

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA



**Casa abierta al tiempo**

---

**Etiología de la Homoquiralidad Molecular  
Mediante un Modelo de Decoherencia  
Cuántica**

---

**T E S I S**

para obtener el grado de

**Maestro en Ciencias Químicas**

PRESENTA:

**OMAR HERNÁNDEZ MONTES**

ASESOR: DR. RODOLFO O. ESQUIVEL OLEA

Jurado:

- Dra. Ana Cecilia Noguez Garrido (Presidenta)
- Dr. Robin Preenja Sagar (Secretario)
- Dr. Humberto Laguna Galindo (Vocal)

CDMX, MÉXICO

29 NOVIEMBRE 2019



# Agradecimientos

*“... gracias a la vida que nos da mucha inspiración, por que con inspiración las cosas salen bien ...”*

- Mi Papá

*“... echale ganas , la educación es la mejor herencia que te podemos dar. Lavate las manos y te sirvo un plato de sopa ...”*

- Mi Mamá

A mis padres Laura y Nacho: este trabajo no hubiese sido posible sin la perseverancia, trabajo y entusiasmo que han puesto en mi formación, para lo cual han tenido que enfrentar tantas inclemencias sociales y económicas; a mis hermanos Adrián y Mayra: apreciados compañeros de vida, son fuente de entusiasmo, y medio de regocijo. Y a la pequeña Sofía, que sin ningún esfuerzo logra sacarme una sonrisa.

Agradecimientos especiales al Dr. Rodolfo y a mi amigo E. Gabriel por las diversas y profundas discusiones entabladas entorno a este trabajo; esta investigación la hemos construido juntos: gracias.

Y, sin amistad no hay ciencia; amigos queridos que hemos compartimos las antagonías de la vida académica: estrés y alegría, en donde la primera la extenuábamos con boyantes tertulias y mofas -más cercano a carcajadas-, y la segunda la celebrabamos con el mismo método de la primera.

Agradezco fielmente a CONACyT por el soporte económico otorgado durante el desarrollo de este proyecto. Así como también a mi querida *alma mater* la UAM por que su noble labor social me ha abierto las puertas de la ciencia y en más de una ocasión me ha otorgado distintos estímulos económicos; ¡la educación pública se defiende!.

Hay veces que para mitigar el estrés y el cansancio es necesario también escuchar música, así que este escrito fue hecho al son de la cumbia, danzón y huapango.



# Índice general

|   |            |
|---|------------|
| <b>Agradecimientos</b>  | <b>I</b>   |
| <b>Abstract</b>   | <b>V</b>   |
| <b>Resumen</b>  | <b>VII</b> |
| <b>1. La Quiralidad en la Naturaleza</b>  | <b>1</b>   |
| 1.1. Ruptura de Simetría . . . . .  | 3          |
| 1.1.1. Operaciones de Simetría . . . . .  | 3          |
| 1.2. Violación de Paridad . . . . .   | 5          |
| 1.3. Origen Extraterrestre de la Homoquiralidad . . . . .   | 7          |
| <b>2. Genealogía de la Mecánica Cuántica</b>  | <b>11</b>  |
| 2.1. Principio de Incertidumbre . . . . .   | 13         |
| 2.2. Principio de Indistinguibilidad . . . . .  | 13         |
| 2.3. Simetría y Antisimetría . . . . .  | 14         |
| 2.4. No Localidad y Entrelazamiento Cuántico . . . . .  | 15         |
| <b>3. Matriz Densidad</b>   | <b>19</b>  |
| 3.1. Propiedades de la matriz densidad . . . . .  | 20         |
| 3.1.1. Matriz densidad reducida . . . . .   | 23         |
| <b>4. Metodologías de la Química Cuántica</b>   | <b>27</b>  |
| 4.1. Esquema Hartree-Fock . . . . .   | 29         |
| 4.1.1. El método de campo auto-consistente como implementación del método de Hartree-Fock . . . . . | 30         |
| 4.2. Método de Interacción de Configuraciones (CI) . . . . .  | 35         |
| 4.2.1. El Fenómeno de la No Localidad en Química . . . . .  | 38         |
| <b>5. Cuantificando Entrelazamiento</b>   | <b>39</b>  |
| 5.1. Entrelazamiento de Estados Puros . . . . .   | 39         |
| 5.2. Rango de Slater de Estados Fermiónicos . . . . .   | 40         |
| 5.2.1. Otras Medidas de Entrelazamiento . . . . .   | 42         |

|  |           |
|--|-----------|
| 5.3. Entrelazamiento en Moléculas . . . . .                    | 43        |
| <b>6. Entrelazamiento y Coherencia de un Sistema</b>           | <b>47</b> |
| 6.1. Esquema de Medición de von Neumann . . . . .              | 48        |
| 6.2. Decoherencia Inducida por el Medio Ambiente . . . . .     | 49        |
| 6.2.1. Decoherencia Vía Interacción Electromagnética . . . . . | 50        |
| <b>7. Estudio de un Sistema Quiral</b>                         | <b>53</b> |
| 7.1. Metodología . . . . .                                     | 54        |
| 7.1.1. Panorama Metodológico General . . . . .                 | 54        |
| 7.1.2. Detalles Metodológicos . . . . .                        | 54        |
| 7.2. Análisis de Resultados . . . . .                          | 58        |
| 7.2.1. Estados Perturbados . . . . .                           | 58        |
| 7.2.2. Colapso de la MOP . . . . .                             | 63        |
| <b>Conclusiones</b>  | <b>71</b> |
| <b>Anexos</b>  | <b>74</b> |
| <b>A. Funciones de Base</b>                                    | <b>75</b> |
| <b>Bibliografía</b>  | <b>79</b> |

# Abstract

The aim of the Investigations exposed in the present thesis deals with one of the most enigmatic and outstanding topic research in science: homochirality, that is the one-handed symmetry preference observed in several processes of nature. Notwithstanding that physical theories predict the symmetry of processes, no specific bias towards homochirality has been shown. In this way, Luis Pasteur expressed that “*L’univers est dissymétrique*” at the molecular level, it has been established *de facto*, that homochiral etiology was caused by a prebiotic accident. This claim avoided any formal explanation though. In 1956 it was conjectured that parity violation of electroweak forces might be an important factor to explain molecular homochirality of biological processes. Furthermore, an extraterrestrial origin of molecular homochirality has also been proposed, provoking enantiomeric excess. In this work we propose an enantiomeric excess mechanism based upon a quantum decoherence *ansatz*, which is achieved through an *ad hoc* planar molecular state constructed by superposition of a significant number of excited configurations. In quantum way, this stationary mixed state, characterized by its higher entanglement, might decohere towards quasi-pure states (lesser entanglement) . Among these, R- and S-homochiral states are naturally produced. It’s worthy to say that decoherence is guided through an IR- radiation mechanism producing normal vibration modes which lead to specific perturbed states that may collapse in several chemically recognizable states, R- and S- included. Throughout this *ansatz* we are able to explain, in clear fashion, the symmetry breaking observed in chiral molecules, with no recourse to any extra hypothetical arguments. On the other hand, our results show that enantiomeric excess arises naturally from the statistical distribution of the perturbed states which follow the normal vibration modes.



# Resumen

El presente trabajo contribuye a uno de los temas de investigación más enigmáticos y descollados de la ciencia: la explicación de la unidireccionalidad -homoquiralidad- de los fenómenos físicos, químicos, y biológicos; a pesar de que las teorías físicas predigan simetrías de los procesos, estas son conculcadas por la naturaleza; al respecto Pásteur expresó “*L’univers est dissymétrique*”<sup>1</sup>. A nivel molecular, se estableció *de facto* que la etiología homoquiral fue un accidente prebiótico, empero este auspicio se privaba de dar un mecanismo formal. Fue en el año 1956 cuando se conjeturó que el descubrimiento de la violación de paridad de fuerzas electrodébiles [2, 3, 11, 12] podía influir en el superávit homoquiral molecular de los procesos bioquímicos. Sin embargo existen otra teoría *extraterrestre* del origen homoquiral molecular -tautológicamente, exceso enantiomérico- que han cobrado mucha importancia [17, 16, 15, 18]. En este trabajo se propone un arquetipo del mecanismo que genera un exceso enantiomérico vía un proceso de decoherencia de una estructura intermedia en el proceso de transmutación homoquiral; así pues, se buscará poner este estudio en contexto a las teorías existentes. En el presente trabajo el concepto operante de decoherencia está constituido por *aquellos procesos en los que el entrelazamiento disminuye*, pero es importante aclarar que la decoherencia de un sistema es un proceso multifactorial que puede exhibirse como una pérdida del comportamiento cuántico de los sistemas; así que será imprescindible hacer una exposición de todo un argot cuántico que justificará nuestra metodología.

En un segundo plano se hará uso conceptual del fenómeno del entrelazamiento cuántico, que es un componente esencial del comportamiento cuántico, por lo que será nuestro artilugio para monitorear el grado de decoherencia del sistema. Sin embargo en los inicios de la teoría cuántica Einstein y colaboradores la criticaron [5] al considerarla una teoría incompleta por no cumplir un criterio de localidad. Pero gracias a los experimentos de Stern-Gerlach, los

---

<sup>1</sup>El universo es asimétrico

patrones de difracción obtenidos en el experimento de la doble rendija, así como los que realizaron Anton Zeilinger y Alan Aspect para verificar fenómenos de *no localidad cuántica*, por lo que hoy en día ya no se puede poner en tela de juicio que el entrelazamiento así como la superposición de estados son fenómenos que forman parte de nuestra realidad; una realidad latente por supuesto. No obstante es importante mencionar que el entrelazamiento al que la comunidad científica suele aludir es al de sistemas separados a grandes distancias; empero en la Sección 5 se presentarán criterios para cuantificar entrelazamiento de sistemas fermiónicos indistinguibles definidos en un mismo espacio de Hilbert, los cuales han adquirido relevancia por las implicaciones que tendrían en el procesamiento de información de computadoras cuánticas -en contraste con el primer esquema de entrelazamiento de sistemas lejanamente apartados que tiene implicaciones en teleportación cuántica-.

No obstante que este trabajo es de naturaleza puramente teórica y especulativa, no se puede negar su valor científico y sus implicaciones en las posteriores tecnologías cuánticas y su impacto en la química. El valor de este trabajo reside en el hecho de que en este convergen distintas áreas de la ciencia; también este tipo de trabajo multi-temático -de corte transversal- podrá parecer poco formal, pero ahí en este hecho se postra la virtud del mismo, ya que contribuye al devenir del conocimiento científico; tarea que muy pocos se atreven a emprender debido al riesgo que implica salirse de esquemas de investigación. Al respecto sobre los temas de corte abstracto; en un psicoanálisis del mexicano, Samuel Ramos reveló su carácter idealista [6]; por otro lado Antonio Caso en un tratado de la idea de progreso [7], expuso que *el ser idealista* forma parte del desarrollo humano, y dicha etapa se presenta en la juventud; *son los jóvenes quienes con facilidad se enamoran de las abstracciones*; lo que quiero expresar con esto es: todo aquel que considere tener un espíritu joven puede adentrarse en este terreno fértil en donde convergen distintas áreas de la ciencia.

# Capítulo 1

## La Quiralidad en la Naturaleza

Muchos sistemas y procesos en la naturaleza son quirales <sup>1</sup>, es decir, que sus imágenes especulares no son idénticas, el trillado ejemplo son nuestras manos derecha e izquierda, las cuales no pueden superponerse. Las moléculas también exhiben esta propiedad: a través de técnicas ópticas basadas en la desviación de la luz polarizada - como el dicroísmo circular - es posible obtener la configuración espacial de las moléculas; si desvían la luz polarizada hacia la derecha se dice que son estructuras tipo **R** - del latín *rectus*, derecho - o si desvían la luz hacia la izquierda se dicen que son estructuras tipo **S** - del latín *sinister*, izquierdo -, existen otras nomenclaturas alternas: estructuras tipo **D** - del latín-griego *Dextro*, derecho - y estructuras **L** - del latín-griego *levo*, izquierda -; las etimologías anteriores son importantes ya que en la bibliografía existente no se suele discriminar entre una y otra. Las moléculas no son los únicos objetos quirales, existen algunos organismos como conchas de mar, algunas plantas, los seres vivos, las partículas elementales, la estructura de galaxias, ¡y más!, es evidente que la quiralidad está presente a diferentes escalas de la naturaleza. Particularmente cuando se trata de moléculas, al par de imágenes especulares se les denomina enantiómeros [4]. Es importante mencionar que la diferencia espacial-geométrica entre enantiómeros tiene como consecuencia una diferencia funcional en los procesos bioquímicos, como ejemplo ilustrativo la molécula de limoneno que tiene un carbono quiral - Figura 1 -: mientras que la estructura R-limoneno huele a naranja, la estructura S-limoneno huele a limón; otro ejemplo de importancia histórica es la molécula de la talidomida, la cual causó un escándalo

---

<sup>1</sup>El término *quiral* proviene de la palabra griega “mano”; fue empleada por Lord Kelvin en 1894. Tradicionalmente en química orgánica una molécula quiral es aquella que tiene un átomo de carbono unido a cuatro grupos diferentes, empero, la definición de quiralidad molecular es más amplia, de ello se hará mención en la sección 1.1.1.

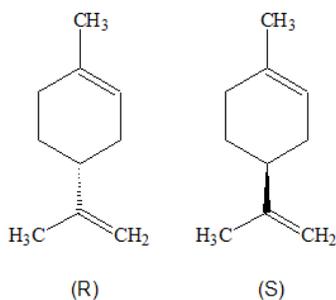


Figura 1.1: Molécula de limoneno

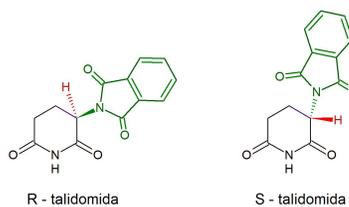


Figura 1.2: Molécula de talidomida

en la industria farmacéutica en la década de los 60's: la estructura R-talidomida era un barbitúrico que se prescribió durante el embarazo, el problema es que la empresa alemana *Grünenthal GmbH* sintetizó y comercializó la estructura S-talidomida, la cual genera una teratogénesis, es decir, defectos congénitos durante la gestación del feto [8]. Otro aspecto en torno a la importancia de la quiralidad molecular, es la **homoquiralidad de los procesos bioquímicos**, esto es, que en algunos procesos predomina la participación de sólo uno de los enantiómeros: en el proceso de replicación de ADN predominan azúcares D y en la síntesis de proteínas predominan los aminoácidos L <sup>2</sup>. Este fenómeno de la naturaleza ha llamado mucho la atención de científicos de diversas áreas de investigación desde la época de Pasteur, quien en 1857 en su laboratorio encontró una disolución “contaminada la cual inicialmente no tenía actividad óptica -, y en lugar de desecharla decidió analizar el efecto de los microorganismos al exponerla a la luz polarizada: ¡la solución contaminada desvió la luz!, efecto de que la reacción química favoreció a un sólo enantiómero; a partir de este instante Pasteur estableció la conjetura “*L'univers est dissymétrique*”, intuyó la posible existencia de una *fuerza antisimétrica* en el universo. Pasteur no imaginó la trascendencia de su conjetura, ya que en la ciencia moderna se sabe que el universo es asimétrico a todas escalas [9]. En los siguientes párrafos se expondrán las virtudes y limitaciones de algunas de las teorías del origen de la homoquiralidad, y posteriormente se buscará poner este trabajo de investigación en contexto.

<sup>2</sup>Es importante hacer mención que estos procesos no se llevan a cabo de manera absoluta con azúcares D y aminoácidos L como usualmente suelen generalizar algunos autores; incluso existen trabajos en los cuales se ha señalado que los antónimos de dichas estructuras también tienen una funcionalidad bioquímica, es por tales razones que es más prudente expresarse en términos de predominio en lugar de establecer una generalización.

## 1.1. Ruptura de Simetría

### 1.1.1. Operaciones de Simetría

Una de las tareas de la física moderna es hallar cantidades que se conserven - que son invariantes en un espacio u otro -, ya que toda cantidad que se conserva tiene asociada una operación de simetría; a continuación se enlistan a grandes rasgos algunas operaciones de simetría:

1. Reversión temporal
2. Conjugación de carga: remplazamiento de partículas por antipartículas
3. Traslaciones en un espacio
4. Rotaciones en un espacio
5. Operaciones de paridad: reflexión de coordenadas con respecto a un origen

Con la información anterior, de un modo más expreso, la quiralidad molecular se puede definir por medio de una inversión espacial - mediante una operación de paridad  $\mathbf{p}$  - seguido de una rotación de 180 grados sobre un eje perpendicular al plano de reflexión [10] - compruébelo usted mismo -. Todas esas operaciones conmutan con el Hamiltoniano del sistema, y como consecuencia, el Hamiltoniano es invariante ante las operaciones mentadas; a pesar de ello *la naturaleza elige una direccionalidad*: las simetrías se conculcan y la invarianza desiste, ya no da lo mismo una dirección que otra al momento de aplicar tales operaciones, ejemplo de ello es el operador de reversión temporal que a pesar de que la teoría cuántica prediga que puede existir reversión temporal, en la experiencia consuetudinaria observamos la unidireccionalidad del paso del tiempo; así mismo también existe un superavit de la proporción materia/antimateria y de estados moleculares enantioméricos  $|S\rangle \otimes |R\rangle$ .

La violación de la simetría a nivel molecular es uno de los fenómenos que más ha llamado la atención de los químicos, sobre todo en la posibilidad de dirigir síntesis homoquirales <sup>3</sup>; una de las explicaciones pioneras a nivel cuántico fue la de Hund <sup>4</sup> en donde plantea la

---

<sup>3</sup>Cabe mencionar que actualmente existen diferentes técnicas de exceso enantiomérico como la autocatálisis [] y vía interacción radiación UV, pero ninguna de ellas proporciona un mecanismo del origen de la homoquiralidad molecular.

<sup>4</sup>Quack M. *op. cit.* y Barron *op. cit.* citaron el artículo original de Hund F. Z. [13]

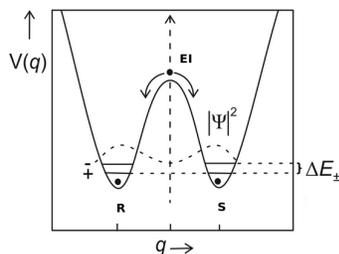


Figura 1.3: Propuesta de transmutación quiral de Hund

superposición de estados enantioméricos:

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle_+ &= \frac{1}{2}[\alpha_1 |R\rangle + \alpha_2 |S\rangle] \\ |\Psi\rangle_- &= \frac{1}{2}[\alpha_1 |R\rangle - \alpha_2 |S\rangle] \end{aligned} \quad (1.1)$$

Se han considerado dos posibilidades: la de una función de simetría par  $\Psi_+$  e impar  $\Psi_-$ <sup>5</sup>, separados energéticamente  $\Delta E_{\pm}$  e inmersos en un potencial doble - véase Figura 1.3 -. Hund propuso que la transmutación quiral fuese vía un efecto túnel con un tiempo de tuneleo:

$$\tau = \frac{h}{2\Delta E_{\pm}}$$

Hund expresó que los tiempos de tuneleo eran “virtualmente infinitos”<sup>6</sup>, van’t Hoff estimó un tiempo de tuneleo de millones de años<sup>7</sup>; ello de alguna manera explicaría la estabilidad homoquiral: se tiene que la diferencia energética entre los estados en 1.1 es aproximadamente  $\Delta E_{\pm} \approx 1.661 \times 10^{-48} \text{ J}$ <sup>8</sup>, con ello se tiene que  $\tau \approx 6,4$  millones de años<sup>9</sup>. El modelo de Hund no explicó oportuna y completamente la etiología homoquiral, pero dio pauta a una serie de especulaciones que terminarían como propuestas formales para describir el fenómeno aludido.

<sup>5</sup>la noción de simetría de una función no debe confundirse con la de operaciones de simetría.

<sup>6</sup>*ibidem*

<sup>7</sup>*ibidem*

<sup>8</sup>Quack M. [11] *op. cit.* p. 4622

<sup>9</sup>*apud ibidem*

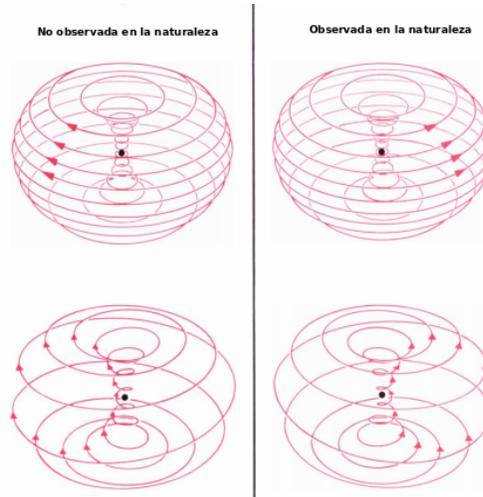


Figura 1.4: Corrientes helicoidales electro débiles neutras de un átomo; la corriente hacia la derecha es la que se observa en la naturaleza, efecto de que la mayor parte de los electrones están en “estado hacia arriba”. En la página del CERN hay una breve descripción sobre el reto que implicó el descubrimiento de estas corrientes neutras [33, 34].

## 1.2. Violación de Paridad

Casi inmediatamente después del trabajo de Lee y Yang en 1956 [2, 3] sobre la no conservación de la paridad de la fuerza nuclear débil se comenzaron a señalar las posibles implicaciones que ello podría tener en la homoquiralidad molecular [9, 10, 11, 12]. En 1957 se observó a través del decaimiento  $\beta$  en átomos de cobalto 60, proceso con influencia de la fuerza débil cargada de repulsión  $W^{10}$ , que se emiten electrones con una “direccionalidad” definida, es decir que se emiten sólo electrones con un momento angular a lo largo de su propio eje de giro -spin hacia arriba-. Después en la década de los 1960’s Steven Weinberg predijo una nueva fuerza *electrodébil* entre los electrones y el núcleo de un átomo; posteriormente también se demostraría que esta nueva fuerza no conserva la paridad. Por otro lado las fuerzas débiles neutras  $Z$  entre electrones y nucleones dan origen a corrientes helicoidales neutras - descubiertas experimentalmente en 1973 [33] - con alguna direccionalidad definida dependiendo de la orientación del spin electrónico -véase la imagen 1.2 -; estas corrientes definen la quiralidad de los átomos y moléculas <sup>11</sup>. Ya que el tema principal de este trabajo no es de física de altas energías, no quisiera seguir desviando la atención del lector, por lo

<sup>10</sup>Hegstrom *ibídem* pag. 112

<sup>11</sup>Citado por Hegstrom [9] de Marie-Anne Bouchiat SCIENTIFIC AMERICAN **June 1984**

que es justo mencionar que la implicación que tienen las corrientes electrodebiles neutras es que generan una pequeña diferencia de energía entre los enantiómeros  $|S\rangle$  y  $|R\rangle$ . Entre las décadas de los 1970's y 1980's se realizaron varias publicaciones sobre la estimación de tal desdoblamiento de la energía; la idea es proponer un término de interacción entre electrones y nucleones en el Hamiltoniano total de átomos y moléculas <sup>12</sup> <sup>13</sup> cuyo valor esperado dará la diferencia energética enantiomérica  $\Delta_{vp}E = \langle V_{eN}^{VP} | \Psi | V_{eN}^{VP} \rangle$ , lo cual hará antisimétrico el potencial propuesto por Hund; en la figura 1.2 se observa al potencial asimétrico. M. Quack ha calculado la energía de violación de paridad [11, 12] cuyo valor, para moléculas orgánicas simples, ronda en un orden de magnitud aproximado a  $\Delta_{vp}E \approx 10^{-11} Jmol^{-1}$  o  $\Delta_{vp}E \approx 10^{-16} eV$ , **¡una cantidad de energía muy pequeña!**

La violación de paridad como un mecanismo del origen de la homoquiralidad molecular ha sido ampliamente cuestionada, en primer lugar por que el orden de magnitud de  $\Delta_{vp}E$  queda sujeto al ruido numérico, en segundo lugar es que al ser una cantidad muy pequeña queda fuera de los límites de detección de los aparatos de medición; además no existe una técnica que permita manipular solo una molécula. Existen otros trabajos que buscan demostrar la violación de paridad de mezclas racémicas, empero la menor impureza pueden tener una influencia muy significativa en las diferencias energéticas <sup>14</sup>. Entiendase que no pretendo difamar la teoría aludida, sino replantear la solemnidad que le han adjudicado: son quizás otros factores sustanciales que ayuden a explicar el mecanismo del origen de la enantioselectividad molecular de los procesos biológicos; en la Sección 7 se propone la decoherencia como uno de ellos, no sin antes presentar una de las teorías que han retomado mucha importancia en el origen de homoquiralidad.

---

<sup>12</sup>Barron *ibídem* pag. 209

<sup>13</sup>A este término de interacción electrodébil también se le refiere como potencial de violación de paridad, cuya expresión es:

$$\hat{V}_{eN}^{VP} = \frac{G\alpha}{4\sqrt{2}} Q_w \{ \sigma_e \bullet \mathbf{P}_e, \rho_N(r_e) \} \quad (1.2)$$

En donde  $G$  es la constante de acoplamiento débil de Fermi,  $\alpha$  es la contante de estructura fina,  $\sigma_e$  y  $\mathbf{P}_e$  son el operador de spin de Pauli y el operador de momento lineal del electrón,  $\rho(r_e)$  es la función de densidad nuclear normalizada, y la función  $Q_w = Z(1 - 4sen^2\theta_W) - N$  es una carga débil efectiva que depende del número de protones  $Z$  y neutrones  $N$ ; además  $\{ \}$  denota un anticomutador.

<sup>14</sup>véase por ejemplo [14]

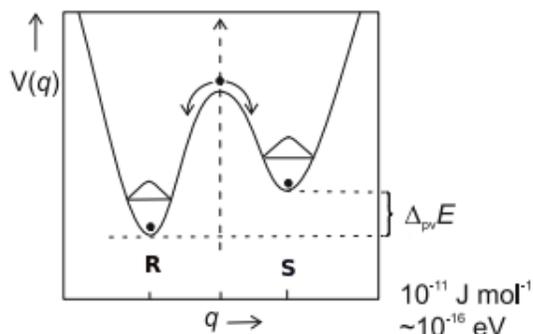


Figura 1.5: Superficie asimétrica de energía de transmutación quiral, efecto del acoplamiento nucleón-electrón (cual no conmuta con el Hamiltoniano).

### 1.3. Origen Extraterrestre de la Homoquiralidad

Como se mencionó anteriormente, se ha cuestionado si la ruptura de simetría de corrientes electrodébiles neutras tuvo un papel determinante para generar un exceso enantiomérico - ee -: se ha estimado que este fenómeno podría provocar un ee en un porcentaje alrededor de  $10^{-17}$ ; al parecer la teoría citada no tiene un papel determinante en el origen de la homoquiralidad molecular. Alternativamente se ha formulado una *teoría extraterrestre* del origen de homoquiralidad <sup>15</sup> la cual está adquiriendo mucha importancia con base en la cantidad de evidencias experimentales que se han conseguido <sup>16</sup>.

Todo empieza con la luz circularmente polarizada - LCP - hacia la derecha - LCPD - o hacia la izquierda - LCPI - que emiten las estrellas de neutrones - la cual es originada en la etapa de implosión de supernovas -; ha sido ya observado que tales radiaciones - particularmente la radiación UV - [16, 17, 19] interaccionan con nubes de polvo interestelar -granos interestelares G.I.- o nubes moleculares con una composición racémica definida <sup>17</sup> que es alterada por la interacción con la radiación UV; se ha observado que parte de la radiación UV es dispersada como LCP en la región IR por las nubes ya referidas, Bailey y colegas [17] reportan lo anterior particularmente para la región masiva de formación de la nebulosa

<sup>15</sup>La mención de la palabra extraterrestre es susceptible a que la situación se extrapole al plano de lo esotérico, no obstante sólo es un término que hace referencia al espacio interestelar; de antemano ofrezco disculpas a los lectores si he causado alguna irritación por tal término.

<sup>16</sup>En la sección 7 se expondrá un artilugio de superávit enantiomérico el cual puede ser situado dentro de este esquema.

<sup>17</sup>Hay registro de la existencia de moléculas quirales en las nubes ya aludidas, véase por ejemplo [21].

oscura Orion OMC-1 [20]; la interacción de LCPD/I-UV con nubes de moléculas quirales generará una síntesis asimétrica, es decir la amplificación homoquiral, un exceso enantiomérico - cuestión de tautologías -. Posteriormente mediante un proceso de aglutinación de los G.I. en conjunto con el material de las nubes moleculares formarán cometas y asteroides que dispersarán el material molecular con quiralidad definida en el universo a esta conjetura se le conoce también como la *teoría de la panspermia* que establece que la fuente del material prebiótico de la tierra fueron los asteroides que atravesaron la atmósfera de nuestro planeta. En 1969 en Australia cayó el **meteorito Murchison** en el que se detectaron hasta 60 aminoácidos <sup>18</sup> y pequeños excesos enantioméricos de L-aminoácidos [15, 18]. Aunque los *ee* son pequeños, mediante diferentes procesos ambientales pudo generarse un proceso de *ee* que definió la homoquiralidad molecular de los procesos biológicos; no obstante cabe la gran posibilidad de que existan otras regiones del universo con homoquiralidad contraria a la de nuestro planeta, es una cuestión de azar. En la Figura 1.3 se muestra el diagrama de flujo de los procesos mencionados de esta teoría extraterrestre del origen de homoquiralidad.

---

<sup>18</sup>Cline [16] *ibidem* pag. 57

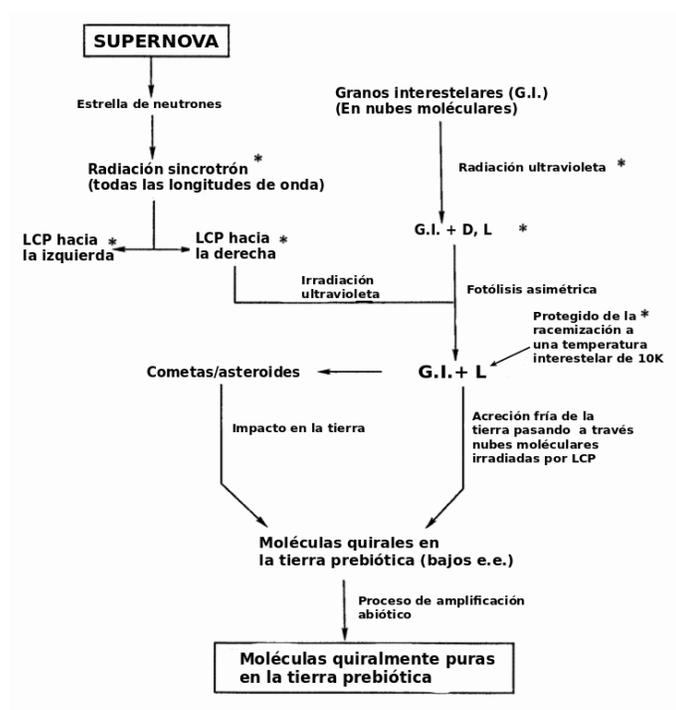


Figura 1.6: Diagrama de flujo del origen interestelar de la homociralidad molecular. El \* indica los procesos que han sido observados experimentalmente. Este diagrama fue transcrito y traducido de [19, 16].



## Capítulo 2

# Genealogía de la Mecánica Cuántica

Una vez que ya hemos aceptado que las partículas a pequeña escala también se comportan como ondas <sup>1</sup>, nosotros no podemos asignar la posición de una partícula, ya que una onda se dispersa en todo el espacio disponible. Es como decir que un electrón está ocupando todo el espacio al mismo tiempo, y no se encuentra ubicado en un sólo sitio, lo cual es uno de los aspectos “raros” de la mecánica cuántica. Si por ejemplo pudiéramos observar un átomo como el helio, lo que veríamos sería una nube en lugar de electrones orbitando (imagen 2.1.)

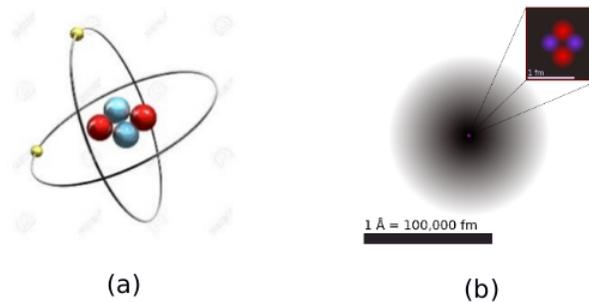


Figura 2.1: átomo de Helio con dos electrones, en (a) se observa de una manera clásica un átomo, en el que los electrones tienen comportamiento de partículas que orbitan alrededor del núcleo, comparado con (b) en donde se representa a los electrones formando una nube electrónica.

La tarea de la mecánica cuántica es, en resumen, obtener la función de onda  $\Psi(x, t)$ , la cual contiene toda la información del sistema (en particular entenderemos por sistema a un átomo, molécula o cúmulos de ellos.), pero hay que mencionar que  $\Psi(x, t)$  es una función matemática abstracta que en primera instancia no nos dice nada, por lo que tenemos

<sup>1</sup>Hecho ya confirmado por algunos experimentos tal como el de la doble rendija

que aplicar una serie de operaciones sobre ella para darle una interpretación física directa. Entonces, ¿cómo puede la función de onda definir el estado de un sistema?. La respuesta está dada por una interpretación probabilística de la función de onda [71]: a pesar de que la partícula está dispersa en todo el espacio, hay regiones en las que es más probable encontrarla; en una dimensión la probabilidad  $P(x)$  de encontrar una partícula en una pequeña región del espacio  $dx$  es el cuadrado del módulo de la función de onda:

$$P(x) = |\Psi(x, t)|^2 dx$$

A esta descripción probabilística de la función de onda se suele aludir como *interpretación de Copenhagen*<sup>2</sup>. En esta sección pretendemos revisar los conceptos de la primera teoría cuántica, lo cual nos proporcionará un ciclo hermenéutico-genealógico de los fenómenos de no localidad y entrelazamiento de sistemas, conceptos fundamentales para el desarrollo de las nuevas tecnologías cuánticas. Se considera iniciar con el principio de incertidumbre, el cual consideramos generatriz de los demás principios: indistinguibilidad, simetría y antisimetría, no localidad y entrelazamiento cuántico. Estos principios se generan los unos a los otros, lo cual se puede representar eslabónicamente por un ciclo, véase la Figura 2.2.

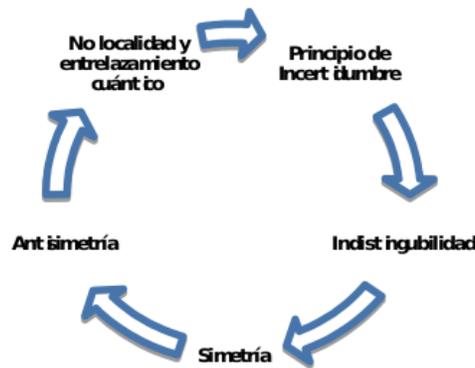


Figura 2.2: Ciclo de los principios jerárquicos de la mecánica cuántica

<sup>2</sup>Desviando un poco la atención del lector, esta interpretación se discutió en el congreso Solvay en Bruselas de 1927, de donde emanó la anécdota de la discusión entre Bohr y Einstein sobre la indeterminación de la teoría cuántica:

- “Dios no juega los dados” A. Einstein
- “Einstein, no le digas a dios que hacer” N. Bohr

## 2.1. Principio de Incertidumbre

En esta sección no se pretende dar una descripción formal de este concepto, sino exhibir que estamos sujetos a la incertidumbre. Pensemos en un ejemplo ilustrativo: en astronomía se pueden predecir las posiciones de los cuerpos celestes a lo largo del tiempo basándose en sus estados iniciales y finales, no obstante, su movimiento no se ve perturbado por la medición de sus condiciones iniciales ya que tienen un gran tamaño y masa. En sistemas submicroscópicos no sucede lo mismo ya que el acto de observar/medir origina perturbaciones importantes en los sistemas: pongamos por caso la detección de un electrón, para hacerlo necesitamos generar interacciones entre un haz de fotones y el electrón, pero debido al efecto Compton, cuando volvamos a observar al sistema, este ya no estará más en el mismo estado, cobrando sentido hablar únicamente de las regiones más probables donde pueda ser encontrado. ¡Existe una imposibilidad para conocer completamente el estado de los sistemas!. La interpretación del módulo cuadrado de la función de onda como una densidad de probabilidad tiene ya de manera implícita la incertidumbre: Heisenberg formuló su principio mediante la imposibilidad de poder medir simultáneamente dos propiedades físicas, por ejemplo la posición  $x$  y el momento lineal  $p$ <sup>3</sup>; y aunque se cuente con instrumentos más precisos y exactos, nunca se podrá disminuir la incertidumbre en más de  $\Delta_x \Delta_p \geq \hbar/2$ ; en definitiva la incertidumbre se convierte en un principio inherente al mundo cuántico.

## 2.2. Principio de Indistinguibilidad

Ante la imposibilidad de poder conocer con exactitud la posición de un sistema, no podemos describir trayectorias exactas de las partículas cuánticas -tal como se hace en mecánica clásica-, careciendo de sentido intentar etiquetarlas; con esto quiero decir que **en mecánica cuántica trabajamos con partículas que son no distinguibles (indistinguibles)** a consecuencia del principio de incertidumbre. Ahora supóngase que tenemos un sistema de  $N$  partículas indistinguibles con coordenadas  $q_i$ , cuya función de onda es:

$$\psi(q_1, \dots, q_i, q_j, \dots, q_N)$$

---

<sup>3</sup>Los cuales son operadores no conmutantes, esto es:  $[x, p] \neq 0$ .

Definamos al operador de permutación  $\hat{P}_{ij}$  el cual intercambia las coordenadas de las partículas  $i$  y  $j$ :

$$\hat{P}_{ij}\psi(q_1, \dots, \mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j, \dots, q_N) = \psi(q_1, \dots, \mathbf{q}_j, \mathbf{q}_i, \dots, q_N) \quad (2.1)$$

Cuando realizamos un intercambio en las coordenadas de las partículas  $q_i$  y  $q_j$ , dado que son idénticas, la función de onda deber ser igual; es decir:

$$\psi(q_1, \dots, q_i, q_j, \dots, q_N) = \psi(q_1, \dots, q_j, q_i, \dots, q_N) \quad (2.2)$$

Así en un sistema de partículas indistinguibles la función de onda no se ve afectada ante el intercambio de las coordenadas de las partículas.

### 2.3. Simetría y Antisimetría

El hecho que la función de onda se mantenga invariante ante la acción de un operador, impone un cierto tipo de simetría. La importancia de la simetría es de mucha utilidad en la física y química teórica, debido a que siempre que exista una simetría se conserva una cantidad física, hecho generalizado por la matemática Emmy Noether [32] quien relacionó las leyes de conservación con la simetría: cada simetría diferenciable de la acción de un sistema físico tiene una ley de conservación correspondiente. Por ejemplo, si el operador de simetría traslacional y/o rotacional conmuta con el Hamiltoniano molecular total del sistema<sup>4</sup>  $\hat{H}_M$  a consecuencia de este principio el momento lineal y el momento angular se conservan[32]. Como ya hemos visto el operador de permutación es un operador de simetría, el cual al ser aplicado dos veces, nos conduce a la función de onda original:

$$\hat{P}_{ij}^2\psi(q_1, \dots, q_i, q_j, \dots, q_N) = \psi(q_1, \dots, q_i, q_j, \dots, q_N)$$

Se aprecia entonces que el autovalor del operador  $p^2$  es 1:

$$p^2 = 1$$

$$p = \sqrt{1} = \pm 1$$

---

<sup>4</sup>En la sección 4 se muestra la forma de este hamiltoniano

de manera que el operador  $\hat{P}_{ij}$  tiene dos autovalores; es posible etiquetar a las funciones de onda como simétricas cuando el autovalor de  $\hat{P}_{ij}$  sea +1 y antisimétricas cuando el autovalor sea -1. Ambas funciones son completamente válidas siempre y cuando las predicciones que con ellas se hagan coincidan con la evidencia experimental. Por otra parte las partículas con *spin* entero (bosones) poseen funciones de onda simétricas, y las partículas con *spin* semientero (fermiones) poseen funciones de onda antisimétricas<sup>5</sup>, ejemplo de estas últimas son los electrones. Este principio de simetría tiene una consecuencia muy profunda para la química, por que de él surge el principio de exclusión de Pauli, fundamental en las metodologías de la química teórica. Supongamos que las partículas  $i$  y  $j$  tienen las mismas coordenadas, es decir  $q_i = q_j$ , entonces se tiene:

$$\begin{aligned}\psi(q_1, \dots, q_i, q_j, \dots, q_N) &= -\psi(q_1, \dots, q_i, q_j, \dots, q_N) \\ 2\psi(q_1, \dots, q_i, q_j, \dots, q_N) &= 0 \\ \psi(q_1, \dots, q_i, q_j, \dots, q_N) &= 0\end{aligned}\tag{2.3}$$

El principio de Pauli establece que ¡dos partículas no pueden tener las mismas coordenadas! <sup>6</sup>, a causa de que la probabilidad -en la ecuación anterior- de que dos partículas ocupen el mismo espacio en un mismo instante es cero. En la Sección 4.1 veremos que este principio se cumple construyendo la función de onda como un determinante de Slater.

## 2.4. No Localidad y Entrelazamiento Cuántico

En la interpretación Copenhagen se mencionó que la información de los sistemas tiene un carácter probabilístico, en consecuencia los sistemas pueden estar en distintos estados simultáneamente -mientras no sea observado-, en otras palabras, se encuentra en superposición de estados; una vez que se realiza una medición u observación en el sistema, este *colapsa* en un sólo estado. Sea por ejemplo la producción de un electrón y un positrón<sup>7</sup> en la colisión de dos fotones de rayos gamma: dado que el *spin* total antes y después de la colisión se deben

<sup>5</sup>Como aclaración, el requisito de antisimetría es:  $\psi(q_1, \dots, q_i, q_j, \dots, q_N) = -\psi(q_1, \dots, q_j, q_i, \dots, q_N)$

<sup>6</sup>Tautológicamente algunos autores escriben: dos electrones no pueden tener el mismo conjunto de números cuánticos.

<sup>7</sup>El electrón  $e^-$  y el positrón  $e^+$  son partículas que se sólo se diferencian por su carga.

conservar, existen dos posibilidades de los estados de las partículas:

1. Electrón  $+\frac{1}{2}$ :  $|e^-\rangle_{+1/2}$       Positrón  $-\frac{1}{2}$ :  $|e^+\rangle_{-1/2}$
2. Electrón  $-\frac{1}{2}$ :  $|e^-\rangle_{-1/2}$       Positrón  $+\frac{1}{2}$ :  $|e^+\rangle_{+1/2}$

Antes de cualquier medición el sistema está descrito mediante una superposición de estados:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |e^-\rangle_{+1/2} |e^+\rangle_{-1/2} \pm |e^-\rangle_{-1/2} |e^+\rangle_{+1/2} \right\} \quad (2.4)$$

Es hasta que se realiza una observación que se determina en cuál de los dos estados se encuentra el sistema completo electrón-positrón; además si se determina el *spin* de una de las partículas, el *spin* de la otra conocido automáticamente: a este fenómeno se le conoce como *entrelazamiento cuántico*, y prevalece aunque las partículas de un sistema se encuentren separadas a varios años luz de distancia; ¿cómo es posible que la medición en un sistema influya en el resultado de medición de otro sistema?, este suceso contradice el postulado del realismo local de las teorías físicas del momento. Einstein, Podolsky y Rosen (EPR) cuestionaron este hecho en su insigne trabajo de 1935 [5]. De manera general se establece que para que una cantidad física tenga realidad es imperante la posibilidad de predecirla con certeza sin perturbar al sistema, independientemente del observador; en el caso de la mecánica cuántica cuando se tienen dos cantidades físicas descritas por operadores no conmutantes el conocimiento de alguna de estas cantidades físicas perjudica el conocimiento de la otra cantidad<sup>8</sup>, llegando a la conclusión de que la descripción de la realidad dada por la función de onda no es completa, o que las dos cantidades no pueden tener realidad simultánea. Desarrollando un argumento sobre realidad simultánea de dos operadores no conmutantes, se concluye que la función de onda no puede tener toda la información del sistema debido a que no cumple el criterio de realidad al no lograr predecir con certidumbre el valor de todas las cantidades físicas<sup>9</sup>. Esto hace que la realidad de  $\hat{p}$  y  $\hat{x}$  dependerá del proceso de medición que se lleve cabo sobre el primer sistema, si en principio los sistemas no interaccionan ¿cómo puede existir un cambio en el segundo sistema como consecuencia de cualquier cambio que se haya hecho en el primero?<sup>10</sup>. En respuesta a la conjetura EPR Schrödinger argumentó que en la mecánica cuántica “el mejor conocimiento del todo no incluye el mejor conocimiento de sus partes, aunque estas puedan estar enteramente separadas o virtualmente sean capaces

---

<sup>8</sup>A causa del principio de incertidumbre

<sup>9</sup>*ibídem*

<sup>10</sup> *ibídem*

de estarlo ...”; sin embargo Schrödinger no pudo hacer más al respecto. Fue desde entonces y hasta finales de los 80’s que el entrelazamiento fue considerado como una curiosidad de la física: una característica exótica de la materia pero sin uso práctico.

En apoyo a la crítica de Einstein, en 1964 John S. Bell estableció un modelo de variables locales (LHVM por sus siglas en inglés) [36, 37], el cual se basa en las siguientes consideraciones:

- **Realismo:** Los resultados de mediciones están determinados por las propiedades del sistema y no por el proceso de medición.
- **Localidad:** El resultado de una medida local es independiente de cualquier acción o evento separado del proceso de medición.

Con estas consideraciones Bell derivó una desigualdad para tipificar las correlaciones estadísticas como locales o no locales en las mediciones realizadas en un sistema bipartita. La desigualdad de Bell inspiró a la formulación de la desigualdad de Clauser, Horne, Shimony y Holt (CHSH) [72]:

$$|\langle A_1 B_1 \rangle + \langle A_1 B_2 \rangle + \langle A_2 B_1 \rangle - \langle A_2 B_2 \rangle| \leq 2 \quad (2.5)$$

En donde  $\langle A_i B_i \rangle$  es el valor esperado del producto de los operadores  $\hat{A}$  y  $\hat{B}$  de los sistemas etiquetados como 1 y 2. Esta desigualdad no se cumple en sistemas con estados en superposición -por ejemplo en estados del tipo 2.4-. Muchos de los operadores mecánico-cuánticos violan la desigualdad referida, tal como posteriormente se comprobó por los experimentos de J.Clauser y S. Freedman en 1972 [38]. Todas estas contribuciones dieron auge al desarrollo del entrelazamiento y de la no localidad en la mecánica cuántica; con ello se han desarrollado áreas de investigación trascendentales como la teleportación cuántica, criptografía y computación cuántica[47].

Hasta aquí hemos dicho que el entrelazamiento cuántico es una correlación *sui generis* instantánea entre sistemas, fuente de efectos de gran importancia; entonces, es indispensable conocer el grado de entrelazamiento de un sistema. A este respecto hay muchas propuestas para cuantificar la correlación de los estados cuánticos, pero con grandes dificultades de cálculo [49]; algunas otras propuestas son bastante intuitivas conceptualmente y poseen una estructura matemática más simple pero con entendimiento aún no consolidado. La teoría

de la información es uno de los esquemas que permite cuantificar el entrelazamiento; en la Sección 5 se dará una revisión al respecto.

En este punto es importante aclarar que usualmente se alude al entrelazamiento entre sistemas bipartita distinguibles sin interacción aparente -muy alejados entre si-, no obstante en este trabajo se cuantificará el entrelazamiento de sistemas de partículas indistinguibles que no necesariamente están separadas <sup>11</sup>: concretamente el entrelazamiento de sistemas multielectrónicos como lo son átomos y moléculas. Con todo lo anterior se pretende expresar que el entrelazamiento cuántico no es un tema de investigación de moda, es un fenómeno fundamental de la física cuántica. No obstante, es latente el nulo impacto que ha tenido el entrelazamiento cuántico en el devenir de la química; los conceptos químicos han permanecido totalmente ajenos a esta teoría.

---

<sup>11</sup>Puede parecer que la presente sección está fuera de contexto al ser información empleada a posteriori, no obstante sirve para situar nuestro trabajo de lo que es y lo que no es.

# Capítulo 3

## Matriz Densidad

En esta Sección trabajaremos con un esquema muy general en el cual no nos preocuparemos por la representación de la función de onda en un espacio coordinado definido, basta con decir que la función que describe el estado de un sistema es un elemento del espacio  $\mathcal{H}$  de Hilbert. Siendo así, en mecánica cuántica la forma en que obtenemos información de un sistema es mediante operadores hermitianos de un observable físico<sup>1</sup>; para una descripción completa del sistema es necesario tener un conjunto completo de operadores  $B = \{\hat{B}_i\}$  que conmuten entre sí, lo cual implica que para un estado se puede determinar simultáneamente los *eigenvalores*  $b_i$ , si esto es posible entonces se dice que el sistema se encuentra en un *estado de máximo conocimiento*<sup>2</sup>, o en un **estado puro**. Alternativamente un sistema en estado puro se define como aquel estado que está definido por un único vector de estado<sup>3</sup> el cual ha sido caracterizado completamente por el conjunto  $B$ , por lo que su operador de densidad se define como:

$$\Gamma = |\Psi\rangle\langle\Psi| \quad (3.1)$$

Empero, en el mundo cuántico no siempre es posible medir simultáneamente un conjunto de observables con eigenvalores  $\{b_i\}$ <sup>4</sup> sin librarnos de la incertidumbre, ya que siempre existirá uno o más elementos de  $B$  que no conmutarán, y por lo cual no podremos obtener un conocimiento completo del sistema. Consideremos un ensamble de partículas en estado puro  $|\Psi\rangle$ , si dicho ensamble no es eigenestado de un observable de  $B$  entonces las mediciones darán resultados distintos ya que el estado  $|\Psi\rangle$  será modificado constantemente para darnos

---

<sup>1</sup>Esta condición garantiza que los eigen-valores de dicho operador serán número reales

<sup>2</sup>Una exposición más detallada de esta definición puede verse en [26] pag. 36

<sup>3</sup>Véase [27]

<sup>4</sup>Por supuesto que ello depende del operador con el que se esté trabajando

así un conjunto de estados  $|\Psi_i\rangle$  y por tanto nuestro sistema quedará descrito de manera estadística por ese conjunto de estados, esto es:

$$\bar{\Gamma} = \sum_i \omega_i |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i| \quad (3.2)$$

en donde  $\omega_i$  es el peso estadístico de cada estado  $|\Psi_i\rangle$ . Esta expresión describe a un sistema como un estado mixto, alternativamente un **estado mixto** se define como aquel que no está descrito por un sólo vector de estado; es necesario aclarar que la expresión 3.2 no sólo es una combinación lineal, sino la definición misma de una **superposición de estados**<sup>5</sup>.

### 3.1. Propiedades de la matriz densidad

Debido al conocimiento limitado que se puede tener de un sistema, el valor esperado de la medición de un observable  $Q$  se obtiene como un promedio, esto es:

$$\bar{Q} = \sum_i \omega_i \langle \Psi_i | \hat{Q} | \Psi_i \rangle \quad (3.3)$$

Cada uno de los estados  $|\Psi_i\rangle$  se puede desarrollar en un conjunto base ortonormal de tamaño  $K$ ,  $|\phi_m\rangle$ , el valor esperado de  $Q$  de un sistema descrito como un estado mixto tendrán la forma:

$$\bar{Q} = \sum_{i,n,m} \omega_i c_n^* c_m Q_{nm} \quad (3.4)$$

$$\bar{\Gamma} = \sum_{i,m,n} \omega_i \gamma_{nm} |\phi_m\rangle \langle \phi_n| \quad (3.5)$$

En donde  $Q_{nm} = \langle \phi_n | Q | \phi_m \rangle$  son los elementos matriciales del operador  $Q$  en la base  $\phi$  y  $\gamma_{nm} = c_n^* c_m$  es la matriz densidad en el espacio  $C$ . Además todo operador tiene una representación matricial:

$$\langle \phi_j | \bar{\Gamma} | \phi_k \rangle = \sum_{i,m,n} \omega_i \gamma_{nm} \delta_{j,m} \delta_{n,k} \quad (3.6)$$

---

<sup>5</sup>Blum, Karl [26] *op. cit.* pag. 38

y por condiciones de ortonormalidad, se obtiene la **matriz de densidad**<sup>6</sup> :

$$\bar{\Gamma}_{nm} = \sum_{i,m,n} \omega_i \gamma_{nm} \quad (3.7)$$

Por otro lado, insertando la Ec. (3.7) en (3.4), y tomando la traza ( $m = n$ ) se obtiene una expresión del valor esperado de  $Q$  en términos de la matriz densidad:

$$\bar{Q} = \text{Tr}(\bar{\Gamma}Q) \quad (3.8)$$

La relación (3.8) es un resultado muy importante, ya que *la matriz densidad es la que contiene toda la información del sistema*. Además, subyace una propiedad importante: haciendo  $Q = 1$ , lo que obtenemos es:

$$\text{Tr}(\bar{\Gamma}) = 1 \quad (3.9)$$

Esta propiedad es de suma importancia ya que también se cumple para el estado puro, y es independiente de la elección de la base. Es necesario hacer ver que:

$$\text{Tr}(\bar{\Gamma}) = \sum_i \omega_i \text{Tr}(|\Psi_i\rangle \langle \Psi_i|) = 1 \quad (3.10)$$

$$\sum_i \omega_i = 1 \quad (3.11)$$

Debido a que cada  $\omega_i$  es un número positivo de la anterior ecuación se obtiene  $0 < \omega_i < 1$ . La traza es una propiedad auxiliar que nos ayuda a determinar el grado de pureza de un sistema. Aventuremos en determinar  $\text{Tr}(\Gamma^2)$  y  $\text{Tr}(\bar{\Gamma}^2)$ , para el estado puro se tiene:

$$\Gamma^2 = |\Psi\rangle \langle \Psi| \Psi\rangle \langle \Psi| = \Gamma \quad (3.12)$$

Hemos demostrado que la matriz densidad de estado puro es idempotente, esto es  $\Gamma^2 = \Gamma$ ; si uno está interesado en determinar si un sistema está en estado puro, basta con realizar esta sencilla operación. Entonces tenemos que:

$$\text{Tr}(\Gamma^2) = 1 \quad (3.13)$$

---

<sup>6</sup>Aquí haremos un parentesis para mencionar la importancia de la ecuación 3.7, ya que es la forma más común en que se obtiene la matriz densidad en el espacio de los coeficientes  $C_k$ ; en la sección 4.1 se verá la utilidad de esta expresión al momento de la implementación computacional de las metodologías de la química cuántica.

Para el estado mezcla se tiene:

$$\bar{\Gamma}^2 = \left( \sum_i \omega_i |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i| \right) \left( \sum_j \omega_j |\Psi_j\rangle \langle \Psi_j| \right) \quad (3.14)$$

Por condiciones de ortonormalidad, obtenemos que para los estados mezcla, la matriz densidad no es idempotente:

$$\bar{\Gamma}^2 = \left( \sum_i \omega_i^2 |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i| \right) \neq \bar{\Gamma} \quad (3.15)$$

Si obtenemos la traza de  $\bar{\Gamma}^2$ :

$$\begin{aligned} \text{Tr}(\bar{\Gamma}^2) &= \sum_i \omega_i^2 \text{Tr}(|\Psi_i\rangle \langle \Psi_i|) \\ &= \sum_i \omega_i^2 \end{aligned} \quad (3.16)$$

Este resultado es muy importante, ya que de la ecuación (3.10) sabemos que al elevar cada  $\omega_i$  al cuadrado estos disminuirán su valor, en consecuencia:

$$\text{Tr}(\bar{\Gamma}^2) < 1 \quad (3.17)$$

En lo subsecuente de este trabajo, se empleará  $\varrho$  para referirse a la matriz densidad del sistema, no importando si es de estado puro o estado mezcla, dicha distinción se hará de manera directa a través de la Ec. (3.17). Para finalizar esta sección, es importante señalar que debido a que  $[\bar{H}, \varrho] = 0$  (esto es consecuencia de pedir que  $\varrho$  sea invariante en el tiempo, para mayor detalle puede consultarse [26, 27]), los *eigen*-estados de  $\bar{H}$ , también lo son para  $\varrho$ . Así que para  $\varrho$  se tiene sus *eigen*-funciones  $|\rho_i\rangle$  y *eigen*-valores  $\rho_i$  asociados:

$$\varrho |\rho\rangle = \rho_i |\rho\rangle \quad (3.18)$$

A los eigenfunciones se les conoce como orbitales naturales, y a los eigenvalores números de ocupación; usualmente se suele diagonalizar las matrices para acelerar la convergencia de los cálculos, a través de una ortogonalización simétrica presentada por Löwdin [57]. Ahora bien debido a que un estado puro está descrito por un sólo vector de estado,  $\varrho$  tendrá un sólo elemento diagonal no cero igual a uno para cumplir con la Ec. (3.9). Empero para un estado mezcla, habrá más de un elemento no diagonal no cero; de esta manera definiremos **el rango**

de la **matriz densidad** como el número elementos no diagonales diferentes de cero <sup>7</sup>. Como veremos en las secciones posteriores, el esquema de Hartree-Fock representa una metodología de rango 1 y por lo tanto sólo puede describir estados puros, se mostrará en contraste que hay esquemas que representan a la función de onda como superposición de configuraciones tales como el método Configuración de interacciones CI -*Configuration Interaction* por sus siglás en inglés-, cúmulos acoplados CC -*Coupled Clusters*-, entre otros que son metodologías de rango mayor que 1.

### 3.1.1. Matriz densidad reducida

Como mencionamos anteriormente  $\varrho \in \mathcal{H}$ ; no obstante siempre es preferible trabajar con una representación en  $\mathcal{R}$ , la cual está relacionada con la densidad electrónica; la matriz de densidad reducida de primer orden se define como:

$$\rho(r_1, r'_1) = N \int dr_2 dr_3 \cdots dr_N \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \psi^*(r'_1, r_2, \dots, r_N) \quad (3.19)$$

En la recién escrita ecuación se debe señalar que es una integración de la matriz densidad en  $\mathcal{R}$  con respecto a todas las coordenadas diferentes de  $r_1$ , esto de algún modo es obtener la información de una partícula con respecto a todas las demás, como una traza parcial. Sus elementos diagonales son:

$$\rho(r_1, r_1) = \rho(r_1) = N \int dr_2 dr_3 \cdots dr_N \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \psi^*(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (3.20)$$

Esta matriz reducida de primer orden se interpreta como la densidad electrónica de la partícula en la posición  $r_1$ . Si se toma la traza de esta matriz, o en el caso continuo se integra en la coordenada faltante, se obtiene el número de electrones:

$$N = \int dr_1 \rho(r_1) \quad (3.21)$$

En general, se tiene una matriz de densidad reducida de orden  $p$  como:

$$\rho(r_1 \dots r_p; r'_1 \dots r'_p) = N \int dr_{p+1} \cdots dr_N \psi(r_1, \dots, r_N) \psi^*(r'_1, \dots, r'_p, r_{p+1}, \dots, r_N) \quad (3.22)$$

---

<sup>7</sup>Davidson, E. [27] *op. cit.* pag. 6

Estas matrices reducidas de orden superior son de utilidad para evaluar los valores esperados de operadores de uno o más cuerpos -se sabe que para el Hamiltoniano bastaría con la matriz reducida de segundo orden-.

Para el caso Hartree-Fock se tiene que la matriz de densidad reducida puede ser expresada en una base ortonormal  $\chi_i(q)$ , de sus *spin*-orbitales:

$$\varrho(q_1; q'_1)^{HF} = \sum_{nm} c_n^* c_m \chi_m(q_1) \chi_n^*(q'_1) \quad (3.23)$$

Debido a que los *spin*-orbitales son un conjunto base ortonormal se deduce que:

$$\gamma_{nm}^{HF}(q; q') = \begin{cases} 1 & \text{si } n = m \\ 0 & \text{si } n \neq m \end{cases} \quad (3.24)$$

Hay que aclarar que los elementos diagonales  $\gamma_{nn}^{HF}(q; q')$  son los números de ocupación, los cuales pueden tener un valor de 1 para *spin*-orbitales ocupados, y 0 para *spin*-orbitales desocupados. Por otro lado, en los métodos CI y CC, las matrices de estados excitados formados con los *spin*-orbitales de HF no son diagonales. No obstante, debido a que  $\varrho(q; q')$  es Hermitiana, es posible definir una base ortonormal  $\{\lambda_i(q)\}$  relacionada con la base  $\{\chi_i(q)\}$  mediante una transformación unitaria, con lo cual garantizaremos que la representación matricial, para las metodologías CI y CC, sea diagonal; a este conjunto  $\{\lambda_i(q)\}$  se le conoce como *orbitales naturales*. Explícitamente, la relación entre  $\lambda_i$  y  $\chi_i$  es:

$$\begin{aligned} \lambda_i &= \sum_k \chi_k \mathbf{U}_{ki} \\ \chi_i &= \sum_k \lambda_k (\mathbf{U}^\dagger)_{ki} = \sum_k \lambda_k \mathbf{U}^*_{ik} \end{aligned} \quad (3.25)$$

En donde  $\mathbf{U}$  es una matriz unitaria, la cual cumple  $\mathbf{U}\mathbf{U}^\dagger = \mathbf{I}$ . Si introducimos las relaciones anteriores en la matriz densidad reducida de la ecuación 3.23, se obtiene:

$$\begin{aligned} \varrho(q; q') &= \sum_{kl} \lambda_k(q) \left( \sum_{nm} \mathbf{U}^\dagger_{kn} c_n^* c_m \varrho(q; q') \mathbf{U}_{ml} \right) \lambda_l^*(q') \\ &= \sum_{kl} \lambda_k(q) (\mathbf{U}^\dagger \varrho \mathbf{U})_{kl} \lambda_l^*(q') \\ &= \sum_{kl} \lambda_k(q) \eta_{kl} \lambda_l^*(q') \end{aligned} \quad (3.26)$$

En donde  $\eta = \mathbf{U}^\dagger \varrho \mathbf{U}$ . Como ya se había anticipado,  $\varrho$  es Hermitiana, por lo que será posible encontrar una única matriz unitaria  $\mathbf{U}$  que la transforme en una matriz diagonal  $\eta$ , es decir:

$$\eta_{ij} = \delta_{ij} \eta_i \quad (3.27)$$

Así que la matriz densidad reducida en términos de los orbitales naturales  $\lambda_i$  queda como:

$$\varrho(q; q') = \sum_i \eta_i \lambda_i(q) \lambda_i^*(q') \quad (3.28)$$

En donde  $\eta_i$  son los *números de ocupación* de los orbitales naturales, a diferencia de HF, en CI y CC los números de ocupación son semienteros, para cada orbital obedece  $0 < \lambda_i < 1$ , ya que un electrón se ha deslocalizado en varios orbitales virtuales, o configuraciones excitadas. Para concluir esta sección, la gran importancia que tienen los orbitales naturales se debe a que aceleran (en cierto sentido) la convergencia de los cálculos CI.



# Capítulo 4

## Metodologías de la Química Cuántica

La ecuación preponderante a resolver es la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo <sup>1</sup>:

$$\hat{H} |\Psi_i\rangle = E_i |\Psi_i\rangle \quad (4.1)$$

Ahora bien, es importante ver que el Hamiltoniano  $\hat{H}$  para un sistema multielectrónico tiene la forma:

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (4.2)$$

en donde:

|                          |   |
|--------------------------|---|
| $N$                      | es el número de electrones  |
| $M$                      | es el número de núcleos   |
| $Z_A, Z_B$               | son las cargas del núcleo A y B respectivamente                     |
| $r_{ij}$                 | es la distancia entre el $i$ -ésimo y el $j$ -ésimo electrón        |
| $r_{iA}$                 | es la distancia entre el $i$ -ésimo electrón y el $A$ -ésimo núcleo |
| $R_{AB}$                 | es la distancia entre el núcleo A y B                               |
| $M_A$                    | es la masa del $A$ -ésimo núcleo                                    |
| $\nabla_i^2, \nabla_M^2$ | energía cinética del $i$ -ésimo electron y del $A$ -ésimo núcleo    |

---

<sup>1</sup>Aunque en realidad, en química casi siempre resolvemos el problema del valor esperado:  $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ , las razones se dieron en la Sección 3.

Usualmente se considera que los núcleos se mueven a una velocidad mucho menor que la de los electrones - ello debido a que los primeros son mucho más pesados que los últimos - y por lo cual su energía cinética no contribuye de manera significativa a la energía total de la ecuación 4.1, por lo que se desprecia el segundo término; debido a lo anterior también se considera que los  $M$  núcleos tienen una posición fija, por lo cual el quinto término será una constante en 4.2. A este conjunto de consideraciones se le conoce como la *aproximación Born-Oppenheimer*, la cual se reduce a que los electrones se encuentran en un potencial constante promedio debido a los núcleos, por ende se puede hacer una separación del Hamiltoniano en una parte electrónica y otra nuclear:  $\hat{H} = \hat{H}_{elec} + \hat{H}_{nucl}$ :

$$\hat{H}_{elec} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (4.3)$$

Las *eigenfunciones* en 4.1 también serán separables:

$$|\Psi\rangle = |\Psi_{elec}\rangle \otimes |\Psi_{nucl}\rangle \quad (4.4)$$

Solo para átomos hidrogenoides se tiene que la solución a la ecuación 4.1 es separable en producto de una función radial con una función angular:  $\Psi_{elec} = R_{n,l}(r)Y_m^l(\theta, \phi)$ , explícitamente:

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = \sqrt{\left(\frac{2}{na}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} e^{-r/na} \left(\frac{2r}{na}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na}\right) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (4.5)$$

En donde  $R_{n,l}(r)$  está en términos de los polinomios asociados de Laguerre, y  $Y_l^m(\theta, \phi)$  son los armónicos esféricos. El átomo de hidrógeno es el único caso en el que tenemos una solución exacta (analítica), esto se debe a que en el hamiltoniano del hidrógeno, al sólo tener un electrón, el término de dos cuerpos  $\frac{1}{r_{i,j}}$  no aparece, lo cual simplifica mucho la ecuación 4.1. Pero para el caso de dos o más electrones ( $N \geq 2$ ) la ecuación ya no tiene una solución exacta, por lo cual se requiere utilizar modelos de estructura electrónica que usan métodos aproximados tales como las aproximaciones variacionales o de perturbaciones (que mencionaremos en un apéndice). En lo subsecuente, nuestra atención estará centrada en la discusión de las metodologías más utilizadas en química cuántica para representar la función de onda electrónica  $\Psi_{elec}$ , señalando posteriormente las características necesarias que permiten des-

cribir adecuadamente la no localidad de los sistemas químicos; podemos mencionar algunos esquemas de tipo *ab-initio*: productos de Hartree, Hartree-Fock, Interacción de configuraciones -CI, *Configuration Interactions*- y Cúmulos Acoplados -CC, *Coupled Clusters*, por sus siglas en inglés-.

## 4.1. Esquema Hartree-Fock

El método de Hartree-Fock se basa en proponer una función de onda como un determinante de Slater con el objetivo de cumplir el principio de antisimetría, a la vez que está sustentado en el principio variacional. Entonces el determinante de Slater para un sistema  $N$ -fermiónico se define como:

$$\begin{aligned} |\Psi^{HF}\rangle &= \det(\chi_i(q_1), \dots, \chi_k(q_N)) \\ &= \begin{vmatrix} \chi_i(q_1) & \dots & \chi_k(q_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(q_N) & \dots & \chi_k(q_N) \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (4.6)$$

En donde las entradas  $\chi_i(q_i)$  son spinorbitales <sup>2</sup> con coordenadas  $q_i$ , que son el producto de una función orbital de coordenadas espaciales  $r_i$  y otra función de coordenadas de spin  $\omega_i$ . Para cada función espacial  $\psi_i(\mathbf{r})$  se puede construir dos diferentes spinorbitales :

$$\begin{aligned} \chi_i &= \psi_i(r_i)\alpha(\omega_i) \\ \bar{\chi}_i &= \psi_i(r_i)\beta(\omega_i) \end{aligned} \quad (4.7)$$

Donde  $\alpha(\omega_i)$  y  $\beta(\omega_i)$  son los estados de *spin* con *eigenvalor*  $+\frac{1}{2}$  y  $-\frac{1}{2}$  respectivamente <sup>3</sup>. Algunas veces, por simplicidad sólo se indica el número de la partícula sin poner explícitamente el símbolo de coordenada -Ecuación 4.6-, esto es :  $|\Psi^{HF}\rangle = \det\chi_i(1), \dots, \chi_k(N)$ . Hay que mencionar que el número  $k$  de *spinorbitales* a utilizar puede ser igual a una base mínima:  $k = N/2$  -base mínima-, lo cual significa que en cada orbital  $\psi_i$  habra dos electrones, claro es que por el principio de exclusión de Pauli, uno de ellos en el estado de spin  $\alpha$  y el otro

<sup>2</sup>La traducción de la palabra *spin* es "giro, rotación, etc.", por esta razón se utilizará la palabra anglosajona antes de cometer alguna horrible cacofonía

<sup>3</sup>Algunas veces también suele referirse como *spin up* para  $\alpha$  y *spin down* para  $\beta$ .

en el estado de spin  $\beta$ . Pero esto no debe ser considerado una generalidad, ya que se puede utilizar un número de orbitales mayor a  $N/2$ . Por otra parte, una forma alterna de escribir el determinante 4.6 es a través del operador de permutaciones  $\hat{P}_i$ :

$$|\Psi^{HF}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_i^N (-1)^{p_n} \hat{P}_i |\chi_i(1), \chi_j(2), \dots, \chi_k(N)\rangle \quad (4.8)$$

Ahora bien, para un sistema no siempre hay una única forma de construir 4.6. Por ejemplo, para el átomo de helio excitado se tienen 4 posibilidades:

$$\begin{aligned} |\Psi_I^{He^*}\rangle &= \begin{vmatrix} \chi_1(q_1) & \chi_2(q_1) \\ \chi_1(q_2) & \chi_2(q_2) \end{vmatrix} & |\Psi_{III}^{He^*}\rangle &= \begin{vmatrix} \bar{\chi}_1(q_1) & \chi_2(q_1) \\ \bar{\chi}_1(q_2) & \chi_2(q_2) \end{vmatrix} \\ |\Psi_{II}^{He^*}\rangle &= \begin{vmatrix} \bar{\chi}_1(q_1) & \bar{\chi}_2(q_1) \\ \bar{\chi}_1(q_2) & \bar{\chi}_2(q_2) \end{vmatrix} & |\Psi_{IV}^{He^*}\rangle &= \begin{vmatrix} \chi_1(q_1) & \bar{\chi}_2(q_1) \\ \chi_1(q_2) & \bar{\chi}_2(q_2) \end{vmatrix} \end{aligned}$$

Es interesante mencionar que este tipo de configuraciones se pueden utilizar para construir estados mixtos del átomo, los cuales son esenciales para representar el fenómeno de la no localidad, el cual será medido a través de indicadores de entrelazamiento como se discutirá posteriormente. Por ahora nos ocuparemos de dar un resumen de las ecuaciones “programables” de este esquema.

#### 4.1.1. El método de campo auto-consistente como implementación del método de Hartree-Fock

En esta sección se expondrán las ecuaciones de Hartree Fock para determinar la energía del sistema <sup>4</sup> -sea por ejemplo la del estado basal  $E_0$ -, pero como se verá posteriormente se obtendrá una ecuación no lineal, por lo que será necesario emplear un método iterativo para resolver el problema mentado: a este método se le conoce como campo autoconsistente o *Self Consistent Field* por sus siglas en inglés SCF, ya que en él se comienza proponiendo

---

<sup>4</sup>Cabe mencionar que este tema es secular para este trabajo, por lo que evidentemente carecerá de rigurosidad deductiva, al respecto hay una vasta bibliografía donde se hace el tratado *in extenso* de este tópico, *vid.* Szabo, A. [29] cap. 3; debido a lo antes expuesto, en esta sección sólo se pretende dar un reducido resumen de las expresiones del método HF que se implementan en los paquetes computacionales de estructura electrónica.

una posible solución, la cual será recalculada una y otra vez hasta lograr un criterio de convergencia. Para obtener la energía del sistema se calcula el valor esperado del Hamiltoniano electrónico de la expresión 4.3 con la función de onda tipo determinante de Slater, de lo cual se obtiene una ecuación similar de *eigen*-valores pero para la energía de cada spin-orbital:

$$\hat{f}(1) |\chi_i(1)\rangle = \epsilon_i |\chi_i(1)\rangle \quad (4.9)$$

En donde  $\hat{f}(1)$  es el operador monoeléctrico de Fock, cuya forma explícita es:

$$\hat{f}(1) = h(1) + \frac{1}{2} \sum_i J_i(1) - \sum_i K_i(1) \quad (4.10)$$

Expresamente:

$$\begin{aligned} h(1) &= -\frac{1}{2} \nabla_1^2 + \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \\ J_i(1) &= \int dx_2 \chi_i^*(2) r_{12}^{-1} \chi_i(2) \quad \text{Operador Coulómbico} \\ K_i(1) &= \int dx_2 \chi_i^*(2) r_{12}^{-1} \hat{P}_{12} \chi_i(2) \quad \text{Operador de Intercambio} \end{aligned} \quad (4.11)$$

Para un sistema de capa cerrada - en donde se tiene un número par de electrones y todos ellos “están apareados se puede prescindir de las integrales de *spin* por condiciones de ortogonalidad. Además se requieren  $N/2$  orbitales espaciales  $\psi_k$ . Cuando se simplifica la parte de spin, la ecuación de Hartree-Fock que queda tiene la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \hat{f}(r_1) \psi_i(r_1) &= \epsilon_i \psi_i(r_1) \\ \hat{f}(r_1) \psi_i(r_1) &= h(r_1) \psi_i(r_1) + 2 \sum_{j=1}^{N/2} \int dr_2 \psi_j^*(r_2) r_{12}^{-1} \psi_j(r_2) \psi_i(r_1) - \sum_{j=1}^{N/2} \psi_j^*(r_2) r_{12}^{-1} \hat{P}_{12} \psi_j(r_2) \psi_i(r_1) \\ \hat{f}(r_1) \psi_i(r_1) &= h(r_1) \psi_i(r_1) + \sum_j^{N/2} [2J_j(1) - K_j(1)] \psi_i(r_1) \end{aligned} \quad (4.12)$$

Para resolver la ecuación anterior integrodiferencial se suele generar un sistema de ecuaciones que se pueda resolver matricialmente, para ello es útil desarrollar a los orbitales en una base

conocida <sup>5</sup> cuyos elementos no son necesariamente ortogonales:

$$\psi_i(r) = \sum_{\mu} c_{i\mu} \phi_{\mu}(r) \quad (4.13)$$

A este procedimiento de representación mediante una base se le conoce como **esquema de Roothaan**. Sustituyendo la expresión 4.13 en la primera expresión de la ecuación 4.12:

$$\hat{f}(r_1) \sum_{\mu} c_{i\mu} \phi_{\mu}(r_1) = \epsilon_i \sum_{\mu} c_{i\mu} \phi_{\mu}(r_1) \quad (4.14)$$

Multiplicando con  $\phi_{\nu}^*(r_1)$  e integrando en  $r_1$  se tiene:

$$\begin{aligned} \sum_{\mu} c_{i\mu} \int dr_1 \phi_{\nu}^*(r_1) \hat{f}(r_1) \phi_{\mu}(r_1) &= \epsilon_i \sum_{\mu} c_{i\mu} \int dr_1 \phi_{\nu}^*(r_1) \phi_{\mu}(r_1) \\ \sum_{\mu} c_{i\mu} F_{\nu\mu} &= \epsilon_i \sum_{\mu} c_{i\mu} S_{\nu\mu} \end{aligned} \quad (4.15)$$

La ecuación anterior tiene la forma de una ecuación matricial:  $\mathbf{FC} = \epsilon \mathbf{SC}$ . Hay que hacer notar que  $F_{\nu\mu}$  son los elementos de matriz del operador de Fock en coordenadas espaciales y  $S_{\nu\mu}$  se define como la matriz de traslape. Si los elementos del conjunto base  $\{\phi_i(r)\}$  son ortogonales entre ellos <sup>6</sup>, entonces la ecuación matricial se reduce a:

$$\mathbf{FC} = \epsilon \mathbf{C} \quad (4.16)$$

Por lo que el problema se limita a obtener  $\mathbf{C}$  y  $\epsilon$ . De manera imperante se debe hacer explicitas las fórmulas programables de la matriz de Fock, para ello es necesario introducir la expansión 4.13 en la segunda expresión de la ecuación 4.12, de lo cual se obtiene:

$$F_{\nu\mu} = \int dr_1 \phi_{\mu}^*(1) h(1) \phi_{\nu}(1) + 2 \sum_j^{N/2} \int dr_1 \phi_{\mu}^*(1) J_j(1) \phi_{\nu}(1) - \sum_j^{N/2} \int dr_1 \phi_{\mu}^*(1) K_j(1) \phi_{\nu}(1) \quad (4.17)$$

<sup>5</sup>Esto quiere decir que se conoce la forma funcional de la base  $\phi_i(r)$ , por ahora postularemos que la conocemos y en el anexo A se presentará las bases más empleadas en química cuántica para representar a los orbitales.

<sup>6</sup>Comunmente la forma funcional empleada de los elementos de la base no son ortogonales, pero existen procedimientos de ortogonalización los cuales transforman a la matriz  $S_{\nu\mu}$  en una matriz identidad, dichos procedimientos no se mencionan aquí para nos desviar la atención del problema central, pero se puede encontrar en Szabo, A. [29] *op. cit.* pag. 142

En donde el primer término se define como la **matriz Hamiltoniana de core**  $H_{\mu\nu}^{core}$ , la cual se constituye de dos términos que explícitamente son:

$$\begin{aligned} T_{\mu\nu} &= \int dr_1 \phi_\mu^*(1) \left[ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right] \phi_\nu(1) \\ V_{\mu\nu}^{nucl} &= \int dr_1 \phi_\mu^*(1) \left[ -\sum_A \frac{Z_A}{|r_1 - R_A|} \right] \phi_\nu(1) \\ \therefore H_{\mu\nu}^{core} &= T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{nucl} \end{aligned} \quad (4.18)$$

Del anterior conjunto de ecuaciones se observa que  $H_{\mu\nu}^{core}$  **sólo se calcula una vez** ya que depende de variables constantes y de las funciones de base conocidas a priori. Ahora abordemos el tratamiento del segundo y tercer término de la matriz de Fock:

$$\begin{aligned} \langle \phi_\mu | J_j(1) | \phi_\nu \rangle &= \iint dr_1 dr_2 \phi_\mu^*(1) \psi_j^*(2) r_{12}^{-1} \psi_j(2) \phi_\nu(1) \\ \langle \phi_\mu | K_j(1) | \phi_\nu \rangle &= \iint dr_1 dr_2 \phi_\mu^*(1) \psi_j^*(2) r_{12}^{-1} \hat{P}_{12} \psi_j(2) \phi_\nu(1) \end{aligned} \quad (4.19)$$

En donde es necesario hacer la expansión de los orbitales  $\psi_j(r)$ :

$$\begin{aligned} \langle \phi_\mu | J_j(1) | \phi_\nu \rangle &= \sum_{\sigma\lambda} c_{j\sigma}^* c_{j\lambda} \iint dr_1 dr_2 \phi_\mu^*(1) \phi_\sigma^*(2) r_{12}^{-1} \phi_\lambda(2) \phi_\nu(1) \\ &= \sum_{\sigma\lambda} c_{j\sigma}^* c_{j\lambda} (\mu\nu | \sigma\lambda) \end{aligned} \quad (4.20)$$

En el anterior desarrollo se definió la cantidad  $(\mu\nu | \sigma\lambda) = \iint dr_1 dr_2 \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1) r_{12}^{-1} \phi_\sigma^*(2) \phi_\lambda(2)$  a la cual suele referirse como **integral bielectrónica**. Ahora veamos el caso para el operador de intercambio:

$$\begin{aligned} \langle \phi_\mu | K_j(1) | \phi_\nu \rangle &= \sum_{\sigma\lambda} c_{j\sigma}^* c_{j\lambda} \iint dr_1 dr_2 \phi_\mu^*(1) \phi_\sigma^*(2) r_{12}^{-1} \hat{P}_{12} \phi_\lambda(2) \phi_\nu(1) \\ &= \sum_{\sigma\lambda} c_{j\sigma}^* c_{j\lambda} \iint dr_1 dr_2 \phi_\mu^*(1) \phi_\sigma^*(2) r_{12}^{-1} \phi_\lambda(1) \phi_\nu(2) \\ &= \sum_{\sigma\lambda} c_{j\sigma}^* c_{j\lambda} (\mu\lambda | \sigma\nu) \end{aligned} \quad (4.21)$$

Insertando las ecuaciones 4.18, 4.20 y 4.21 en 4.17 se tiene:

$$\begin{aligned}
 F_{\mu\nu} &= H_{\mu\nu}^{core} + \sum_j \sum_{\sigma\lambda}^{N/2} c_{j\sigma}^* c_{j\lambda} [2(\mu\nu|\sigma\lambda) - (\mu\lambda|\sigma\nu)] \\
 &= H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\sigma\lambda} \gamma_{\sigma\lambda} \left[ (\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu) \right]
 \end{aligned} \tag{4.22}$$

En el procedimiento anterior se definió la cantidad  $\gamma_{\sigma\lambda}$  la cual es la **matriz densidad** en el espacio  $\mathbf{C}$ , que como se anticipó en la sección 3.1, es una forma de representar la matriz densidad de un sistema. Ahora destaquemos que la matriz de Fock depende de esta matriz densidad:  $\mathbf{F}=\mathbf{F}(\gamma_{\sigma\lambda})$ , lo cual hace que la ecuación 4.16 sea no lineal, por lo que se procede a resolverla iterativamente. A continuación se enlistan los pasos esenciales para la implementación computacional del método de campo autoconsistente:

1. Especificar el conjunto de coordenadas nucleares  $\{R_A\}$ , números atómicos  $\{Z_A\}$ , el número de electrones  $N$  y el conjunto base  $\{\phi_\mu(r)\}$ .
2. Calcular todas las integrales que dependen de cantidades conocidas, tal como:  $S_{\mu\nu}$ ,  $H_{\mu\nu}^{core}$  y las integrales bielectrónicas  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ .
3. Diagonalizar la matriz  $S_{\mu\nu}$ .
4. Aproximar  $F_{\mu\nu} \approx H_{\mu\nu}^{core}$  y con esto resolver la ecuación  $\mathbf{FC}=\epsilon\mathbf{C}$ ; se obtendrá un conjunto inicial de coeficientes  $\mathbf{C}$  los cuales se utilizarán para construir **una primera estimación de la matriz densidad**  $\gamma_{\sigma\lambda}$ .
5. Con la primera estimación de  $\gamma_{\sigma\lambda}$  se procede a recalculer iterativamente a la matriz  $F_{\mu\nu}$  en su forma completa de acuerdo con la expresión 4.22.
6. Con la matriz de Fock actualizada consistentemente se vuelve a resolver la *eigenecuación*  $\mathbf{FC}=\epsilon\mathbf{C}$  para obtener un nuevo conjunto de coeficientes  $\mathbf{C}$ .
7. **Convergencia:** Con el paso anterior se recalculan  $\gamma_{\sigma\lambda}$  y repetir el paso anterior las veces que sean necesarias para lograr que el cálculo converga, esto es **hasta que la nueva matriz densidad y la del paso anterior** sean aproximadamente iguales hasta un deseado número de cifras significativas.

De lo hasta ahora expuesto, se debe enfatizar que **el cálculo de la matriz densidad de nuestro sistema es numérico**<sup>7</sup>: se aprovecha la propiedad de conmutatividad  $[F_{\mu\nu}, \gamma_{\sigma\lambda}] = 0$  ya antes mencionada en la Sección 3.1. Antes de continuar con la descripción de otros métodos es interesante mencionar que en Química Cuántica existen varios paquetes computacionales que permiten hacer complejos cálculos de estructura electrónica en sistemas atómicos y moleculares, tales como Gaussian, NWChem, GAMESS, ORCA, etc., todos ellos basados parcialmente en el método Hartree-Fock ya descrito arriba, ello debido a su simplicidad y a su capacidad para representar los aspectos físicos más importantes que impone la mecánica cuántica, a saber la antisimetría y la representación de doble ocupación que surge como consecuencia del principio de Pauli, consecuencia de ello es el fenómeno de intercambio debido a la correlación de spin; empero esta metodología no es completa por no incluir la llamada *correlación coulombica* (también conocida como estática), aunque si incorpore la correlación de spin debida al fenómeno de intercambio. A continuación describiré brevemente las así llamadas *metodologías correlacionadas*, o post Hartree-Fock, las cuáles incorporan la correlación estática mediante la superposición de múltiples estados configuracionales, como el método de interacción de configuraciones y el método de cúmulos acoplados. Posteriormente discutiremos que el método Hartree-Fock permite representar únicamente estados puros a través de una función de onda monodeterminantal mientras que los métodos de CI y el de CC permiten representar estados mixtos a través de una combinación de múltiples determinantes, representando diversos estados excitados con la misma simetría que la configuración de referencia. Es útil mencionar que estos métodos han sido ampliamente utilizados en Química Cuántica para describir ya sea, un sólo sistema molecular o la interacción de agregados moleculares.

## 4.2. Método de Interacción de Configuraciones (CI)

Como mencionamos en la sección anterior, hay varias formas de contruir un determinante de Slater; el método CI consiste que con cada uno ellos podemos construir una función de

---

<sup>7</sup> vs. la expresión general de la matriz densidad  $\Gamma = |\Psi\rangle\langle\Psi|$  se emplea en esquemas donde existen expresiones analíticas.

onda que represente una superposición de estados entre ellos:

$$|\Psi\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{ar} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{a<b;r<s} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{a<b<c;r<s<t} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (4.23)$$

En donde el determinante  $|\Psi_0\rangle$  es el de Hartree-Fock de estado fundamental y  $|\Psi_a^r\rangle$ ,  $|\Psi_{ab}^{rs}\rangle$ ,  $|\Psi_{abc}^{rst}\rangle$  son los determinantes que corresponden a excitaciones sencillas, dobles y triples respectivamente en los orbitales de Hartree-Fock del estado base; en otras palabras estos determinantes nos indican que los electrones de los orbitales Hartree-Fock ocupados  $\chi_a, \chi_b, \chi_c, \dots$  pasaron a los orbitales virtuales  $\chi_r, \chi_s, \chi_t, \dots$ . Para simplificar la nomenclatura, utilizaremos  $|S\rangle, |D\rangle, |T\rangle, \dots, |n\rangle$ , para referirnos a excitaciones sencillas, dobles, triples y de orden  $n$  respectivamente, por lo que:

$$|\Psi_0\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + c_s |S\rangle + c_D |D\rangle + c_T |T\rangle + \dots \quad (4.24)$$

La función CI en principio es una buena aproximación a la función exacta del sistema, por lo que la energía que se obtiene con ella será una cota inferior a la energía HF, no obstante, este método demanda mucho esfuerzo computacional aún para sistemas pequeños (sin olvidar la ardua labor de implementación en un código, que fortuna ya se ha hecho), por lo que es conveniente truncar la función CI. Si en la función se tiene en cuenta todos los  $2k - N$  determinantes excitados, se dice que se está trabajando con la función “Full CI”, cuyas formas truncadas se conocen como:

- SCI  $\Rightarrow$  simples
- SDCI  $\Rightarrow$  sencillas y dobles
- SDTCI  $\Rightarrow$  sencillas, dobles y triples
- SDTQCI  $\Rightarrow$  sencillas, dobles, triples y cuádruples

No hay que perder de vista que la función de onda en la ecuación 4.23 representa una aproximación a una superposición de configuraciones excitadas la cual ontológicamente tiene sentido físico; **no solo es una simple y banal combinación lineal en una base**, como demostraremos en los resultados, este tipo de funciones recuperan parte del entrelazamiento inherente en los sistemas fermiónicos. No olvidemos que el problema central es resolver la

ecuación de Schrödinger, por lo que la matriz CI tiene la siguiente estructura:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \begin{vmatrix} \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle & 0 & \langle \Psi_0 | \hat{H} | D \rangle & 0 & 0 & \dots \\ & \langle S | \hat{H} | S \rangle & \langle S | \hat{H} | D \rangle & \langle S | \hat{H} | T \rangle & 0 & \dots \\ & & \langle D | \hat{H} | D \rangle & \langle D | \hat{H} | T \rangle & \langle D | \hat{H} | Q \rangle & \dots \\ & & & \langle T | \hat{H} | T \rangle & \langle T | \hat{H} | Q \rangle & \dots \\ & & & & \langle Q | \hat{H} | Q \rangle & \dots \\ & & & & & \vdots \end{vmatrix} \quad (4.25)$$

Hay algunas reglas a considerar cuando se construye la matriz CI: no hay acoplamiento entre el estado fundamental y configuraciones excitadas sencillas, esto es,  $\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_a^r \rangle = 0$ . Todos los elementos de matriz de determinantes que difieran en mas de dos spin orbitales son cero, por ejemplo  $\langle S | \hat{H} | Q \rangle$ . Y debido a lo anterior, las excitaciones sencillas  $|S\rangle$  no contribuyen mucho al cálculo de la energía exacta, ya que no se acopla con un gran número de determinantes, por lo contrario la excitaciones dobles y quadruples son las que mayor importancia tienen en el cálculo de energía debido a que son los que mayor acoplamiento tienen. Todas estas reglas se obtienen de reglas de ortonormalidad y de ser funciones adaptadas por el *spin*, esto es, que sean *eigenfunciones* de  $S^2$ .

En general a partir de  $N$  orbitales de spin ocupados, y  $2k$  *spin* orbitales totales se pueden formar  $\binom{2k}{N}$  determinantes:

$$\binom{2k}{N} = \frac{(2k)!}{N!(2k-N)!} \quad (4.26)$$

El número total de determinantes excitados de orden  $n$  será:

$$\binom{N}{n} \binom{2k-N}{n} \quad (4.27)$$

Como un ejemplo ilustrativo veamos el átomo de Helio, en donde se tiene la configuración de estado basal  $|\Psi_0\rangle = |\chi_1(1), \bar{\chi}_1(2)\rangle$  configuración en la que los dos electrones se encuentran en un mismo orbital espacial  $|\phi_1\rangle$  pero con diferente orbital de *spin*, tal que no violan el principio de exclusión de Pauli. Ahora bien, con 4 *spin* orbitales ( $|\phi_1\rangle, |\bar{\phi}_1\rangle, |\phi_2\rangle$  y  $|\bar{\phi}_2\rangle$ ) se tiene que  $k = 2$ , para excitaciones de primer orden, es decir  $n = 1$  y con dos electrones,  $N = 2$ , se obtienen 4 configuraciones excitadas diferentes; para el caso de excitaciones de segundo orden,  $n = 2$ , se obtiene una sola configuración. En suma, para este caso se tiene 5 configuraciones excitadas posibles:

$$\begin{array}{lll}
|\Psi_1^2\rangle = |\chi_1(1)\chi_2(2)\rangle & |\Psi_1^{\bar{2}}\rangle = |\bar{\chi}_1(1)\bar{\chi}_2(2)\rangle & |\Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}}\rangle = |\chi_2(1)\bar{\chi}_2(2)\rangle \\
|\Psi_1^{\bar{2}}\rangle = |\chi_1(1)\bar{\chi}_2(2)\rangle & |\Psi_1^2\rangle = |\bar{\chi}_1(1)\chi_2(2)\rangle &
\end{array}$$

### 4.2.1. El Fenómeno de la No Localidad en Química

Los métodos de estructura electrónica de la Química Cuántica han sido clasificados de acuerdo a como se modela la función de onda, ya sea sin correlación coulombica, en cuyo caso se construyen mediante la aproximación de un sólo determinante, entre los cuales se encuentran el método Hartree-Fock y las metodologías de tipo DFT (de funcionales de la densidad); o bien se puede optar por metodologías con correlación electrónica en las cuales la función de onda se expresa como una combinación lineal de determinantes que representa una superposición de configuraciones excitadas, entre estas se encuentran las metodologías CI y CC mencionadas anteriormente. Como veremos más adelante, los métodos sin correlación únicamente describen estados puros sin entrelazamiento cuántico, mientras que los segundos describen estados mixtos con entrelazamiento, apropiados para describir fenómenos de no localidad cuántica. Esta no localidad se refiere a la deslocalización de la población electrónica en orbitales virtuales que expanden diversas configuraciones excitadas que conservan la simetría de momento angular de átomos y moléculas.

De acuerdo a la discusión anterior se pueden describir dos tipos diferentes de correlaciones, las dinámicas y estáticas. Las primeras surgen de la interacción electrónica representada mediante los potenciales que describen átomos o moléculas, mientras que las segundas provienen exclusivamente del espacio configuracional que proporciona un mayor número de grados de libertad en la función de onda mediante la superposición de estados.

Se debe aclarar que ambas correlaciones están interrelacionadas y no son separables. Es importante esta distinción ya que en el presente trabajo se emplearán medidas de entrelazamiento debido a la correlación estática.

# Capítulo 5

## Cuantificando Entrelazamiento

Al inicio de los años 1930's Schrödinger dió el nombre de “*entanglement*” a la correlación de naturaleza cuántica; actualmente la investigación en este tópico está ampliamente diseminada, sobre todo en sistemas distinguibles bipartita separados por colosales distancias; lo cual tiene mucho interés en teleportación cuántica. Sin embargo, no se le ha dado la meritoria atención al entrelazamiento entre sistemas indistinguibles -fermiónicos- y además multipartita [53] a distancias muy cortas <sup>1</sup>, a lo cual se le ha dado una sustancial importancia en el procesamiento de información en computación cuántica [50, 51, 52, 54]. En esta Sección se presentarán las medidas de entrelazamiento de estados distinguibles y cómo se pueden aplicar estas medidas para sistemas indistinguibles, cuya justificación está dada por la relación que hay entre el rango de Schmidt y el rango de Slater (que es igual al rango de la matriz densidad de sistemas de fermiones) -ya definido en la Sección 3.1-.

### 5.1. Entrelazamiento de Estados Puros

El ejemplo clásico para hablar de entrelazamiento es el que involucra dos partes, sea por ejemplo Alice -A- y Bob -B- que tienen un espacio compuesto finito de Hilbert  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$ ; si el sistema está en un estado puro, la cantidad de entrelazamiento está dado por la entropía de von Neumann  $S_{vN}$  de la traza de la matriz densidad del sistema:

$$S_{vN} = -\text{Tr}(\rho_A \log_2 \rho_A) = -\text{Tr}(\rho_B \log_2 \rho_B) = -\text{Tr}(\rho \log_2 \rho) \quad (5.1)$$

---

<sup>1</sup>Un sistema de estas características son los puntos cuánticos

Esta medida fue definida por von Neumann en 1927 en su *magnum opus* de mecánica cuántica [45]; es una medida exclusiva de estados puros distinguibles, pero más adelante se mostrará como se puede calcular esta entropía de sistemas indistinguibles y multipartita mediante la introducción de una base específica y garantizando el criterio de purificación -o de descomposición- de  $\rho$ ; esta entropía es similar a la entropía de Shannon y a la termodinámica, desde el punto de vista que nos proporciona una medida de incertidumbre del sistema. Esta métrica es la más aceptada por su simplicidad debido a la implicación que tiene con en el criterio de descomposición de Schmidt, el cual establece que, para cualquier vector de estado  $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$  existen bases de  $\mathcal{H}_A$  y  $\mathcal{H}_B$  tal que:

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^r z_i (|a_i\rangle \otimes |b_i\rangle) \quad z_i > 0 \quad \text{y} \quad \sum_{i=1}^r z_i^2 = 1 \quad (5.2)$$

Donde  $\langle a_i | a_j \rangle = \delta_{ij}$ . Así, en ambos casos  $\mathcal{H}_A$  y  $\mathcal{H}_B$  hay al menos un producto de vectores bases con un coeficiente  $z_i$  común. Al exponente  $r$  se le conoce como **rango o número de Schmidt**, que indica el número de coeficientes  $z_i$  diferentes de cero, este número puede tomar valores entre 1 y  $\min\{\dim\mathcal{H}_A, \dim\mathcal{H}_B\}$ : se establece que un estado puro está entrelazado si y sólo si al menos una de sus matrices densidad reducidas tenga un rango mayor que 1, esto es  $r > 1$ <sup>2 3</sup>, que son las matrices que aparecen en  $S_{vN}$  de la Ecuación 5.1.

## 5.2. Rango de Slater de Estados Fermiónicos

Enfoquemos nuestra atención en fermiones -partículas idénticas e indistinguibles- que comparten un único espacio: el espacio total de Hilbert para un sistema  $N$  partículas indistinguibles (espacio de Fock) es  $\mathcal{F} = \bigoplus_{N=0}^{\infty} \mathcal{A}_- \mathcal{H}^{\otimes n}$  donde  $\mathcal{A}_-$  refiere al operador de antisimetrización. Como vimos en la Sección 4.2, un vector de estado puede ser escrito como:

$$|\Psi\rangle = \left( 1 + \sum_{a,r} c_a^r r^\dagger \hat{a} + \dots \right) |\Psi_0\rangle \quad (5.3)$$

---

<sup>2</sup>Kais [51] *op. cit.* p. 499-500

<sup>3</sup>Eckert [50] *op. cit.* p. 93-94.

con los operadores de creación  $r^\dagger$  y aniquilación  $\hat{a}$  fermiónicos actuando sobre el estado base  $|\Psi_0\rangle$ . Bajo una transformación unitaria del espacio mono-partícula:

$$\begin{aligned} r_i^\dagger &\longmapsto \mathcal{U}r_i^\dagger\mathcal{U}^\dagger = U_{ij}r_j^\dagger \\ \hat{a}_i &\longmapsto \mathcal{U}\hat{a}_i\mathcal{U}^\dagger = U_{ij}\hat{a}_j \end{aligned} \quad (5.4)$$

Ahora se tiene que la transformación unitaria de la matriz de  $|\Psi\rangle$  es:

$$\varrho \longmapsto \varrho = U\varrho'U^T \quad (5.5)$$

En donde  $U^T$  es la matriz transpuesta de  $U$ . En tal transformación,  $\rho$  tiene como elementos diagonales bloques  $2 \times 2$ :

$$\begin{aligned} \varrho' &= \text{diag}[Z_1, \dots, Z_r, Z_0] \\ &\text{con} \\ Z_i &= \begin{bmatrix} 0 & z_i \\ -z_i & 0 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (5.6)$$

En donde  $z_i > 0$  para  $i \in \{1, \dots, r\}$ ; cada bloque  $Z_i$  de  $2 \times 2$  corresponde a un determinante de Slater. En este sentido, cada determinante de Slater es análogo cada estado en los estados producto de un sistema de partículas distinguibles <sup>4</sup>. Es muy importante mencionar que **toda transformación unitaria no modifica el entrelazamiento del sistema**, en este sentido, en la diagonalización arriba realizada -y en el esquema de Löwdin- el entrelazamiento no se altera.

Por otro lado, la matriz 5.6 representa una expansión de  $|\Psi\rangle$  en una base de determinantes de Slater, procedimiento ya expuesto en la sección 4.2, en donde  $r$  expresa el rango de Slater fermiónico de  $|\Psi\rangle$ , y el cual es equivalente al rango de Schmidt. Por lo anterior expuesto es que podemos cuantificar entrelazamiento de sistemas de partículas indistinguibles con la entropía de von Neumann, la cual se le conoce como medida de Zanardi <sup>5</sup>, la cual cuantifica la correlación entre las configuraciones excitadas que representa cada determinante de Slater  $Z_i$ .

---

<sup>4</sup>*ibídem*

<sup>5</sup>Kais [51] *op. cit.* pag. 498-499

### 5.2.1. Otras Medidas de Entrelazamiento

Antes de pasar a otras medidas, se debe hacer una aclaración importante; en este estudio estamos cuantificando *entrelazamiento de sistemas fermiónicos en estados de superposición*, descritos por funciones de onda como las que se presentaron en la sección 4.2, a diferencia de los esquemas de óptica cuántica en donde se suele correlacionar el momento angular de sistemas bipartita.

#### Entrelazamiento de von Neumann

Ya se ha definido la entropía de von Neumann que para un estado máximamente mezclado (tautológicamente, completamente entrelazado, o completamente coherente), lo cual corresponde al menor conocimiento que podemos tener de un sistema que está descrito por la superposición de estados  $|\Psi_i\rangle$ ,  $i = 1, \dots, N$ , se obtiene que  $\rho_i = 1/N$ , por tanto se obtiene que:

$$S_{vN} = \log(N) \quad (5.7)$$

de tal forma que la entropía de von Neumann obedece la siguiente relación

$$S_{vN} \geq \log(N) \quad (5.8)$$

donde la igualdad se cumple si, y solo si, el estado puro de  $N$  fermiones 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 nos permita definir un indicador de entrelazamiento  $\xi_{vN}$  basado en la entropía de von Neumann,

$$\xi_{vN} = S_{vN} - \ln N \quad (5.9)$$

#### Entropía lineal y entrelazamiento lineal

La expresión dada por la Ec. 3.17 es una medida del grado de mezcla de un sistema, o desde otro punto de vista el nivel de coherencia de un sistema, a través de este criterio se define la *entropía lineal*:

$$S_L = 1 - \text{Tr}(\rho^2) \quad (5.10)$$

Si  $S_L = 0$  se trata de un estado que ha decoherido, y si  $0 < S_L < 1$  entonces se trata de un sistema que aún preserva su cuanticidad. Esta es una de las medidas más empleadas en teoría de información cuántica para cuantificar entrelazamiento,

Asimismo, puede definirse un indicador análogo de entrelazamiento basado en la entropía lineal  $\xi_L$ :

$$\xi_L = \frac{1}{N} - \text{Tr}(\rho^2) \quad (5.11)$$

Medidas definidas por Plastino y colaboradores mediante un criterio de separabilidad basado en la descomposición de Schmidt [65], estas medidas cuantifican las correlaciones debidas a la superposición y no al simple hecho de cumplir con el criterio de antisimetría con un sólo vector de estado como el caso de Hartree-Fock.

### 5.3. Entrelazamiento en Moléculas

En esta Sección revisaremos definiciones apropiadas para calcular medidas de entrelazamiento en sistemas moleculares considerando la doble ocupación orbital que requiere el principio de exclusión de Pauli. Sea  $|\Psi\rangle$  el estado cuántico  $N$ -electrónico correspondiente a un sistema molecular. Como hemos mencionado en este Capítulo, para evaluar la cantidad de entrelazamiento que exhibe el estado  $|\Psi\rangle$  se requiere determinar previamente la matriz densidad reducida de primer orden (densidad por partícula),  $\rho_r$ , la cual se obtiene mediante la traza de la matriz densidad global  $|\Psi\rangle\langle\Psi|$  integrando los grados de libertad de  $N - 1$  electrones. En el contexto de la química cuántica, la matriz densidad reducida de primer orden se normaliza comunmente al número total de electrones  $N$ , y sus eigenfunciones se conocen como *spin* orbitales naturales, de acuerdo a Löwdin [57]. Los eigenvalores asociados son las probabilidades de ocupación naturales de *spin*  $n_i^\gamma$ ,  $\{n_i^\gamma; i = 1, \dots, M\}$  (genéricamente llamados  $\omega_i$  en la Ec. 3.2, en donde  $M$  indica el número de *spin* orbitales y  $\gamma$  representa el tipo de canal de spin  $\alpha$  o  $\beta$ ). Hacemos notar que este esquema se refiere a un espacio de Hilbert  $2M$ -dimensional. Como se mencionó antes, se tiene que  $0 \leq n_i^\gamma \leq 1$  y  $\sum_{i,\gamma} n_i^\gamma = N$ . Es importante mencionar que los *spin* orbitales naturales se obtienen computacionalmente mediante transformaciones simétricas (ortogonales) de la matriz densidad para obtener su forma diagonal, la cual se caracteriza por poseer una descomposición espectral que representa al grupo de simetría puntual de cada molécula [57], aunque también es posible diagonalizar la matriz densidad en una base atómica para obtener una partición diagonalizada por átomos.

Para calcular la cantidad de entrelazamiento asociado al estado con  $N$  electrones, es conveniente normalizar la matriz densidad reducida de primer orden  $\rho_r$  a la unidad, 1, en lugar de  $N$ . En este caso, los *eigen*-valores de  $\rho_r$  son  $\lambda_i^\gamma = n_i^\gamma/N$ . Tomando esta normalización en cuenta, la entropía de von Neumann  $-Tr(\rho_r \ln \rho_r)$  para un sistema molecular se puede expresar en términos de las probabilidades naturales de *spin* utilizando la descomposición espectral de Löwdin como:

$$S[\rho_r] = - \sum_{i=1}^M \sum_{\gamma=\alpha}^{\beta} \frac{n_i^\gamma}{N} \ln \frac{n_i^\gamma}{N}, \quad (5.12)$$

Es importante mencionar que para sistemas atómicos o moleculares de capa cerrada cuyos estados electrónicos puedan representarse mediante una matriz densidad doblemente ocupada  $\rho_r^{(DO)}$  de dimensión  $M \times M$ , con *eigenvalores*  $\lambda_i^{(DO)} = (n_i^\alpha + n_i^\beta)/N$ . Por lo tanto, de la Ec. (5.12) se puede ver como:

$$S[\rho_r^{(DO)}] = - \sum_{i=1}^M \lambda_i^{(DO)} \ln \lambda_i^{(DO)} \quad (5.13)$$

con  $\sum_i^M \lambda_i^{(DO)} = 1$ . A veces los orbitales se expresan indistintamente como  $\rho_r^{(DO)}$ . Otra medida de entrelazamiento es el entrelazamiento de von Neumann que se define como:

$$\xi_{vN}[|\Psi\rangle] = S[\rho_r^{(DO)}] - \ln \frac{N}{2}, \quad (5.14)$$

Estas medidas ya se han utilizado para estudiar la disociación de moléculas diatómicas [60], para asociar la correlación electrónica al fenómeno de no localidad en el átomo de helio [40], para interpretar la reactividad química al entrelazamiento cuántico de la molécula de agua [64] y para definir estados de máximo entrelazamiento en reacciones elementales [63].

Análogamente, podemos definir una medida de entrelazamiento a partir de la entropía lineal para una matriz densidad de doble ocupación orbital. Para sistemas moleculares de capa cerrada podemos utilizar la matriz densidad reducida de primer orden con doble ocupación orbital  $\rho_r^{(DO)}$  para definir la entropía lineal:

$$S_L[\rho_r] = 1 - \frac{1}{2} Tr \left[ (\rho_r^{(DO)})^2 \right] = 1 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M (\lambda_i^{(DO)})^2, \quad (5.15)$$

y el entrelazamiento lineal:

$$\xi_L[|\Psi\rangle] = \frac{1}{N} - \frac{N}{2} \left( \sum_{i=1}^M (\lambda_i^{(DO)})^2 \right). \quad (5.16)$$

Se debe recordar que el entrelazamiento de von Neumann y el lineal son consideraciones adicionales debido a que no queda claro en que contribuye el criterio de antisimetría de los estados fermiónicos al entrelazamiento. En general la antisimetría no es útil para el proceso de transmisión de información, además de tener una noción local de los electrones al considerar un solo determinante de Slater.



## Capítulo 6

# Entrelazamiento y Coherencia de un Sistema

Al surgir la mecánica cuántica, surgió también la nueva realidad física que impone la superposición de estados que exhiben todos los sistemas subatómicos, efecto que no forma parte de nuestra realidad cotidiana (referida como *física clásica*). Con lo anterior surgió la inquietud por saber en qué momento los sistemas submicroscópicos pierden su *cuanticidad*<sup>1</sup>, en otras palabras, en qué momento un objeto deja de ser cuántico para comportarse clásicamente. Debido a las discusiones ontológicas que surgieron de esta premisa, se llegó al consenso para establecer *de facto* un dualismo de la realidad -con la llamada *interpretación de Copenhagen*-, esto es: el comportamiento de los sistemas en la escala subatómica es descrito por la teoría cuántica, y el de los sistemas de gran escala a través de la mecánica clásica -en su versión Newtoniana y Hamiltoniana, etc.-.

En un primer momento, a este proceso de pérdida de cuanticidad se le conoció como *colapso de la función de onda*, el cual se debe a la interacción del sistema con el aparato de medición o con el observador, von Neumann formuló un esquema de colapso *ad-hoc*, el cual presentamos a continuación.

---

<sup>1</sup>Traducción de *quantumness*

## 6.1. Esquema de Medición de von Neumann

Como se mencionó anteriormente, desde esta perspectiva, el aparato de medición rompe con la superposición y el sistema colapsa a un estado puro de la forma 3.1. Consideremos un sistema cuántico descrito por  $|\Psi\rangle$  y a un aparato de medición descrito por  $|\Phi\rangle$  el cual mide un observable  $\mathbf{F}$ ; antes de que exista una interacción, el sistema se encuentra en superposición, mientras que del aparato de medición se puede decir que es cuasi-clásico, por lo cual no se encontrará en superposición sino en un estado definido:

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle &= \sum_i c_i |\Psi_i\rangle \\ |\Phi\rangle &= |\Phi_r\rangle \end{aligned} \tag{6.1}$$

Antes de que el sistema y el aparato de medición entren en interacción se forma un sistema compuesto, esto es:

$$|\Psi\rangle \otimes |\Phi\rangle = \left( \sum_i c_i |\Psi_i\rangle \right) \otimes |\Phi_r\rangle$$

Posteriormente, la interacción estará gobernada por un operador de evolución temporal  $\hat{U}(t)$ , el cual es un operador unitario. A la acción de este operador unitario se le suele llamar *premedición*. Ahora bien, existe la posibilidad de que el conjunto  $|\Psi_i\rangle$  esté constituido por *eigenestados* del operador  $\mathbf{F}$  y por tanto el proceso de medición no será invasivo y el estado después de la medición se mantendrá descrito por ese mismo conjunto  $|\Psi_i\rangle$ . Por otra parte, ese mismo conjunto pueden no ser *eigenestados* del observable  $\mathbf{F}$ , por lo que se dice que la medición será invasiva y como resultado tendremos que nuestro sistema estará descrito por otro conjunto  $|\Gamma_i\rangle$ , esto es:

$$\hat{U}(t)(|\Psi\rangle \otimes |\Phi\rangle) = \begin{cases} \sum_i c_i |\Psi_i\rangle \otimes |\Phi_i\rangle \\ \sum_i c_i |\Gamma_i\rangle \otimes |\Phi_i\rangle \end{cases} \tag{6.2}$$

Después de la etapa de premedición, la naturaleza clásica del aparato se hará presente, por lo que la superposición 6.2 desaparecerá inmediatamente y sólo el  $m$ -ésimo estado

permanecerá:

$$\begin{aligned} \sum_i c_i |\Psi_i\rangle \otimes |\Phi_i\rangle &\Rightarrow |\Psi_m\rangle \otimes |\Phi_m\rangle \\ &\text{o} \\ \sum_i c_i |\Gamma_i\rangle \otimes |\Phi_i\rangle &\Rightarrow |\Gamma_m\rangle \otimes |\Phi_m\rangle \end{aligned} \tag{6.3}$$

La Ecuación 6.3 representa el proceso en el que un sistema ha perdido su cuanticidad; en el primer caso es evidente que es poco probable que suceda mientras que el segundo caso sería el esquema más general de medición y de colapso. Este modelo de von Neumann consistió un intento *ad-hoc* por estar en concordancia con la interpretación de Copenhagen, pero fue sustituido por el concepto moderno de decoherencia, el cual es generado por la interacción con el medio ambiente; este concepto se analizará en la siguiente subsección.

## 6.2. Decoherencia Inducida por el Medio Ambiente

En principio, la teoría cuántica es aplicable a cualquier sistema sin importar su tamaño, postulando su universalidad. Sin embargo, este hecho fue uno de los más grandes problemas fundacionales de la teoría y en consecuencia de la interpretación de Copenhagen, cuestionando el dualismo que se suponía de la realidad, es decir, ¿por qué seguimos sin presenciar efectos cuánticos a una escala macroscópica?. La respuesta inmediata se atribuyó a la decoherencia -pérdida de la cuanticidad- debida a la interacción continua del sistema con el medio ambiente. Cabe mencionar que toda la descripción de la teoría se hace en sistemas aislados, y fue hasta después de los años 70's que comenzó el interés por describir a los sistemas cuánticos abiertos. Gracias a subsecuentes investigaciones, entre ellas cabe mencionar los trabajos de H. Dieter Zeh [66, 67, 68], en los que planteó el rol que tiene el entrelazamiento cuántico para monitorear el nivel de coherencia -o decoherencia- de un sistema a través de la transición de estados mezcla 3.2 hacia estados puros 3.1, estableciendo que “si se asume que la ecuación de Schrödinger es universalmente válida, los sistemas físicos sólo en casos excepcionales pueden estar no correlacionados ... por lo que uno esperaría que todos ellos estén representados por ensambles de muchos estados”. Posteriormente, Erich Joos (un estudiante de Zeh) y Zeh presentaron un modelo detallado de decoherencia inducida por la dispersión de partículas en el ambiente [68]; este trabajo también estimó algunas escalas de

tiempo de decoherencia para objetos de varios tamaños y en diferentes tipo de ambientes.

No obstante fue hasta los años 80's cuando Zurek introdujo el concepto de decoherencia y desarrolló el concepto de superselección inducida por el ambiente, el cual establece que existen estados preferidos por el medio ambiente (los cuales llamó *estados puntero*); existen bases preferidas en el proceso de decoherencia [70] que lo que hacen es diagonalizar su matriz densidad, provocando así la eliminación de la correlación existente en los elementos no diagonales. Estos es, la superselección de una base genera una distribución de estados clásicamente distinguibles al eliminar los estados correlacionados cuánticamente (los estados asociados a los elementos no diagonales); y al parecer en la naturaleza las bases preferidas son las de la energía. Existen otras maneras en las que se describe el proceso de decoherencia por ejemplo a través de crear un Hamiltoniano de interacción con el ambiente (el cual suele ser muy complejo) y resolver la llamada ecuación maestra de Caldeira-Legget. También se puede mencionar el intento por describir el sistema a través de una ecuación de evolución temporal. Otras interpretaciones serán presentadas más adelante. Por ahora es importante puntualizar que el medio puede provocar la decoherencia de un sistema de diferentes maneras:

1. Interacción con radiación electromagnética
2. Por colisiones de partículas circundantes
3. Por la oscilaciones en la temperatura y el ruido
4. Debido a la acción de medir

Hemos expuesto diferentes maneras del proceso de decoherencia de un sistema, no obstante, en este trabajo sólo se analizará la respuesta de una molécula cuando interacciona con radiación electromagnética, particularmente la radiación IR, como se mostrará en la siguiente Sección. Así que los demás mecanismos se mencionan para situar el presente, así como para plantear perspectivas de futuros estudios sobre este tema en química, particularmente sistemas multielectrónicos, átomos y/o moléculas.

### 6.2.1. Decoherencia Vía Interacción Electromagnética

En este trabajo se propone el análisis de la dinámica vibracional de una molécula debido a la interacción con un fotón de energía en la región IR. Estas vibraciones se pueden describir

vía el modelo del oscilador armónico, hay que aclarar que un Hamiltoniano de este tipo es un potencial de respuesta. Entonces se tiene para un oscilador armónico de dos masas:

$$\hat{V}(x_1, x_2) = \frac{1}{2} k_{12} x_1 x_2 \quad (6.4)$$

En donde la constante de fuerza  $k_{12}$  se relaciona con la fuerza de un enlace químico. Para hallar una solución a este potencial es necesario fijar las posiciones atómicas, por lo que es conveniente expresar este potencial en términos de coordenadas generalizadas  $q_i$  y sus desplazamientos  $\Delta q_i$  debido a la perturbación, entonces:

$$\hat{V} \approx \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} \Delta q_i \Delta q_j \quad (6.5)$$

$$f_{ij} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)$$

Por simplicidad se suele ignorar los términos anarmónicos, lo que conlleva a una ecuación matricial que elimina los términos cruzados. Empleando un nuevo conjunto de coordenadas  $Q$  se encuentra que:

$$\Delta V = \frac{1}{2} \sum_i F_i Q_i^2 \quad (6.6)$$

Este nuevo conjunto de coordenadas un vector de desplazamientos de los núcleos  $\Delta q_i$  de la molécula, y suelen llamarse coordenadas normales o modos normales de vibración. Con estas nuevas coordenadas, el operador Hamiltoniano vibracional de los núcleos es:

$$\hat{\mathcal{H}}_{vib} = - \sum_{i=1}^{N_{vib}} \frac{\hbar^2}{2\mu_i} \frac{d^2}{dQ_i^2} + \frac{1}{2} \sum_i F_i Q_i^2 \quad (6.7)$$

La ecuación de Schrödinger con este Hamiltoniano vibracional se puede resolver de forma matricial. El cálculo computacional de  $\hat{H}_{ij}$  y  $f_{ij}$  permite obtener las frecuencias de los modos normales de vibración -MNV-, así como también los vectores de desplazamiento atómico  $\Delta q$ , los cuales tienen una energía característica; tales energías son las bandas del espectro IR de la molécula. La posición de las bandas depende de la metodología y base ocupada; se estima que el método Hartree-Fock tiene un error sistemático del 12%<sup>2</sup>; el mayor éxito de las metodologías post-Hartree Fock -de superposición de estados- es que logran predecir satisfactoriamente el espectro experimental. En la Sección 7 se analizará el cambio del entrelazamiento a través de

---

<sup>2</sup>Cuevas *op. cit.* [30] pag. 132

los vectores de desplazamiento exponiendo un poco por adelantado: se observará que cuando se desplaza a la molécula a través de cada uno de los vectores de desplazamientos de los MNV's en algunos el entrelazamiento disminuye -decohere- y en otros aumenta -se preserva la coherencia-.

# Capítulo 7

## Estudio de un Sistema Quiral

En la Sección 1.1.1 se expuso la propuesta de Hund de transformación quiral  $|R\rangle \rightleftharpoons |S\rangle$ , para el modelo invocado M. Quack ha sugerido hallar teóricamente una estructura/estado intermediario -E.I.- en tal proceso<sup>1</sup>, así como la posibilidad de detectarlos y manipularlos en futuros experimentos de control. En esta sección se presenta el estudio de una estructura intermedia -a la cual posteriormente nos referiremos como estructura o estado entrelazado- que mediante la interacción electromagnética<sup>2</sup> y consecuentemente por decoherencia tenga la probabilidad de transformarse en cualquier estado homoquiral.

Se propone a la estructura intermedia como una molécula orgánica plana MOP<sup>3</sup>; la elección de una estructura plana se justifica en que no tiene una direccionalidad homoquiral definida, ya sea  $|R\rangle$  o  $|S\rangle$ <sup>4</sup>. Es necesario comentar que no es inédito proponer una MOP: Hoffmann [23] planteó en 1970 un esquema de posibilidades de estabilizar MOP's; más recientemente O. Yañez *et. al.* [24] en el mismo tenor expone condiciones para estabilizar MOP's con base en cálculos mecánico-cuánticos. Por otro lado existen también trabajos en los que se busca justificar la homoquiralidad en el esquema de Hund vía un proceso de decoherencia ocasionado por superselección [25].

---

<sup>1</sup>M. Quack [11] *ibídem* pag. 4626

<sup>2</sup>Cabe la posibilidad de que mediante una colisión se logre perturbar a la molécula a través de estos modos vibracionales

<sup>3</sup>En el argot de la química, una molécula orgánica es aquella en la que se encuentra un carbono con valencia de cuatro, y se considera quiral si está tetrasustituida

<sup>4</sup>Se debe recordar que tales estados hacen referencia a estados moleculares que desvían la luz polarizada hacia la derecha  $|S\rangle$  o hacia la izquierda  $|R\rangle$

## 7.1. Metodología

### 7.1.1. Panorama Metodológico General

Con la finalidad de dar una perspectiva global de la metodología de este estudio, a continuación se enumeran los pasos sobresalientes de esta investigación, los detalles se darán más adelante:

1. Obtención y optimización de la geometría de una molécula orgánica plana -MOP- que sirva como estructura intermedia entre los estados enantioméricos  $|S\rangle$  y  $|R\rangle$ , se emplea un cálculo de frecuencias a un nivel B3LYP/6-311+g(2d,2p) para obtener sus 18 modos normales de vibración, se encuentra que la MOP tiene una frecuencia negativa.
2. Perturbar a la MOP a través de sus MNV's, con lo cual se obtienen 360 estados perturbados geoméricamente, se darán más detalles en la siguiente sección
3. Todos los estados perturbados en cada uno de los MNV's se caracterizan mediante cálculos de estado estacionario en la aproximación Born-Oppenheimer y con una función de onda de rango Slater mayor que 1, es decir mediante una función de superposición de configuraciones -por ejemplo el método CI véase Sección 4.2-
4. Para cada estado perturbado del punto anterior se obtienen los *eigenvalores* de su matriz densidad, y con ello, después se procede a calcular las medidas de entrelazamiento presentadas en la Sección 5.
5. cada estado perturbado se somete a un cálculo de optimización para encontrar nuevos estados estacionarios de mínima energía, esto con motivo de inducir la decoherencia de la MOP.

A continuación en la siguiente Sección se exponen los detalles técnicos sobre cada uno de estos pasos.

### 7.1.2. Detalles Metodológicos

**Paso 1:** Se construye *de novo* una molécula quiral tetrasustituída -con los átomos  $H$ ,  $F$  y los grupos  $NH_2$  y  $OH$ , véase Figura 7.1- a modo de representar una MOP. Enseguida

se procede a realizar un estudio de sensibilidad de base/metodología para la optimización de la geometría de la MOP -distancias de enlace manteniendo congelados los ángulos dihedros- para lo cual utilizamos una *suite* de programas de estructura electrónica [74]. Mediante el análisis antes mencionado, se determinó que la mejor elección para representar adecuadamente la MOP es utilizar el funcional B3LYP y la base tipo Pople 6-311+g(d,p)<sup>5</sup>.

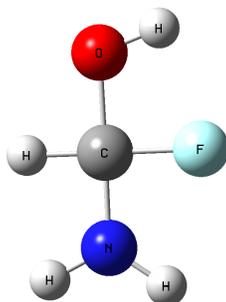


Figura 7.1: EI/MOP

**Paso 2:** Con la finalidad de obtener estados estacionarios en superposición de configuraciones, se realizaron cálculos de estado estacionario <sup>6</sup> a un nivel CISD<sup>7</sup>/6-311+g(2d,2p), tanto para el estado plano  $|MOP\rangle$  como para los estados  $|S\rangle$  y  $|R\rangle$ .

**Paso 3:** Para los anteriores estados se construye su matriz densidad reducida de primer orden; para obtener sus *eigenvalores* es necesario obtener una representación diagonal, para lo que se emplea una ortogonalización simétrica, la cual es una operación unitaria que genera un nuevo conjunto de base ortogonal - cuyos elementos se conocen como bases naturales- <sup>8</sup>; estos *eigenvalores* también se conocen como números de ocupación orbital <sup>9</sup>.

**Paso 4:** Con la finalidad de simular la posible respuesta vibracional de la MOP

<sup>5</sup>La 6-311+g(2d,2p), es de alguna manera una buena base que le da flexibilidad a la forma y polarizabilidad de la densidad de nuestra molécula.

<sup>6</sup>Los químicos teóricos se refieren a estos cálculos como cálculos de punto simple, o por sus siglas en inglés SPE

<sup>7</sup>Un método CI que sólo toma en cuenta las configuraciones con excitaciones dobles; las implementaciones de excitaciones a nivel superior en G09 dejan de ser variacionales.

<sup>8</sup>Es importante mencionar que en la sección 5 se advirtió que esta representación diagonal deja invariante a las medidas de entrelazamiento.

<sup>9</sup>Algunos términos alternos: probabilidades de ocupación orbital, o poblaciones orbitales.

cuando interacciona con radiación IR -o mediante la colisión con un fotón<sup>10</sup>- se determinaron sus modos normales de vibración -MNV's- mediante el cálculo de las constantes de fuerza de la matriz hessiana de las posiciones nucleares<sup>11</sup> con el mismo nivel de cálculo utilizado en la optimización del paso 1. Lo que hace este cálculo es resolver el término de interacción tipo oscilador armónico en el hamiltoniano nuclear -el cual se indicó en la sección 6-, y como resultado obtenemos los  $3N_A - 6$ <sup>12</sup> modos normales de vibración -MNV, que para este caso son 18- los cuales constan de un conjunto de vectores de desplazamiento -VD- de la molécula cuando interacciona con radiación electromagnética, en otras palabras: *los MNV's son la respuesta de la molécula cuando interacciona con un fotón*<sup>13</sup> con energía en el rango IR.

**Paso 5:** Después se perturba a la MOP en ambas direcciones de los vectores de desplazamiento de cada uno de sus 18 MNV's: para ello se generó una métrica del desplazamiento nuclear, la cual llamamos centro de masa relativo -CMR- y que simplemente es la distancia entre la posición del centro de masa del estado perturbado  $k$  con respecto a la posición del centro de masa de la MOP:

$$\begin{aligned} \vec{CMR}_k &= \frac{1}{M_{MOP}} \sum_{i=1}^{N_A} m_i [(x_i^{MOP} - x_i^k) + (y_i^{MOP} - y_i^k) + (z_i^{MOP} - z_i^k)] \\ CMR_k &= \left\| \vec{CMR}_k \right\| \end{aligned} \quad (7.1)$$

En donde la suma es para cada átomo  $i$  en la molécula,  $N_A$  es el número total de átomos,  $m_i$  son las masa atómicas de cada átomo, y  $M_{MOP}$  es la masa total de la molécula en umas. Por cada MNV se generó 20 estados/estructuras perturbados: 10 en dirección positiva del VD -que de ahora en adelante lo etiquetaremos como dirección "VD+"-, y 10 en dirección negativa del VD -que denotaremos como la dirección "VD-"-<sup>14</sup>.

**Paso 6:** Consecutivamente, se calculó el entrelazamiento de cada una de las 360 estructuras perturbadas, tal y como se hizo para los estados  $|MOP\rangle$ ,  $|S\rangle$  y  $|R\rangle$  de acuerdo con los pasos 2 y 3.

<sup>10</sup>Cabe mencionar que no estamos haciendo una dinámica de colisiones de partículas circundantes, sino sólo proponer una respuesta vibracional por una colisión fotónica

<sup>11</sup>En el argot de la química cuántica a este proceso se le conoce como cálculo de frecuencias

<sup>12</sup>Donde  $N_A$  indica el número de átomos

<sup>13</sup>Se puede emplear la palabra perturbación como sinónimo de tal proceso.

<sup>14</sup>Se pueden generar tantas perturbaciones como sea desee, pero para los 18 MNV's con 20 perturbaciones se crearon 360 estructuras perturbadas

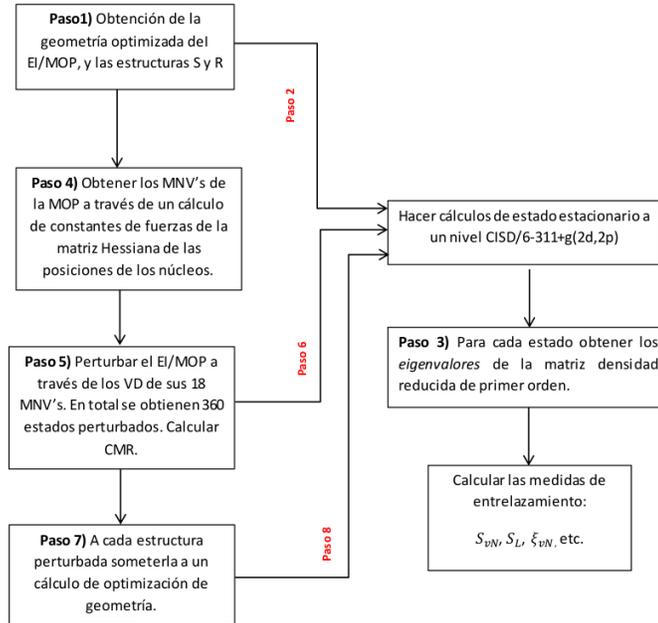


Figura 7.2: Diagrama de flujo del procedimiento experimental

**Paso 7:** Las 360 estructuras perturbadas de la MOP son estados perturbados -aún coherentes-, los cuales estamos interesados en hacerlos decoherer a estructuras determinadas, por lo que se procedió a determinar estados de menor energía para cada uno de esos 360 estados <sup>15</sup>; la razón por la cual decimos que este procedimiento emula el colapso o decoherencia de cada estado cuasiestacionario se dará en el análisis de resultados.

**Paso 8:** Con el fin de comparar a los nuevos estados estacionarios de menor energía con sus respectivos estados perturbados se determinó el entrelazamiento de las estructuras colapsadas y con ello poder monitorear la decoherencia.

En la figura 7.2 se muestra el diagrama de flujo de cada uno de los pasos ya descritos de la presente metodología. Los resultados obtenidos de este proceder se mostrarán y discutirán en la siguiente sección.

<sup>15</sup>Cálculos de optimización de energía

## 7.2. Análisis de Resultados

En el Cuadro 7.1 se muestra la energía y la entropía de von Neumann para los estados  $|MOP\rangle$ ,  $|S\rangle$  y  $|R\rangle$  -lo cual se obtuvo de acuerdo con los pasos 1 y 2-. Se puede apreciar que los estados homocirales  $|R\rangle$  y  $|S\rangle$  tienen menor entrelazamiento que el estado  $|MOP\rangle$ ; la diferencia es del orden  $\Delta S_{vN} = 10^{-3}$ <sup>16</sup>. Este resultado es sustancial ya que en el proceso global de transformación  $|MOP\rangle \rightarrow |R\rangle$  o  $|MOP\rangle \rightarrow |S\rangle$  hay una disminución de entrelazamiento, el estado  $|MOP\rangle$  pierde coherencia: debido a este resultado establecemos que **la transformación del estado  $|MOP\rangle$  en un estado homocirale es un proceso de decoherencia.**

Además hay que indicar que la barrera energética entre el estado  $|MOP\rangle$  con los estados  $|R\rangle$  y  $|S\rangle$  es muy grande:  $\Delta E = 5,608\text{eV}$ <sup>17</sup>, si se considera que típicamente la barrera de energía de un estado de transición ronda alrededor de los 0.5eV; es claro que no es posible que el proceso de transformación homocirale, con un estado  $|MOP\rangle$  como intermediario, sea vía una trayectoria que pretenda superar esta barrera de energía; incluso se sabe que en la naturaleza la transición homocirale se lleva a cabo a través de ruptura y reacomodo de enlaces vía enzimática [73].

Cuadro 7.1: Energía y entrelazamiento para los estados  $|MOP\rangle$ ,  $|R\rangle$  y  $|S\rangle$ .

| Estado        | Energía (u.a.) | $S_{vN}$  |
|---------------|----------------|-----------|
| $ S\rangle$   | -269.82223     | 2.8819509 |
| $ R\rangle$   | -269.82223     | 2.8819509 |
| $ MOP\rangle$ | -269.61612     | 2.8838333 |

### 7.2.1. Estados Perturbados

Por otro parte, en la Figura 7.3 se muestra una gráfica con coordenadas de entrelazamiento, energía y CMR; cada punto pertenece a cada uno de los 360 estados perturbados y cada curva de color corresponde a uno de los 18 MNV's -estos resultados fueron obtenidos de acuerdo a los pasos del 4 al 6-. En el caso de CMR hay valores mayores que cero que

<sup>16</sup>Esta diferencia no es causa de un error numérico, ya que los cálculos de todas las medidas de entrelazamiento se hicieron con doble precisión.

<sup>17</sup>Este número se obtiene de la diferencia de energía de los estados homocirales con la MOP  $\Delta E = E_{MOP} - E_{S(R)}$ , se utilizó el factor de conversión:  $1\text{u.a.} = 627.509\text{ kcal/mol} = 27.211\text{eV}$

corresponden a los estados perturbados en dirección VD+, y valores negativos corresponden a perturbaciones en dirección VD-. Se debe hacer mención que en todos los MNV's siempre hay un aumento de energía, para ello véase el plano energía- CMR de la Figura 7.3 o la Figura 7.5 en donde se observa que el comportamiento de la energía sigue una trayectoria parabólica en función de cada una de las perturbaciones.

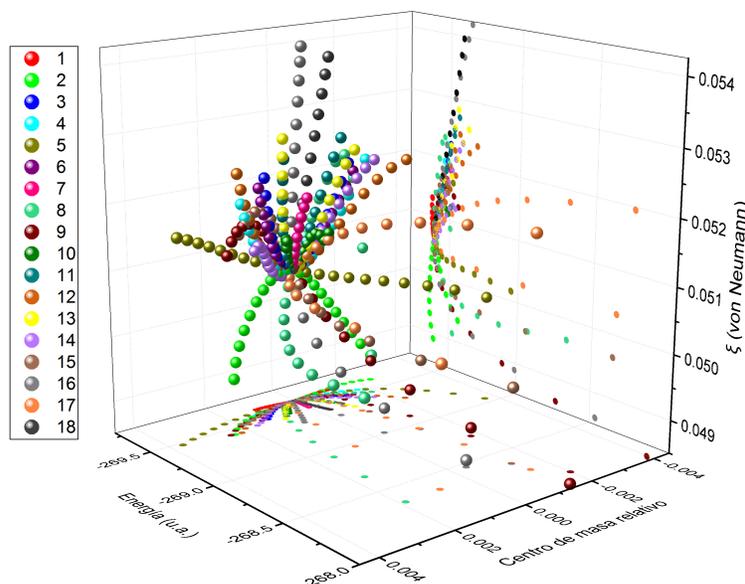


Figura 7.3: Superficie de energía,  $\xi_{vN}$  y centro de masa relativo del conjunto de estructuras generadas por perturbar al estado  $|EE\rangle$  cada uno de los 18 NVM's.

Además hay que observar en el plano de entrelazamiento-CMR de la Figura 7.3 o la Figura 7.6 que en algunos MNV's el entrelazamiento disminuye y en otros aumenta: lo primero era de esperarse ya que la diferencia absoluta de entrelazamiento entre los estados quirales y la MOP es negativo -véase el Cuadro 7.1 -, pero lo segundo es ciertamente desconcertante: ¿por qué existen MNV's en los que el entrelazamiento de sus estados perturbados aumenta?, este aumento de entrelazamiento de los estados perturbados en algunos MNV's se asocia a un aumento de la deslocalización orbital ocasionada por la perturbación nuclear. Observe por ejemplo la Figura 7.4 que la entropía de von Neumann es inversamente proporcional a la población electrónica en los orbitales ocupados, si la población electrónica en los orbitales ocupados disminuye por efecto de deslocalizar a la población electrónica en los orbitales virtuales, entonces la entropía aumenta, en otras palabras, **a mayor población electróni-**

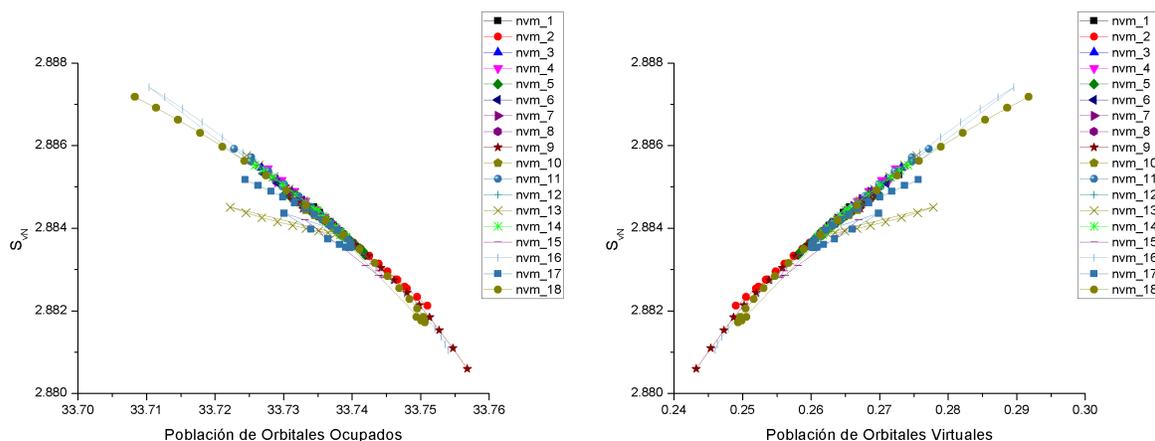


Figura 7.4: Entropía de von Neumann *vs* la propabilidad de ocupación en orbitales naturales ocupados (derecha) y en orbitales virtuales (izquierda), si la deslocalización aumenta, el entrelazamiento aumenta. En otras palabras, el entrelazamiento aumenta si aumenta la población en los orbitales virtuales.

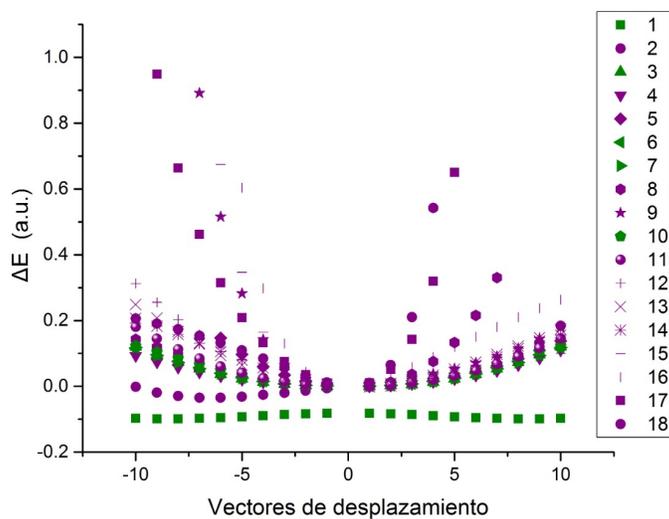


Figura 7.5: Plano  $\Delta E$  y de vector de desplazamiento VD

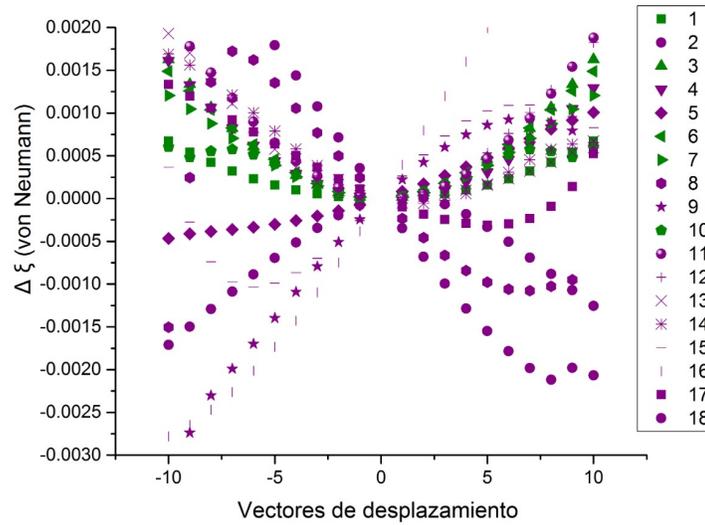


Figura 7.6: Plano de  $\Delta \xi_{vN}$  y VD, el color verde disntigue aquellos MNV's que decoheren hacia  $|R\rangle$  y  $|S\rangle$ .

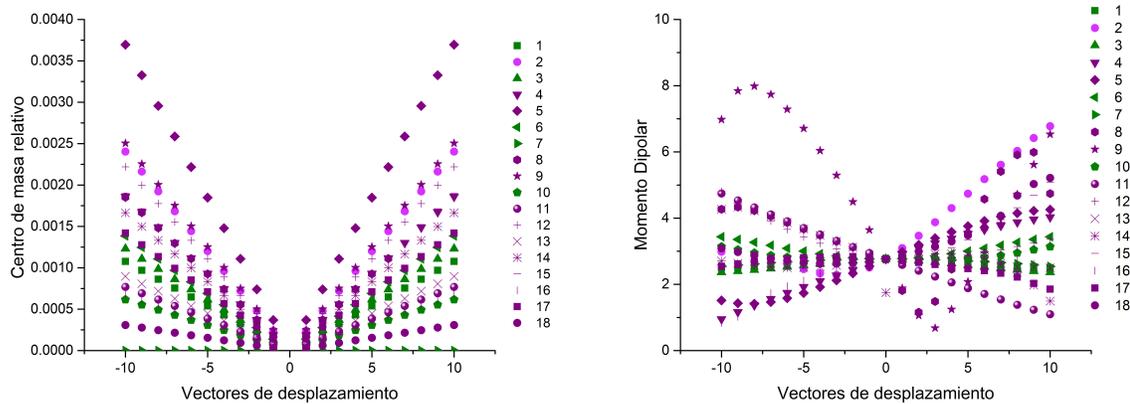


Figura 7.7: Plano del CMR y VD (a la izquierda) y plano de momento dipolar y VD (a la derecha), el color verde disntigue aquellos MNV's que decoheren hacia  $|R\rangle$  y  $|S\rangle$ .

ca en los orbitales virtuales, mayor será entrelazamiento. Esta es la naturaleza del entrelazamiento que estamos cuantificando, debido a la deslocalización de los electrones en los orbitales virtuales naturales.

Dicho lo anterior, se debe observar que en algunos MNV's la perturbación nuclear genera en mayor o menor medida deslocalización de los electrones en los orbitales virtuales naturales. Desde otra perspectiva este efecto se debe a la influencia reciproca entre la correlación dinámica y la correlación estática <sup>18</sup>, esto es que, dentro de la aproximación Born-Oppenheimer, el entrelazamiento depende paramétricamente del potencial externo debido a la presencia de los núcleos.

Es importante destacar que con el entrelazamiento es posible predecir en cual MNV la MOP inmediatamente decohere -disminución de entrelazamiento-, caso ejemplo son los modos 5, 8, 9, 15, 16, 17 y 18 -véase la Figura 7.6-; claro es que con la energía no se puede hacer tales predicciones -véase la Figura 7.5-. La decoherencia inmediata de los estados perturbados de estos MNV se debe a que la interacción o colisión con el fotón con energía en el rango IR es muy invasiva, lo cual genera una gran perturbación nuclear: observe en la Figura 7.7 que el CMR de los modos en cuestión tiende a crecer muy rápido.

---

<sup>18</sup>La correlación dinámica proviene de las interacciones incluidas en un potencial, mientras que la correlación estática proviene de la función de onda, en este caso este efecto se vislumbra en la distribución de población de los electrones en los orbitales.

### 7.2.2. Colapso de la MOP

Por otro lado, es importante explicar que en las Figuras 7.5, 7.6, 7.7, 7.8 se realizó una separación de dos colores: las curvas de color verde corresponden a aquellos MNV cuyos estados perturbados pueden convertirse a los estados homoquirales  $|S\rangle$  y  $|R\rangle$ , mientras que las curvas de color azul corresponden a los MNV que se transforman en cualesquiera otros estados; en la figura 7.9 se muestran las diferentes estructuras en las que la MOP puede convertirse a través de la búsqueda de estados estacionarios de menor energía -de acuerdo con el paso 7-. Es importante mencionar que en un primer intento la optimización de los estados perturbados se realizó con una metodología de estado puro, esto es, a un nivel B3LYP/6-311+g(2d,2p), y en tal caso todas las perturbaciones decayeron en la estructura tipo A; en un segundo intento se optó por una metodología no local, es decir a un nivel CISD/6-311+g(2d,2p), y con aquello se obtuvo toda la diversidad de estructuras en las que la MOP puede decaer: la no localidad dio la posibilidad de transformar a la MOP en todas aquellas estructuras mostradas en la Figura 7.9.

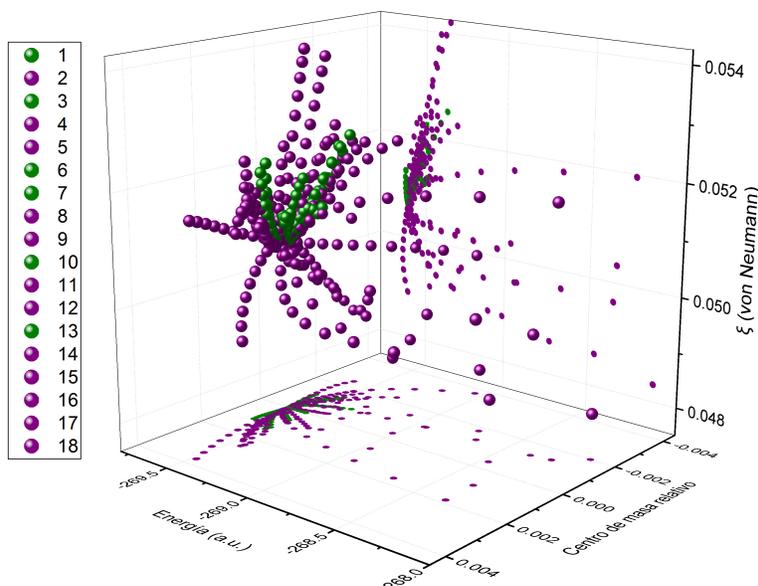


Figura 7.8: Esta gráfica muestra con el color verde a los MNV's que decaen ya sea  $|R\rangle$  o  $|S\rangle$

Así mismo en la Figura 7.10 se muestra un diagrama de distribución de la frecuencia de cada una de las diferentes estructuras obtenidas por el colapso de la MOP, las cuales se muestran en la figura 7.9. Haciendo un conteo global en los MNV's se obtiene un total de 39 esta-

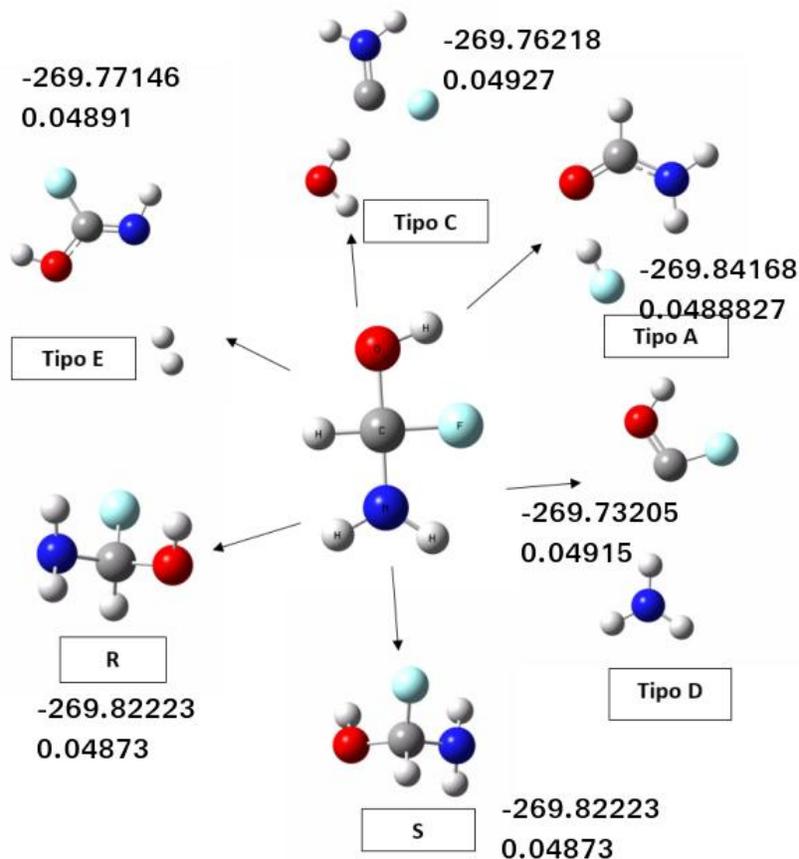


Figura 7.9: Posibles estructuras en las que decae el MOP por diferentes MNV's junto a su valor de energía y entrelazamiento.

dos  $|S\rangle$  y 36 estados  $|R\rangle$ ): **se ha logrado un exceso enantiomérico** efecto del potencial oscilador armónico que simula la respuesta de la MOP a la interacción con radiación IR. Con la información hasta ahora expuesta podemos establecer que una condición necesaria para convertir a la MOP en los estados  $|S\rangle$  y  $|R\rangle$  es que el entrelazamiento de los estados perturbados aumente -que se preserve la coherencia- observe la Figura 7.8.

Así pues de la Figura 7.10 se puede establecer un ordenamiento decreciente de la frecuencia de decaimiento de los MNV's en los estados homoquirales  $|R\rangle$  y  $|S\rangle$ :  $1 > 10 > 7 > 6 > 3$ , siendo el MNV 1 el cual tiene más casos de colapso en los estados homoquirales mientras que el MNV 3 es el que menos casos tiene. Este ordenamiento tiene un correspondencia con la tasa de cambio del entrelazamiento, para este propósito se hizo un análisis de la concavidad de regresión cuadrática de las curvas de entrelazamiento y de las curvas de momento dipolar (véase las tabla arriba y abajo de la Figura 7.11 respectivamente): si la concavidad aumenta quiere

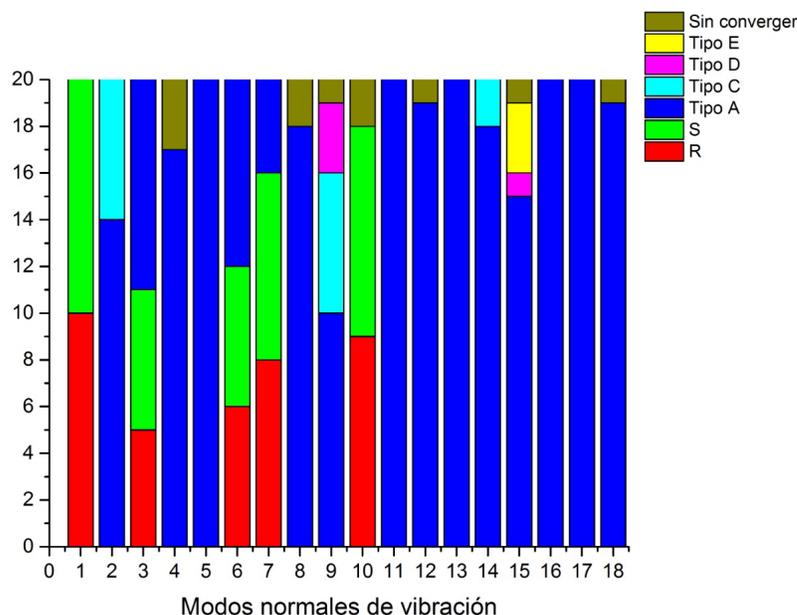


Figura 7.10: Distribución de estados obtenidos después de hacer decoherer cada una de las estructuras generadas a partir de perturbar al  $|EE\rangle$  a través de cada NVM

decir que aumenta la razón con la que crece una curva. Del análisis de concavidad podemos establecer una primera condición para decoherer en  $|R\rangle$  y  $|S\rangle$ : la concavidad de la curva de entrelazamiento debe estar entre 1 y 4 por  $10^{-5}$  (véase también la tabla superior en la Figura 7.11). Sin embargo observe que los MNV's 2, 4, 6, 12, 13, 16, -4, -9, -11, -13, -16, 8, 11, 18 están dentro de este rango y no decoheren en los estados homoquirales. No obstante del análisis de concavidad en las curvas de momento dipolar es posible ver que los modos mencionados tienen concavidades muy grandes, lo cual quiere decir que esos modos tienen perturbaciones nucleares muy grandes, por lo que inmediatamente decoheren. Entonces se establece como segundo criterio para decoherer en los enantiomeros, que la concavidad en el momento dipolar (véase a la derecha de la Figura 7.7) debe estar en un rango de -0.0042 y 0.015 (véase también la tabla inferior en la Figura 7.11). Además existe una tendencia entre el ordenamiento decreciente de la concavidad con la frecuencia de decaimiento que se mencionó al inicio de este párrafo: a mayor razón cuadrática de cambio en el entrelazamiento (concavidad) menor frecuencia de decaimiento en los estados  $|S\rangle$  y  $|R\rangle$ ; sea por ejemplo el MNV 1 que se encuentra en la cota inferior de concavidad, y el que también tiene mayor frecuencia de decoherencia en los enantiomeros; por el contrario, el MNV 3 es el que se encuentra en la cota superior de concavidad y a la vez es el de menor frecuencia de decoherencia en los

| MNV | Pendiente | Concavidad | $r^2$ lineal | $r^2$ cuadrática |             |
|-----|-----------|------------|--------------|------------------|-------------|
| -14 | 0.0002    | 8.00E-07   | 0.9965       | 0.9965           | CRECIENTE   |
| 5   | 0.0001    | 1.20E-06   | 0.9992       | 0.9994           | CRECIENTE   |
| -17 | 0.0001    | 1.40E-06   | 0.9997       | 0.9999           | CRECIENTE   |
| 14  | 9.00E-05  | 4.00E-06   | 0.9459       | 0.9478           | CRECIENTE   |
| -5  | -4.00E-05 | 4.00E-06   | 0.9714       | 0.9924           | DECRECIENTE |
| -12 | 0.0002    | 8.00E-06   | 0.9905       | 0.9936           | CRECIENTE   |
| -2  | -0.0002   | 1.00E-05   | 0.9947       | 0.9996           | DECRECIENTE |
| -18 | 0.0003    | 1.20E-05   | 0.9979       | 0.9998           | CRECIENTE   |
| 1   | 7.00E-05  | 0.000014   | 0.947        | 1.0000           | CRECIENTE   |
| 7   | 0.0001    | 1.40E-05   | 0.9802       | 0.9981           | CRECIENTE   |
| -1  | 7.00E-05  | 1.40E-05   | 0.9417       | 1.0000           | CRECIENTE   |
| -7  | 0.0001    | 1.40E-05   | 0.9802       | 0.9981           | CRECIENTE   |
| 10  | 7.00E-05  | 1.60E-05   | 0.8683       | 0.9508           | CRECIENTE   |
| -10 | 7.00E-05  | 1.60E-05   | 0.8683       | 0.9508           | CRECIENTE   |
| 2   | -0.0002   | 0.00002    | 0.9707       | 0.9965           | DECRECIENTE |
| 4   | 0.0001    | 2.00E-05   | 0.9489       | 0.9999           | CRECIENTE   |
| 6   | 0.0002    | 2.00E-05   | 0.9748       | 0.9995           | CRECIENTE   |
| 12  | 2.00E-04  | 2.00E-05   | 0.9726       | 0.9989           | CRECIENTE   |
| 13  | 0.0002    | 2.00E-05   | 0.9751       | 0.9965           | CRECIENTE   |
| 16  | 0.0004    | 2.00E-05   | 0.995        | 0.9996           | CRECIENTE   |
| -4  | 0.0002    | 2.00E-05   | 0.9586       | 1.0000           | CRECIENTE   |
| -6  | 0.0002    | 2.00E-05   | 0.9748       | 0.9995           | CRECIENTE   |
| -9  | -0.0003   | 2.00E-05   | 0.9918       | 0.998            | DECRECIENTE |
| -11 | 0.0002    | 2.00E-05   | 0.975        | 0.9993           | CRECIENTE   |
| -13 | 0.0002    | 2.00E-05   | 0.9751       | 0.9965           | CRECIENTE   |
| -16 | -0.0003   | 2.00E-05   | 0.9814       | 0.9998           | DECRECIENTE |
| 3   | 0.0002    | 4.00E-05   | 0.9552       | 1.0000           | CRECIENTE   |
| 8   | -9.00E-05 | 4.00E-05   | 0.7432       | 0.9967           | DECRECIENTE |
| 9   | 5.00E-05  | 4.00E-05   | 0.4723       | 0.9943           | CRECIENTE   |
| 11  | 0.0002    | 4.00E-05   | 0.9537       | 0.9998           | CRECIENTE   |
| 18  | -0.002    | 4.00E-05   | 0.9031       | 0.9921           | DECRECIENTE |
| -3  | 0.0002    | 4.00E-05   | 0.9552       | 1.0000           | CRECIENTE   |
| 15  | 6.00E-05  | 6.00E-05   | 0.4878       | 0.9993           | CRECIENTE   |
| 17  | 5.00E-05  | 6.00E-05   | 0.3813       | 0.9586           | CRECIENTE   |
| -15 | 4.00E-05  | 1.00E-04   | 0.0744       | 0.9451           | CRECIENTE   |
| -8  | -7.00E-05 | 0.0002     | 0.0558       | 0.8038           | DECRECIENTE |

| MNV | Pendiente | $r^2$ lineal | concavidad | $r^2$ cuadrática |
|-----|-----------|--------------|------------|------------------|
| -9  | 0.44      | 0.7909       | -0.1682    | 0.9756           |
| -8  | 0.5467    | 0.9648       | -0.082     | 0.9995           |
| 8   | 0.5587    | 0.8203       | -0.0746    | 0.8437           |
| 14  | -0.1339   | 0.6966       | -0.0686    | 0.9894           |
| -16 | -0.2037   | 0.9608       | -0.0302    | 0.9948           |
| 13  | 0.1736    | 0.9606       | -0.0244    | 0.9911           |
| -13 | 0.1736    | 0.9606       | -0.0244    | 0.9911           |
| 16  | -0.0412   | 0.6442       | -0.024     | 0.9951           |
| 5   | 0.1455    | 0.9647       | -0.0218    | 0.9993           |
| -15 | -0.0371   | 0.6318       | -0.0206    | 0.9406           |
| 17  | -0.0895   | 0.9392       | -0.0164    | 0.9898           |
| -17 | -0.0293   | 0.8021       | -0.0114    | 0.9996           |
| 4   | 0.1244    | 0.9872       | -0.011     | 0.9997           |
| -4  | -0.1822   | 0.9983       | -0.0058    | 0.9999           |
| 7   | -0.0246   | 0.9535       | -0.0042    | 1.0000           |
| -7  | -0.0246   | 0.9535       | -0.0042    | 1.0000           |
| 2   | 0.4178    | 0.9994       | -0.0022    | 0.9995           |
| 1   | -0.0315   | 0.9939       | 0.0006     | 1.0000           |
| -1  | -0.0315   | 0.9939       | 0.0006     | 0.9946           |
| 3   | -0.0459   | 0.9961       | 0.0008     | 0.9966           |
| -3  | -0.0459   | 0.9961       | 0.0008     | 0.9966           |
| -11 | 0.2006    | 0.9993       | 0.0042     | 1.0000           |
| 11  | -0.1678   | 0.9987       | 0.0044     | 0.9998           |
| 6   | 0.0769    | 0.9877       | 0.006      | 0.9975           |
| -6  | 0.0769    | 0.9877       | 0.006      | 0.9975           |
| 12  | 0.0737    | 0.9425       | 0.014      | 0.9972           |
| 10  | 0.0404    | 0.8123       | 0.015      | 0.9956           |
| -10 | 0.0401    | 0.8123       | 0.015      | 0.9956           |
| -14 | 0.0007    | 0.0008       | 0.0196     | 0.9936           |
| -18 | 0.0465    | 0.7679       | 0.0202     | 0.9975           |
| -2  | 0.0814    | 0.7962       | 0.0206     | 0.8773           |
| -12 | 0.2217    | 0.9761       | 0.0274     | 0.9998           |
| -5  | -0.1253   | 0.869        | 0.0372     | 0.9922           |
| 15  | 0.2646    | 0.9559       | 0.0444     | 0.999            |
| 18  | 0.2769    | 0.9475       | 0.0446     | 0.9866           |
| 9   | 0.06217   | 0.8555       | 0.1752     | 0.9641           |

Figura 7.11: Análisis de concavidad de las curvas de entrelazamiento (arriba) y de las curvas de momento dipolar (abajo).

| MNV | Pendiente | concavidad | $r^2$ lineal | $r^2$ cuadrática |
|-----|-----------|------------|--------------|------------------|
| 1   | 7.0E-05   | 1.40E-05   | 0.9417       | 1.0000           |
| -1  | 7.0E-05   | 1.40E-05   | 0.9417       | 1.0000           |
| 7   | 1.0E-04   | 1.40E-05   | 0.9802       | 0.9981           |
| -7  | 1.0E-04   | 1.40E-05   | 0.9802       | 0.9981           |
| 10  | 7.0E-05   | 1.60E-05   | 0.8683       | 0.9508           |
| -10 | 7.0E-05   | 1.60E-05   | 0.8683       | 0.9508           |
| 6   | 2.0E-04   | 2.00E-05   | 0.9748       | 0.9995           |
| -6  | 2.0E-04   | 2.00E-05   | 0.9748       | 0.9995           |
| 3   | 2.0E-04   | 4.00E-05   | 0.9552       | 1.0000           |
| -3  | 2.0E-04   | 4.00E-05   | 0.9552       | 1.0000           |

| MNV | Pendiente | $r^2$ lineal | concavidad | $r^2$ cuadrática |
|-----|-----------|--------------|------------|------------------|
| 7   | -0.0246   | 0.9535       | -0.0042    | 1.0000           |
| -7  | -0.0246   | 0.9535       | -0.0042    | 1.0000           |
| 1   | -0.0315   | 0.9939       | 0.0006     | 0.9946           |
| -1  | -0.0315   | 0.9939       | 0.0006     | 0.9946           |
| 3   | -0.0459   | 0.9961       | 0.0008     | 0.9966           |
| -3  | -0.0459   | 0.9961       | 0.0008     | 0.9966           |
| 6   | 0.0769    | 0.9877       | 0.006      | 0.9975           |
| -6  | 0.0769    | 0.9877       | 0.006      | 0.9975           |
| 10  | 0.0404    | 0.8123       | 0.015      | 0.9956           |
| -10 | 0.0401    | 0.8123       | 0.015      | 0.9956           |

Figura 7.12: Análisis de concavidad de entrelazamiento (arriba) y de momento dipolar (abajo) solo de los MNV que decoheren en R y S

estados homoquirales (véase la tabla superior de la Figura 7.11).

Hay que decir que existen MNV's con una concavidad intermedia que con los criterios mentados deberían tener la posibilidad de transformarse en los estados homoquirales; sea por ejemplo los modos  $\pm 4$ ,  $+5$ ,  $+14$  y  $-17$ , ¿por qué estos MNV's no colapsan en los enantiómeros?. Si se inspecciona la figura 7.7 (izquierda) se encuentra que los MNV's referidos son de los modos que más se perturban, dicho de otra manera, que tienen un gran desplazamiento nuclear -mayor CMR en relación a los demás MNV's-; estableciendo un orden creciente del CMR de estos modos:  $4 < 17 < 14 < 5$ , siendo entre estos MNV's el 4 el que menos se perturba y 5 el que más se perturba. También de Figura 7.7 se podría cuestionar sobre por qué los modos 2, 11 y 16 -los cuales presenta una perturbación nuclear intermedia- no se convierten en estados homoquirales: si hacemos un cruzamiento con el análisis de las concavidades de las curvas de entrelazamiento, resulta que estos últimos modos están fuera del rango de concavidad que dimos anteriormente para garantizar la decoherencia en los enantiómeros. Entonces para garantizar la decoherencia hacia los estados quirales es nece-

sario hacer un análisis multivariado: hemos determinado que **la MOP decohere en  $|R\rangle$  y  $|S\rangle$  por aquellos modos cuyos estados perturbados aumentan su entrelazamiento, además de que la concavidad de la curva de entrelazamiento no sea muy grande, y también que no haya una gran perturbación nuclear o un incremento abrupto de su CMR.**

De la gráfica en la Figura 7.10 vale la pena hacer mencionar que los enantiomeros no son las estructuras que predominan en el colapso de la MOP, sino la estructura tipo A, la cual es la de menor energía -véase Figura 7.13-. En este sentido pareciera ser que en el proceso de decoherencia sí hay una afinidad por estados de menor energía, tal como menciona Zurek con los estados puntero. Este hecho claramente muestra la dificultad de poder estabilizar u obtener estados con un cierto grado de coherencia, ya que existe una tendencia inherente en decaer a los estados de mínima energía. Pero, también es notable observar que además de la estabilización energética observada en las estructuras de tipo A, existe otro tipo de estabilización debido al entrelazamiento cuántico. En efecto, de acuerdo a la Figura 7.13, las estructuras de menor entrelazamiento corresponden a los enantiómeros de tipo R y S que nos permite concluir que concomitante a una estabilización de un vector puntero energético existe también una estabilización molecular debida a reducir el efecto de la no localidad.

Para concluir esta sección es necesario hacer énfasis en que una vez determinado cuales MNV's son los adecuados para generar un exceso enantiómerico sólo será cuestión de manipular la frecuencia de la luz que interaccionará con la MOP, ya que se debe recordar que cada MNV tiene una frecuencia característica de interacción con un fotón.

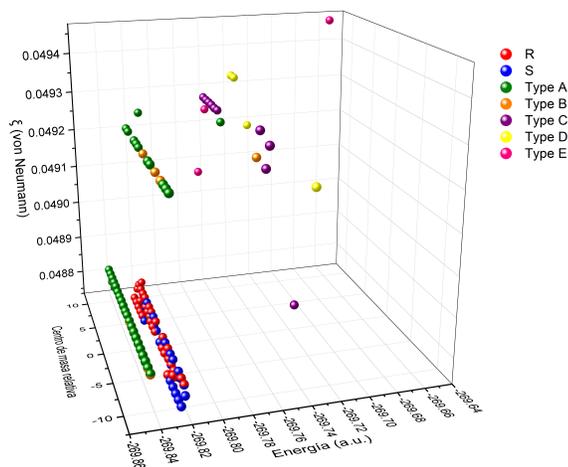


Figura 7.13: En esta gráfica cada punto corresponde a los estados a los que colapsan cada uno de los estados perturbados de la MOP.

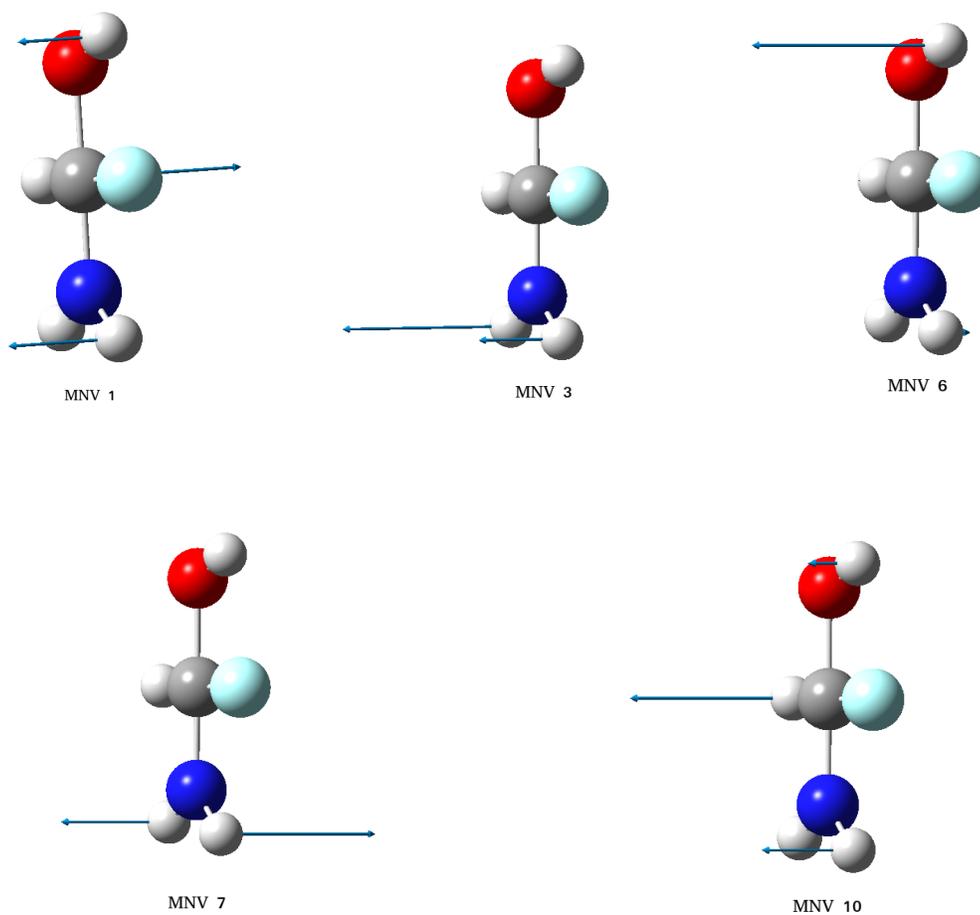


Figura 7.14: Modos normales de vibración que decoheren en  $|R\rangle$  y  $|S\rangle$ : 1 , 3 , 6, 7 y 10. Tienen la propiedad de que sus vectores de desplazamiento salen del plano de la MOP.



# Conclusiones

En esta investigación ha sido posible obtener una molécula orgánica plana como precursora de estados homoquirales  $|R\rangle$  y  $|S\rangle$ , además de otras diferentes estructuras, siempre y cuando se utilicen metodologías no locales -esto es, utilizar funciones de onda cuyo rango de Slater es mayor que 1-; también se mostró que es posible obtener excesos enantioméricos vía la interacción con radiación IR. Así mismo se hizo un análisis de propiedades tales como entrelazamiento, centro de masa relativo, momento dipolar y energía, de las cuales el entrelazamiento es la única variable que puede decirnos *a priori* en cuales modos normales de vibración la MOP decohere de inmediato; con un análisis cruzado de tales variables también se puede determinar en cuales MNV's la MOP colapasa en los estados homoquirales. A continuación se enlistan los logros de la presente investigación:

1. Se demuestra que las metodologías de rango de Slater mayor que 1, tomando como ejemplo CISD, son métodos estado mixto que deslocalizan la ocupación en orbitales naturales virtuales. Además existe una relación directamente proporcional entre el entrelazamiento y la ocupación en los orbitales virtuales.
2. En este contexto la decoherencia es una disminución del entrelazamiento, efecto de aumentar -o localizar- la población electrónica en orbitales ocupados.
3. Se obtuvo una molécula orgánica plana -MOP- como estructura intermedia que puede convertirse en los estados homoquirales  $|R\rangle$  y  $|S\rangle$ .
4. El potencial de la MOP deslocaliza más a los electrones en orbitales virtuales en comparación con los estados homoquirales, razón por la cual es estado  $|MOP\rangle$  es más entrelazado que los estados  $|R\rangle$  y  $|S\rangle$ .
5. También se ha demostrado que el proceso de transformación homoquiral,  $|MOP\rangle \rightarrow |R\rangle$  o  $|MOP\rangle \rightarrow |S\rangle$ , es un proceso de decoherencia, es decir, un proceso en el que hay

pérdida de información o de entrelazamiento.

6. Para tener varias estructuras en las que la MOP colapsa es necesario hacer uso de metodologías no locales.
7. A través del análisis de los MNV's de la MOP es posible en cuales es posible la decoherencia en los estados homoquirales.
8. Haciendo un análisis de variables como el entrelazamiento, momento dipolar, la energía y el centro de masa relativo fue posible determinar las condiciones para hacer que la MOP decohera en  $|R\rangle$  y  $|S\rangle$ : para que la frecuencia de colapso en los enantiómeros aumente es necesario que la concavidad de la curva de entrelazamiento debe estar entre 1 y 4 por  $10^{-5}$ , pero también que la concavidad de las curvas de momento dipolar estén entre  $-0,0042$  y  $0,015$ , esto es que no debe haber grandes perturbaciones nucleares o grandes valores de CMR.
9. Con este procedimiento estamos otorgando condiciones de control cuántico para la transformación de estados moleculares.
10. La interacción con radiación electromagnética causó una amplificación homoquiral; ello a causa del potencial tipo oscilador armónico que modela la respuesta a la interacción con radiación IR.

## Perspectivas

Considero que el presente estudio contribuye en el mecanismo de la genealogía homoquiral en las nubes moleculares interestelares vía un proceso de decoherencia cuando interactúan con luz ultravioleta según lo expuesto en el primer capítulo. No obstante, al ser la decoherencia un proceso multifactorial, este estudio es incompleto: en primera por que falta estudiar/simular la decoherencia por otros factores, por ejemplo dinámica de colisiones, otras regiones del espectro electromagnético, o agregar en el hamiltoniano molecular un término de acoplamiento con la luz; en segunda, porque es un trabajo pionero que busca establecer vínculos con el control de decoherencia de sistemas multielectrónicos<sup>19</sup>, por lo cual la bibliografía aún es escasa. Este hecho no debe tomarse en un sentido peyorativo, sino

---

<sup>19</sup>Estos sistemas multielectrónicos han sido ampliamente estudiados por la comunidad de química cuántica pero siguiendo el criterio de mínima energía y dejando de lado al entrelazamiento y la decoherencia

al contrario, expone a la luz una serie de posibilidades de estudio. Por otro lado, en este trabajo se empleó una molécula orgánica plana quiral, por lo cual esta metodología puede ampliarse al estudio de los 20 aminoácidos esenciales, ya sea que estén aislados o en algunos oligopéptidos. Amén no existe razón para empeñarse en trabajar con moléculas orgánicas, a futuro sería bueno explorar el comportamiento de entrelazamiento y coherencia de otros sistemas quirales como compuestos metal-orgánicos, nanotubos, bicapas de grafeno rotadas, ADN, etc.

Se debe mencionar que todos los resultados fueron en fase gas y a temperatura cero, así que en el futuro este esquema podría ser imprescindible para una química ultrafría que en donde se pueda manipular una sola molécula y que por ende es necesario controlar la coherencia del sistema. Esta idea es compartida con algunas comunidades científicas de átomos ultrafríos según lo expuesto en un *review* del área referida, en el cual se ha publicado un diagrama -vea la Figura 7.14-, en donde se exhiben regiones potenciales de temperatura muy baja y presiones altas en las que sería posible tener sistemas coherentes -lado izquierdo-, asimismo se muestran regiones de temperatura y presión donde operaría una química ultrafría, y regiones de control molecular -lado derecho-.

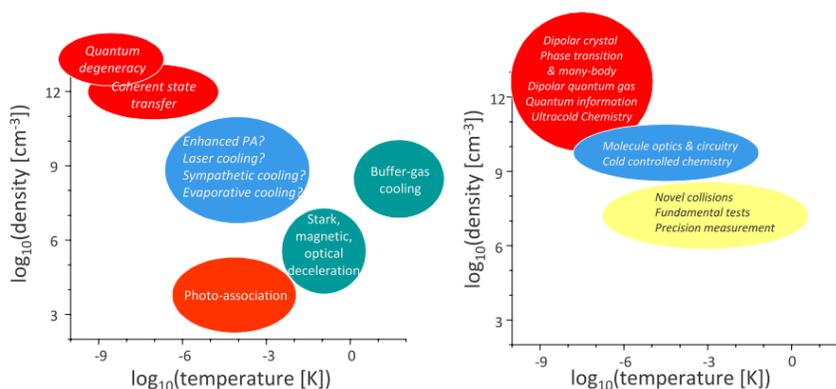


Figura 7.15: Diagrama de regiones de temperatura y presión en donde se ubican algunas posibilidades tecnológicas.



# Apéndice A

## Funciones de Base

Los *spin*-orbitales son funciones útiles para la construcción de la función de onda del sistema multielectrónico; cada uno de ellos es el producto de una función en el espacio real  $\psi(x)$  con otra función con coordenadas de *spin*  $\alpha(\omega)$  o  $\beta(\omega)$ :

$$\begin{aligned}\chi(x, \omega) &= \psi(x)\alpha(\omega) \\ \bar{\chi}(x, \omega) &= \psi(x)\beta(\omega)\end{aligned}\tag{A.1}$$

a su vez la función en el espacio real  $\psi(x)$  es también el producto de dos funciones:

$$\psi(x) = \psi(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r)Y_m^l(\theta, \phi)\tag{A.2}$$

en donde  $Y_m^l(\theta, \psi)$  son los armónicos esféricos que describen la parte angular de la función, y  $R_n(r)$  es la parte radial de la función.

Para el átomo de Hidrógeno se tiene una forma exacta de la función radial  $R_{n,l}(r)$ , pero para átomos con más de un electrón hay dos propuestas para su solución, ya sea una función orbital tipo slater -por sus siglas en inglés STO-:

$$\phi_n(r) = Nr^{n-1}e^{-\zeta|r-R_A|}\tag{A.3}$$

o una función orbital gaussiana -GTO por sus siglas en inglés-:

$$\phi_n(r) = Nr^{n-1}e^{-\zeta|r-R_A|^2}\tag{A.4}$$

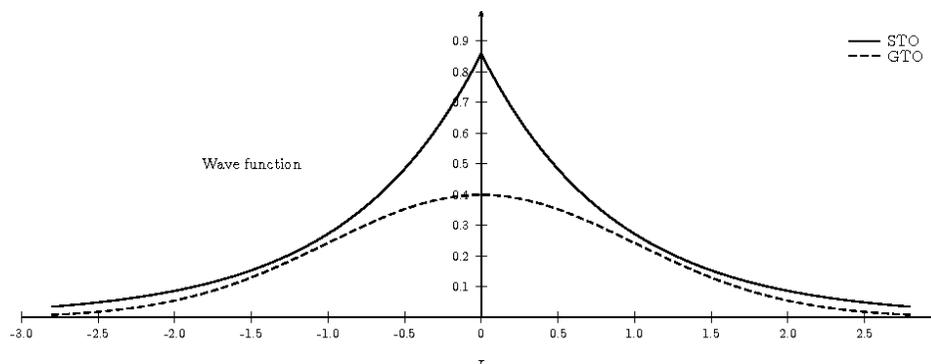


Figura A.1: Comparación entre una función orbital tipo Slater (STO) y una función orbital tipo Gaussiana(GTO)

Considerando el momento angular:

$$\phi_n(r) = N r^{2n-2-l} e^{-\zeta|r-R_A|^2} \quad (\text{A.5})$$

En donde  $N$  es la constante de normalización,  $\zeta$  es el exponente orbital, el cual determina qué tan difusa será la función,  $R_A$  es la posición del núcleo  $A$ , y  $|r - R_A|$  es la distancia del electrón hacia el núcleo  $A$ , la cual de ahora en adelante solamente denotaremos como  $\mathbf{r}$ ; hay que notar ambas funciones dependen exponencialmente de esta distancia.

Existen diferencias sustanciales entre estas funciones: las STO suelen aproximarse más a los orbitales hidrógenoides exactos, tienen un buen comportamiento asintótico -cuando  $\mathbf{r} \rightarrow \infty$ -, y representan bien su comportamiento cuando  $r \rightarrow R_A$  -cúspide nuclear, véase la Figura A.1-, empero, estas no tienen solución analítica para las integrales bielectrónicas -véase la Ecuación 4.20-, por lo que se busca su solución numérica, lo cual demanda mucho tiempo computacional. En contraste las GTO no representan bien la situación física del sistema ya que no tienen una cúspide nuclear y no representan bien el comportamiento asintótico de la función de onda, ya que decaen rápidamente a  $r$  pequeños; la gran ventaja de las GTO es que tiene solución analítica para las integrales bielectrónicas, lo cual las hace computacionalmente eficientes.

Como alternativa se propone representar cada orbital  $\mu$  de Slater a través de combinaciones lineales de orbitales gaussianos:

$$\phi_{\mu}^{STO}(\mathbf{r}) = \sum_i^K c_{i\mu} \phi_i^{GTO}(\mathbf{r}, \zeta_{i\mu}) \quad (\text{A.6})$$

En donde  $K$  es número de funciones gaussianas a emplear, los parámetros  $c_{i\mu}$  y  $\zeta_{i\mu}$  suelen optimizarse de tal manera que representen bien al sistema, los cuales se encuentran reportados en bases de datos -para algunos átomos-<sup>1</sup>. Si por ejemplo se utilizan 3 GTO's para representar a una STO se emplea la nomenclatura STO-3G, si se utilizan 4 STO-4G, y así sucesivamente; mientras más GTO's utilicen se aproximarán mejor a la STO.

### Bases tipo Pople o de valencia desdoblada

No obstante, las funciones STO-nG no representan bien el comportamiento de la densidad electrónica en los procesos de formación y ruptura de enlaces químicos, por lo que es necesario emplear parámetros diferentes, y un tamaño diferente  $K$  de funciones GTO para orbitales internos y de valencia. Pople propuso bases de valencia desdoblada, en donde cada orbital interno  $\psi_{Interna}$  se representa por un  $K$  número de funciones GTO, pero los orbitales de valencia se representan con 2 funciones -valencia desdoblada-: una primera función interna  $\psi_{valencia1}$ , la cual es una combinación lineal de  $M$  GTO's y una segunda función externa de valencia  $\psi_{valencia2}$  la cual es una combinación lineal de  $L$  GTO's, las cuales suelen ser funciones difusas, esto es, con  $\zeta$ 's pequeños, esto es:

$$\psi_{Pople} = \sum_{in}^K c_{in} \phi_{in}^{GTO}(\mathbf{r}, \zeta_{in}) + \sum_{val1}^M c_{val1} \phi_{val1}^{GTO}(\mathbf{r}, \zeta_{val1}) + \sum_{val2}^L \phi_{val2}^{GTO}(\mathbf{r}, \zeta_{val2}) \quad (\text{A.7})$$

Sea por ejemplo, la función 3-21g indica que cada orbital interno está representado por una combinación lineal de 3 GTO's:  $\psi_{Interna} = \sum_{in}^3 c_{in} \phi_{in}^{GTO}(\mathbf{r})$ ; cada orbital de valencia por 2 funciones: la función interna de valencia es una combinación lineal de 2 GTO's:  $\psi_{Valencia1} = \sum_{val1}^2 c_{val1} \phi_{val1}^{GTO}(\mathbf{r}, \zeta_{val1})$  y la función externa de valencia es una sola GTO  $\psi_{Valencia2} = \phi_{val2}^{GTO}(\mathbf{r}, \zeta_{val2})$ . Observe que el guión hace referencia a la separación entre los orbitales internos y los de valencia. Otro ejemplo ilustrativo puede ser la función 6-31g, la

---

<sup>1</sup>Explore por ejemplo el sitio web: <https://bse.pnl.gov/bse/portal>

cual se expresa manera global como:

$$\psi_{6-31g} = \sum_{in}^6 c_{in} \phi_{in}^{GTO}(\mathbf{r}, \zeta_{in}) + \sum_{val1}^3 c_{val1} \phi_{val1}^{GTO}(\mathbf{r}, \zeta_{val1}) + \phi_{val2}^{GTO}(\mathbf{r}, \zeta_{val2})$$

### Flexibilidad en forma y tamaño de la densidad electrónica

Nuevamente, con la finalidad de darle una mejor representación a la topología de la densidad electrónica de las moléculas, a los orbitales de valencia de átomos diferentes de hidrógeno se les suma un conjunto de funciones con orbitales d (o f), esto es momento angular mayor o igual a  $l \geq 2$ , lo cual polariza la densidad electrónica. Sea por ejemplo la base 6-311g\* en donde cada orbital interno tiene 6 GTO's; los orbitales de valencia quedan representado por 3 funciones, una de ellas consta de una combinación de 3 GTO's, la segunda de una sólo GTO y la tercera de una GTO con  $l = 2$ . Es asterisco indica que se trata de una polarización para átomos diferentes de H. Esta base también se puede representar como 6-311g(d)

Para el caso de hidrógeno, se suele agregar a los orbitales de valencia una GTO con momento angular  $l = 1$ , u orbitales tipo  $p$ . Por ejemplo la base 6-311g\*\*, en donde los dos asteriscos indican la doble polarización. Estas bases también se puede representar como 6-311g(d,p)

Además para representar la difusión espacial de la densidad electrónica (o tamaño) a los electrones de valencia se les agrega GTO's con funciones tipo  $s$  o  $p$ , esto es con  $l \leq 1$ . Sea por ejemplo la función 6-311+g(d), en donde el signo + indica que se ha utilizado un orbital difuso  $s$  o  $p$  a los electrones de valencia.

Existen otros conjuntos de funciones de bases, pero para basta con referirse a estas para los objetivos de este estudio. Este tema puede encontrarse más formal en [29].

# Bibliografía

- [1] A.J. LEGGETT, *Testing the limits of quantum mechanics: motivation, state of play, prospect*, **J.phys** **14**(2002).
- [2] LEE T. YANG C. *Question of Parity Conservation in Weak Interactions* **Phys. Rev.** 1956.
- [3] LEE, T.D. YANG, C.N. *Mass Degeneracy of the Heavy Mesons* **Phys. Rev.**, 102, 290 (1956).
- [4] IUPAC *GOLD BOOK: Compendium de chemical terminology* version **2.3.3** 2014.
- [5] EINSTEIN A. PODOLSKY ROSEN; *Can Quantum mechanics description to be considered complete?* **Phys. Rev.** 1935.
- [6] RAMOS, S. *El perfil del hombre y la cultura en México*, ed. Asutral, México 1987.
- [7] CASO, A. *El pensamiento historiográfico de mexicano del siglo XX*, FCE/UNAM, México 1999.
- [8] W. G. MCBRIDE *Thalidomide and Congenital Abnormalities* **MEDICINE, HEALTH, AND BIOETHICS: ESSENTIAL PRIMARY SOURCES** December 16, 1961. p. 291.
- [9] HEGSTROM, ROGER A. KONDEPUDI DILIP K., *The handedness of the universe* **Scientific American** January 1990.
- [10] BARRON, L. D. *Symmetry an molecular chirality* **Chem. Soc. Rev.** 1986, **15**, 189-223.
- [11] M. QUACK *How Important is Parity Violation for Molecular and Biomolecular Chirality?* **Angew. Chem.** Int. Ed. 2002, **41**, 4618-4630.
- [12] M. QUACK *Molecular Parity Violation and Chirality: The Asymmetry of Life and the Symmetry Violation in Physics* Chapter 3 en *Quantum Systems in Chemistry and Physics, Progress in Theoretical Chemistry and Physics* vol. 26 Ed. Springer Science N.Y., USA 2012.
- [13] HUND, F. Z. *Zur Deutung der Molekelspektren. III.* **Physik (1927)** 43: 805.
- [14] ANDREA SZABÓ-NAGY AND LAJOS KESZTHELYI, *Demonstration of the parity-violating energy difference between enantiomers*, en *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* Vol. 96, pp. 4252–4255, April 1999.
- [15] PODLECH, JOACHIM, *New Insight into the source og biomolecular homochirality: an extra-terrestrial origin for molecules of life?* **Angew. Chem. Int. Ed.** **1999**, 38, num. 4.
- [16] CLINE, DAVID B., *On the physical origin of the homochirality of life* , **European Review**, Vol. **13**, Supp. No. 2, 49–59 (2005).
- [17] BAILEY, Jeremy, *et. al.*, *Circular polarization in star-formation regions: implications for biomolecular homochirality*, **Science** vol. 281, July 1998.

- [18] CRONIN, JOHN R. PIZARELLO, SANDRA. *Enantiomeric excesses in meteoritic amino acids*, **Science** vol. 275, 14 february 1997.
- [19] BONNER, WILLIAM A. *Terrestrial and extraterrestrial sources of molecular homochirality* en **Origins of life and evolution of the biosphere** **21**: 407-420, 1992.
- [20] TSUBASA, K. *et al. Extended high circular polarization in the orion massiva star forming region: implications for the origin of homochirality in the solar system*, en **Orig. Life Evol Bioshp** (2010) 40: 335-346.
- [21] BRETT A. MCGUIRE *et al. Discovery of the interstellar chiral molecule propylene oxide (CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>O)* **Science** 17 Jun 2016: Vol. 352, Issue 6292, pp. 1449-1452.
- [22] SCHRÖDINGER, E. (1926b). Quantisierung als Eigenwertproblem (Erste Mitteilung). **Annalen der Physik**, 79, 361–376.
- [23] HOFFMANN, R., *et al. Planar tetracoordinate carbon* en **J. Am. Chem. Soc.** 1970, 92, 16, 4992-4993.
- [24] O. YAÑEZ, *et al. Exploiting electronic strategies to stabilize a planar tetracoordinate carbon in cyclic aromatic hydrocarbons* en **Chem. Commun.**, 2017,53, 12112-12115.
- [25] Johannes T., *et al. Hund's Paradox and the Collisional Stabilization of Chiral Molecules* en **PRL** 103, 023202 (2009).
- [26] BLUM, KARL, *Density Matrix Theory and Applications 3rd edition* Springer.
- [27] ROY, E. DAVIDSON *Reduced density matrix in quantum chemistry*, in **Quantum Chemistry 1976** ACADEMIC PRESS, INC.
- [28] AUDRETSCH, JÜRGEN *Entangled Systems*, WILEY-VCH 2005.
- [29] SZABO, ATTILA AND OSTLUND NEIL S. *Modern quantum chemistry* (1996). DOVER PUBLICATIONS, NY USA.
- [30] CUEVAS, G. CÓRTEZ F. *Introducción a la química computacional*, ed. **FCE**, México 2003.
- [31] M. ARNDT T. JUFFMANN V. VEDRAL, *Quantum physics meets biology.*, **HFSP J.** 2009, 3, 386.
- [32] BUNKER, PHILLIP R JENSEN, PER *Fundamentals of Molecular Symmetry, Part 3*, Insitute of Physics Publishing 2005.
- [33] CIAN O'LUANAIGH *Forty years of neutral currents* en la página del CERN: <https://home.cern/news/news/physics/forty-years-neutral-currents>, consultado el 15 de enero del 2019.
- [34] DIETER HAIDT, DESY *The discovery of the weak neutral currents* en CERN COURIER <https://cerncourier.com/the-discovery-of-the-weak-neutral-currents>, consultado el 15 de enero del 2019.
- [35] FAYNGOLD, M. FAYNGOLD, V. *Quantum Mechanics and Quantum Information*, **wiley-vch** 2013.
- [36] BELL, JOHN. *On the Problem of Hidden Variables in Quantum Mechanics* 1966.
- [37] BELL, JOHN. *On the Einstein Podolsky Rosen Paradox* 1964.

- [38] FREEDMAN, STUART J. CLAUSER, JOHN F. *Experimental Test of Local Hidden-Variable Theories* **Phys. Rev.** 28, 938-941, 1972.
- [39] ESQUIVEL R.O. LÓPEZ-ROSA S. DEHESA J. S., EPL 111, 40009 (2015).
- [40] J S DEHESA, *et al*, *Quantum entanglement in helium*, **J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.** 45 239501 2012.
- [41] ESQUIVEL, R.O., MOLINA-ESPÍRITU MOYOCOYANI, PLASTINO, A.R., DEHESA JESUS S. DEHESA *Quantum Information From Selected Elementary Chemical Reactions: Maximum Entangled Transition State* **Journal of quantum chemistry**, 115, 1417-1430, 2015.
- [42] MOLINA-ESPÍRITU, M. ESQUIVEL, R.O. LÓPEZ-ROSA, S. DEHESA, J.S. *Quantum Entanglement and Chemical Reactivity* JCTC, 5144-5151, 2015.
- [43] REDEI, M. STOELTZNER, M. *von Neumann and the Foundations of Quantum Physics* Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2001.
- [44] SHANNON, C. E. W. WEAVER *The Mathematical Theory of Communication* Urbana: University of Illinois Press. 1949.
- [45] VON NEUMANN, JON *Mathematical foundations of quantum mechanics*, Princeton University Press, 1955.
- [46] MASON, S. F. TRANTER, G.E. *The parity-violating energy difference between enantiomeric*, **Chemical Physics Letters**, Vol. 94, Issue 1, 7 January 1983, Pages 34-37.
- [47] STRELTSOV, ALEXANDER *Quantum Correlations Beyond Entanglement*, Springer 2015.
- [48] VEDRAL, VLATKO *Descodificando la realidad* Biblioteca Buridán, 2010.
- [49] VEDRAL, V. PLENIO, M. B. RIPPIN, M. A. KNIGHT, P. L., *Quantifying Entanglement*, **Phys. Rev. Lett.**, 78, 2275, 24 March 1997.
- [50] K. ECKERT, *et al*. *Quantum correlations in systems of indistinguishable particles*, Annals of Physics **299**, 88-127 (2002).
- [51] SABRE KAIS. *Entanglement, electron correlation, and density matrices*, en *Reduced density-matrix mechanics: with applications to many-electron atoms and molecules*, chapter 18. Advances in Chemical Physics, vol. 134 (2007).
- [52] ZHEN HUANG AND SABRE KAIS. *Entanglement as measure of electron-electron correlation in quantum chemistry calculations*. Chemical Physics Letters 413 (2005), pp. 1-5.
- [53] OTFRIED H. Y GÉZA T., *entanglement detection* en *Physics Reports* 474 (2009) 1-75.
- [54] C. ZANDER, *et al*. *Entropic entanglement criteria for fermion systems*. arXiv:1103.0569v1.
- [55] VIEDMA, C. *Chiral Symmetry Breaking During Crystallization: Complete Chiral Purity Induced by Nonlinear Autocatalysis and Recycling* *Phys. Rev. Lett.*, 94, 065504 (2005).
- [56] VIEDMA C., *et al* *Evolution of Solid Phase Homochirality for a Proteinogenic Amino Acid* J. Am. Chem. Soc., 130, 15274 (2008).
- [57] LÖWDIN P., *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, (1955).

- [58] LÖWDIN P.O., *On the Nonorthogonality Problem*, **Adv. Quantum Chem.** **5** 185, 1970.;
- [59] LÖWDIN P.O. AND SHULL H, *Natural Orbitals in the Quantum Theory of Two-Electron Systems*, **Phys. Rev.** 1956 **101** 1730.
- [60] ESQUIVEL R.O., *et al*, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 2011 **44** 175101.
- [61] R. O. ESQUIVEL, *et al*, *Correlation energy as a measure of non-locality: Quantum entanglement of helium-like systems* en EUROPEAN PHYSICS LETTERS 111 (4), 40009.
- [62] S LÓPEZ-ROSA, *et al* *Quantum entanglement of helium-like systems with varying-Z: compact state-of-the-art CI wave functions* Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics 48 (17), 175002.
- [63] R.O. ESQUIVEL, *et al*, *Quantum information from selected elementary chemical reactions: Maximum entangled transition state*, International Journal of Quantum Chemistry 115 (19), 1417–1430.
- [64] M MOLINA-ESPÍRITU, RO ESQUIVEL, S LOPEZ-ROSA, JS DEHESA J, *Quantum entanglement and chemical reactivity*. Chem. Theory Comput. 11 (11), 5144–5151.
- [65] A.R. PLASTINO, D. MANZANO AND J.S. DEHESA, *Separability criteria and entanglement measures for pure states of N identical fermions*, **EPL** **86** (2009) 20005.
- [66] H.D. ZEH, *On the interpretations of measurement in quantum theory*, *Found. Phys.* **1**, 69-67 (1970).
- [67] H.D. ZEH, *Toward a quantum theory of observation*, *Found. Phys.* **3**, 109-116 (1973).
- [68] O. KÜBLER, H.D. ZEH, *Dynamics of quantum Correlations*, *Ann. Phys. N.Y.* **76**, 405-418 (1973).
- [69] BASSI, ANGELO, ET. AL. *Models o wave-function collapse, underlying theories, and experimental tests* RevModPhys.85.471 (2013).
- [70] ZUREK, W. HUBERT. *Decoherence, einselection, and the quantum origins o the classical*, Rev-ModPhys.75.715 (2003).
- [71] GRIFFITHS, ROBERT B. *Consistent quantum theory* (2003). Cambridge university press.
- [72] MANZANO, DANIEL D. *Information and entanglement measures in quantum systems with applications to atomic physics* (doctoral tesis). Universidad de Granada, Granada, España, Marzo 2010.
- [73] MONIQUE CHAN-HUOT *et al* Anal. Chem. 2013, 85, 9, 4694-4697.
- [74] Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

# ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00095

Matricula: 2171801417

Etiología de la  
Homoquiralidad Molecular  
Mediante un Modelo de  
Decoherencia Cuántica

En la Ciudad de México, se presentaron a las 9:00 horas del día 29 del mes de noviembre del año 2019 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DRA. ANA CECILIA NOGUÉZ GARRIDO  
DR. HUMBERTO LAGUNA GALINDO  
DR. ROBIN PREENJA SAGAR



Bajo la Presidencia de la primera y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: OMAR HERNANDEZ MONTES

OMAR HERNANDEZ MONTES  
ALUMNO

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

REVISÓ

MTRA. ROSALIN SERRANO DE LA PAZ  
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

Acto continuo, la presidenta del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTA

DRA. ANA CECILIA NOGUÉZ GARRIDO

VOCAL

DR. HUMBERTO LAGUNA GALINDO

SECRETARIO

DR. ROBIN PREENJA SAGAR