

Entrelazamiento Electro-Nuclear en un Modelo Unidimensional del Ion Molecular H_2^+

Jose Ignacio Beltrán Larrotta

Trabajo de grado para optar el título de Químico

Director

Jhon Fredy Pérez Torres

Doctor en Química Teórica

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2018

Dedicatoria

A Dios por mi existencia y sabiduría... A mi familia por su amor incondicional.

Autor

Agradecimientos

A Dios en primera instancia, por brindarme con su infinita sabiduría y por poner en mí camino a personas valiosas y por estar en cada paso fortaleciéndome. A la Universidad industrial de Santander, por acompañarme en el proceso de adquisición de conocimiento, por brindarme herramientas para la formación como persona íntegra. Al profesor Jhon Fredy Pérez Torres por vincularme y acogerme en el grupo de investigación Laboratorio de espectroscopía atómica y molecular LEAM, por ser una mano amiga donde siempre encontré apoyo y por sus grandes aportes y su sabia experiencia en el área de química teórica que fueron fundamentales para en el proceso de aprendizaje.

Al grupo de Bioquímica teórica, especialmente a los profesores Martha Daza y Markus Doerr que con los seminarios favorecieron el desenvolverse más en el área de la química teórica.

A mí familia: Luis Ignacio, Amanda del Pilar, Carlos Mateo y Daniela María por su amor y apoyo incondicional en cada etapa de mí vida. Finalmente a mí novia Lynda Andrea, mis amigos de lucha, Wilmar, Jennifer, Jesús, Andrés, Lorena, Laura Emilia y las demás personas que de una u otra forma aportaron en mí proceso de crecimiento académico y personal.

Tabla de Contenido

Introducción	13
Planteamiento del problema	16
Hipótesis	16
1. Objetivos	17
1.1. Objetivo general	17
1.2. Objetivos específicos	17
2. Marco teórico	18
2.1. Espacio de Hilbert	18
2.1.1. Definición	18
2.2. Postulados de la mecánica cuántica	19
2.2.1. Postulado 1	19
2.2.2. Postulado 2	20
2.2.3. Postulado 3	21
2.3. El entrelazamiento cuántico	22
2.3.1. Estados y ensambles puros	22
2.3.2. Estados mezcla	24
2.4. Entrelazamiento entre sistemas bipartitos	26
2.4.1. Teorema de descomposición de Schmidt	27
2.5. Modelo unidimensional del ión molecular H_2^+	31

2.6. Aproximación Born–Oppenheimer	32
3. Metodología	34
3.1. Método de discretización en una malla de Fourier (Marston y Balint-Kurti, 1989) .	35
3.2. Extensión del método de discretización en un grid de Fourier	41
3.3. Cálculo de matrices densidad y entropías de von Neumann	43
4. Resultados y discusión	45
4.0.1. Aproximación Born-Oppenheimer	45
4.0.2. Solución no Born-Oppenheimer	52
5. Conclusiones	60
Referencias Bibliográficas	62

Lista de Tablas

1. Comparación de entropías $S_{vN}(3D)$ (Sanz-Vicario y cols., 2017) y $S_{vN}(1D)$, y energías $U_{1s\sigma g}(R)$ para modelo (3D)(Yue y Madsen, 2013; Madsen y cols., 2012) y para el modelo (1D). 57
2. Porcentajes de error de las entropías de von Neumann y de las Energías asociadas al estado basal. 58

Lista de Figuras

1.	Modelo unidimensional de la molécula H_2^+	42
2.	Curva de energía potencial para $\alpha(R) = 1$ y curva de energía potencial $1_{s\sigma_g}$ (Yue y Madsen,2013; Madsen y cols., 2012)	47
3.	Curva de energía potencial para valores de $\alpha(R)$ óptimos.	50
4.	Valores del parámetro $\alpha(R)$ optimizados	50
5.	Potencial de confinamiento electrónico (PCE) para $\alpha(R)$ óptimos y distancias internucleares de $R= 2,4,6$ y 8	51

Lista de Ápendices

Los apéndices están adjuntos en el CD carpeta 'Apendices-Programas' y puede visualizarlos en base de datos de la biblioteca UIS.

Resumen

Título: ENTRELAZAMIENTO ELECTRO-NUCLEAR EN UN MODELO UNIDIMENSIONAL DEL ION MOLECULAR H_2^{+*}

Autor: JOSE IGNACIO BELTRÁN LARROTTA [†]

Palabras Clave: Entrelazamiento cuántico, ion molecular H_2^+ .

Descripción: El término entrelazamiento cuántico fue propuesto originalmente por Erwin Schrödinger en 1935 para señalar la imposibilidad de separar el estado (o movimiento) global de un sistema de partículas en un productorio de estados de partículas (modos) independientes, y es un fenómeno que normalmente exhiben los sistemas microscópicos de muchos cuerpos. Pese a ser un concepto puramente cuántico, se ha encontrado que también tiene consecuencias en el mundo macroscópico. Para estudiar el fenómeno de entrelazamiento y su cuantificación es necesario resolver la ecuación de Schrödinger correlacionada, sin acudir a aproximaciones de partículas independientes, lo cual limita su estudio *ab initio* a sistemas de pocas partículas. Así, en el mundo molecular, nuestro estudio se ha concentrado en el ion molecular más simple, H_2^+ (Sanz-Vicario, Pérez-Torres, y Moreno-Polo, 2017), en donde se resuelve la ecuación de Schrödinger con cuatro grados de libertad (4GL), uno para la vibración molecular y tres para el movimiento electrónico. Sin embargo, contemplamos aquí un modelo de dimensión reducida para H_2^+ , no exento de correlación electro-nuclear, donde el electrón y dos protones se mueven en una sola dirección, a lo largo del eje internuclear (1D). Este modelo unidimensional ya ha sido empleado en el estudio de procesos moleculares de fotoexcitación (Persson, Burgdörfer, y Gräfe, 2009). En este trabajo estudiamos entonces la cuantificación del entrelazamiento electro-nuclear en un modelo unidimensional del ion H_2^+ . Para ello resolvemos numéricamente la ecuación de Schrödinger empleando el formalismo tipo Fourier de discretización de malla descrito por Marston y Balint-Kurti (Marston y Balint-Kurti, 1989), sin acudir a la aproximación de separabilidad de Born-Oppenheimer. Para cuantificar el grado de entrelazamiento calculamos las entropías de von Neumann a partir de las autofunciones obtenidas para cada estado vibrónico, mediante el formalismo de matrices de densidad reducida. Nuestros resultados 1D son comparados con los recientemente obtenidos (4D) (Sanz-Vicario y cols., 2017).

*Trabajo de grado

[†]Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Jhon Fredy Pérez Torres Ph. D.

Abstract

Title: ELECTRONIC-NUCLEAR ENTANGLEMENT IN ONE-DIMENSIONAL MODEL OF THE H_2^+ ION[‡]

Author: JOSE IGNACIO BELTRÁN LARROTTA [§]

Keywords: Quantum entanglement, molecular ion H_2^+ .

Description: The term quantum entanglement was originally proposed by Erwin Schrödinger in 1935 to show the impossibility of separating the global state (or movement) of a system of particles into a product of states of independent particles (modes). It is also a phenomenon that microscopic systems of lots of objects normally show. Although it is an exclusively a quantum concept, it has been discovered recently that it also has consequences in the macroscopic world. To study this phenomenon and its quantification, it is necessary to solve the correlated Schrödinger equation without turning to approximations of independent particles, which restricts its ab initio study to systems with few particles. Hence, in the molecular world, this manuscript is focused on the simplest molecular ion, H_2^+ (Sanz-Vicario y cols., 2017), where Schrödinger's equation is solved with four degrees of freedom (4 DF), one for molecular vibration and three for electronic movement. However, a reduced-dimension model for H_2^+ is taken into account here, non-exempt from electro nuclear correlation, where the electron and two protons move in one single direction alongside the internuclear axis (1D). This one-dimensional model has already been successfully used for the study of photoexcited molecular processes (Persson y cols., 2009). Therefore, the purpose of this paper is to study the electro-nuclear entanglement quantification in a one-dimensional model of the H_2^+ ion. In order to do that, Schrödinger's equation is solved numerically using the Fourier Grid discretization formalism described by Martson and Balint-Kurti (Marston y Balint-Kurti, 1989), without turning to the Born-Oppenheimer approximation. To quantify the degree of entanglement von Neumann entropies are calculated from the Eigenfunctions obtained for each vibronic state through the reduced density matrix formalism. The results obtained in 1D are compared with the ones recently obtained 4D (Sanz-Vicario y cols., 2017).

[‡]Trabajo de grado

[§]Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Jhon Fredy Pérez Torres Ph. D.

Introducción

El entrelazamiento cuántico (en alemán *Quantenverschränkung*) es uno de los fenómenos de mayor controversia en el mundo cuántico. El término fue introducido en 1935 por E. Schrödinger para señalar la imposibilidad de separar el estado de un sistema de partículas en estados de partículas individuales, cuando estas últimas se encuentran entrelazadas. Este fenómeno no tiene equivalente clásico, y se puede presentar aun cuando las partículas se encuentran separadas espacialmente. Este hecho llevó a Einstein, Podolsky y Rosen a plantear una serie de situaciones (experimentos mentales) en las que aparentemente se mostraba a la mecánica cuántica como una teoría incompleta que no podía representar la realidad. Estos experimentos mentales terminaron resumiéndose en lo que se conoce como paradoja EPR (Einstein, Podolsky y Rosen). En su versión original, la paradoja plantea que para dos partículas que se alejan luego de una colisión, se puede en principio, hacer mediciones sobre una de ellas (como la posición o el momento), e indirectamente inferir información sobre la otra partícula sin efectuar medición sobre ella asumiendo la ley de conservación del momento, invalidándose el principio de incertidumbre de Heisenberg para ciertas circunstancias. Schrödinger respondió a esta paradoja con la idea de entrelazamiento cuántico, indicando que el resultado de la medición sobre una de las partículas es realmente el resultado de la medición sobre todo el sistema, aun cuando las partículas se encontraran espacialmente separadas, pues ambas se encuentran entrelazadas y no es posible considerarlas como sistemas independientes. Dado que el entrelazamiento es un fenómeno puramente cuántico, se podría anticipar, que sólo se puede observar a nivel atómico o molecular, sin embargo, el entrelazamiento también se ha observado en sistemas macroscópicos de diamantes (Lee y cols., 2011), sistemas biológicos tales como complejos fotosintéticos (LHC) (Sarovar, Ishizaki, Fleming, y Whaley, 2010) y en la migración de aves (Zhang, Berman, y Kais, 2014).

Por otro lado, el avance en hardware y desarrollo de técnicas computacionales para resolver numé-

ricamente la ecuación de Schrödinger, ha permitido que muchas áreas derivadas de la mecánica cuántica evolucionen considerablemente hasta el punto de convertirse en un campo de investigación. Como ejemplo podemos citar la física atómica y molecular, la química cuántica o la dinámica cuántica de sistemas atómicos y moleculares acoplados a la radiación láser. Uno de los sistemas fundamentales y comunes a los campos mencionados anteriormente es el ion molecular H_2^+ , por ser el sistema molecular más sencillo. Éste permite el modelamiento de numerosos fenómenos, por ejemplo, el estudio de la interacción del H_2^+ con pulsos láser ultracortos ha permitido la reconstrucción de la curva de energía potencial $U_{1s\sigma_g}(R)$ a partir de medidas experimentales (Feuerstein y Thumm, 2003; Ergler y cols., 2006; Feuerstein y cols., 2007), la medición de densidades de probabilidad nuclear (Schmidt y cols., 2012), y la reconstrucción de las densidades de flujo nuclear (Manz, Pérez-Torres, y Yang, 2013; Pérez-Torres, 2015). Aunque la ecuación de Schrödinger para el H_2^+ puede resolverse numéricamente para 4 grados de libertad (4GL) o (3D), en el que el electrón se mueve en 3 dimensiones y los núcleos en 1 dimensión (vibración) (Paramonov, 2005; Karr y Hilico, 2006; Mátyus, Hutter, Müller-Herold, y Reiher, 2011; Mátyus y Reiher, 2012; Niederhausen, Thumm, y Martín, 2012; Pérez-Torres, 2013), en ocasiones se puede reducir la dimensionalidad del Hamiltoniano a 3 e incluso a 2 sin afectar considerablemente la física que se desea describir (Kulander, Mies, y Schafer, 1996).

Otro aspecto interesante del H_2^+ es que exhibe entrelazamiento entre el movimiento electrónico y nuclear. Recientemente se ha cuantificado el grado de entrelazamiento en el H_2^+ empleando el formalismo de matrices de densidad en un modelo de (3D) del H_2^+ (Sanz-Vicario y cols., 2017). Sin embargo, para nuestro conocimiento, el entrelazamiento electro-nuclear en el H_2^+ nunca ha sido estudiado en modelos de dimensiones reducidas 2D o 1D, aun cuando estos modelos en ocasiones arrojan resultados similares a los obtenidos en 3D. Es entonces el tema principal de esta propuesta de investigación, estudiar el entrelazamiento cuántico entre el movimiento electrónico y el movimiento

nuclear en un modelo 1D del H_2^+ , entendiéndose que 1D hace referencia a dos grados de libertad 2GL, uno para el electrón y otro para los núcleos.

Planteamiento del problema

Como se mencionó anteriormente, los modelos de dimensión reducida del ión molecular H_2^+ son en ocasiones bastante útiles para representar la física de este sistema sin la necesidad de recurrir a ecuaciones complicadas. Por otro lado, recientemente se ha estudiado el entrelazamiento entre el movimiento nuclear y el movimiento electrónico en el H_2^+ considerando todos los grados de libertad de movimiento para el electrón acoplado al movimiento vibracional de los núcleos (Sanz-Vicario y cols., 2017). Surge entonces la siguiente inquietud: para un modelo unidimensional con dos grados de libertad del H_2^+ , es decir en donde tanto el electrón como los núcleos se mueven en una sola dimensión, y puede reproducir cantidades como por ejemplo las curvas de energía potencial que se obtendrían con un Hamiltoniano en el que se consideren todos los grados de libertad, ¿podría este modelo reproducir el entrelazamiento electro-nuclear?, o puesto en forma cuantitativa, ¿es posible obtener las entropías de von Neumann asociadas al entrelazamiento electro-nuclear del H_2^+ con un modelo unidimensional?. Las dos preguntas anteriores resumen el problema central de esta propuesta de investigación. La importancia del tema de investigación queda justificada por el éxito que han tenido los modelos 1D y 2D para describir la física de algunos sistemas, simplificando considerablemente el esfuerzo computacional, sin embargo no se tiene conocimiento de que se haya estudiado el entrelazamiento en modelos moleculares con dimensiones reducidas.

Hipótesis

Es posible describir el entrelazamiento entre el movimiento electrónico y el movimiento nuclear para el ion molecular H_2^+ empleando un Hamiltoniano unidimensional en el que las partículas se mueven a lo largo de un único eje.

1. Objetivos

1.1. Objetivo general

- ✓ Determinar el grado de entrelazamiento electro–nuclear de un modelo unidimensional del H_2^+ .

1.2. Objetivos específicos

- ✓ Implementar un programa computacional para resolver la ecuación de Schrödinger del H_2^+ [1D] empleando el formalismo de discretización de Fourier.
- ✓ Calcular las autofunciones y autovalores de los distintos estados vibrónicos del H_2^+ [1D].
- ✓ Calcular las entropías de von Neumann para cada estado vibrónico del H_2^+ [1D] empleando las matrices de densidad reducida.
- ✓ Determinar el grado de entrelazamiento electro–nuclear del H_2^+ [1D] mediante las entropías de von Neumann y compararlas con los resultados reportados en la literatura para el H_2^+ [3D].

Debe entenderse por H_2^+ [1D] un modelo para el ion molecular hidrógeno donde tanto el electrón como los núcleos se mueven en una dimensión, por lo tanto, tendremos un Hamiltoniano con 2 grados de libertad, uno para el movimiento electrónico y otro para el movimiento nuclear.

2. Marco teórico

2.1. Espacio de Hilbert

El espacio de Hilbert es una clase de espacio normado que permite la generalización de propiedades geométricas importantes (dependencia con el ángulo entre vectores, fundamentalmente la perpendicularidad). Previo a definir un espacio de Hilbert, se define los espacios pre-Hilbert que poseen una propiedad importante, el producto interior.

2.1.1. Definición

Un espacio con producto interior (pre-Hilbert) es un espacio vectorial \mathcal{V} el cual define una aplicación $\langle \cdot, \cdot \rangle : \mathcal{V} \times \mathcal{V} \rightarrow \mathcal{E}$, donde \mathcal{V} es un espacio normado, siendo la norma definida como $\|x\| = \sqrt{\langle x, x \rangle}$, de modo que también es métrico, es decir:

1. $d(x, y) \geq 0$ y $d(x, y) = 0 \Leftrightarrow x = y$
2. $d(x, y) = d(y, x)$
3. $d(x, z) \leq d(x, y) + d(y, z)$

siendo $d(x, y)$ la función distancia:

$$d(x, y) = \|x - y\| = \sqrt{\langle x - y, x - y \rangle} \quad (1)$$

de forma tal que $[\mathcal{V}, d]$ conforman un espacio métrico, por lo que cumple los siguientes axiomas :

1. Aditividad $\langle x + y, z \rangle = \langle x, z \rangle + \langle y, z \rangle$
2. Homogeneidad $\langle \alpha x, y \rangle = \alpha \langle x, y \rangle$

3. Conmutatividad $\langle x, y \rangle = \langle y, x \rangle$

4. Definiendo vectores positivos: $\langle x, x \rangle \geq 0$ y $\langle x, x \rangle = 0 \Leftrightarrow x = 0$

A partir de los axiomas establecidos, es posible definir propiedades como:

1. $\langle x, 0 \rangle = 0$

2. $\langle x, y \rangle = 0 \Leftrightarrow y = 0$

3. $\langle x, \alpha y + \beta z \rangle = \langle x, \alpha y \rangle + \langle x, \beta z \rangle = \alpha \langle x, y \rangle + \beta \langle x, z \rangle$

Resumiendo, un espacio pre-Hilbert completo \mathcal{V} es normado, donde la norma esta asociada al producto escalar, determinado por $\|x\|$ para todo $x \in \mathcal{V}$, cuando la norma es completa se dice que conforma un espacio de Hilbert.

2.2. Postulados de la mecánica cuántica

A continuación, se realiza una breve revisión de los postulados de la mecánica cuántica asociados al concepto de medida.

2.2.1. Postulado 1

El estado de un sistema mecanocuántico se encuentra descrito por una función de estado o vector de estado $|\psi_i\rangle$ el cual dependerá estrictamente de las coordenadas posición de los constituyentes del sistema y del tiempo. El vector de estado contiene toda la posible información acerca del sistema(Engel y cols., 2006).

2.2.2. Postulado 2

A todo observable A (propiedad física) se le puede asociar un operador lineal hermítico \hat{A} , el cual actúa sobre el espacio de Hilbert \mathcal{H} del sistema de interés (Bagan, 2001). Los operadores se pueden representar matricialmente, con lo cual \hat{A} se puede escribir como:

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & \dots & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & \dots & \dots & a_{2n} \\ \cdot & \dots & \dots & \cdot \\ a_{n1} & \dots & \dots & a_{nn} \end{pmatrix} \quad (2)$$

mientras que la representación matricial de la adjunta del operador \hat{A} estará dada por:

$$A^\dagger = \begin{pmatrix} a_{11}^* & \dots & \dots & a_{n1}^* \\ a_{12}^* & \dots & \dots & a_{n2}^* \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ a_{1n}^* & \dots & \dots & a_{nn}^* \end{pmatrix} \quad (3)$$

como el operador \hat{A} es hermítico ($\hat{A} = \hat{A}^\dagger$), entonces se cumple que A es igual a su transpuesta A^\dagger . Recuerde que los operadores hermíticos al aplicarlos sobre autovectores arrojan autovalores reales, ya que $a_{ji}^* = a_{ij}$. Considere que:

$$|a\rangle = \sum a_j |e_j\rangle \quad (4)$$

$$\langle a| = \sum a_j^* \langle e_j| \quad (5)$$

$$(6)$$

Cualquier operador hermitico o autoadjunto puede ser descrito en términos de autovectores base ortogonales, de forma que el operador \hat{A} se describe en términos de $|e_i\rangle$

$$\hat{A} = \sum_i a_i |e_i\rangle \langle e_i| \quad (7)$$

se denota a $\hat{E}_i = |e_i\rangle \langle e_i|$ como proyector espectral (Bagan, 2001) y satisface que:

$$\hat{E}_i^\dagger = \hat{E}_i \quad (8)$$

$$\hat{E}_i \geq 0 \quad (9)$$

la ecuación (8) implica la hermiticidad del operador \hat{E}_i .

El proyector cumple con la propiedad de cerradura:

$$\sum_i \hat{E}_i = \hat{I}_e \quad (10)$$

$$\sum_i |e_i\rangle \langle e_i| = \hat{I}_e \quad (11)$$

2.2.3. Postulado 3

El resultado de un observable físico A será el autovalor obtenido al aplicar el operador hermítico \hat{A} sobre un autovector. El estado de un sistema en particular se encuentra descrito por $|\psi_i\rangle$; de forma que al medir el observable A , aplicando \hat{A} sobre $|\psi_i\rangle$, el valor medio $\langle \hat{A} \rangle$, es decir, el posible valor que toma el observable entre los valores que este toma en cada i -ésimo estado, vendrá determinado por (Bagan, 2001):

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_i p_i \langle \psi_i | \hat{A} | \psi_i \rangle \quad (12)$$

siendo $\langle \psi_i | \hat{A} | \psi_i \rangle = \langle \hat{A} \rangle_{\psi}$ y p_i indica las diferentes probabilidades de encontrar el sistema en uno de los numerosos i -estados. Donde la suma de p_i deberá ser igual a 1 (Weinberg, 2015), es decir,

$$\sum_i p_i = 1 \quad (13)$$

2.3. El entrelazamiento cuántico

El concepto de probabilidad es introducido en mecánica cuántica por el hecho de que no es posible conocer en su totalidad el estado de un sistema en particular, ya que un sistema puede hallarse en uno de los numerosos estados representados comúnmente con funciones de estado o autovectores $|\psi_i\rangle$ (los cuales deben cumplir con la propiedad de normalización y no necesariamente con la de ortogonalidad). Este hecho se indica mediante probabilidades p_i . En estos casos es conveniente definir un operador estadístico, el operador matriz densidad, introducido inicialmente por Landau, y de forma independiente con un trabajo mucho más completo, por von Neumann (Gratton, 2002).

2.3.1. Estados y ensambles puros

Al considerar un sistema mecanocuántico y al ser \mathcal{H} el espacio de Hilbert, espacio en el que se describe su formalismo cuántico, si se conoce la mayor información sobre el sistema, se dice entonces que el sistema se encuentra en un estado puro; lo que implica que es posible realizar la descripción matemática de forma completa de cada estado perteneciente al sistema mediante un autovector $|\psi_i\rangle$, tal que $|\psi_i\rangle \in \mathcal{H}$ (Gratton, 2002). Ahora, un ensamble puro se encuentra constituido fundamentalmente por N -replicas del sistema mecanocuántico que se encuentran en el mismo estado puro, sin embargo, se tendrán conjuntos de posibles valores que puede tomar una determinada magnitud física, es decir, al examinar cada replica dentro del ensamble se hallaran valores aleatorios para cada variable dinámica. Sea entonces \hat{A} un operador lineal el cual está asociado a una variable

dinámica, y considerando a $|\psi_i\rangle$ autovector del operador, es decir,

$$\hat{A}|\psi_i\rangle = a_i|\psi_i\rangle \quad (14)$$

donde a_i es el conjunto de los posibles valores que puede asumir la variable dinámica representada por el operador asociados a cada estado.

La forma conveniente de calcular los valores medios para un observable específico es mediante el uso del operador densidad, definido como:

$$\hat{\rho} = \sum_i p_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| = \sum_i p_i \hat{\rho}_i, \quad (15)$$

Siendo ($\hat{\rho}_i$) el proyector espectral, descrito como:

$$\hat{\rho}_i = |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \quad (16)$$

además, el operador densidad ($\hat{\rho}$) es un operador hermítico, no negativo y de traza unidad; puesto que es autoadjunto puede ser descrito en términos de autovectores ortonormales, debido a esto se encuentra definido en función del proyector.

Por otro lado, el valor medio se puede dar en términos del operador de matriz densidad siguiendo la ecuación (12)

$$\langle \hat{A} \rangle_\psi = \sum_i \langle \psi_i | \hat{A} | \psi_i \rangle = tr(\hat{\rho} \hat{A}) \quad (17)$$

Ahora bien, particularizando y recordando que para un ensamble puro cada réplica se encuentra en el j -ésimo estado, estado puro, luego la probabilidad de encontrarlo en los demás estados diferentes

de j es cero, es decir, $p_i = 0 \Leftrightarrow i \neq j$ y $p_i = 1 \Leftrightarrow i = j$ (Gratton, 2002), es decir partiendo de (15):

$$\hat{\rho} = \sum_i p_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \quad (18)$$

aplicando las condiciones:

$$\hat{\rho} = 0 + 0 \dots + p_j |\psi_j\rangle \langle \psi_j| + \dots + 0 = p_j |\psi_j\rangle \langle \psi_j| \quad (19)$$

$$\hat{\rho} = p_j |\psi_j\rangle \langle \psi_j| = p_j \hat{\rho}_j \quad (20)$$

pero $p_j = 1$, entonces

$$\hat{\rho} = |\psi_j\rangle \langle \psi_j| = \hat{\rho}_j \quad (21)$$

dichas condiciones llevan a que el operador densidad para un estado puro sea equivalente al operador proyector espectral.

2.3.2. Estados mezcla

Existen sistemas que no pueden ser descritos mediante un único vector de estado, es decir, no corresponden a estados puros sino a una mezcla de ellos. Tomando la existencia de N -sistemas idénticos, preparados de igual forma, a los cuales se les desea determinar un observable físico A ; el valor medio $\langle A \rangle$ estará definido como:

$$\langle A \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N a_i \quad (22)$$

siendo a_i el resultado de la medida del observable A para el i -ésimo sistema.

Así mismo, en una mezcla cada uno de los N -sistemas idénticos estará en un estado puro determinado, por lo que existe una probabilidad p_i de estar en el estado puro $|\psi_i\rangle$ (Oller, s.f.; Gratton, 2002).

Tomando los autovectores $|\psi_j\rangle$ representados bajo vectores base ortonormales $|e_j\rangle$, se definen dichos autovectores como:

$$|\psi_i\rangle = \sum_{j=1} \psi_{ji} |e_j\rangle \quad (23)$$

$$\langle\psi_i| = \sum_{j=1} \psi_{ji} \langle e_j|, \quad (24)$$

por lo tanto, el conjunto de autovectores $\{|\psi_i\rangle\}$ cumplen con las propiedades:

1. Relación de completitud o cierre

$$\sum_i |\psi_i\rangle \langle\psi_i| = \hat{I}_\psi \quad (25)$$

2. Propiedad de orto-normalidad. Partiendo del hecho que $\langle\psi_i| = |\psi_i\rangle^*$; y sea $|\psi'_i\rangle$ otro vector de la misma base, entonces:

$$\langle\psi_i|\psi'_i\rangle = \delta_{\psi\psi'} \quad (26)$$

Se resalta que los autovectores $|\psi_i\rangle$ cumplen con (25), implica la definición del operador de matriz densidad para un estado mezcla como se describe en la ecuación (15).

Puede demostrarse que la representación matricial del operador matriz densidad $\hat{\rho}$ en una base es siempre positivo(Weinberg, 2015), donde cualquiera de sus autovalores son siempre números

positivos, sí y sólo sí $p_k \geq 0$. Luego se cumple que:

$$Tr(\rho) = \sum_i \langle \psi_i | \hat{\rho} | \psi_i \rangle \quad (27)$$

$$= \sum_i \langle \psi_i | \sum_k p_k | \psi_k \rangle \langle \psi_k | \psi_i \rangle \quad (28)$$

$$= \sum_{ik} \langle \psi_i | p_k | \psi_k \rangle \langle \psi_k | \psi_i \rangle \quad (29)$$

$$= \sum_{ik} p_k \delta_{ik} \delta_{ki} \quad (30)$$

$$= \sum_k p_k = 1 \quad (31)$$

2.4. Entrelazamiento entre sistemas bipartitos

En mecánica cuántica al considerar un sistema constituido por subsistemas, en pocas palabras, un conjunto conformado por 2 o más partículas, la descripción del sistema se da en términos de la función de onda que engloba los componentes de este mismo, esto implica que no es posible definir los subsistemas como sistemas aislados con estados individuales. Lo anterior trae como consecuencia que los observables de cada subsistema no sean ajenos entre sí, existirá entonces una correlación entre estos, dicha propiedad del sistema cuántico se le conoce como entrelazamiento cuántico.

Así mismo, esta propiedad es consecuencia física de la descripción común entre los componentes de un sistema mecano-cuántico en un espacio determinado (Schrödinger, 1935). La comprensión del entrelazamiento de los estados fundamentales de cada uno de los constituyentes del sistema de estudio como propiedad permite tener un mayor entendimiento de los fenómenos cuánticos, tales como la superconductividad, el efecto Hall cuántico, las transiciones de fase cuántica, entre otros (Preskill, 2000; Osborne y Nielsen, 2002; Zanardi y Wang, 2018).

Considerando los espacios de Hilbert \mathcal{H} de dimensión finita, sea entonces un sistema mecano-cuántico conformado por dos subsistemas A y B, los cuales desarrollan su formalismo cuántico en espacios de Hilbert diferentes \mathcal{H}_A y \mathcal{H}_B respectivamente, de forma que cada subsistema se describe bajo bases diferentes $|a_i\rangle$ y $|b_m\rangle$ que cumplen con la propiedad de ser ortonormales, entonces las funciones de onda asociadas a cada subsistema se representan en términos de sus vectores base correspondiente, de la siguiente manera:

$$|\psi_j^A\rangle = \sum_i c_{ij} |a_i\rangle \quad (32)$$

$$|\psi_l^B\rangle = \sum_m c_{ml} |b_m\rangle \quad (33)$$

2.4.1. Teorema de descomposición de Schmidt

La descomposición de Schmidt para sistemas bipartitos proporciona un criterio para determinar si los estados puros del sistema están entrelazados o son separables, sin embargo, no es medida del grado de entrelazamiento. Entendiéndose los estados puros separables como aquellos en los que se conoce la máxima información tanto del sistema compuesto como para cada uno de los constituyentes de este, es decir, los constituyentes del sistema se encuentran en estados puros. Por otro lado, los estados puros entrelazados, descritos por $|\Psi\rangle$, son aquellos en los que se conoce de forma completa la información del sistema, mientras que los subsistemas se encuentran descritos por estados mezclas es decir que las funciones de onda no arrojan información máxima sobre el sistema.

El estado puro de un sistema bipartito $|\Psi\rangle$, se expresa como el producto tensorial de las bases

ortonormales asociadas a cada subsistema(Bagan, 2001):

$$|\Psi\rangle = \sum_i^{dA} c_i |a_i\rangle \otimes \sum_m^{dB} c_m |b_m\rangle \quad (34)$$

$$|\Psi\rangle = \sum_{i,m}^r C_{im} |a_i\rangle \otimes |b_m\rangle \quad (35)$$

$$(36)$$

siendo $C_{im} = c_i * c_m$ los coeficientes de expansión, $dA = Dim\mathcal{H}_A$, $dB = Dim\mathcal{H}_B$, (r) el rango de Schmidt; Además de considerar que $|\Psi\rangle \in \mathcal{H}$, donde $\mathcal{H} = \mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$ para estados entrelazados y $\mathcal{H} = \mathcal{H}_A + \mathcal{H}_B$ para estados separables(Sanz-Vicario y cols., 2017).

Por otro lado, (r) es un real positivo menor o igual que el mínimo entre las dimensiones de \mathcal{H}_A y \mathcal{H}_B tal que:

$$r \leq \min(dA, dB). \quad (37)$$

Esto lleva a extender el concepto de operador densidad para estados puros de sistemas bipartito, descrito como(Sanz-Vicario y cols., 2017):

$$\hat{\rho} = |\Psi\rangle\langle\Psi| \quad (38)$$

$$\hat{\rho} = \sum_{i,m}^r C_{im} |a_i, b_m\rangle \sum_{j,k}^r C_{jk}^* \langle a_j, b_k| \quad (39)$$

$$(40)$$

donde $C_{im}C_{jk}^* = p_{imjk}$ de forma que:

$$\hat{\rho} = \sum_{i,m} \sum_{j,k} p_{imjk} |a_i, b_m\rangle \langle a_j, b_k| \quad (41)$$

Análoga a la ecuación (15), por otro lado, los operadores densidad reducidos para cada componente

del sistema vienen definidos como:

$$\hat{\rho}^a = Tr_b |\Psi\rangle\langle\Psi| = \sum_m^{dB} C_{im} C_{im}^* |a_i, b_m\rangle\langle a_i, b_m| \quad (42)$$

$$\hat{\rho}^b = Tr_a |\Psi\rangle\langle\Psi| = \sum_i^{dA} C_{im} C_{im}^* |a_i, b_m\rangle\langle a_i, b_m| \quad (43)$$

$$(44)$$

dichos operadores densidad reducidos describen estados mezcla. Estos operadores cumplen con las propiedades de ser Hermiticos (autoadjuntos), sus autovalores son positivos y de traza unidad, además de ser diagonalizables.

La descomposición de Schmidt admite que cualquier estado bipartito puro puede ser expresado en una expresión más sencilla:

$$|\Psi\rangle = \sum_j^r \sqrt{\lambda_j} |u_j\rangle \otimes |v_j\rangle \quad (45)$$

donde $[|u_j\rangle, |v_j\rangle]$ son bases ortogonales reducidas de Schmidt, que cumplen con:

$$|u_j\rangle = \sum_i c_{ij} |a_i\rangle \quad (46)$$

$$|v_j\rangle = \sum_m c_{mj} |b_m\rangle \quad (47)$$

Describiendo nuevamente el operador densidad y los operadores densidad reducidos para los

subsistemas en términos de las bases reducidas de Schmidt se obtiene las expresiones:

$$\hat{\rho} = |\Psi\rangle\langle\Psi| = \sum_j^r \lambda_j |u_j, v_j\rangle\langle u_j, v_j| \quad (48)$$

$$\hat{\rho}^u = Tr_v |\Psi\rangle\langle\Psi| = \sum_j \lambda_j |u_j\rangle\langle u_j| \quad (49)$$

$$\hat{\rho}^v = Tr_u |\Psi\rangle\langle\Psi| = \sum_j \lambda_j |v_j\rangle\langle v_j| \quad (50)$$

al aplicar los operadores densidad reducidos a sus respectivas bases, se cumple que:

$$\hat{\rho}^u |u_j\rangle = \lambda_j |u_j\rangle \quad (51)$$

$$\hat{\rho}^v |v_j\rangle = \lambda_j |v_j\rangle \quad (52)$$

los autovalores de dichos operadores densidad son los coeficientes reducidos (λ_j), de forma tal que estos autovalores coinciden para ambos operadores densidad. Los autovalores, es decir, los coeficientes reducidos satisfacen con $0 \leq \lambda_j \leq 1$ ya que es el equivalente a la probabilidad (p_j) en la definición de operador densidad para estados mezcla, recordando que los subsistemas se encuentran en estados mezcla.

El teorema de descomposición de Schmidt, como se mencionó con anterioridad, establece un criterio que determina si existe entrelazamiento entre los estados de los constituyentes de un sistema, pero no establece una medida del entrelazamiento. Sin embargo, pese a que el teorema de Schmidt no determina el grado de entrelazamiento, su uso permite construir los operadores densidad reducidos los cuales permiten definir la entropía de von Neumann que estipula el grado de entrelazamiento en el sistema.

La entropía de von Neumann se encuentra definida en términos de las matrices densidad reducida

ρ_u y ρ_v para los constituyentes A y B de la siguiente manera:

$$S[\Psi] = -Tr[\rho^v \log_2(\rho^v)] = -Tr[\rho^u \log_2(\rho^u)]. \quad (53)$$

2.5. Modelo unidimensional del ión molecular H_2^+

Con frecuencia es de gran utilidad examinar el comportamiento de sistemas complejos de interés mediante el uso de modelos simplificados. Lo usado habitualmente en los modelos es la simplificación en el número de dimensiones, es decir, sólo se incluye en el modelo las coordenadas de mayor relevancia en el comportamiento del sistema. Por ejemplo, el confinamiento del movimiento electrónico en una dimensión espacial para sistemas atómicos se emplea ocasionalmente en experimentos numéricos (Kulander y cols., 1996). Ahora bien, en el modelo unidimensional para el electrón, se considera su movimiento a lo largo de un eje coordenado fijo, por ejemplo, el eje x , con un potencial determinado de modo que limita su movimiento. Un ejemplo es el caso típico de pozo de potencial cuadrado centrado en el origen, teniendo en cuenta las características del pozo, tales como su profundidad U y su ancho a (Robinson, 1961). La fortaleza del pozo λ dependerá de estos parámetros de la siguiente manera:

$$\lambda = Ua. \quad (54)$$

El modelo empleado para un átomo se puede extender para representar sistemas diatómicos, bien sean heteronucleares u homonucleares, como en el caso del H_2^+ , en donde se consideran dos potenciales nucleares para describir el confinamiento del electrón (Robinson, 1961).

A continuación, se describe un modelo bastante simple para la molécula H_2^+ . La función de onda que describe el sistema molecular dependerá de la distancia internuclear R que hace referencia al movimiento vibracional, y de la coordenada electrónica x que se mide respecto al centro de masas

de la molécula, de manera que la energía potencial de la molécula corresponde a (Yue y Madsen, 2014):

$$V(x, R) = V_{eN}(x, R) + V_N(R) \quad (55)$$

$$V_{eN} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{(x - \frac{R}{2})^2 + \alpha(R)}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{(x + \frac{R}{2})^2 + \alpha(R)}} \quad (56)$$

$$V_N(R) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} \quad (57)$$

donde e es la carga fundamental, ϵ_0 es la permitividad del vacío, y $\alpha(R)$ es un parámetro que evita la divergencia para $x = \pm R/2$. Así, el Hamiltoniano del sistema de interés vendrá determinado como:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_R^2}{2\mu} + \frac{\hat{p}_x^2}{2m_e} + V(x, R) \quad (58)$$

con $\mu = m_p m_p / (m_p + m_p)$ la masa nuclear reducida, m_p la masa del protón y m_e la masa del electrón.

2.6. Aproximación Born–Oppenheimer

En la aproximación Born–Oppenheimer se escribe la función de onda como un producto de una función de onda electrónica y una función de onda nuclear, es decir

$$\psi^{\text{BO}}(x, R) = \phi(x; R)\chi(R) \quad (59)$$

donde $\phi(x; R)$ es autofunción del operador Hamiltoniano electrónico $\hat{H}_e(x; R)$ y R es ahora un parámetro que está fijo, es decir

$$\hat{H}_e(x; R)\phi(x; R) = U(R)\phi(x; R) \quad (60)$$

con

$$\hat{H}_e(x; R) = \frac{\hat{p}_x^2}{2m_e} + V_{eN}(x; R) + V_N(R). \quad (61)$$

La ecuación (60) se resuelve entonces para cada valor de R obteniéndose un conjunto de funciones de onda y autovalores para cada valor de R . Luego se resuelve la ecuación de autovalores para el movimiento nuclear,

$$\hat{H}_N(R)\chi(R) = E\chi(R) \quad (62)$$

con

$$\hat{H}_N(R) = \frac{\hat{p}_R^2}{2\mu} + U(R) \quad (63)$$

el Hamiltoniano nuclear. A la función $U(R)$ se le conoce como curva de energía potencial y tiene un papel importante en la dinámica cuántica molecular. Se observa que la función de Born–Oppenheimer $\psi^{\text{BO}}(x, R)$ no es una autofunción del Hamiltoniano total del sistema, pues las derivadas de la parte electrónica de la función de onda con respecto a la coordenada nuclear $d\phi(x; R)/dR$ y $d^2\phi(x; R)/dR^2$ se han omitido. Así, el término cinético de los núcleos da origen a un acoplamiento entre los estados electrónicos y nucleares de la molécula, sin embargo el uso de la aproximación de Born–Oppenheimer ($d\phi(x; R)/dR = d^2\phi(x; R)/dR^2 = 0$) permite un tratamiento bastante simplificado y acertado del estado electrónico basal de la mayoría de sistemas moleculares. Mas aún, en el modelo unidimensional del H_2^+ , el parámetro $\alpha(R)$ bajo la aproximación de Born–Oppenheimer, se puede emplear para ajustar la curva $U(R)$ a la verdadera curva de energía potencial $U_{1s\sigma_g}(R)$ del H_2^+ con todos sus grados de libertad. En este trabajo se empleará entonces la aproximación de Born–Oppenheimer para calcular $\alpha(R)$ previo a resolver la ecuación de Schrödinger para el modelo unidimensional del H_2^+ de manera completa, es decir, sin hacer una separación de funciones de onda en movimiento electrónico y movimiento nuclear.

3. Metodología

El método de Fourier Grid Hamiltonian (Marston y Balint-Kurti, 1989) FGH fue introducido en 1989 como un método variacional (Light, Hamilton, y Lill, 1985), robusto y de fácil manejo (Stare y Balint-Kurti, 2003b). Dicho método permite calcular autovalores y autovectores a partir de la resolución numérica de la ecuación de Schrödinger unidimensional. El método FGH se puede extender para el estudio de sistemas con potenciales locales o no locales, sistemas en donde haya acoplamiento de estados internos (Brau y Semay, 1998), sistemas que tengan asociado fuerzas de Coulomb o bien para cálculos de largo alcance (Stare y Balint-Kurti, 2003b).

FGH es un método que se basa en el hecho que el operador de energía cinética \hat{T} se representa de mejor forma en el espacio del momentum lineal, es decir, expresarlo en la base $|k_k\rangle$. Mientras que el operador de energía potencial \hat{V} se representa en el espacio de las coordenadas espaciales $|x_i\rangle$ (Brau y Semay, 1998).

En consecuencia, el método requerirá para la resolución de la ecuación de Schrödinger la evaluación equiespaciada de un potencial en el espacio a evaluar, lo cual afectará de manera directa la amplitud de los autovectores en los puntos de la malla (grid). Ahora bien, la exactitud del FGHM dependerá estrictamente del número de puntos de la malla (grid), la distancia internuclear máxima considerada (R), la cual se tiene en cuenta para la determinación de la ecuación de autovalores (Brau y Semay, 1998).

La aplicabilidad del método de FGH tiene un espectro bastante amplio, se ha empleado para calcular predisociación multifotónica (Chu, 1991), aplicación conjuntamente con la teoría cuántica dependiente del tiempo para el estudio de procesos de fotodisociación (Mondal y Bhattacharyya, 2001; Bhattacharjee y Dastidar, 2002), estudio de métodos para la estabilización de resonancias de

Feschbach para la formación de moléculas ultrafrías (Korolkov y Schmidt, 2002), entre otras. Una clara extensión del método de FGH es su uso para resolver la ecuación de Schrödinger vibracional aplicado a sistemas particulares que poseen enlaces de hidrogeno intramoleculares, tales como FHF^- o N-oxido de ácido picolínico(Stare y Balint-Kurti, 2003a). Estos tipos de enlaces son caracterizados por ser altamente anarmónicos lo que requiere el uso de un método robusto que arroje soluciones exactas(Stare y Balint-Kurti, 2003b). Se empleó el método de discretización de Fourier, extendido a dos grados de libertad, para la resolución numérica de la ecuación de Schrödinger del modelo bidimensional del H_2^+ (Marston y Balint-Kurti, 1989). A continuación, se describirá el método de discretización de Fourier implementado por Marston y Balint-Kurti.

3.1. Método de discretización en una malla de Fourier (Marston y Balint-Kurti, 1989)

Considere una partícula de masa m que se mueve a lo largo del eje coordenado x bajo la influencia de un potencial V , de modo que el operador \hat{H} vendrá descrito por:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}(x) \quad (64)$$

Entonces se define $|x\rangle$ como un vector base, de modo que $|x\rangle$ es un autovector del operador posición \hat{x} , es decir:

$$\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle \quad (65)$$

siendo x valor propio. El conjunto de vectores $\{|x\rangle\}_{i=1, N_x}$ que representa la discretización de x cumple con las siguientes propiedades:

1. Relación de completitud o cierre

$$\sum_i |x_i\rangle \langle x_i| \Delta x = \hat{I}_x \quad (66)$$

2. Propiedad de orto-normalidad. Partiendo del hecho que $\langle x_i | = |x_i\rangle^*$, y siendo $|x_j\rangle$ otro vector de la base, entonces:

$$\langle x_i | x_j \rangle = \frac{\delta_{ij}}{\Delta x} \quad (67)$$

Por otro lado, el potencial (operador de energía potencial) es función directa del operador posición \hat{x} . Suponiendo que $|x_j\rangle$ y $|x_i\rangle$ son por lo tanto autovectores de $V(\hat{x})$, entonces:

$$V(\hat{x})|x_j\rangle = V(x_j)|x_j\rangle \quad (68)$$

Siendo $V(x_j)$ el valor propio. Se tiene entonces que:

$$\langle x_i | V(\hat{x}) | x_j \rangle = \langle x_i | V(x_j) | x_j \rangle \quad (69)$$

$$\langle x_i | V(\hat{x}) | x_j \rangle = V(x_j) \langle x_i | x_j \rangle \quad (70)$$

$$\langle x_i | V(\hat{x}) | x_j \rangle = V(x_j) \frac{\delta_{ij}}{\Delta x} \quad (71)$$

Así mismo, se tiene que $|k_i\rangle$ y $\langle k_j|$ son autovectores del operador de momento lineal (\hat{p})

$$\hat{p}|k_i\rangle = p\hbar|k_i\rangle \quad (72)$$

pero el operador de energía cinética (\hat{T}) es función del operador (\hat{p}) de modo que:

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} \quad (73)$$

$$\hat{T}|k_i\rangle = \frac{\hat{p}^2}{2m}|k_i\rangle = \frac{k_i^2 \hbar^2}{2m}|k_i\rangle \quad (74)$$

Ahora bien:

$$\langle k_i | \hat{T} | k_j \rangle = \langle k_i | \frac{k_j^2 \hbar^2}{2m} | k_j \rangle \quad (75)$$

$$\langle k_i | \hat{T} | k_j \rangle = \frac{k_j^2 \hbar^2}{2m} \frac{\delta_{ij}}{\Delta k} \quad (76)$$

De igual manera los vectores $|k_i\rangle$ cumple con las propiedades de:

1. Relación de completitud o cierre

$$\sum |k_i\rangle \langle k_i | \Delta k = \hat{I}_k \quad (77)$$

2. Propiedad de orto-normalidad. Partiendo del hecho que $\langle k_i | = |k_i\rangle^*$; y sea $|k_j\rangle$ otro vector de la base, entonces:

$$\langle k_i | k_j \rangle = \frac{\delta_{ij}}{\Delta k} \quad (78)$$

Es de resaltar que se tienen (2) autovectores (conjunto de vectores) donde cada uno es autovector de dos operadores distintos. Es necesario entonces expresar uno de ellos en función del otro vector base, es decir, la proyección de un vector sobre otro.

Partiendo de:

$$\hat{p} |k\rangle = p |k\rangle \quad (79)$$

Ahora proyectando sobre $\langle x |$ se tiene que

$$\langle x | \hat{p} |k\rangle = p \langle x | k \rangle \quad (80)$$

pero

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx} \quad (81)$$

entonces

$$\langle x|\hat{p}|k\rangle = \langle x| -i\hbar \frac{d}{dx} |k\rangle = p\langle x|k\rangle \quad (82)$$

$$-i\hbar \frac{d}{dx} \langle x|k\rangle = p\langle x|k\rangle \quad (83)$$

y la proyección de k sobre x es $\langle x_i|k_i\rangle = f_k(x)$, de modo que

$$-i\hbar \frac{df_k(x)}{dx} = pf_k(x) \quad (84)$$

Resolviendo la ecuación diferencial se llega a que

$$f_k(x) = e^{\frac{ipx}{\hbar}} \quad (85)$$

Normalizando a $f(x)$ se llega a que la proyección de (k) en (x)

$$f_k(x) = \langle x|k\rangle = \frac{e^{\frac{ipx}{\hbar}}}{\sqrt{2\pi}} \quad (86)$$

De modo que la proyección de (x) sobre (k) está definida por:

$$\langle k|x\rangle = \frac{e^{-\frac{ipx}{\hbar}}}{\sqrt{2\pi}} \quad (87)$$

Ahora bien, es posible establecer la función de onda que describe el sistema en su totalidad como

$$|\psi_V\rangle = \sum_i C_{iV} |x_i\rangle \quad (88)$$

Aplicando las definiciones anteriores para la resolución de la ecuación de Schrödinger

$$\hat{\mathcal{H}}|\psi_v\rangle = [\hat{T} + \hat{V}(x)]|\psi_v\rangle = E_v|\psi_v\rangle \quad (89)$$

$$\left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}(x) - E_v\right]|\psi_v\rangle = 0 \quad (90)$$

$$\left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}) - E_v\right]|\psi_v\rangle = 0 \quad (91)$$

Introduciendo la ecuación (31)

$$\sum_{i=1}^N \left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}) - E_v\right](C_{iv})|x_i\rangle = 0 \quad (92)$$

Proyectando sobre $\langle x_j|$

$$\sum_{i=1}^N [\langle x_j|\frac{\hat{p}^2}{2m}|x_i\rangle + \langle x_j|V(\hat{x})|x_i\rangle - E_v\langle x_j|x_i\rangle](C_{iv}) = 0 \quad (93)$$

Puesto que $|x_i\rangle$ es autovector del operador $\hat{V}(x)$, se llega a que

$$\sum_{i=1}^N [\langle x_j|\frac{\hat{p}^2}{2m}|x_i\rangle + V(x_i)\langle x_j|x_i\rangle - E_v\langle x_j|x_i\rangle](C_{iv}) = 0 \quad (94)$$

Entonces, aplicando la propiedad de orto-normalidad en la discretización para un número (N) de puntos (Grid), expuesta en la ecuación (67)

$$\langle x_j|x_i\rangle = \frac{\delta_{ij}}{\Delta x} \quad (95)$$

donde Δx está definido por

$$\Delta x = \frac{x_{\text{máx}} - x_{\text{mín}}}{N - 1} \quad (96)$$

por lo que

$$\sum_{i=1}^N [\langle x_j | \frac{\hat{p}^2}{2m} | x_i \rangle + V(x_i) \frac{\delta_{ij}}{\Delta x} - E \frac{\delta_{ij}}{\Delta x}] (C_{iv}) = 0 \quad (97)$$

empleando la relación de completitud en $\sum_i |k_i\rangle \langle k_i| \Delta k = \hat{I}_k$

$$\sum_{i=1}^N [\langle x_j | \sum_{k=1}^N \frac{p_k^2}{2m} \Delta k | k_k \rangle \langle k_k | x_i \rangle + V(x_i) \frac{\delta_{ij}}{\Delta x} - E \frac{\delta_{ij}}{\Delta x}] (C_{iv}) = 0 \quad (98)$$

pero $\langle k_j | x_i \rangle$ según la ecuación (86)

$$\sum_{i=1}^N [\sum_{k=1}^N \langle x_j | k_k \rangle \frac{p_k^2}{2m} \Delta k \frac{e^{-ip_k x_i}}{\sqrt{2\pi}} + V(x_i) \frac{\delta_{ij}}{\Delta x} - E \frac{\delta_{ij}}{\Delta x}] (C_{iv}) = 0 \quad (99)$$

de igual manera $\langle x_j | k_i \rangle$ es el complejo conjugado de $\langle p_k | x_j \rangle$, por lo tanto

$$\sum_{i=1}^N [\sum_{k=1}^N \frac{e^{ip_k x_j}}{2} (\frac{p_k^2}{2m}) \Delta k \frac{e^{-ip_k x_i}}{\sqrt{2\pi}} + V(x_i) \frac{\delta_{ij}}{\Delta x} - E \frac{\delta_{ij}}{\Delta x}] (C_{iv}) = 0 \quad (100)$$

$$\sum_{i=1}^N [\sum_{k=1}^N \frac{e^{ip_k(x_j-x_i)}}{2\pi} (\frac{p_k^2}{2m}) \Delta k + V(x_i) \frac{\delta_{ij}}{\Delta x} - E \frac{\delta_{ij}}{\Delta x}] (C_{iv}) = 0 \quad (101)$$

donde p_k se encuentra definida por:

$$p_k = (k-1)\Delta k \quad (102)$$

siendo Δk determinada a partir del principio de incertidumbre de Heisenberg (Engel y cols., 2006)

como:

$$\Delta x \Delta k = \frac{2\pi}{(N-1)} \quad (103)$$

$$\Delta k = \frac{2\pi}{(N-1)\Delta x} \quad (104)$$

recordando que Δx se encuentra definido en la ecuación (96).

Se tiene entonces que

$$\langle x_j | \hat{\mathcal{H}} | x_i \rangle = \mathcal{H}_{ij} = \frac{1}{2(N-1)(m)} \sum_{k=1}^N p_k^2 e^{\frac{ip_k(x_j-x_i)}{\hbar}} + V(x_i) \frac{\delta_{ij}}{\Delta x} \quad (105)$$

usando la relación de Euler

$$e^{ix} = \cos x + i \sin x \quad (106)$$

se tiene que:

$$\langle x_j | \hat{\mathcal{H}} | x_i \rangle = \mathcal{H}_{ij} = \frac{1}{2(N-1)(m)} \sum_{k=1}^N (p_k^2) 2 \cos\left(\frac{p_k(x_j-x_i)}{\hbar}\right) + V(x_i) \frac{\delta_{ij}}{\Delta x} \quad (107)$$

$$\langle x_j | \hat{\mathcal{H}} | x_i \rangle = \mathcal{H}_{ij} = \frac{1}{(N-1)(m)} \sum_{k=1}^N (p_k^2) \cos\left(\frac{p_k(x_j-x_i)}{\hbar}\right) + V(x_i) \frac{\delta_{ij}}{\Delta x} \quad (108)$$

y $\delta_{ij} = S_{ij}$; por lo que es posible escribir la ecuación (100) de la siguiente forma:

$$\sum_i [\mathcal{H}_{ij} - E_v \delta_{ij}] C_{iv} = 0 \quad (109)$$

$$\sum_i [\mathcal{H}_{ij} - E_v S_{ij}] C_{iv} = 0 \quad (110)$$

$$[H - ES]C = 0 \quad (111)$$

3.2. Extensión del método de discretización en un grid de Fourier

Para nuestro modelo 1D del H_2^+ , el problema se puede transformar en resolver numericamente la siguiente ecuación

$$\hat{H}(x, R) \psi_n(x, R) = E \psi_n(x, R) \quad (112)$$

donde el Hamiltoniano se ha definido en la ecuación (58). Así, el sistema se ilustra en la Figura 1. En este trabajo se hizo una extensión del método de Marston y Balint-Kurti a dos grados de libertad, x y R , de la siguiente manera:

$$|\psi_n\rangle = \sum_{im}^{N_x, N_R} c_{im}^n |x_i\rangle \otimes |R_m\rangle \quad (113)$$

siendo n el número cuántico para un estado puro del sistema.

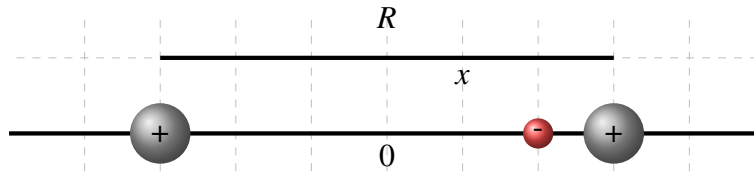


Figura 1. Modelo unidimensional de la molécula H_2^+ .

Siguiendo los pasos del método de Marston y Balint-Kurti para nuestra discretización expresada en la ecuación (113), puede mostrarse que los elementos de matriz de \hat{H} ahora adquieren la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \langle x_j R_l | \hat{H} | x_i R_m \rangle = & \left[\frac{1}{(N_x - 1)m_e} \sum_{k=1}^{N_x} p_k^2 \cos \left(\frac{p_k(x_j - x_i)}{\hbar} \right) \right] \delta_{ml} \\ & \left[\frac{1}{(N_R - 1)\mu} \sum_{k=1}^{N_R} p_k^2 \cos \left(\frac{p_k(R_l - R_m)}{\hbar} \right) \right] \delta_{ij} \\ & + [V_{eN}(x, R) + V_N(R)] \delta_{ij} \delta_{ml} \end{aligned} \quad (114)$$

que es análoga a la ecuación (108) y cumple la ecuación de autovalores

$$[\mathcal{H} - ES]C = 0 \quad (115)$$

de la que se obtienen los respectivos autovectores c y autovalores E .

3.3. Cálculo de matrices densidad y entropías de von Neumann

Una vez se obtienen los estados $|\psi_n\rangle$ en términos de la base $|x_i, R_m\rangle$, se puede construir el operador $\hat{\rho}^n$ como:

$$\hat{\rho}^n = |\psi_n\rangle\langle\psi_n| \quad (116)$$

donde los elementos de la matriz se construyen a partir de los coeficientes de expansión:

$$\rho_{imjl}^n = C_{im}^n (C_{jl}^n)^* \quad (117)$$

A partir de ρ_n se obtienen las matrices de densidad reducidas como (Sanz-Vicario y cols., 2017):

$$\rho_{ij}^{n,el} = Tr_R(\rho_{imjl}^n) = \sum_m \rho_{imjm}^n \quad (118)$$

y

$$\rho_{ml}^{n,nu} = Tr_x(\rho_{imjl}^n) = \sum_i \rho_{imil}^n \quad (119)$$

las matrices de densidad reducida cumplen con la siguiente ecuación de valores propios:

$$\rho^{n,nu} C^{n,nu} = \Lambda^{n,nu} C^{n,nu} \quad (120)$$

y

$$\rho^{n,el} C^{n,el} = \Lambda^{n,el} C^{n,el} \quad (121)$$

Puede demostrarse que los autovalores $\Lambda^{n,v}$ son iguales a los autovalores $\Lambda^{n,el}$. Estos valores corresponden a:

$$\Lambda^n = (\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_{\min[Nx, NR]}, 0, 0, \dots, 0_{\max[Nx, NR]}) \quad (122)$$

A partir de los autovalores de las matrices de densidad reducidas se puede calcular la entropía de von Neumann para cada estado puro $|\psi_n\rangle$ del sistema como sigue (Sanz-Vicario y cols., 2017):

$$S_{vN} = - \sum_i \lambda_i \log_2(\lambda_i) \quad (123)$$

4. Resultados y discusión

Los resultados que se presentan a continuación fueron obtenidos teniendo en cuenta unidades atómicas (u.a.) en los cálculos efectuados.

4.0.1. Aproximación Born-Oppenheimer

Inicialmente se resolvió la ecuación de autovalores (112) empleando la aproximación de Born-Oppenheimer, de modo que la función $|\psi_n\rangle$ es expresada como el producto de las funciones $\phi(x;R)$ y $\chi(R)$ asociadas al movimiento electrónico y al movimiento relativo de los núcleos respectivamente. Matemáticamente es descrita como:

$$\psi^{\text{BO}}(x, R) = \phi(x; R)\chi(R) \quad (124)$$

Ambas funciones fueron definidas empleando las bases: $|x_i\rangle$ para la coordenada electrónica y $|R_m\rangle$ para la coordenada internuclear, de modo que:

$$|\phi_j\rangle = \sum_i C_{ij}|x_i\rangle \quad (125)$$

$$|\chi_v\rangle = \sum_m D_{mv}|R_m\rangle \quad (126)$$

donde $|\phi_j\rangle \in \mathcal{H}_e$ y $|\chi_v\rangle \in \mathcal{H}_N$ los espacios vectoriales donde se describe el formalismo cuántico de cada subsistema, electrónico y nuclear respectivamente.

En camino a la resolución de la ecuación de autovalores se resolvieron los Hamiltonianos asociados a cada función de onda, donde los resultados de mayor interés recayeron sobre la ecuación de autovalores para la parte electrónica (60), puesto que permiten ajustar los valores de energía calculados $U(R)$ a los valores de la curva de energía potencial $U_{1s\sigma g}(R)$ del H_2^+ reportada para

todos su grados de libertad (3D)(Yue y Madsen, 2013; Madsen, Anis, Madsen, y Esry, 2012). Para la resolución de la ecuación de autovalores se hizo uso de la librería Lapack, la cual permite resolver problemas matemáticos comunes que se enmarcan en el algebra lineal en el caso de la diagonalización de matrices para el hallazgo de valores propios.

En el proceso de ajuste del conjunto de valores de superficie de energía potencial para cada (R) fue necesario encontrar y optimizar los valores del parámetro que evita la divergencia, $\alpha(R)$, intrínseco en el operador de energía potencial. Originalmente se realizaron los cálculos considerando que el movimiento electrónico se efectuaba en el eje coordenado fijo entre los valores $[-20,0; 20,0]$ (u.a.), mientras que se evaluó el movimiento de vibración se efectuaba entre distancias de $R=0,1; 13,0$ (u.a), además de considerar $Dim\mathcal{H}_E = 50$ y $Dim\mathcal{H}_N = 50$, de forma que los vectores base fueron descritos inicialmente como:

$$|\phi_j\rangle = \sum_{i=1}^{50} C_{ij}|x_i\rangle \quad (127)$$

$$|\chi_v\rangle = \sum_{m=1}^{50} D_{mv}|R_m\rangle \quad (128)$$

además se fijó el parámetro $\alpha(R) = 1$; se obtuvo entonces una superficie de energía potencial descrita en la figura (Figura 2).

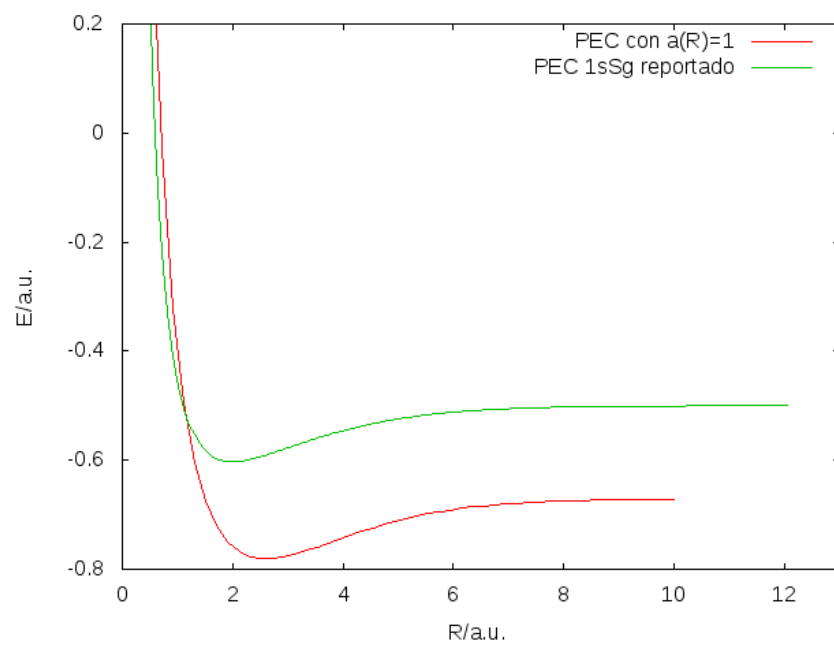


Figura 2. Curva de energía potencial para $\alpha(R) = 1$ y curva de energía potencial $1s\sigma_g$ (Yue y Madsen, 2013; Madsen y cols., 2012)

Sin embargo, los resultados obtenidos luego de la resolución del Hamiltoniano electrónico para los autovalores de energía $U(R)$ difieren notoriamente de los reportados, tal como se observa en la Figura 2.

Es considerable la influencia de dicho parámetro sobre los valores que toma dado que se adopta la variación de $\alpha(R)$ de acuerdo a la distancia internuclear; además, se establecieron condiciones con el fin de obtener el $\alpha(R)$ óptimo para cada valor de distancia internuclear. En dichas condiciones el parámetro recorría los valores entre 0,4 a 2,4 y se evaluaba en la ecuación de autovalores para obtener valores de energía, $U(R)$, que diferían de los reportados en menos de (0,001), es decir, que el $\alpha(R)$ calculado para cada (R) debió validar la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = |U_{1s\sigma g}(R) - U(R)| < 0,001 \quad (129)$$

donde $U_{1s\sigma g}(R)$ son los valores de energía potencial del estado electrónico basal reportados (Yue y Madsen, 2013; Madsen y cols., 2012) y evaluados para cada valor de (R) .

En el proceso de hallazgo y optimización de los valores de α bajo la condición (129) Se hizo uso nuevamente de los vectores base de las ecuaciones (127) y (128), además de evaluar el movimiento de vibración entre las distancias $R=0,1; 13,0$.

Los autovalores obtenidos de $U(R)$ empleando la condición de optimización de $\alpha(R)$ bajo el uso de las dichas bases arrojan valores bastante cercanos a los de la curva $U_{1s\sigma g}$; sin embargo, dichos valores siguen sin ajustarse correctamente a la curva real. Fue necesario modificar los vectores base empleados con el fin de obtener valores de $U(R)$ más próximos a los valores de la curva $U_{1s\sigma g}$.

Al ampliar el tamaño de las bases usadas para los cálculos se logra mejorar la exactitud de los

valores de $U(R)$; obteniendo un aumento de 50 a 100 para la base $|x_i\rangle$, mientras que para la base $|R_j\rangle$ de 50 a 241; además de evaluar el movimiento internuclear en un rango más estricto, es decir, se tomó un rango de distancias entre $[0,05; 13,0]$. De modo que los vectores base se describieron como:

$$|\phi_j\rangle = \sum_{i=1}^{100} C_{ij} |x_i\rangle \quad (130)$$

$$|\chi_v\rangle = \sum_{m=1}^{241} D_{mv} |R_m\rangle \quad (131)$$

Teniendo en cuenta las anteriores consideraciones y condiciones, fueron calculados los $\alpha(R)$ óptimos para cada distancia (R), y evaluados a su vez en el operador de energía potencial del Hamiltoniano electrónico, permitiendo una adecuada aproximación de los autovalores $U(R)$ a los reportados para el H_2^+ con todos los grados de libertad.

Por otro lado, los valores de $U(R)$ corregidos, es decir, los obtenidos a partir del uso de los α óptimos son representados en la gráfica (Figura 3).

Al comparar la curva de energía potencial obtenida con la curva de energía potencial real (ver Figura 3) claramente se observa una conveniente aproximación de los valores de $U(R)$ a los $U_{1s\sigma g}(R)$ para el H_2^+ con todos los grados de libertad, implicando que las condiciones establecidas para el hallazgo de los valores del parámetro de divergencia, para cada distancia internuclear (R), fueron apropiadas. El conjunto de los parámetros que se obtuvieron para cada valor de distancia internuclear y que se emplearon en adelante para la resolución de la ecuación de Schrödinger se exhiben en la Figura 4.

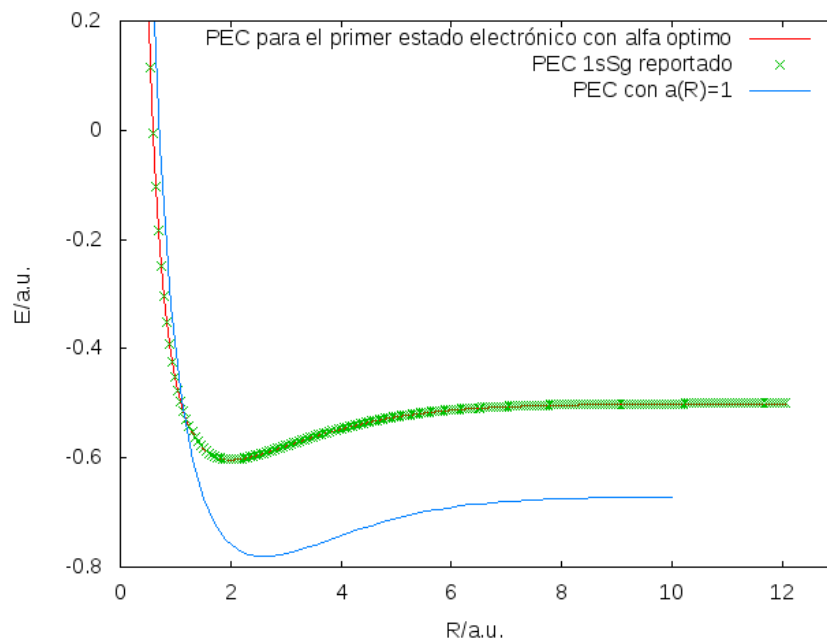


Figura 3. Curva de energía potencial para valores de $\alpha(R)$ óptimos.

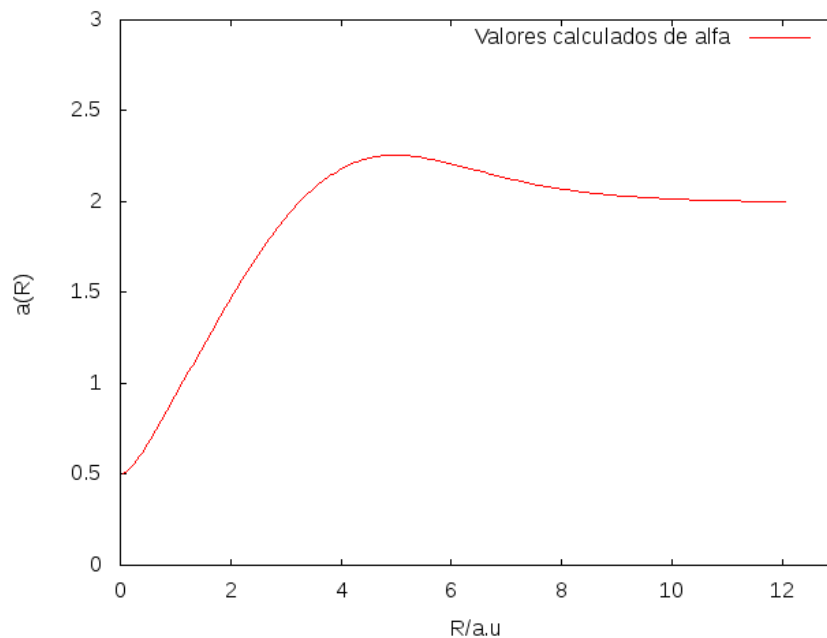


Figura 4. Valores del parámetro $\alpha(R)$ optimizados

Por otro lado, el potencial bajo el cual fueron evaluados los $\alpha(R)$ óptimos, es decir, el potencial que confina el movimiento electrónico, para distancias internucleares de $R= 2, 4, 6$ y 8 u.a. para el estado basal se representan gráficamente en la Figura 5.

Dicho potencial de confinamiento fue usado para los subsiguientes cálculos de autofunciones,

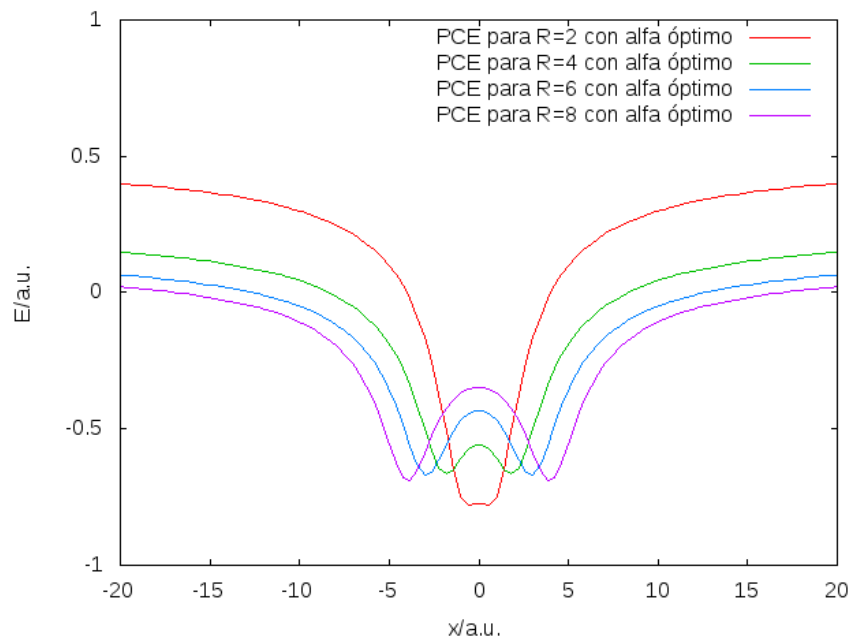


Figura 5. Potencial de confinamiento electrónico (PCE) para $\alpha(R)$ óptimos y distancias internucleares de $R= 2, 4, 6$ y 8

autovalores asociados al Hamiltoniano total fundamentales para el hallazgo de los operadores de matriz de densidad reducida.

Ahora bien, en la Figura 5 es posible elucidar las posiciones relativas de los núcleos en el eje coordenado, donde para $R= 4$ (u.a) los núcleos se encontrarán en $x= \pm 2$, para $R= 6$ en $x= \pm 3$ y para $R= 8$ en $x= \pm 4$ respectivamente; sin embargo, para $R= 2$ (u.a) no se aprecia con facilidad la posición de ambos núcleos. Se observa además la notoria variación en el potencial de confinamiento electrónico conforme la distancia nuclear (R) aumenta, se percibe como para la distancia internuclear

$R=2$ (u.a), donde las posiciones relativas de los núcleos son $x=-1$ y $x=1$, el potencial es casi constante y este empieza a variar hasta obtener un máximo relativo en $x=0$ con valores del potencial cercanos a cero conforme (R) aumenta progresivamente.

4.0.2. Solución no Born-Oppenheimer

Una vez se adecuaron los autovalores del hamiltoniano electrónico, $U(R)$, a la curva de energía potencial $U_{1s\sigma_g}(R)$ mediante el uso de los $\alpha(R)$ óptimos para cada distancia internuclear, se procedió a calcular el hamiltoniano total sin uso de la aproximación Born-Oppenheimer. Para ello se considera el ion molecular H_2^+ como un sistema bipartito, constituido por dos subsistemas: sistema electrónico y el sistema nuclear.

Ahora bien, los autovectores asociados a cada subsistema se encuentran descritos bajo los vectores base, $|x_i\rangle$ para el subsistema electrónico, y $|R_m\rangle$ para la parte nuclear, dichas bases cumplen con la propiedad de ortonormalidad, de modo que las funciones de onda son expresadas de forma análoga como se hizo en la aproximación Born-Oppenheimer (131). Se definió entonces la función de onda que describe el n -ésimo estado puro del sistema H_2^+ como la combinación lineal entre los productos tensoriales entre las bases ortonormales asociadas a cada subsistema, tal como se muestra a continuación:

$$|\psi_n\rangle = \sum_{i,m}^{nx,nR} C_{im}^n |x_i\rangle \otimes |R_m\rangle \quad (132)$$

donde C_{im}^n son los coeficientes de expansión.

Los coeficientes de expansión cumplen con la condición de

$$\sum_{i,m}^{nx,nR} (C_{im}^n)^2 = 1 \quad (133)$$

Además se consideró que $dA = \text{Dim}\mathcal{H}_E$, $dB = \text{Dim}\mathcal{H}_N$ y $|\psi_n\rangle \in \mathcal{H}$, donde $\mathcal{H} = \mathcal{H}_E \otimes \mathcal{H}_N$ para estados electrónicos y nucleares que se encuentran entrelazados.

Una vez definido el autovector $|\psi_n\rangle$ del n-ésimo estado, se establecieron las dimensiones para cada base, de modo que $dA = \text{Dim}\mathcal{H}_E = 100$ y $dB = \text{Dim}\mathcal{H}_N = 241$, permitiendo redefinir la función de onda:

$$|\psi_n\rangle = \sum_{i,m}^{nx,nR} C_{im}^n |x_i, R_m\rangle \quad (134)$$

$$\langle\psi_n| = \sum_{j,l}^{nx,nR} C_{jl}^n \langle x_j, R_l| \quad (135)$$

Ahora bien, considerando la dimensión de los espacios \mathcal{H}_E y \mathcal{H}_N se procedió a resolver la ecuación (136), donde los elementos de la matriz \mathcal{H} tienen la forma:

$$\begin{aligned} \langle x_j R_l | \hat{H} | x_i R_m \rangle = \mathcal{H}_{jlim} = & \left[\frac{1}{(N_x - 1)m_e} \sum_{k=1}^{N_x} p_k^2 \cos\left(\frac{p_k(x_j - x_i)}{\hbar}\right) \right] \delta_{ml} \\ & + \left[\frac{1}{(N_R - 1)\mu} \sum_{k=1}^{N_R} p_k^2 \cos\left(\frac{p_k(R_l - R_m)}{\hbar}\right) \right] \delta_{ij} \\ & + [V_{eN}(x, R) + V_N(R)] \delta_{ij} \delta_{ml} \end{aligned} \quad (136)$$

tal como se mostró en la ecuación (114). Donde se toma la energía cinética para la parte electrónica como T_e , mientras que para la parte nuclear T_N , es decir:

$$\begin{aligned}
 (T_e)_{ij} &= \left[\frac{1}{(N_x - 1)m_e} \sum_{k=1}^{N_x} p_k^2 \cos \left(\frac{p_k(x_j - x_i)}{\hbar} \right) \right] \delta_{ml} \\
 (T_N)_{lm} &= \left[\frac{1}{(N_R - 1)\mu} \sum_{k=1}^{N_R} p_k^2 \cos \left(\frac{p_k(R_l - R_m)}{\hbar} \right) \right] \delta_{ij}
 \end{aligned} \tag{137}$$

En el proceso de resolver la ecuación (115) se construyeron inicialmente las matrices $(T_e)_{ij}$ y $(T_N)_{lm}$ por separado, y una vez definidas se procedió a construir la matriz $(H)_{imjl}$ y finalmente se diagonalizó con el fin de obtener los coeficientes (C_{im}^n) relacionados con el sistema bipartito. Para el proceso de diagonalización nuevamente se hizo uso de la librería Lapack.

Ahora bien, ya con los estados ψ_n en términos de los vectores base $|x_i\rangle$ y $|R_m\rangle$ y los coeficientes de expansión calculados se da a la tarea de construir la matriz densidad a partir de la cual se obtendrán las matrices de densidad reducida. Al definir el operador densidad en términos de los vectores base se tiene que:

$$\hat{\rho}^n = |\psi_n\rangle\langle\psi_n| \tag{138}$$

$$\hat{\rho}^n = \sum_{i,m}^{nx,nR} C_{im}^n |x_i, R_m\rangle \sum_{j,l}^{nx,nR} C_{jl}^n \langle x_j, R_l| \tag{139}$$

$$\hat{\rho}^n = \sum_{i,m,j,l} \rho_{imjl}^n \hat{\rho}_n \tag{140}$$

siendo los componentes de la matriz $\hat{\rho}^n$ el producto de los coeficientes de expansión calculados

previamente mediante la diagonalización del Hamiltoniano total, es decir que:

$$\rho_{imjl}^n = C_{im}^n (C_{jl}^n)^* \quad (141)$$

Inmediatamente después de haber construido y definido el operador de matriz densidad en términos de los coeficientes de expansión asociado a los estados $|\psi_n\rangle$, se procedió a efectuar la traza de la matriz sobre una de las bases para de esta forma calcular cada una de las matrices reducidas $\hat{\rho}^{el}$ y $\hat{\rho}^{nu}$, es decir:

1. Cálculo de matriz densidad reducida ρ^e , se consideró $[m = l]$

$$\rho^e = \sum_{m=l=1}^{nR} \hat{\rho}^n = \sum_{m=l=1}^{nR} |\psi_n\rangle \langle \psi_n| \quad (142)$$

$$\rho^e = \sum_{m=l=1}^{241} \sum_{i=1}^{100} C_{im}^n |x_i, R_m\rangle \sum_{j=1}^{100} C_{jm}^n \langle x_j, R_m| \quad (143)$$

2. Cálculo de matriz densidad reducida ρ^{nu} , se consideró $[i = j]$

$$\rho^{nu} = \sum_{i=j=1}^{nx} \hat{\rho}^n = \sum_{i=j=1}^{nx} |\psi_n\rangle \langle \psi_n| \quad (144)$$

$$\rho^{nu} = \sum_{i=j=1}^{100} \sum_{m=1}^{241} C_{im}^n |x_i, R_m\rangle \sum_{l=1}^{241} C_{il}^n \langle x_i, R_l| \quad (145)$$

Ahora bien, como se mencionaba con anterioridad, la descomposición de Schmidt admite que cualquier estado bipartito puro pueda ser visto como una expresión más sencilla:

$$|\Psi\rangle = \sum_j^r \sqrt{\lambda_j} |u_j\rangle \otimes |v_j\rangle \quad (146)$$

donde $[|u_j\rangle, |v_j\rangle]$ son bases ortogonales reducidas de Schmidt, que cumplen con:

$$|u_j\rangle = \sum_{i=1}^{100} c_{ij} |x_i\rangle \quad (147)$$

$$|v_j\rangle = \sum_{m=1}^{241} c_{mj} |R_m\rangle \quad (148)$$

Una vez calculadas las matrices de densidad reducidas, se efectuó el cálculo de la ecuación de valores propios: Se resolvió el cálculo de la ecuación de autovalores de la siguiente forma:

$$\rho^{n,nu} C^{n,nu} = \Lambda^{n,nu} C^{n,nu} \quad (149)$$

y

$$\rho^{n,el} C^{n,el} = \Lambda^{n,el} C^{n,el} \quad (150)$$

Puede demostrarse que los autovalores $\Lambda^{n,nu}$ son iguales a los autovalores $\Lambda^{n,el}$. Estos valores corresponden a:

$$\Lambda^n = (\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_{\min[Nx, NR]}, 0, 0, \dots, 0_{\max[Nx, NR]}) \quad (151)$$

donde el cálculo fundamental que se efectuó fue el de los valores propios $\Lambda^{n,nu}$ y $\Lambda^{n,el}$, que como bien se indica dichos autovalores son equivalentes. Con el fin de calcular el conjunto de valores de Λ^n (122) se hizo uso del Lapack nuevamente para la diagonalización de los operadores densidad reducidos.

A partir de los autovalores obtenidos de la ecuación de valores propios para cada matriz de densidad reducida se calcula finalmente la entropía de von Neumann para cada estado puro $|\psi_n\rangle$ del sistema

Tabla 1. Comparación de entropías $S_{vN}(3D)$ (Sanz-Vicario y cols., 2017) y $S_{vN}(1D)$, y energías $U_{1s\sigma g}(R)$ para modelo (3D)(Yue y Madsen, 2013; Madsen y cols., 2012) y para el modelo (1D).

Estado vibronico (n)	$S_{vN}(3D)$	Energía (a.u.) $U_{1s\sigma g}(R)$	$S_{vN}(1D)$	Energía (a.u.)
1	0,04791	-0,597072	0,01633	-0,598260
2	0,11831	-0,587080	0,04242	-0,588270
3	0,17812	0,577666	0,06588	-0,578862
4	0,23241	0,568810	0,08799	-0,570039
5	0,28322	0,560494	0,10979	-0,561706
6	0,33173	0,552706	0,13182	-0,553951
7	0,37859	0,545435	0,15412	-0,546705
8	0,42422	0,538670	0,17719	-0,539978
9	0,46931	0,532404	0,20185	-0,533740
10	0,51441	0,526635	0,22884	-0,528030
11	0,55941	0,521365	0,25847	-0,522828
12	0,60412	0,516592	0,29228	-0,518137
13	0,64884	0,512315	0,33117	-0,513971
14	0,69385	0,508539	0,37595	-0,510336
15	0,73893	0,505265	0,42893	-0,507250

empleando la expresión:

$$S_{vN} = - \sum_i \lambda_i \log_2(\lambda_i) \tag{152}$$

Los resultados de las entropías de von Neumann para los primeros 15 estados vibrónicos son reportados en la Tabla 1.

Al comparar los valores de las entropías calculados en el modelo unidimensional con los valores de las entropías en el modelo (3D) se logra observar una diferencia considerable. Sin embargo, los valores de energías calculadas para el modelo unidimensional los son bastante próximos a los valores reales de energía para el estado electrónico basal. Los márgenes de errores son mostrados en la Tabla 2.

Tabla 2. Porcentajes de error de las entropías de von Neumann y de las Energías asociadas al estado basal.

Estado vibrónico (n)	%Error para (S_{vN})	%Error para energía
1	65,915	0,199
2	64,145	0,203
3	63,037	0,207
4	62,140	0,216
5	61,235	0,216
6	60,263	0,225
7	59,291	0,233
8	58,232	0,243
9	56,990	0,251
10	55,514	0,265
11	53,795	0,281
12	51,619	0,299
13	48,959	0,323
14	45,817	0,353
15	41,953	0,393

donde el %Error se calculó teniendo en cuenta las ecuaciones:

$$\%Error_{S_{vN}} = \frac{|S_{vN(3D)} - S_{vN(1D)}|}{S_{vN(3D)}} * 100 \tag{153}$$

$$\%Error_{Energias} = \frac{|E(3D) - E(1D)|}{E(3D)} * 100 \tag{154}$$

La notoria diferencia en los valores de S_{vN} obtenidos para el modelo (1D) con respecto al modelo (3D) radica fundamentalmente en la reducción de la dimensionalidad considerada en el Hamiltoniano, ya que al efectuar la reducción en los grados de libertad en el modelo estudiado es posible perder información del observable deseado, como en el caso del grado de entrelazamiento que presenta el movimiento electrónico y el nuclear. Sin embargo, pese a la pérdida de información del grado de entrelazamiento en el modelo unidimensional, los valores para la energía se mantienen

bastante cercanos a los obtenidos en el modelo (3D), lo que indica que pese a la reducción de dimensionalidad empleada en el modelo evaluado, ciertos observables no se alejan de los valores reales.

5. Conclusiones

El modelo unidimensional para dos grados de libertad del H_2^+ no permite reproducir el grado de entrelazamiento electro-nuclear obtenido para un modelo (3D), ya que la reducción de la dimensionalidad en el Hamiltoniano genera pérdida de información, afectando así la entropía de von Neumann. Aun cuando el grado de entrelazamiento no es reproducible, ciertos observables se conservan a pesar de que se reduzca la dimensionalidad en el Hamiltoniano como en el caso de la curva de energía potencial, la cual fue reproducida casi de forma precisa y con diferencias considerablemente bajas con los valores de la curva real obtenida a partir de datos experimentales.

El entrelazamiento entre los constituyentes del sistema comienzan a mostrarse en la definición de los operadores de densidad reducidas definido bajo los vectores base $|x_i\rangle$ para el movimiento electrónico y $|R_m\rangle$ para el movimiento nuclear; sin embargo, no se hace notorio sino hasta efectuar un cambio de bases a las bases reducidas de Schmidt, quedando los operadores de densidad reducida en términos de dichas bases, haciendo evidente el entrelazamiento entre el movimiento electrónico y nuclear.

Existe una notoria influencia del parámetro que evita la divergencia, $\alpha(R)$, con la curva de energía potencial, de modo que se requiere del hallazgo de α óptimos para lograr una aproximación adecuada entre los valores hallados al evaluar el modelo con los valores reales reportados en la literatura. El notorio cambio en la exactitud de los autovalores de $U(R)$ obtenidos por la variación en el tamaño de las bases se debe a que la exactitud del método variacional de (FGH) depende estrictamente del número de puntos que se evalúan.

Finalmente, pese a la desviación de las entropías de von Neumann obtenidas del modelo (1D) con respecto a los del modelo (3D), es posible emplear dicho modelo unidimensional del H_2^+ para

mostrar el entrelazamiento cuántico a nivel pedagógico, pues su cálculo requiere de un formalismo sencillo que permite su desarrollo en aulas de clase. Al mismo tiempo sirve para profundizar en la aproximación de Born-Oppenheimer y en el concepto de curva de energía potencial, que son la base en la dinámica cuántica de moléculas.

Referencias Bibliográficas

- Bagan, E. (2001). Introducción a la medida cuántica.
- Bhattacharjee, A., y Dastidar, K. R. (2002). Control of interference of molecular wavepackets and its dynamics by using delayed phase-locked ultrashort pulses. *Pramana J. Phys.*, 58, 569.
- Brau, F., y Semay, C. (1998). The three-dimensional fourier grid hamiltonian method. *Journal of Computational Physics*, 139(1), 127 - 136.
- Chu, S. I. (1991). Multiphoton detachment of H^- . II. intensity-dependent photodetachment rates and threshold behavior—complex-scaling generalized pseudospectral method. *J. Comput. Phys.*, 94, 7901.
- Engel, T., Reid, P., Hehre, W., Rodríguez, A. R., Román, J. Z., y Pascual, A. B. (2006). *Química física*. Pearson Addison Wesley.
- Ergler, T., Rudenko, A., Feuerstein, B., Zrost, K., Schröter, C. D., Moshhammer, R., y Ullrich, J. (2006). Spatiotemporal imaging of ultrafast molecular motion: Collapse and revival of the D_2^+ nuclear wave packet. *Phys. Rev. Lett.*, 97, 193001.
- Feuerstein, B., Ergler, T., Rudenko, A., Zrost, K., Schröter, C. D., Moshhammer, R., . . . Thumm, U. (2007). Complete characterization of molecular dynamics in ultrashort laser fields. *Phys. Rev. Lett.*, 99, 153002.
- Feuerstein, B., y Thumm, U. (2003). Mapping of coherent and decohering nuclear wave-packet dynamics in D_2^+ with ultrashort laser pulses. *Phys. Rev. A*, 67, 063408.
- Gratton, F. T. (2002). Introducción a la mecánica estadística apuntes.
- Karr, J. P., y Hilico, L. (2006). *J. Phys. B*, 39, 2095–2105.
- Korolkov, M. V., y Schmidt, B. (2002). Spin-orbit induced association under ultrafast laser pulse control. *Chem. Phys. Lett.*, 361, 432.

- Kulander, K. C., Mies, F. H., y Schafer, K. J. (1996). Model for studies of laser-induced nonlinear processes in molecules. *Phys. Rev. A*, 53, 2562–2570.
- Lee, K. C., Sprague, M. R., Sussman, B. J., Nunn, J., Langford, N. K., Jin, X.-M., . . . others (2011). Entangling macroscopic diamonds at room temperature. *Science*, 334(6060), 1253–1256.
- Light, J. C., Hamilton, I. P., y Lill, J. V. (1985). Generalized discrete variable approximation in quantum mechanics. *The Journal of Chemical Physics*, 82(3), 1400-1409.
- Madsen, C., Anis, F., Madsen, L., y Esry, B. (2012). Multiphoton above threshold effects in strong-field fragmentation. *Physical review letters*, 109(16), 163003.
- Manz, J., Pérez-Torres, J. F., y Yang, Y. (2013). Nuclear flux densities in diatomic molecules deduced from high-resolution pump-probe spectra with spatiotemporal resolutions down to 5 pm and 200 asec. *Phys. Rev. Lett.*, 111, 153004.
- Marston, C. C., y Balint-Kurti, G. G. (1989). The fourier grid hamiltonian method for bound state eigenvalues and eigenfunctions. *The Journal of Chemical Physics*, 91(6), 3571-3576.
- Mátyus, E., Hutter, J., Müller-Herold, U., y Reiher, M. (2011).
J. Chem. Phys., 135, 204302.
- Mátyus, E., y Reiher, M. (2012).
J. Chem. Phys., 137, 024104.
- Mondal, C. K., y Bhattacharyya, S. P. (2001). Quantum hysteresis loops in microscopic system: The loop area as a dynamical parameter. *Pramana J. Phys.*, 56, 117.
- Niederhausen, T., Thumm, U., y Martín, F. (2012).
J. Phys. B, 45, 105602.
- Oller, J. A. (s.f.). *Mecánica cuántica*. Universidad de Murcia. Descargado de <http://www.um.es/oller/>
- Osborne, T. J., y Nielsen, M. A. (2002). Entanglement, Quantum Phase Transitions, and Density

- Matrix Renormalization . *Quantum Information Processing, 1*.
- Paramonov, G. K. (2005). Ionization and dissociation of simple molecular ions in intense infrared laser fields: Quantum dynamical simulations for three-dimensional models of HD^+ and H_2^+ . *Chem. Phys. Lett.*, *411*, 350–356.
- Pérez-Torres, J. F. (2013). Electronic flux densities in vibrating H_2^+ in terms of vibronic states. *Physical Review A*, *87*, 062512.
- Pérez-Torres, J. F. (2015). Fourier analysis of the nuclear flux density in diatomic molecules: A complementary tool to map potential-energy curves and to characterize vibrational wave functions. *Physical Review A*, *91*, 022510.
- Persson, E., Burgdörfer, J., y Gräfe, S. (2009). Quantum control of electron localization in molecules driven by trains of half-cycle pulses. *New Journal of Physics*, *11*(10), 105035.
- Preskill, J. (2000). Quantum information and physics: Some future directions. *Journal of Modern Optics*, *47*(2-3), 127-137.
- Robinson, P. D. (1961). H_2^+ : A Problem in Perturbation Theory. *Proceedings of the Physical Society*, *78*(4), 537.
- Sanz-Vicario, J. L., Pérez-Torres, J. F., y Moreno-Polo, G. (2017). Electronic-nuclear entanglement in H_2^+ : Schmidt decomposition of non-Born-Oppenheimer wave functions expanded in nonorthogonal basis sets. *Phys. Rev. A*, *96*, 022503.
- Sarovar, M., Ishizaki, A., Fleming, G., y Whaley, K. (2010). *Quantum entanglement in photosynthetic light-harvesting complexes* (Vol. 6).
- Schmidt, L. P. H., Jahnke, T., Czasch, A., Schöffler, M., Schmidt-Böcking, H., y Dörner, R. (2012). Spatial imaging of the H_2^+ vibrational wave function at the quantum limit. *Phys. Rev. Lett.*, *108*, 073202.
- Schrödinger, E. (1935). The Present Status of Quantum Mechanics . *Die Naturwissenschaften*, *23*,

022503.

- Stare, J., y Balint-Kurti, G. G. (2003a). Fourier grid hamiltonian method for solving the vibrational schrödinger equation in internal coordinates: theory and test applications. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(37), 7204–7214.
- Stare, J., y Balint-Kurti, G. G. (2003b). Fourier grid hamiltonian method for solving the vibrational schrödinger equation in internal coordinates: theory and test applications. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(37), 7204–7214.
- Weinberg, S. (2015). *Lectures on quantum mechanics*. Cambridge University Press.
- Yue, L., y Madsen, L. B. (2013). Dissociation and dissociative ionization of H_2^+ using the time-dependent surface flux method. *Physical Review A*, 88(6), 063420.
- Yue, L., y Madsen, L. B. (2014). Dissociative ionization of H_2^+ using intense femtosecond xuv laser pulses. *Phys. Rev. A*, 90, 063408.
- Zanardi, P., y Wang, X. (2018). Fermionic entanglement in itinerant systems. *Institute for Scientific Interchange*, 1.
- Zhang, Y., Berman, G. P., y Kais, S. (2014). Sensitivity and entanglement in the avian chemical compass. *Physical Review E*, 90(4), 042707.