):101 { 112, 1959.
- [62] Andrey N. Kolmogorov. Three approaches to the quantitative definition of information. *International Journal of Computer Mathematics*, 2(1-4):157{168, 1968.
- [63] John Von Neumann. *Mathematical Foundations of Quantum Mechanics Investigations in physics*. Princeton University Press, 1955.
- [64] Edmundo M. Carrera, Nelson Flores-Gallegos, and Rodolfo O. Esquivel. Natural atomic probabilities in quantum information theory. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 233(6):1483 { 1490, 2010. *Special Functions, Information Theory, and Mathematical Physics*. Special issue dedicated to Professor Jesus Sanchez Dehesa on the occasion of his 60th birthday.
- [65] Roman F. Nalewajski. Chemical bond descriptors from molecular information channels in orbital resolution. *International Journal of Quantum Chemistry*, 109(3):425{440, 2009.
- [66] Roman F. Nalewajski. Information origins of the chemical bond: Bond descriptors from molecular communication channels in orbital resolution. *International Journal of Quantum Chemistry*, 109(11):2495{2506, 2009.

- [67] Siamak Noorizadeh and Ehsan Shakerzadeh. Shannon entropy as a new measure of aromaticity, Shannon aromaticity. *Physical Chemistry Chemical Physics* 12(18):4742{4749, 2010.
- [68] Rodolfo O. Esquivel, Shubin Liu, J C Angulo, J S Dehesa, Juan Antoln, and Moyocoyani Molina-Espiritu. Fisher information and steric effect: Study of the internal rotation barrier of ethane. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(17):4406{4415, 2011.
- [69] Rodolfo O Esquivel, EM Carrera, C Iuga, M Molina-Espiritu, JC Angulo, JS Dehesa, S Lopez-Rosa, J Antoln, and C Soriano-Correa. Quantum information-theoretical analyses of systems and processes of chemical and nanotechnological interest, volume 3. InTech, 2012.
- [70] Moyocoyani Molina-Espiritu, Rodolfo O Esquivel, and Jesus S. Dehesa. Information-theoretical complexity analysis of selected elementary chemical reactions. In *Without Bounds: A Scientific Canvas of Nonlinearity and Complex Dynamics*, pages 525{537. Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [71] Chunying Rong, Tian Lu, and Shubin Liu. Dissecting molecular descriptors into atomic contributions in density functional reactivity theory. *The Journal of Chemical Physics* 140(2):{, 2014.
- [72] Otfried Gühne and Maciej Lewenstein. Entropic uncertainty relations and entanglement. *Phys. Rev. A*, 70:022316, Aug 2004.
- [73] Vittorio Giovannetti and Seth Lloyd. Additivity properties of a Gaussian channel. *Phys. Rev. A*, 69:062307, Jun 2004.
- [74] Elvira Romera and Agnes Nagy. Renyi information of atoms. *Physics Letters A*, 372(29):4918 { 4922, 2008.
- [75] Jan Havrda and Frantisek Charvat. Quantification method of classification processes. concept of structural α -entropy. *Kybernetika*, 03(1):(30){35, 1967.
- [76] Antoni Zygmund. *Trigonometric Series*. Number v. 1 in Cambridge Mathematical Library. Cambridge University Press, 2002.
- [77] Godfrey H. Hardy, John E. Littlewood, and George Polya. *Inequalities*. Cambridge Mathematical Library. Cambridge University Press, 1952.
- [78] G Udny Yule. On some properties of normal distributions, univariate and bivariate, based on sums of squares of frequencies. *Biometrika*, 30(1-2):1{10, 1938.
- [79] Herbert S Sichel. Fitting growth and frequency curves by the method of frequency moments. *Journal of the Royal Statistical Society*, pages 337{347, 1947.
- [80] Shubin Liu and Robert G. Parr. Expansions of the correlation-energy density functional $E_c[\rho]$ and its kinetic-energy component $T_c[\rho]$ in terms of homogeneous functionals. *Phys. Rev. A*, 53:2211{2219, Apr 1996.
- [81] Shubin Liu and Robert G. Parr. Expansions of density functionals in terms of homogeneous functionals: justification and nonlocal representation of the kinetic energy, exchange energy, and classical coulomb repulsion energy for atoms. *Phys. Rev. A*, 55:1792{1798, Mar 1997.

- [82] Michael J. W. Hall. Universal geometric approach to uncertainty, entropy, and information. *Phys. Rev. A*, 59:2602{2615, Apr 1999.
- [83] C.F.v. Weizsacker. Zur theorie der kernmassen *Zeitschrift fur Physik*, 96(7-8):431{458, 1935.
- [84] Angel Plastino, Angel R. Plastino, and Bernard H So er. Fisher info and thermodynamics' rst law. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 369(2):432{438, 2006.
- [85] B.Roy Frieden. Fisher information as a measure of time *Astrophysics and Space Science* 244(1-2):387{391, 1996.
- [86] David P Feldman and James P Crutch eld. Measures of statistical complexity: Why? *Physics Letters A*, 238(4{5):244 { 252, 1998.
- [87] Pedro W. Lamberti, M.T Martin, Angel Plastino, and Osvaldo A. Rosso. Intensive entropic non-triviality measure. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 334(1{2):119 { 131, 2004.
- [88] Ricardo Lopez-Ruiz, H ector L. Mancini, and Xavier Calbet. A statistical measure of complexity. *Physics Letters A*, 209(5{6):321 { 326, 1995.
- [89] Raquel G Cataan, Jose Garay, and Ricardo Lopez-Ruiz. Features of the extension of a statistical measure of complexity to continuous systems. *Physical Review E*, 66(1):011102, 2002.
- [90] M.T Martin, Angel Plastino, and Osvaldo A. Rosso. Statistical complexity and disequilibrium. *Physics Letters A*, 311(2{3):126 { 132, 2003.
- [91] Ricardo Lopez-Ruiz. Shannon information, LMC complexity and Renyi entropies: a straightforward approach. *Biophysical chemistry*, 115(2):215{218, 2005.
- [92] Takuya Yamano. A statistical measure of complexity with nonextensive entropy. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 340(1{3):131 { 137, 2004. News and Expectations in Thermostatistics.
- [93] Takuya Yamano. A statistical complexity measure with nonextensive entropy and quasi-multiplicativity. *Journal of Mathematical Physics*, 45(5):1974{1987, 2004.
- [94] Luciano Telesca, Michele Lovallo, Han-Lun Hsu, and Chien-Chih Chen. Analysis of dynamics in magnetotelluric data by using the Fisher{Shannon method. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 390(7):1350{1355, 2011.
- [95] Luciano Telesca, Michele Lovallo, Ashutosh Chamoli, VP Dimri, and K Srivastava. Fisher{Shannon analysis of seismograms of tsunamigenic and non-tsunamigenic earthquakes. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 392(16):3424{3429, 2013.
- [96] Luciano Telesca, Michele Lovallo, Gerardo Romano, Konstantinos I Konstantinou, Han-Lun Hsu, and Chien-chih Chen. Using the informational Fisher-Shannon method to investigate the influence of long-term deformation processes on geoelectrical signals: An example from the Taiwan orogeny. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 414:340{351, 2014.

- [97] Jorge O Pierini, Juan C Restrepo, Michele Lovallo, and Luciano Telesca. Discriminating between different stream flow regimes by using the Fisher-Shannon method: An application to the Colombia rivers. *Acta Geophysica* pages 1{14, 2014.
- [98] Elvira Romera and Jesus S Dehesa. The Fisher-Shannon information plane, an electron correlation tool. *The Journal of chemical physics* 120(19):8906{8912, 2004.
- [99] Kalidas D Sen, Juan Antoln, and Juan Carlos Angulo. Fisher-Shannon analysis of ionization processes and isoelectronic series. *Physical Review A* 76(3):032502, 2007.
- [100] Juan Carlos Angulo, Juan Antoln, and Kalidas D Sen. Fisher-Shannon plane and statistical complexity of atoms. *Physics Letters A*, 372(5):670{674, 2008.
- [101] Rodolfo O Esquivel, Juan Carlos Angulo, Juan Antoln, Jesus S Dehesa, Sheila Lopez-Rosa, and Nelson Flores-Gallegos. Analysis of complexity measures and information planes of selected molecules in position and momentum spaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(26):7108{7116, 2010.
- [102] Ricardo Lopez-Ruiz, Jaime Sando, Elvira Romera, and Xavier Calbet. Statistical complexity and Fisher-Shannon information: Applications. In *Statistical Complexity*, pages 65{127. Springer, 2011.
- [103] Kostas Ch Chatzisavvas, Spyridon T Tserkis, Chris Panos, and Chatzisavvas Moustakidis. Systematic study of information measures, statistical complexity and atomic structure properties. *International Journal of Theoretical Physics*, pages 1{11, 2014.
- [104] Atila Szabo and Neil S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Books on Chemistry Series. Dover Publications, 1996.
- [105] Warren J. Hehre. *Ab initio molecular orbital theory*. Wiley-Interscience publication. Wiley, 1986.
- [106] K.I. Ramachandran, G. Deepa, and Krishnan Namboori. *Computational Chemistry and Molecular Modeling: Principles and Applications*. Springer, 2008.
- [107] Robert G Parr and Libero J Bartolotti. Some remarks on the density functional theory of few-electron systems. *The Journal of Physical Chemistry*, 87(15):2810{2815, 1983.
- [108] Paul W Ayers. Atoms in molecules, an axiomatic approach. I. Maximum transferability. *The Journal of Chemical Physics* 113(24):10886{10898, 2000.
- [109] Paul Geerlings, Frank De Proft, and Paul W Ayers. Chemical reactivity and the shape function. *Theoretical and Computational Chemistry*, 19:1{17, 2007.
- [110] Minhuy Hø, Vedene H. Smith, Donald F. Weaver, Carlo Gatti, Robin P. Sagar, and Rodolfo O. Esquivel. Molecular similarity based on information entropies and distances. *The Journal of Chemical Physics* 108(13):5469{5475, 1998.
- [111] Alex Borgoo, Michel Godefroid, Kalidas D. Sen, Frank De Proft, and Paul Geerlings. Quantum similarity of atoms: a numerical Hartree-Fock and information theory approach. *Chemical Physics Letters* 399(4(6):363 { 367, 2004.
- [112] Juan Carlos Angulo, Juan Antoln, and Rodolfo O. Esquivel. Atomic and molecular complexities: Their physical and chemical interpretations. In Kalidas D. Sen, editor, *Statistical Complexity*, pages 167{213. Springer Netherlands, 2011.

- [113] Henry E. Montgomery Jr. and Kalidas D. Sen. Statistical complexity and Fisher{Shannon information measure of H₂. *Physics Letters A*, 372(13):2271 { 2273, 2008.
- [114] Ajit J Thakkar. The momentum density perspective of the electronic structure of atoms and molecules. 128, 2003.
- [115] Stephen Berkebile, Thomas Ules, Peter Puschnig, Lorenz Romaner, Georg Koller, Alexander J Fleming, Konstantin Emtsev, Thomas Seyller, Claudia Ambrosch-Draxl, Falko P Netzer, et al. A momentum space view of the surface chemical bond. *Physical Chemistry Chemical Physics* 13(9):3604{3611, 2011.
- [116] Diane C Rawlings and Ernest R Davidson. Molecular electron density distributions in position and momentum space. *The Journal of Physical Chemistry*, 89(6):969{974, 1985.
- [117] Peter Puschnig, E-M Reinisch, Thomas Ules, Georg Koller, Sergey Soubatch, Markus Ostler, Lorenz Romaner, F Stefan Tautz, Claudia Ambrosch-Draxl, and Michael G Ramsey. Orbital tomography: Deconvoluting photoemission spectra of organic molecules. *Physical Review B* 84(23):235427, 2011.
- [118] Shamus A Blair and Ajit J Thakkar. Molecular size from moments of the momentum density. *Chemical Physics Letters* 609:113{116, 2014.
- [119] Miroslav Kohout. Dgrid, version 4.6. Radebeul, Germany 2011.
- [120] T.W.Graham Solomons and Craig Fryhle. *Organic Chemistry*. John Wiley & Sons, 2009.
- [121] John. A. Pople, Rolf Seeger, and Raghavachari Krishnan. Variational configuration interaction methods and comparison with perturbation theory. *International Journal of Quantum Chemistry*, 12(S11):149{163, 1977.
- [122] Raghavachari Krishnan, H. Bernard Schlegel, and John A. Pople. Derivative studies in configuration interaction theory. *The Journal of Chemical Physics* 72(8):4654{4655, 1980.
- [123] Krishnan Raghavachari and John A. Pople. Calculation of one-electron properties using limited configuration interaction techniques. *International Journal of Quantum Chemistry*, 20(5):1067{1071, 1981.
- [124] Thom H. Dunning. Gaussian basis sets for the atoms gallium through krypton. *The Journal of Chemical Physics* 66(3):1382{1383, 1977.
- [125] Thom 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.
- [126] Curt M. Breneman and Kenneth B. Wiberg. Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis. *Journal of Computational Chemistry*, 11(3):361{373, 1990.
- [127] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand,

- K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox. Gaussian 09 Revision C.01. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [128] José M. Pérez-Jordá and Emilio San-Fabán. A simple, efficient and more reliable scheme for automatic numerical integration. *Computer Physics Communications* 77(1):46 { 56, 1993.
- [129] José M. Pérez-Jordá, Axel D. Becke, and Emilio San-Fabán. Automatic numerical integration techniques for polyatomic molecules. *The Journal of Chemical Physics* 100(9):6520{6534, 1994.
- [130] Egon Wiberg and Nils Wiberg. *Inorganic Chemistry*. Academic Press, 2001.
- [131] Peter Politzer, Jane S. Murray, Pat Lane, and Alejandro Toro-Labbe. A noteworthy feature of bond dissociation/formation reactions. *International Journal of Quantum Chemistry*, 107(11):2153{2157, 2007.
- [132] Jane S. Murray, Alejandro Toro-Labbe, Tim Clark, and Peter Politzer. Analysis of diatomic bond dissociation and formation in terms of the reaction force and the position-dependent reaction force constant. *Journal of Molecular Modeling*, 15(6):701{706, 2009.
- [133] Axel D. Becke. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics* 98(7):5648{5652, 1993.
- [134] Ahmed Fadiel, Kenneth D Eichenbaum, Adel Hamza, Orkon Tan, Hae H Lee, and Frederick Naftolin. Modern pathology: Protein mis-folding and mis-processing in complex disease. *Current Protein and Peptide Science* 8(1):29{37, 2007.
- [135] Arnold J. Levine, Wenwei Hu, Zhaohui Feng, and German Gil. Reconstructing signal transduction pathways. *Annals of the New York Academy of Sciences* 1115(1):32{50, 2007.
- [136] Thomas A. Kufer. Signal transduction pathways used by NLR-type innate immune receptors. *Mol. BioSyst.*, 4:380{386, 2008.
- [137] Vojislava Pophristic and Lionel Goodman. Hyperconjugation not steric repulsion leads to the staggered structure of ethane. *Nature*, 411(6837):565{568, 2001.
- [138] Peter R. Schreiner. Teaching the right reasons: Lessons from the mistaken origin of the rotational barrier in ethane. *Angewandte Chemie International Edition*, 41(19):3579{3582, 2002.
- [139] Lionel Goodman, Vojislava Pophristic, and Windy Wang. Does digermene exhibit free rotation? A test of barrier theory. *International Journal of Quantum Chemistry*, 90(2):657{662, 2002.
- [140] F. Matthias Bickelhaupt and Evert Jan Baerends. The case for steric repulsion causing the staggered conformation of ethane. *Angewandte Chemie International Edition*, 42(35):4183{4188, 2003.

- [141] Nina Sadlej-Sosnowska. Energy barriers to internal rotation: Hyperconjugation and electrostatic description. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(41):8671{8676, 2003.
- [142] Yirong Mo, Wei Wu, Lingchun Song, Menghai Lin, Qianer Zhang, and Jiali Gao. The magnitude of hyperconjugation in ethane: A perspective from ab initio valence bond theory. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(15):1986{1990, 2004.
- [143] Yirong Mo and Jiali Gao. Theoretical analysis of the rotational barrier of ethane. *Accounts of Chemical Research* 40(2):113{119, 2007.
- [144] Shubin Liu. Origin and nature of bond rotation barriers: A unified view. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(5):962{965, 2013.
- [145] Teresa De La Selva. *De la Alquimia a la Química. La Ciencia Para Todos. Fondo De Cultura Economica USA*, 2003.
- [146] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople. *Gaussian 03, Revision C.02*. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [147] Ahmed H Zewail. Femtochemistry: Atomic-scale dynamics of the chemical bond using ultrafast lasers (Nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, 39(15):2586{2631, 2000.
- [148] Rodolfo O Esquivel, Nelson Flores-Gallegos, Cristina Iuga, Edmundo M Carrera, Juan Carlos Angulo, and Juan Antolín. Phenomenological description of the transition state, and the bond breaking and bond forming processes of selected elementary chemical reactions: an information-theoretic study. *Theoretical Chemistry Accounts*, 124(5-6):445{460, 2009.
- [149] Erika H. Knoerr and M. E. Eberhart. Toward a density-based representation of reactivity: SN2 reaction. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(5):880{884, 2001.
- [150] Sason S. Shaik, H. Bernard Schlegel, and Saul Wolfe. *Theoretical aspects of physical organic chemistry: The SN2 mechanism* A Wiley Interscience publication. Wiley, 1992.
- [151] Alex Borgoo, Pablo Jaque, Alejandro Toro-Labbe, Christian Van Alsenoy, and Paul Geerlings. Analyzing Kullback-Leibler information profiles: an indication of their chemical relevance. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11:476{482, 2009.
- [152] Kenichiro Tanaka, Gervase I Mackay, JD Payzant, and Diethard K Bohme. Gas-phase reactions of anions with halogenated methanes at 2972 K. *Canadian Journal of Chemistry*, 54(10):1643{1659, 1976.

- [153] Ken'ichi Takeuchi, Masaaki Takasuka, Eiji Shiba, Tomomi Kinoshita, Takao Okazaki, José-Luis M. Abboud, Rafael Notario, and Obis Castaño. Experimental and theoretical evaluation of energetics for nucleophilic solvent participation in the solvolysis of tertiary alkyl chlorides on the basis of gas phase bridgehead carbocation stabilities *Journal of the American Chemical Society*, 122(30):7351{7357, 2000.
- [154] Gustavo E. Davico and Veronica M. Bierbaum. Reactivity and secondary kinetic isotope effects in the SN2 reaction mechanism: Dioxygen radical anion and related nucleophiles. *Journal of the American Chemical Society* 122(8):1740{1748, 2000.
- [155] John E. McMurry. *Organic Chemistry, Enhanced Edition*. Number v. 1. Cengage Learning, 2009.
- [156] Rodolfo O. Esquivel, Nelson Flores-Gallegos, Jesús S. Dehesa, Juan Carlos Angulo, Juan Antolín, Sheila Lopez-Rosa, and K. D. Sen. Phenomenological description of a three-center insertion reaction: An information-theoretic study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(4):1906{1916, 2010. PMID: 20050637.
- [157] Moyocoyani Molina-Espritu, Rodolfo O Esquivel, Miroslav Kohout, Juan Carlos Angulo, José A Dobado, Jesús S Dehesa, Sheila LopezRosa, and Catalina Soriano-Correa. Insight into the informational-structure behavior of the Diels-Alder reaction of cyclopentadiene and maleic anhydride. *Journal of molecular modeling* 20(8):1{13, 2014.
- [158] Vlatko Vedral. *Introduction to Quantum Information Science*. Oxford Graduate Texts. OUP Oxford, 2006.
- [159] M.A. Nielsen and I.L. Chuang. *Quantum Computation and Quantum Information: 10th Anniversary Edition*. Cambridge University Press, 2010.
- [160] Dennis Bray et al. Protein molecules as computational elements in living cells *Nature*, 376(6538):307{312, 1995.
- [161] Yaakov Benenson, Tamar Paz-Elizur, Rivka Adar, Ehud Keinan, Zvi Livneh, and Ehud Shapiro. Programmable and autonomous computing machine made of biomolecules *Nature*, 414(6862):430{434, 2001.
- [162] Arthur C Guyton and John.E. Hall. *Guyton y Hall. Tratado de fisiología médica*. Elsevier Health Sciences, 2011.
- [163] Melissa B Miller and Bonnie L Bassler. Quorum sensing in bacteria *Annual Reviews in Microbiology*, 55(1):165{199, 2001.
- [164] Thomas D Schneider. A brief review of molecular information theory *Nano communication networks*, 1(3):173{180, 2010.
- [165] Tommaso To oli and Norman Margolus. Programmable matter: concepts and realization. *Physica D: Nonlinear Phenomena* 47(1):263{272, 1991.
- [166] Seth Copen Goldstein, Jason D Campbell, and Todd C Mowry. Programmable matter. *Computer*, 38(6):99{101, 2005.
- [167] Yuan-Jyue Chen, Neil Dalchau, Niranjan Srinivas, Andrew Phillips, Luca Cardelli, David Soloveichik, and Georg Seelig. Programmable chemical controllers made from DNA *Nature nanotechnology* 8(10):755{762, 2013.

- [168] Nathan A Weir, Dannelle P Sierra, and James F Jones. A review of research in the field of nanorobotics. Sandia Report, 2005.
- [169] Ingrid Wagner and Hans Musso. New naturally occurring amino acids *Angewandte Chemie International Edition in English*, 22(11):816{828, 1983.
- [170] Matthew J. Betts and Robert B. Russell. Amino Acid Properties and Consequences of Substitutions, pages 289{316. John Wiley & Sons, Ltd, 2003.
- [171] Lubert Stryer. *Biochemistry* 4th ed. w. h, 1995.
- [172] Jean-Marie Lehn. Supramolecular chemistry|scope and perspectives molecules, supermolecules, and molecular devices (Nobel lecture) *Angewandte Chemie International Edition in English*, 27(1):89{112, 1988.
- [173] Jean-Marie Lehn. Perspectives in supramolecular chemistry|from molecular recognition towards molecular information processing and self-organization *Angewandte Chemie International Edition in English*, 29(11):1304{1319, 1990.
- [174] Robert Sneddon. The Tsallis entropy of natural information. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 386(1):101{118, 2007.
- [175] Dandan Zhang, Xiaofeng Jia, Haiyan Ding, Datian Ye, and Nitish V Thakor. Application of Tsallis entropy to EEG: quantifying the presence of burst suppression after asphyxial cardiac arrest in rats. *Biomedical Engineering, IEEE Transactions on*, 57(4):867{874, 2010.
- [176] Gopalamudram N. Ramachandran, Chandrasekharan Ramakrishnan, and Viswanathan Sasisekharan. Stereochemistry of polypeptide chain con gurations *Journal of molecular biology*, 7(1):95{99, 1963.
- [177] Yan Zhao, Nathan E Schultz, and DG Truhlar. Exchange-correlation functional with broad accuracy for metallic and nonmetallic compounds, kinetics, and noncovalent interactions. *The Journal of chemical physics* 123(16):161103, 2005.
- [178] Agnes Nagy. Shannon entropy density as a descriptor of coulomb systems *Chemical Physics Letters*, 556:355{358, 2013.
- [179] Rodolfo O Esquivel, Moyocoyani Molina-Espritu, Frank Salas, Catalina Soriano, Carolina Barrientos, Jesus S Dehesa, and Joæ A Dobado *Decoding the Building Blocks of Life from the Perspective of Quantum Information*. InTech, 2013.
- [180] Shun'ichi Amari, Hiroshi Nagaoka, and Daishi Harada. *Methods of Information Geometry*. Translations of mathematical monographs. American Mathematical Society, 2007.
- [181] Inder Jeet Taneja and Pranesh Kumar. Relative information of type s , Csiszar's f -divergence, and information inequalities. *Information Sciences*, 166(1):105{125, 2004.
- [182] Jacob Burbea and C.Radhakrishna Rao. On the convexity of some divergence measures based on entropy functions. *IEEE Transactions on Information Theory*, 28(3):489{495, 1982.
- [183] John Preskill. Quantum information and physics: Some future directions. *Journal of Modern Optics*, 47(2-3):127{137, 2000.

- [184] Albert Einstein, Boris Podolsky, and Nathan Rosen. Can quantum-mechanical description of physical reality be considered complete? *Physical review*, 47(10):777, 1935.
- [185] Erwin Schrödinger. Discussion of probability relations between separated systems *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 31:555{563, 10 1935.
- [186] David Bohm and Yakir Aharonov. Discussion of experimental proof for the paradox of Einstein, Rosen, and Podolsky. *Phys. Rev.*, 108:1070{1076, Nov 1957.
- [187] Stuart J. Freedman and John F. Clauser. Experimental test of local hidden-variable theories. *Phys. Rev. Lett.*, 28:938{941, Apr 1972.
- [188] Daniel Salart, Augustin Baas, Cyril Branciard, Nicolas Gisin, and Hugo Zbinden. Testing the speed of 'spooky action at a distance' *Nature*, 454(7206):861{864, 2008.
- [189] Richard Jozsa and Noah Linden. On the role of entanglement in quantum-computational speed-up. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 459(2036):2011{2032, 2003.
- [190] Shi-Jian Gu, Shu-Sa Deng, You-Quan Li, and Hai-Qing Lin. Entanglement and quantum phase transition in the extended Hubbard model. *Phys. Rev. Lett.*, 93:086402, Aug 2004.
- [191] Luigi Amico, Rosario Fazio, Andreas Osterloh, and Vlatko Vedral. Entanglement in many-body systems. *Rev. Mod. Phys.*, 80:517{576, May 2008.
- [192] Jianming Cai, Sandu Popescu, and Hans J. Briegel. Dynamic entanglement in oscillating molecules and potential biological implications. *Phys. Rev. E*, 82:021921, Aug 2010.
- [193] Torsten Scholak, Florian Mintert, Thomas Wellens, and Andreas Buchleitner. Chapter 1 - transport and entanglement. In Michael Thorwart Eicke R. Weber and Uli Würfel, editors, *Quantum Efficiency in Complex Systems, Part I: Biomolecular systems*, volume 83 of *Semiconductors and Semimetals*, pages 1 { 38. Elsevier, 2010.
- [194] Mohan Sarovar, Akihito Ishizaki, Graham R Fleming, and K Birgitta Whaley. Quantum entanglement in photosynthetic light-harvesting complexes. *Nature Physics*, 6(6):462{467, 2010.
- [195] Sourav Dutta, Daniel S Elliott, and Yong P Chen. Formation of ultracold LiRb molecules by photoassociation near the Li (2s 2S1/2)+ Rb (5p 2P1/2) asymptote. *EPL (Europhysics Letters)*, 104(6):63001, 2013.
- [196] Malte C Tichy, Florian Mintert, and Andreas Buchleitner. Essential entanglement for atomic and molecular physics. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 44(19):192001, 2011.
- [197] Claudio Amovilli and Norman H. March. Quantum information: Jaynes and Shannon entropies in a two-electron entangled artificial atom. *Phys. Rev. A*, 69:054302, May 2004.
- [198] Frédéric Carlier, Aikaterini Mandilara, and Alain Sarfati. Entanglement studies in a simple two-electron atomic model. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 40(9):S199, 2007.
- [199] Omar Osenda and Pablo Serra. Scaling of the von Neumann entropy in a two-electron system near the ionization threshold. *Phys. Rev. A*, 75:042331, Apr 2007.

- [200] Omar Osenda and Pablo Serra. Excited state entanglement on a two-electron system near the ionization threshold. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 41(6):065502, 2008.
- [201] Jeremy. P. Coe, Anthony Sudbery, and Irene D'Amico. Entanglement and density-functional theory: Testing approximations on Hooke's atom. *Phys. Rev. B*, 77:205122, May 2008.
- [202] Janos Pipek and Istvan Nagy. Measures of spatial entanglement in a two-electron model atom. *Phys. Rev. A*, 79:052501, May 2009.
- [203] Rafael J Yañez, Angel R Plastino, and Jesus S Dehesa. Quantum entanglement in a soluble two-electron model atom. *The European Physical Journal D*, 56(1):141{150, 2010.
- [204] Daniel Manzano, Angel R Plastino, Jesus S Dehesa, and Toshikatsu Koga. Quantum entanglement in two-electron atomic models. *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, 43(27):275301, 2010.
- [205] Vincenzo Aquilanti, Ana Carla P Bitencourt, Cristiane da S Ferreira, Annalisa Marzuoli, and Mirco Ragni. Quantum and semiclassical spin networks: from atomic and molecular physics to quantum computing and gravity. *Physica Scripta*, 78(5):058103, 2008.
- [206] Tzu-Chieh Wei, Kae Nemoto, Paul M Goldbart, Paul G Kwiat, William J Munro, and Frank Verstraete. Maximal entanglement versus entropy for mixed quantum states. *Physical Review A*, 67(2):022110, 2003.
- [207] GianCarlo Ghirardi, Luca Marinatto, and Tullio Weber. Entanglement and properties of composite quantum systems: A conceptual and mathematical analysis. *Journal of statistical Physics*, 108(1-2):49{122, 2002.
- [208] GianCarlo Ghirardi and Luca Marinatto. General criterion for the entanglement of two indistinguishable particles. *Phys. Rev. A*, 70:012109, Jul 2004.
- [209] Jan Naudts and Tobias Verhulst. Ensemble-averaged entanglement of two-particle states in Fock space. *Phys. Rev. A*, 75:062104, Jun 2007.
- [210] V. C. G. Oliveira, H. A. B. Santos, L. A. M. Torres, and Andre M. C. Souza. Entanglement in the dynamical evolution of composite fermionic systems. *International Journal of Quantum Information*, 6(02):379{391, 2008.
- [211] Angel R Plastino, Daniel Manzano, and Jesus S Dehesa. Separability criteria and entanglement measures for pure states of N identical fermions. *EPL (Europhysics Letters)*, 86(2):20005, 2009.
- [212] Jesus S. Dehesa, Toshikatsu Koga, Rafael J Yañez, Angel R. Plastino, and Rodolfo O. Esquivel. Quantum entanglement in helium. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 45(1):015504, 2012.
- [213] Yen-Chang Lin, Chih-Yuan Lin, and Yew Kam Ho. Spatial entanglement in two-electron atomic systems. *Phys. Rev. A*, 87:022316, Feb 2013.
- [214] Per-Olov Lowdin. Quantum theory of many-particle systems. I. Physical interpretations by means of density matrices, natural spin-orbitals, and convergence problems in the method of configurational interaction. *Phys. Rev.*, 97:1474{1489, Mar 1955.

- [215] Per-Olov Lowdin and Harrison Shull. Natural orbitals in the quantum theory of two-electron systems. *Phys. Rev.*, 101:1730{1739, Mar 1956.
- [216] Per-Olov Lowdin. On the nonorthogonality problem". *Advances in quantum chemistry* 5:185, 1970.
- [217] Rodolfo O Esquivel, Nelson Flores-Gallegos, Moyocoyani Molina-Espritu, AR Plastino, Juan Carlos Angulo, Juan Antoln, and Jesus S Dehesa. Quantum entanglement and the dissociation process of diatomic molecules *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 44(17):175101, 2011.
- [218] Rodolfo O Esquivel, Moyocoyani Molina-Espritu, AR Plastino, and Jesus S Dehesa. Quantum entanglement features of elementary chemical reactions *Journal of Physics B*, sometime, 2014.
- [219] Jianming Cai, Gian Giacomo Guerreschi, and Hans J. Briegel. Quantum control and entanglement in a chemical compass *Phys. Rev. Lett.*, 104:220502, Jun 2010.
- [220] Angel R. Plastino and Angel Plastino. Maximum entropy and approximate descriptions of pure states. *Physics Letters A*, 181(6):446 { 449, 1993.
- [221] Rosario Gonzalez-Ferez and Jesus S Dehesa. Shannon entropy as an indicator of atomic avoided crossings in strong parallel magnetic and electric fields. *Physical review letters* 91(11):113001, 2003.
- [222] M. Lawrence Glasser and Luis M. Nieto. Solvable quantum two-body problem: Entanglement. *Journal of Physics A: Mathematical and General* 38(24):L455, 2005.
- [223] Agnes Nagy. Fisher information in a two-electron entangled artificial atom. *Chemical physics letters* 425(1):154{156, 2006.
- [224] Hefeng Wang and Sabre Kais. Quantum entanglement and electron correlation in molecular systems. *Israel Journal of Chemistry*, 47(1):59{65, 2007.
- [225] Tina AC Maiolo, Fabio Della Sala, Luigi Martina, and Giulio Soliani. Entanglement of electrons in interacting molecules. *Theoretical and Mathematical Physics* 152(2):1146{1159, 2007.
- [226] Chandrachur Das and Kamal Bhattacharyya. Information entropy and bound quantum states. *Phys. Rev. A*, 79:012107, Jan 2009.
- [227] John B Birks. Excimers. *Reports on progress in physics* 38(8):903, 1975.
- [228] John A. Pople. Nobel lecture: Quantum chemical models *Rev. Mod. Phys.*, 71:1267{1274, Oct 1999.
- [229] Shubin Liu et al. On the relationship between densities of Shannon entropy and Fisher information for atoms and molecules. *Journal of Chemical Physics* 126(19):191107{191107, 2007.
- [230] Agnes Nagy. Fisher information and steric effect. *Chemical Physics Letters* 449(1{3):212 { 215, 2007.

- [231] Rodolfo O Esquivel, Moyocoyani Molina-Espritu, Juan Carlos Angulo, Juan Antoln, Nelson Flores-Gallegos, and Jesus S Dehesa. Information-theoretical complexity for the hydrogenic abstraction reaction. *Molecular Physics*, 109(19):2353{2365, 2011.
- [232] Moyocoyani Molina-Espritu, Rodolfo O Esquivel, Juan Carlos Angulo, Juan Antoln, and Jesus S Dehesa. Information-theoretical complexity for the hydrogenic identity SN2 exchange reaction. *Journal of Mathematical Chemistry*, 50(7):1882{1900, 2012.
- [233] Rodolfo O Esquivel, Moyocoyani Molina-Espritu, Jesus S Dehesa, Juan Carlos Angulo, and Juan Antoln. Concurrent phenomena at the transition region of selected elementary chemical reactions: An information-theoretical complexity analysis. *International Journal of Quantum Chemistry*, 112(22):3578{3586, 2012.
- [234] Moyocoyani Molina-Espritu, Rodolfo O Esquivel, Juan Carlos Angulo, Juan Antoln, Cristina Iuga, and Jesus S Dehesa. Information-theoretical analysis for the SN2 exchange reaction $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{F}^-$. *International Journal of Quantum Chemistry*, 113(24):2589{2599, 2013.
- [235] Moyocoyani Molina-Espritu, Rodolfo O Esquivel, Juan Carlos Angulo, and Jesus S Dehesa. Concurrent phenomena at the reaction path of the SN2 reaction $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{F}^-$. information planes and statistical complexity analysis. *Entropy*, 15(10):4084{4104, 2013.
- [236] Zhen Huang and Sabre Kais. Entanglement as measure of electron{electron correlation in quantum chemistry calculations. *Chemical physics letters* 413(1):1{5, 2005.
- [237] Zhen Huang, Hefeng Wang, and Sabre Kais. Entanglement and electron correlation in quantum chemistry calculations. *Journal of Modern Optics*, 53(16-17):2543{2558, 2006.
- [238] Peter A. Bouvrie, Ana P. Majtey, Angel R Plastino, Pablo Sanchez-Moreno, and Jesus S Dehesa. Quantum entanglement in exactly soluble atomic models: The Moshinsky model with three electrons, and with two electrons in a uniform magnetic field. *The European Physical Journal D*, 66(1):1{15, 2012.
- [239] Thomas S. Hofer. On the basis set convergence of electron-electron entanglement measures: Helium-like systems. *Frontiers in Chemistry*, 1(24), 2013.
- [240] Thomas S. Hofer. From macromolecules to electrons - grand challenges in theoretical and computational chemistry. *Frontiers in Chemistry*, 1(6), 2013.
- [241] Robert S. Mulliken. Electronic population analysis on LCAO{MO molecular wave functions. I. *The Journal of Chemical Physics* 23(10):1833{1840, 1955.
- [242] F. L. Hirshfeld. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theoretica chimica acta*, 44(2):129{138, 1977.
- [243] Richard FW Bader, Tung T Nguyen-Dang, and Yoram Tal. A topological theory of molecular structure. *Reports on Progress in Physics* 44(8):893, 1981.
- [244] Richard F.W. Bader. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. International Ser. of Monogr. on Chem. Oxford University Press, Incorporated, 1994.
- [245] Roman F Nalewajski and Robert G Parr. Information theory, atoms in molecules, and molecular similarity. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 97(16):8879{8882, 2000.

- [246] Kenichi Fukui. Formulation of the reaction coordinate. *The Journal of Physical Chemistry*, 74(23):4161{4163, 1970.
- [247] Wolfgang Quapp. Reduced gradient methods and their relation to reaction paths *Journal of Theoretical and Computational Chemistry*, 2(03):385{417, 2003.
- [248] Maximilian Schlosshauer. Decoherence, the measurement problem, and interpretations of quantum mechanics. *Reviews of Modern Physics* 76(4):1267, 2005.
- [249] Douglas Collins M. Entropy maximizations on electron density. *Z. Naturforsch*, 48a:68{74, May 1993.
- [250] Juan Carlos Ramirez, Julio Manuel Hernandez Perez, Robin P. Sagar, Rodolfo O. Esquivel, Minhhuy Hø, and Vedene H. Smith. Amount of information present in the one-particle density matrix and the charge density. *Phys. Rev. A*, 58:3507{3515, Nov 1998.
- [251] Paul CW Davies. A quantum origin of life? *Quantum Aspects of Life*, pages 3{18, 2008.
- [252] Andrew Adamatzky, Paolo Arena, Adriano Basile, Ricardo Carmona-Galan, B De Lacy Costello, Luigi Fortuna, Mattia Frasca, and Angel Rodriguez-Vazquez. Reaction-di usion navigation robot control: From chemical to VLSI analogic processors. *Circuits and Systems I: Regular Papers, IEEE Transactions on*, 51(5):926{938, 2004.
- [253] Andrew Adamatzky, Benjamin De Lacy Costello, and Tetsuya Asai. *Reaction-di usion computers* Elsevier, 2005.
- [254] Leonard Adleman. Molecular computation of solutions to combinatorial problems. *Science-AAAS-Weekly Paper Edition*, 266(5187):1021{1023, 1994.
- [255] Dirk Faulhammer, Anthony R Cukras, Richard J Lipton, and Laura F Landweber. Molecular computation: RNA solutions to chess problems. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 97(4):1385{1389, 2000.
- [256] Ronald Breslow. Biomimetic chemistry and artificial enzymes: Catalysis by design. *Accounts of chemical research* 28(3):146{153, 1995.
- [257] Jean-Marie Lehn. Toward complex matter: Supramolecular chemistry and self-organization. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 99(8):4763{4768, 2002.
- [258] Konrad Szacilowski. Molecular logic gates. *Infochemistry: Information Processing at the Nanoscale*, pages 249{322, 2004.
- [259] Richard Lonsdale, Kara E Ranaghan, and Adrian J Mulholland. Computational enzymology. *Chemical Communications*, 46(14):2354{2372, 2010.
- [260] Marc W van der Kamp and Adrian J Mulholland. Combined quantum mechanics/molecular mechanics (QM/MM) methods in computational enzymology. *Biochemistry*, 52(16):2708{2728, 2013.
- [261] Erik M Gauger, Elisabeth Rieper, John JL Morton, Simon C Benjamin, and Vlatko Vedral. Sustained quantum coherence and entanglement in the avian compass. *Physical Review Letters*, 106(4):040503, 2011.

- [262] Kayim Pineda-Urbina, Ruben D Guerrero, A Reyes, Zeferino Gomez-Sandoval, and Roberto Flores-Moreno. Shape entropy's response to molecular ionization. *Journal of molecular modeling*, 19(4):1677-1683, 2013.
- [263] Nick Goldman, Paul Bertone, Siyuan Chen, Christophe Dessimoz, Emily M LeProust, Botond Sipos, and Ewan Birney. Towards practical, high-capacity, low-maintenance information storage in synthesized dna. *Nature*, 2013.
- [264] Yifan Xing and Jun Wu. Controlling the probability density of quantum systems. *Systems Engineering and Electronics, Journal of*, 22(6):975-981, 2011.
- [265] Yifan Xing and Jun Wu. Controlling the shannon entropy of quantum systems. *The Scientific World Journal*, 2013, 2013.

Indice de guras

2.1. Representación esquemática de las partes de un plano de información en escala doble logarítmica. El límite inferior (ver Ec. 2.16 y 2.20) permite visualizar la desviación desde la isocomplejidad del sistema.	20
3.1. Representación del perfil energético en un proceso de disociación.	29
3.2. Perfil de: a) la energía total, b) entropía de Shannon, c) información de Fisher y d) desequilibrio, en función de la distancia internuclear. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.).	32
3.3. Perfil de los planos informacionales L-D e I-J en el proceso de disociación de la molécula de hidrógeno. Puede observarse que cuando la entropía de Shannon (ya sea en potencias o exponencial) comienza a volverse constante, los átomos ya se han disociado (Región II a Región I). Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.).	33
3.4. Evolución de la densidad electrónica (D.E.) y el potencial electrostático (P.E.) a lo largo de la disociación de la molécula H_2 . Las medias informacionales S , I , D , así como la energía total (E) y la distancia de enlace (R_{AB}) se muestran en valores numéricos. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.).	36
3.5. Perfil de: a) la energía total, b) entropía de Shannon, c) información de Fisher y d) desequilibrio, en función de la distancia internuclear. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.).	37
3.6. Perfil del potencial electrostático del proceso de disociación de la molécula de Ácido Fluorhídrico. Las magnitudes están representadas en unidades atómicas (u.a.).	38
3.7. Perfil de los planos informacionales L-D e I-J en el proceso de disociación de la molécula de Ácido Fluorhídrico. Puede observarse que cuando la entropía de Shannon (ya sea en potencias o exponencial) comienza a volverse constante, los átomos ya se han disociado (Región II a Región I). Las magnitudes están representadas en unidades atómicas (u.a.).	39
3.8. Evolución de la densidad electrónica (D.E.) y el potencial electrostático (P.E.) a lo largo de la disociación de la molécula HF . Las medias informacionales S , I , D , así como la energía total (E) y la distancia de enlace (R_{AB}) se muestran en valores numéricos. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.).	40
4.1. Perfil energético de la variación en el ángulo de enlace de la molécula de agua. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.).	43
4.2. Evolución del potencial electrostático molecular (P.E.M.) y el momento dipolar en función del ángulo de enlace ($\angle HOH$). Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.).	44

4.3. Per I del contenido informacional de la densidad electronica en funci3n del angulo de enlace (\angle HOH). Los valores est3n representados en unidades at3micas (u.a.). a) Entropia de Shannon; b) informaci3n de Fisher; c)desequilibrio.	45
4.4. Per I de los planos informacionales L-D e I-J en escala doble logartmica. El cambio en la tendencia, cuando disminuyen la informaci3n de Fisher y el desequilibrio a raz3n de la entropia de Shannon constante, est3n vinculados con la geometra de la mol3cula de agua en equilibrio en su estado basal. Los valores est3n representados en unidades at3micas (u.a.).	46
4.5. Diagrama de los rot3meros de la mol3cula del etano en relaci3n con su per I energetico	47
4.6. Per I de: a) la energia total, b) entropia de Shannon, c) informaci3n de Fisher y d) desequilibrio, en el fen3meno de rotaci3n interna del etano. Los valores est3n representados en unidades at3micas (u.a.).	48
4.7. Cambios en la densidad electronica y potencial electrost3tico a lo largo del proceso de rotaci3n interna de la mol3cula de etano.	50
4.8. Per I de los planos informacionales L-D e I-J, correspondientes al proceso de rotaci3n interna del etano, en escala doble logartmica. Los valores est3n representados en unidades at3micas (u.a.).	51
5.1. Per I energetico de la reacci3n de abstracci3n de hid3geno. Los valores est3n representados en unidades at3micas (u.a.).	55
5.2. Per I de la entropia de Shannon, en espacio de posiciones y momentos, de la reacci3n de abstracci3n de hid3geno. Los valores est3n representados en unidades at3micas (u.a.).	56
5.3. Per I de la informaci3n de Fisher, en espacio de posiciones y momentos, de la reacci3n de abstracci3n de hid3geno. Los valores est3n representados en unidades at3micas (u.a.).	57
5.4. Per I de el desequilibrio, en espacio de posiciones y momentos, de la reacci3n de abstracci3n de hid3geno. Los valores est3n representados en unidades at3micas (u.a.).	58
5.5. Per I de las complejidades LMC y FS de la reacci3n de abstracci3n de hid3geno. a) en espacio de posiciones y b) en espacio de momentos. Los valores est3n representados en unidades at3micas (u.a.).	59
5.6. Per I energetico de la reacci3n de intercambio de hid3geno con metano. Los valores est3n representados en unidades at3micas (u.a.).	61
5.7. Per I de la entropia de Shannon de la reacci3n de intercambio de hid3geno. Los valores est3n representados en unidades at3micas (u.a.).	62
5.8. Per I en el espacio de posiciones de la informaci3n de Fisher y desequilibrio de la reacci3n de intercambio de hid3geno. Los valores est3n representados en unidades at3micas (u.a.).	62
5.9. Per I en el espacio de momentos de la informaci3n de Fisher y desequilibrio de la reacci3n de intercambio de hid3geno. Los valores est3n representados en unidades at3micas (u.a.).	63
5.10. Per I de las complejidades LMC y FS de la reacci3n de intercambio de hid3geno. a) en espacio de posiciones y b) en espacio de momentos. Los valores est3n representados en unidades at3micas (u.a.).	64

- 5.11. Per I energético de dos reacciones S_N2 ; la reacción con el grupo nucleó $lo=F$ esta representada por círculos rojos vacos, y la reacción con el grupo nucleó $lo=SH$ esta representada por la línea azul. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.). 65
- 5.12. Per I del contenido informacional de la densidad electrónica a lo largo de dos reacciones del tipo S_N2 ; la reacción con el grupo nucleó $lo=F$ esta representada por círculos rojos vacos, y la reacción con el grupo nucleó $lo=SH$ esta representada por la línea azul. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.). . . 66
- 5.13. Per I energético de la reacción de inserción del silileno. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.). 69
- 5.14. Per I de la entropía de Shannon, en espacio de posiciones y momentos, de la reacción de inserción del silileno. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.). 69
- 5.15. Per I de la información de Fisher, en espacio de posiciones y momentos, de la reacción de inserción del silileno. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.). 70
- 5.16. Per I de el desequilibrio, en espacio de posiciones y momentos, de la reacción de inserción del silileno. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.). 71
- 5.17. Per I de las complejidades LMC y FS de la reacción de inserción del silileno. a) en espacio de posiciones y b) en espacio de momentos. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.). 71
- 5.18. Per I energético de dos reacciones tipo Diels-Alder, cada reacción tiene representado su camino exo y su camino endo. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.). 74
- 5.19. Per I de la entropía de Shannon (espacio de posiciones) de dos reacciones tipo Diels-Alder, cada reacción tiene representado su camino exo y su camino endo. Los colores en la gráfica representan una escala de valores, donde los más altos corresponden a una tonalidad azul, y los más bajos a una tonalidad roja. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.). 75
- 5.20. Per I de la información de Fisher (espacio de posiciones) de dos reacciones tipo Diels-Alder, cada reacción tiene representado su camino exo y su camino endo. Los colores en la gráfica representan una escala de valores, donde los más altos corresponden a una tonalidad azul, y los más bajos a una tonalidad roja. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.). 76
- 5.21. Per I del desequilibrio (espacio de posiciones) de dos reacciones tipo Diels-Alder, cada reacción tiene representado su camino exo y su camino endo. Los colores en la gráfica representan una escala de valores, donde los más altos corresponden a una tonalidad azul, y los más bajos a una tonalidad roja. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.). 77
- 5.22. Per I de la entropía de Shannon (espacio de momentos) de dos reacciones tipo Diels-Alder, cada reacción tiene representado su camino exo y su camino endo. Los colores en la gráfica representan una escala de valores, donde los más altos corresponden a una tonalidad azul, y los más bajos a una tonalidad roja. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.). 78
- 5.23. Per I de la información de Fisher (espacio de momentos) de dos reacciones tipo Diels-Alder, cada reacción tiene representado su camino exo y su camino endo. Los colores en la gráfica representan una escala de valores, donde los más altos corresponden a una tonalidad azul, y los más bajos a una tonalidad roja. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.). 79

5.24. Per I del desequilibrio (espacio de momentos) de dos reacciones tipo Diels-Alder, cada reacción tiene representado su camino exo y su camino endo. Los colores en la gráfica representan una escala de valores, donde los más altos corresponden a una tonalidad azul, y los más bajos una tonalidad roja. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.).	80
6.1. Diferentes escalas del procesamiento de información en el ser humano.	85
7.1. Nombre, abreviatura y fórmula estructural de los 20 L-aminocidos esenciales. . .	89
7.2. Diagrama de Venn que muestra las diferentes formas en que pueden clasificarse los 20 aminoácidos esenciales, en función de las propiedades químicas de la cadena lateral R.	89
7.3. Per I unidimensional, en unidades atómicas (u.a.), de las medidas teórico-informacionales de los L-aminocidos y D-aminocidos.	92
7.4. Per I unidimensional de la entropía de Shannon para los 20 L-aminocidos esenciales.	93
7.5. Per I unidimensional del desequilibrio para los 20 L-aminocidos esenciales. . . .	95
7.6. Per I unidimensional de la información de Fisher para los 20 L-aminocidos esenciales.	98
7.7. Per I de la información de Fisher en función del número de electrones de los 20 L-aminocidos esenciales.	99
7.8. Plano de información I-J de los L-aminocidos esenciales.	101
7.9. Plano de información L-D de los L-aminocidos esenciales.	102
7.10. Prototipo de un mapa informacional en 3-D de los L-aminocidos esenciales. . . .	104
9.1. Entrelazado y energía total para el proceso de disociación de la molécula de hidrógeno. Los valores están expresados en unidades atómicas (u.a.).	118
9.2. mapa de contorno del potencial electrostático para el proceso de disociación de la molécula de hidrógeno para las distancias internucleares de a)0.7 Å; b)1.0 Å; c)2.2 Å;d)2.5 Å.	118
9.3. Entrelazado y energía total para el proceso de disociación del átomo de helio. Los valores están expresados en unidades atómicas (u.a.).	119
9.4. mapa de contorno del potencial electrostático para el proceso de disociación del átomo de helio para las distancias internucleares de a)1.1 Å; b)1.6 Å; c)2.6 Å .	119
9.5. Entrelazado y energía total para el proceso de disociación de la molécula de litio. Los valores están expresados en unidades atómicas (u.a.).	120
9.6. mapa de contorno del potencial electrostático para el proceso de disociación de la molécula de litio para las distancias internucleares de a)2.1 Å; b)3.6 Å; c)6.5 Å .	120
9.7. Entrelazado y energía total para el proceso de disociación de la molécula de cloro. Los valores están expresados en unidades atómicas (u.a.).	121
9.8. mapa de contorno del potencial electrostático para el proceso de disociación de la molécula de cloro para las distancias internucleares de a)2.1 Å; b)3.0 Å.	121
9.9. Entrelazado y energía total para el proceso de disociación de la molécula de cloruro de hidrógeno. Los valores están expresados en unidades atómicas (u.a.).	122
9.10. mapa de contorno del potencial electrostático para el proceso de disociación de la molécula de cloruro de hidrógeno para las distancias internucleares de a)2.1 Å; b)3.0 Å.	122
10.1. Per I energético de la reacción de abstracción de hidrógeno. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.).	128

10.2. Per I del entrelazado proveniente de a) la entropía lineal y b) la entropía de von Neumann de la reacción de abstracción de hidrógeno. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.). La escala de colores muestra los valores más bajos en rojo y los más altos en azul.	129
10.3. Per I energético de la reacción S_N2 de intercambio de hidrógeno. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.).	129
10.4. Per I del entrelazado proveniente de a) la entropía lineal y b) la entropía de von Neumann de la reacción S_N2 de intercambio de hidrógeno. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.). La escala de colores muestra los valores más bajos en rojo y los más altos en azul.	130
10.5. Per I del entrelazado proveniente de a) la entropía lineal y b) la entropía de von Neumann de la reacción S_N2 entre uor y clorometano. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.). La escala de colores muestra los valores más bajos en rojo y los más altos en azul.	131
10.6. Per I energético de la reacción de inserción del silileno. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.).	132
10.7. Per I del entrelazado proveniente de a) la entropía lineal y b) la entropía de von Neumann de la reacción de inserción de silileno. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.). La escala de colores muestra los valores más bajos en rojo y los más altos en azul.	133
10.8. Per I del entrelazado proveniente de a) la entropía lineal y b) la entropía de von Neumann de la reacción Diels-Alder entre anhídrido maleico y ciclopentadieno. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.). La escala de colores muestra los valores más bajos en rojo y los más altos en azul.	134
11.1. Entrelazado cuántico de von Neumann en función de la energía total y la energía de correlación para diferentes reacciones químicas.	137
11.2. Valor relativo expresado en porcentajes del entrelazado cuántico (azul) y la energía total (rojo) en función del ángulo de enlace de la molécula de agua	138
11.3. Energía total (arriba) y entrelazado cuántico (abajo) en función de la distancia para obtener el sistema $H \quad O \quad H$	139
11.4. Energía total (arriba) y entrelazado cuántico (abajo) en función de la distancia para obtener el sistema $H \quad OH$	139
14.1. Potencial electrostático del per I energético de la isomerización del benceno en benzvaleno. S_0 y S_1 corresponden a geometrías en el estado basal y el primer estado excitado, respectivamente. Los valores están representados en unidades atómicas (u.a.).	148
14.2. Isosuperficie de la densidad electrónica de la molécula de agua, y mapeos sobre la isosuperficie del potencial electrostático y el laplaciano. A la derecha de cada figura se muestran sus respectivos mapas de contorno.	150
14.3. Mapas de relieve de la densidad electrónica, entropía de Shannon y la complejidad LMC para la molécula de etanol o alcohol de vinilo.	151
14.4. Mapa de información que agrupa diferentes tipos de moléculas.	152
14.5. Representación esquemática de una molécula operando como una puerta lógica.	154



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

Unidad Iztapalapa

División de Ciencias Básicas e Ingeniería. Departamento de Química

**“Química de la Información:
Aspectos clásicos y cuánticos
de fenómenos moleculares.”**

Tesis que presenta
QF.B. Gabriel Moyocoyani Molina Espiritu
Para obtener el grado de
Doctor en Ciencias Químicas

Este trabajo se llevó a cabo en el Área de Química Cuántica
bajo la asesoría del
Dr. Rodolfo O. Esquivel Olea.

Jurado calificador:

Presidente: Dr. José Luis Gázquez Mateos

Secretario: Dr. Marcelo Enrique Galván Espinosa

Vocal: Dr. Robin Preenja Sagar

Vocal: Dr. Ruben Santamaría Ortiz

Vocal: Dr. Juan Carlos Angulo Ibáñez

México, D.F. Marzo 2015