

ENTRELAZAMIENTO ROVIBRACIONAL EN MOLÉCULAS DIATÓMICAS

CARLOS ESTEBAN GARCIA GAVIRIA.



**UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA**

1 8 0 3

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Instituto de Física
Medellín
2019

**ENTRELAZAMIENTO ROVIBRACIONAL EN MOLÉCULAS
DIATOMICAS**

CARLOS ESTEBAN GARCIA GAVIRIA

**Trabajo de grado para optar al título de
MAESTRÍA EN FÍSICA**

Asesor:

JOSÉ LUIS SANZ VICARIO

PhD

**UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
INSTITUTO DE FÍSICA
MEDELLÍN**

2019

RESUMEN

En este trabajo se estudia la cuantificación del entrelazamiento entre el movimiento vibracional y rotacional en moléculas diatómicas polares sometidas a campos eléctricos externos. Si bien los estados vibrorotacionales estacionarios presentan separabilidad (y por tanto, no presentan entrelazamiento) la presencia de un campo externo (tanto estático como dinámico en forma de pulsos) produce funciones de onda rotovibracionales de superposición lineal que implican correlación vibrorotacional. Se analizan las entropías de entrelazamiento de dichas funciones correlacionadas en función de la intensidad del campo estático. En el caso dinámico, se analiza el establecimiento de entrelazamiento y su dinámica en función de los parámetros del pulso (amplitud, frecuencia, duración, fase) de forma que a través de ellos pueda realizarse un control para generar estados con una magnitud de entrelazamiento deseada (máxima o mínima). Los cálculos de entropías se realizan en términos de entropías lineales y de von Neumann, las cuales se calculan a través de los autovalores de las matrices densidad reducidas (vibracionales y rotacionales) con la implementación del teorema de Schmidt.

*"Su teoría es disparatada, pero no lo suficientemente
disparatada para ser verdad."*

— Niels Bohr

AGRADECIMIENTOS

Alguna vez escuché un conocido diciendo "El joven por la fuerza y el viejo por la baquía", y es curioso pensar que esta frase definió lo que fue mi trabajo y el de mi tutor. Realmente no sé por donde iniciar, pero lo que sí sé es que hay muchas personas a las que les debo la realización de ésta tesis. Inicialmente cómo no agradecer a mi supervisor José Luis Sanz Vicario, el cual entre risas (para él), baquía y "terapias educativas" hizo posible la comprensión, educación y ejecución de este trabajo, para él gracias mil gracias. También quiero agradecer al grupo de Física Atómica y Molecular de la Universidad de Antioquia, y al proyecto financiado por Colciencias "CONTROL Y COHERENCIA EN FOTODINAMICA MOLECULAR CON PULSOS LASER ULTRACORTOS" con código 1115-658-42968; CT 016 de 2015, en lo concerniente al estudio de interacción de pulsos láser con moléculas y su efecto en el entrelazamiento cuántico debido al movimiento rotovibracional. Por último, quiero agradecer a mi familia, los que para fines prácticos me dieron vitalidad, amor y paciencia para continuar adelante. Especialmente quiero agradecer a Paula, ella y sus consejos amorosos están y estarán plasmados siempre en estas hojas de papel y en mi vida.

TABLA DE CONTENIDOS

1	PRELIMINARES	1
1.1	Productos Tensoriales	1
1.1.1	Producto tensorial de operadores	2
1.1.2	Producto externo	3
1.2	Traza Parcial	4
1.3	Operador Densidad	5
1.3.1	Métodos aproximados en mecánica cuántica	8
1.3.2	Método variacional	8
1.3.3	Teoría de perturbaciones dependiente del tiempo	9
1.4	Moléculas diatómicas inmersas en campos eléctricos estáticos	10
1.4.1	Teorema de Schmidt	13
1.4.2	Entrelazamiento	14
1.5	Moléculas diatómicas en presencia de pulso láser	14
1.5.1	Entrelazamiento dependiente del tiempo	16
2	MOLÉCULAS DIATÓMICAS HETERONUCLEARES EN CAMPOS ELÉCTRICOS ESTÁTICOS	17
2.1	Metodología general de solución	17
2.1.1	Propiedades de la Entropía	19
2.2	Molécula de LiF	25
2.3	Discusión sobre el Potencial y Cruces Evitados	31
2.4	Polarizabilidad y entrelazamiento	36
3	MOLÉCULAS DIATÓMICAS HETERONUCLEARES EN CAMPOS ELÉCTRICOS DINÁMICOS	41
3.1	Metodología general de solución y propiedades de la entropía	41
3.2	Transiciones vibrorotacionales	42
3.3	Moléculas diatómicas sometidas a pulsos láser	48
4	CONCLUSIONES	55
A	APÉNDICE	57
A.1	Molécula diatómica bajo campo eléctrico estático	57
A.2	Molécula diatómica bajo campo eléctrico variable	59
A.3	Dinámica a través de un cruce evitado	61
A.4	Alineamiento molecular	63
A.5	Bases no ortogonales	64
	BIBLIOGRAFÍA	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Molécula diatómica herenuclear en campo eléctrico constante	10
Figura 2.1	Dipolo $\mu_{\Sigma}(R)$ y potencial adiabático electrónico base $^1\Sigma$ para la molécula LiF.	25
Figura 2.2	Potencial efectivo de la Eq (2.17) para la molécula de LiF con sus aproximadamente 125 estados ligados (figura izquierda). La figura de la izquierda corresponde a $J = 0$, mientras que la de la derecha corresponde a $J = 8$ para sus 21 primeros estados ligados. En los dos casos se tomo una expansión en la ecuación (2.4) de 500 B-Splines.	26
Figura 2.3	Funciones de Schmidt dadas por las expresiones (2.24 y 2.25) para los estados 1 y 9 en un campo de $0.001a.u.$	29
Figura 2.4	Entropías S_{vN} y S_L para un valor de campo de $0.001[a.u.]$. Se usó $J_{max} = 8$ y $N = 500$. Dado que para cada potencial efectivo (2.17) se tienen 125 estados ligados, se analiza el entrelazamiento entre los $125 \times 9 = 1125$ estados rovibracionales de la molécula de LiF.	30
Figura 2.5	Potenciales Osciladores Armónicos en azul para $V_1(x)$ con constante de acople k_1 , mientras que en naranja tenemos $V_2(x)$ con constate de acople $k_2 = 4k_1$. Finalmente, en negro tenemos oscilador armónico distorsionado ($V(x) = \frac{1}{2}k_1x^2 \pm Ex$) con constante de acople k_1	31
Figura 2.6	Potencial efectivo (2.28) para un valor de campo de $0.01a.u$ (descripción cualitativa).	32
Figura 2.7	Cruces evitados para los estados comprendidos entre los estados del 1 al 30 para valores de campo entre 0 hasta $0.005a.u.$ Se pintan en amarillo, rojo, rosa, naranja, verde y morado los estados 10, 11, 25, 26, 27 y 28, junto con los puntos negros que muestran sus cruces evitados para un valor de campo de $0.001[a.u.]$	33
Figura 2.8	Entropías S_{vN} y S_L para los primeros 35 estados mostrados en la Figura (2.7) en un valor fijo de campo de $0.001a.u.$ Los puntos en amarillo, rojo, rosa, naranja, verde y morado, corresponden a los estados pintados en el diagrama de cruces evitados (2.7) en ese valor de campo. Para los estados rosa, naranja, verde y morado, los cuales tienen un cruce evitado y son más altos en energía, observamos el valor máximo de entropía.	34
Figura 2.9	Entropías S_{vN} y S_L para los estados comprendidos entre el 130 al 220. Los puntos en verde, morado, rojo y amarillo (se solapan el punto verde con el morado y el rojo con el amarillo) corresponden a los estados pintados en el diagrama de cruces evitados (2.10) para un valor fijo de campo de $0.001a.u.$	34
Figura 2.10	Cruces evitados en verde, morado, rojo y amarillo para los estados 160, 161, 162 y 163, respectivamente. Los puntos negros muestran el cruce evitado para esos estados.	35

Figura 2.11	Componentes perpendicular y paralela al eje molecular del tensor de polarizabilidad ($\alpha_{\perp}(R)$ y $\alpha_{\parallel}(R)$) de la molécula diatómica de <i>LiF</i>	36
Figura 2.12	Cruces evitados en línea punteada roja para la molécula de <i>LiF</i> considerando únicamente la interacción dipolar y en azul la misma molécula considerando las contribuciones de dipolo más polarización. Se presenta además en puntos negros los cruces evitados entre diferentes estados, para un valor de campo fijo, junto con las líneas verticales en negro para tres valores de campo 0.001 <i>a.u.</i> , 0.005 <i>a.u.</i> y 0.01 <i>a.u.</i>	37
Figura 2.13	Entropías S_{VN} y S_L para los 1125 primeros estados en tres intensidades de campo eléctrico fijas 0.001 <i>a.u.</i> , 0.005 <i>a.u.</i> y 0.01 <i>a.u.</i> . Al igual que en la sección 2.2, aquí, cada valor de entropía diferente de cero corresponderá a un cruce evitado de dos o más estados en la Figura 2.12. Los puntos en negro, que son el valor de entropía de von Neumann, corresponden al cruce evitado con un número determinado para un valor de campo fijo.	38
Figura 3.1	En rojo se pintan las transiciones vibrorotacionales para el potencial adiabático electrónico base $^1\Sigma$ para la molécula <i>LiF</i> (en azul), junto con sus dos primeros estados vibracionales en negro. También se pintan los estados rotacionales hasta $J_{max} = 8$ calculados por el método variacional (líneas verdes dentro del potencial) y por la aproximación de rotor rígido (ecuación (3.10)) (líneas azules a la izquierda). Las tres transiciones ordenadas de izquierda a derecha corresponden a los ítems de la sección 3.2, respectivamente.	44
Figura 3.2	Gráficas de entropías lineal y de von Neumann (parte superior) junto con las poblaciones para dos estados $(n, J) = (0, 0)$ y $(1, 0)$ de la molécula <i>LiF</i> en su estado fundamental. Para realizar la simulación se escogieron los valores dados en la Tabla 3.1, un pulso láser $E(t) = E_0 \cos(\omega t)$, con $E_0 = 0.005a.u.$, una población inicial $ c_1(0) ^2 = 1$ y un período de pulso igual a $\tau = 37.683630fs$	47
Figura 3.3	Pulso láser sinusoidal para $E_0 = 1$, $\omega = 0.00403313fs^{-1}$ y $\tau = 37.683630fs$. 48	
Figura 3.4	Gráficas de entropías lineal y de von Neumann calculadas con los operadores densidad reducidos radial (negro y azul) y angular (líneas punteadas rojas) en la parte superior. Se pintan también las poblaciones para los 18 posibles estados (parte inferior). Para realizar la simulación se escogieron los valores dados en la Tabla 3.1 en el potencial adiabático electrónico base $^1\Sigma$ de la molécula <i>LiF</i> , además de un pulso láser dado por (3.16), con $E_0 = 0.005a.u.$, un período de pulso de $\tau = 37.683630fs$ y una duración total de pulso de 26τ	49
Figura 3.5	Gráficas de entropías lineal y de von Neumann calculadas con los operadores densidad reducidos radial (negro y azul) y angular (líneas punteadas rojas) en la parte superior. También se muestran las poblaciones para los estados más relevantes (parte inferior). Para realizar la simulación se escogieron los valores dados en la Tabla 3.1 en el potencial adiabático electrónico base $^1\Sigma$ de la molécula <i>LiF</i> , además de un pulso láser dado por (3.16), con $E_0 = 0.005a.u.$, un período de pulso de $\tau = 37.683630fs$ y una duración total de pulso de 56τ	52

Figura A.1	Cruces evitados en línea azul para la molécula de <i>LiF</i> considerando únicamente la interacción dipolar. Se presenta en línea punteada negra el valor de campo crítico (0.001a.u.) junto con un cruce evitado entre dos estados determinados (circulo negro). En la figura interna se amplía el cruce evitado para el mismo valor de campo crítico.	61
------------	---	----

LISTA DE TABLAS

Tabla 3.1	Transición vibrorotacional entre los estados inicial y final de una molécula diatómica. También se pone el valor de separación energético $\omega = W_{1,1} - W_{0,0}$ para dicha transición en la molécula de <i>LiF</i> (corresponde a la transición central en la Figura 3.1).	46
-----------	---	----

ACRÓNIMOS

- MC Mecánica Cuántica
- BOA Aproximación Born-Oppenheimer

PRELIMINARES

Comenzaremos este capítulo con una revisión general de los conceptos más importantes de la Mecánica Cuántica (MC) que nos permitirán describir el sistema físico de interés. Las secciones 1.1 y 1.2 se encargarán de los productos tensoriales y la traza parcial, conceptos claves a la hora de entender el entrelazamiento cuántico en sistemas bipartitos. El formalismo del operador densidad y los métodos aproximados en MC para bases ortogonales y no ortogonales se abordará en la sección 1.3; con las definiciones dadas allí podremos representar matemáticamente y de manera más general un estado cuántico y su evolución. En la sección 1.4 trabajaremos moléculas diatómicas bajo la presencia de campos eléctricos fijos e incluiremos el teorema de Schmidt, herramienta importante a la hora de intentar cuantificar el entrelazamiento. Finalmente, en la sección 1.5 construimos el Hamiltoniano para una molécula diatómica bajo un pulso láser (dependiente del tiempo) que perturbe solo su parte vibrorotacional, escribiremos de una forma general su vector de estado y al igual que en la sección anterior, veremos cómo proceder para cuantificar su entrelazamiento.

1.1 PRODUCTOS TENSORIALES

La mecánica cuántica muestra como propiedades inherentes a los estados cuánticos la superposición y el entrelazamiento. La primera de estas propiedades se obtiene al sumar vectores de estado, operación permitida debido a que los elementos del espacio de Hilbert son vectores y por ende dicha operación está bien definida. El entrelazamiento aparece en la mecánica cuántica cuando el sistema cuántico puede subdividirse en dos o más partes; en este caso tales estados surgen debido a la superposición de productos tensoriales de vectores de estado individuales, para los que el concepto clásico de separabilidad en sistemas individuales no puede aplicarse.

Iniciamos nuestro estudio de los productos tensoriales considerando dos espacios vectoriales, V y W , al igual que lo hace Baaquie [3]; pueden tener dimensión finita o infinita. Denotamos el producto tensorial de estos espacios por $V \otimes W$, el cual es también un espacio vectorial. Para dos vectores de estado (kets) dados, los elementos que pertenecen al espacio vectorial $V \otimes W$ pueden expresarse en la forma:

$$|\psi\rangle \otimes |\chi\rangle = |\psi\rangle |\chi\rangle. \quad (1.1)$$

En el caso finito, a diferencia del caso infinito dimensional, vemos que los productos pueden ser escritos explícitamente. Considere dos vectores $|v\rangle \in V_N$ y $|w\rangle \in W_M$ de dimensión N y M , respectivamente. El espacio de estados del producto es $V_{MN} = V_N \otimes W_M$, que es un espacio de dimensión $N \otimes M$.

Sean dos kets, dados por sus componentes en sendas bases de la siguiente forma:

$$|v\rangle = \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \\ v_N \end{pmatrix}; \quad |w\rangle = \begin{pmatrix} w_1 \\ w_2 \\ \vdots \\ w_M \end{pmatrix}.$$

El producto vectorial $V \otimes W$ se define como un nuevo vector de dimensión $M \otimes N$, resultante de multiplicar cada componente del ket $|v\rangle$ con todas las componentes del ket $|w\rangle$, de la forma:

$$|v\rangle \otimes |w\rangle \equiv |v\rangle |w\rangle = \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \\ v_N \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} w_1 \\ w_2 \\ \vdots \\ w_M \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} v_1 w_1 \\ v_1 w_2 \\ \vdots \\ v_1 w_M \\ \vdots \\ v_N w_1 \\ v_N w_2 \\ \vdots \\ v_N w_M \end{pmatrix}.$$

1.1.1 Producto tensorial de operadores

Los operadores que representan magnitudes observables pueden representarse en una base, dando lugar a matrices de operadores. De este modo, el producto tensorial de dos operadores puede establecerse a través de su representación matricial. Para ello, se consideran dos matrices A y B que actúan en los espacios vectoriales V y W , respectivamente; al igual que se hizo con los vectores de estado, el producto de A y B se escribe como $A \otimes B$, tal que el nuevo operador matricial actúa en el espacio $V \otimes W$.

Como ilustración, sean dos matrices A y B dadas por:

$$A = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1N} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{N1} & a_{N2} & \cdots & a_{NN} \end{bmatrix}; \quad B = \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} & \cdots & b_{1M} \\ b_{21} & b_{22} & \cdots & b_{2M} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ b_{M1} & b_{M2} & \cdots & b_{MM} \end{bmatrix}.$$

Los elementos de matriz del producto tensorial matricial están dados por:

$$A \otimes B = \begin{bmatrix} a_{11}B & a_{12}B & \cdots & a_{1N}B \\ a_{21}B & a_{22}B & \cdots & a_{2N}B \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{N1}B & a_{N2}B & \cdots & a_{NN}B \end{bmatrix}.$$

Escribiendo los productos de manera explícita, obtenemos:

$$A \otimes B = \begin{bmatrix} a_{11}b_{11} & a_{11}b_{12} & \cdots & a_{1N}b_{1M} \\ a_{21}b_{21} & a_{21}b_{22} & \cdots & a_{2N}b_{2M} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{N1}b_{M1} & \cdots & \cdots & a_{NN}b_{MM} \end{bmatrix} \rightarrow MN \times MN.$$

1.1.2 Producto externo

Si $\{|\psi_i\rangle\}$ es una base de un espacio vectorial V de dimensión N y $\{\langle\eta_j|\}$ es la base de su espacio dual, puede calcularse las coordenadas¹ de un elemento de V en la base $\{|\psi_i\rangle\}$ utilizando la base $\{\langle\eta_j|\}$. Denotamos el producto externo de vectores de estado con su espacio dual por $V \otimes V_D$.

Un espacio de estados, al igual que un espacio vectorial euclidiano, está completo si cualquier vector de estado en V puede escribirse como combinación lineal de vectores de estado de la base. Decimos que un conjunto de estados es completo si satisface la identidad

$$\sum_{i=1}^N |i\rangle \langle i| = \hat{I}, \quad (1.2)$$

donde \hat{I} es el operador identidad en el espacio $V \otimes V_D$, definido en general por

$$\hat{I}|\psi\rangle = |\psi\rangle \quad ; \quad \langle\chi|\hat{I} = \langle\chi|.$$

El producto externo de dos (o más) espacios vectoriales V y W puede denotarse por $V \otimes W$; para vectores de estado $|\psi\rangle \in V$ y $\langle\chi| \in W$, los elementos en el espacio $V \otimes W$ están dados por el producto externo de los vectores Ket por los Bra, tal producto puede escribirse como sigue

$$|\psi\rangle \otimes \langle\chi| \equiv |\psi\rangle \langle\chi|. \quad (1.3)$$

Dada la representación en sendas bases de $|\psi\rangle$ y $\langle\chi|$, el producto externo de estos dos vectores en el espacio $V \otimes W$ tiene la forma

¹ Véase las coordenadas como un conjunto de distribuciones de probabilidad que definen el estado.

$$\begin{aligned}
|\psi\rangle\langle\chi| &= \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_N \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} b_1^* & b_2^* & \cdots & b_M^* \end{bmatrix} \\
&= \begin{bmatrix} a_1 b_1^* & a_1 b_2^* & \cdots & a_1 b_M^* \\ a_2 b_1^* & a_2 b_2^* & \cdots & a_2 b_M^* \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_N b_1^* & a_N b_2^* & \cdots & a_N b_M^* \end{bmatrix}.
\end{aligned} \tag{1.4}$$

1.2 TRAZA PARCIAL

Observe que la representación del producto externo de dos vectores de estado es una matriz según la Eq. (1.3), con lo que este objeto corresponde a un operador \hat{O} de la forma

$$\hat{O} = |\psi\rangle\langle\chi|.$$

Este operador puede ser representado en la base de posiciones $\{|x\rangle\}$, de forma que el operador \hat{O} queda escrito como:

$$\langle x'|\hat{O}|x\rangle = \psi(x')\chi^*(x),$$

donde hemos definido $\psi(x)$ como la función de onda y $\chi^*(x)$ como la función de onda en el espacio dual. La traza del operador en una base continua se define como

$$\text{Tr}(\hat{O}) = \int dx \langle x|\hat{O}|x\rangle. \tag{1.5}$$

En particular, la operación de traza para el producto externo de dos estados dado por (1.5) es

$$\text{Tr}(\hat{O}) = \int dx \psi(x)\chi^*(x),$$

y tiene la forma de un producto escalar de dos funciones de onda. En el caso concreto de un operador proyector del tipo $\hat{O} = |\psi\rangle\langle\psi|$, que corresponde a un operador densidad de estado puro (aquel que se le asigna un vector de estado $|\psi\rangle$), su traza arroja la unidad, reflejando la normalización del estado. Por otro lado, si el operador \hat{O} se representa en una base de estados $|i\rangle$ en un espacio de dimensión N , la traza del operador es la suma de los elementos diagonales de la matriz del operador, según:

$$\text{Tr}(\hat{O}) = \sum_{i=1}^N \langle i|\hat{O}|i\rangle = \sum_{i=1}^N \langle i|\psi\rangle\langle\chi|i\rangle. \tag{1.6}$$

Veamos como ejemplo un sistema de dos componentes con un vector de estado $|\psi\rangle$, donde el producto externo es dado por

$$\hat{O} = |\psi_1\rangle\langle\psi_1| \otimes |\psi_2\rangle\langle\psi_2|.$$

Podemos realizar la *traza parcial* en \hat{O} sobre el subsistema dos y escribir

$$\text{Tr}_2(\hat{O}) = |\psi_1\rangle \langle \psi_1| \left(\underbrace{\langle \psi_2 | \psi_2 \rangle}_c \right) = c |\psi_1\rangle \langle \psi_1|. \quad (1.7)$$

Se pueden generalizar estos resultados suponiendo que el operador \hat{O} es una suma de productos externos de estados:

$$\hat{O} = \sum_{i=1}^N p_i |\psi_1^i\rangle \langle \psi_1^i| \otimes |\psi_2^i\rangle \langle \psi_2^i|,$$

donde p_i son números reales positivos. La traza parcial sobre el subsistema dos está definida por

$$\begin{aligned} \text{Tr}_2(\hat{O}) &= \sum_{i=1}^N p_i |\psi_1^i\rangle \langle \psi_1^i| \underbrace{\langle \psi_2^i | \psi_2^i \rangle}_{c_i} \\ &= \sum_{i=1}^N p_i c_i |\psi_1^i\rangle \langle \psi_1^i|. \end{aligned} \quad (1.8)$$

Note que puede procederse de manera análoga para la traza sobre el subsistema uno.

1.3 OPERADOR DENSIDAD

El vector de estado $|\psi\rangle$ es la máxima cantidad de información que podemos conocer acerca del sistema cuántico. En particular, cuando tenemos una superposición de estados escribimos

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |\psi_n\rangle,$$

donde los coeficientes complejos c_n para $n = 1, 2, \dots, N$ son conocidos. Además, si los estados son ortogonales entre sí ($\langle \psi_m | \psi_n \rangle = \delta_{mn}$), debe cumplirse $\sum_n |c_n|^2 = 1$, lo cual es equivalente a la condición de normalización del estado $|\psi\rangle$, es decir, $\langle \psi | \psi \rangle = 1$. Supongamos ahora un operador \hat{A} que corresponde a un observable y un vector de estado $|\psi\rangle$ del sistema, podemos calcular su valor esperado como:

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle. \quad (1.9)$$

A menudo existen situaciones donde no es posible determinar un vector de estado para constituyentes dentro de un sistema cuántico. El caso más claro de esa situación se da si consideramos un sistema bipartito (compuesto de dos partes) en un estado entrelazado. En este caso, aunque podemos asignar un vector de estado al sistema compuesto no lo podemos hacer para cada una de sus partes. Decimos entonces, que estados cuánticos descritos por vectores de estado se llaman *estados puros*, mientras que estados que no pueden describirse por vectores de estados se les conoce como *estados mezclados* [11]. En general el operador densidad en una representación diagonal tiene la forma

$$\hat{\rho} = \sum_i p_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i|, \quad (1.10)$$

donde p_i es la probabilidad de que el sistema esté en el estado i -ésimo del ensamble $|\psi_i\rangle$, y $\langle\psi_i|\psi_i\rangle = 1$ está normalizado. Observe que con esta expresión hallamos valores esperados de operadores asociados a observables de la manera (1.9), así:

$$\langle\hat{A}\rangle = \text{Tr}(\hat{A}\hat{\rho}) = \sum_i \langle\phi_i|\hat{A}\hat{\rho}|\phi_i\rangle. \quad (1.11)$$

Veamos ahora por medio de la representación (1.10) y (1.11) la interpretación de algunas propiedades de p_i [17].

1. Si $\hat{A} = \hat{I}$, el valor esperado de éste operador es:

$$\begin{aligned} \langle\hat{I}\rangle &= 1 = \text{Tr}(\hat{I}\hat{\rho}) = \text{Tr}(\hat{\rho}) \\ &= \sum_{i,j} \langle\varphi_j|p_i|\psi_i\rangle \langle\psi_i|\varphi_j\rangle \\ &= \sum_i \langle\psi_i|p_i|\psi_i\rangle = \sum_i p_i \end{aligned}$$

2. Considere ahora un operador de la forma $\hat{A} = |\varphi_{i'}\rangle \langle\varphi_{i'}|$, para este caso vemos:

$$\begin{aligned} \langle\hat{A}\rangle &= \text{Tr}(\hat{A}\hat{\rho}) \\ &= \text{Tr}\left(|\varphi_{i'}\rangle \langle\varphi_{i'}| \sum_i p_i |\psi_i\rangle \langle\psi_i|\right) \\ &= \sum_{i,j} p_i \langle\varphi_j|\varphi_{i'}\rangle \langle\varphi_{i'}|\psi_i\rangle \langle\psi_i|\varphi_j\rangle \\ &= \sum_i p_i \langle\psi_i|\varphi_{i'}\rangle \langle\varphi_{i'}|\psi_i\rangle = \sum_i p_i S_{i'i} S_{i'i}. \end{aligned}$$

Donde S_{ij} es la matriz de solape que existe entre las dos base; En el caso en que sea el proyector de uno de los estados del ensamble, se cumple que $S_{ij} = \delta_{ij}$. Por otro lado, usando (1.9) para un vector de estado $|\psi\rangle$, vemos que el valor esperado de este operador (\hat{A}) es definido positivo:

$$\langle\hat{A}\rangle = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle = \langle\psi|\varphi_{i'}\rangle \langle\varphi_{i'}|\psi\rangle = |\langle\varphi_{i'}|\psi\rangle|^2 \geq 0.$$

Igualando los dos últimos resultados, se verifica que

$$p_i \geq 0.$$

Retomando (1.10), el caso especial dónde todos los p_i son cero excepto para un valor j particular, escribimos $p_i = \delta_{ij}$, arrojando así el operador densidad de un estado puro:

$$\hat{\rho} = |\psi_j\rangle \langle\psi_j|. \quad (1.12)$$

El operador densidad en este caso es un operador proyección en los estados $|\psi_j\rangle$, mientras que para el caso más general (1.10) el operador densidad de los estados mezclados es una suma de operadores de proyección pesados con la probabilidad de cada miembro del ensamble.

Considere ahora el cuadrado del operador densidad para ambos casos. Para un estado puro tenemos $\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi|$ de lo que se sigue la propiedad de idempotencia del operador de densidad

$$\hat{\rho}^2 = |\psi\rangle\langle\psi|\psi\rangle\langle\psi| = |\psi\rangle\langle\psi| = \hat{\rho},$$

y así se cumple que para estados puros

$$\text{Tr}(\hat{\rho}^2) = \text{Tr}(\hat{\rho}) = 1. \quad (1.13)$$

Por otro lado, para un estado mezclado tenemos:

$$\hat{\rho}^2 = \sum_{i,j} p_i p_j |\psi_i\rangle\langle\psi_i|\psi_j\rangle\langle\psi_j|.$$

Tomando la traza nos encontramos con

$$\begin{aligned} \text{Tr}(\hat{\rho}^2) &= \sum_n \langle\phi_n|\hat{\rho}^2|\phi_n\rangle \\ &= \sum_{n,i,j} p_i p_j \langle\phi_n|\psi_i\rangle\langle\psi_i|\psi_j\rangle\langle\psi_j|\phi_n\rangle \\ &= \sum_{i,j} p_i p_j |\langle\psi_i|\psi_j\rangle|^2 \\ &\leq \left(\sum_i p_i\right)^2 = 1. \end{aligned} \quad (1.14)$$

La igualdad se cumple sólo si $|\langle\psi_i|\psi_j\rangle|^2 = 1$ para todos los pares de estados $|\psi_i\rangle$ y $|\psi_j\rangle$. Hemos llegado así a la conclusión de que $\text{Tr}(\hat{\rho}^2) = 1$ para estados puros, y $\text{Tr}(\hat{\rho}^2) \leq 1$ para estados mezclados.

Dado que la representación diagonal de un operador densidad para un estado mezclado no es única [7], es conveniente escribir éste en una base que no sea diagonal, así:

$$\hat{\rho} = \sum_{i,j} p_{ij} |\psi_i\rangle\langle\psi_j| \quad (1.15)$$

Los elementos de matriz no diagonales p_{ij} con $i \neq j$ se llaman coherencias, mientras que los diagonales $p_{ii} = p_{ij}\delta_{ij}$ se denominan poblaciones debido a su interpretación probabilística.

Podemos extender las operaciones descritas en la sección 1.2 con el ánimo de aplicarlas al operador densidad. Para hacerlo, basta sólo con hacer la asignación $\hat{O} \rightarrow \hat{\rho}$. Considere como ejemplo el operador densidad reducido. Sea $\hat{\rho}_{12}$ el operador densidad que representa un sistema bipartito compuesto por dos subsistemas 1 y 2, cuyas bases son $\{|\psi_1\rangle\}$ y $\{|\psi_2\rangle\}$ respectivamente. Ahora, un operador asociado a una magnitud física del sistema 1 es representada como $\hat{A} = \hat{A} \otimes \hat{I}_2$, donde \hat{I}_2 representa el operador identidad en el espacio 2. El valor esperado de \hat{A} usando el operador densidad $\hat{\rho}_{12}$ es:

$$\begin{aligned} \langle\hat{A}\rangle_{12} &= \text{Tr}(\hat{A}\hat{\rho}_{12}) \\ &= \sum_{1,2} (\langle\psi_1|\otimes\langle\psi_2|) \hat{A}\hat{\rho}_{12} (|\psi_2\rangle\otimes|\psi_1\rangle) \\ &= \sum_1 \langle\psi_1|\hat{A} \left(\sum_2 \langle\psi_2|\hat{\rho}_{12}|\psi_2\rangle \right) |\psi_1\rangle. \end{aligned} \quad (1.16)$$

Note que hemos hecho uso de $\hat{A}(|\psi_2\rangle \otimes |\psi_1\rangle) = (|\psi_2\rangle \otimes \hat{A}|\psi_1\rangle)$. La cantidad dentro del paréntesis denomina el operador densidad reducido del sistema 1 que se escribe como:

$$\hat{\rho}_1 = \sum_2 \langle \psi_2 | \hat{\rho}_{12} | \psi_2 \rangle = \text{Tr}_2 (\hat{\rho}_{12}). \quad (1.17)$$

A la luz de este resultado, podemos escribir el valor esperado de \hat{A} así

$$\langle \hat{A} \rangle_{12} = \text{Tr}_1 (\hat{A} \hat{\rho}_1). \quad (1.18)$$

La última ecuación hace evidente que para hallar valores esperados en el subespacio 1 no se necesita el operador densidad del sistema completo $\hat{\rho}_{12}$, sino el reducido $\hat{\rho}_1$. No obstante, $\hat{\rho}_1$ contiene información del subsistema 2. Procediendo de manera análoga con $\hat{B} = \hat{I}_1 \otimes \hat{B}$ encontramos:

$$\langle \hat{B} \rangle_{12} = \text{Tr}_2 (\hat{B} \hat{\rho}_2) \quad \text{donde} \quad \hat{\rho}_2 = \text{Tr}_1 (\hat{\rho}_{12}). \quad (1.19)$$

En conclusión $\hat{\rho}_1$ y $\hat{\rho}_2$ son los operadores densidad reducidos de los subsistemas que se obtienen mediante la traza parcial.

1.3.1 Métodos aproximados en mecánica cuántica

Al igual que en la mecánica clásica y en otros campos de la física, existen muy pocas situaciones que puedan resolverse de manera exacta (¡la mecánica cuántica no es la excepción!). Por consiguiente, nos proponemos extender algunos métodos aproximados de solución en casos independiente y dependiente del tiempo que nos servirán a lo largo de todo nuestro estudio. Iniciaremos por el caso independiente del tiempo en donde se abordará el método variacional para bases no ortogonales y ortogonales; acto seguido, veremos la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo.

1.3.2 Método variacional

Este método es comúnmente usado para obtener autoenergías y sus respectivas autofunciones para estados ligados en Hamiltonianos independientes del tiempo de la forma²

$$H = H_0 + \lambda H'.$$

Donde el Hamiltoniano sin perturbar H_0 corresponde a un problema de autovalores $H_0 |\varphi_k\rangle = E_k |\varphi_k\rangle$ y el término $\lambda H'$ corresponde a una pequeña perturbación, la cual se le puede variar el orden de perturbación modificando el parámetro λ . Asumamos una base completa no ortogonal $\{|\phi_i\rangle\}$, con lo cual se expande el autovector de H de la forma [28]:

$$|\psi\rangle = \sum_i C_i |\phi_i\rangle \quad (1.20)$$

y $E[\psi]$ el funcional

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}. \quad (1.21)$$

² De ahora en adelante, cualquier operador \hat{C} lo escribiremos como C .

Ahora, si introducimos (1.20) en (1.21) obtenemos:

$$E[\psi] = \frac{\sum_{i,j} C_i^* C_j H_{i,j}}{\sum_{i,j} C_i^* C_j S_{i,j}},$$

donde $H_{i,j} = \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle$ y $S_{i,j} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$. El método variacional consiste en hallar los coeficientes que minimicen el funcional de energía (1.20). Matemáticamente la condición de mínimo es: $\frac{\partial E[\psi]}{\partial C_k} = 0$, operación que aplicada a la siguiente fórmula

$$E[\psi] \sum_{i,j} C_i^* C_j S_{i,j} = \sum_{i,j} C_i^* C_j H_{i,j},$$

dará un problema de autovalores de la forma $\mathbf{HC} = E\mathbf{SC}$. Observe que si tomamos un conjunto $\{|\phi_i\rangle\}$ ortogonal, la matriz de solape $\mathbf{S} = \mathbb{1}$ y volveremos a recuperar los resultados mostrados en [6]; por otro lado, otra importante propiedad del funcional (1.21) es que el estado fundamental obtenido siempre estará por encima del estado fundamental real $E_0 \leq E[\psi]$. Esta propiedad constituye la base del método variacional de Rayleigh-Ritz para el cálculo aproximado de E_0 [5].

1.3.3 Teoría de perturbaciones dependiente del tiempo

En esta oportunidad el Hamiltoniano tiene la siguiente forma:

$$H = H_0 + \lambda H(t) \quad (1.22)$$

donde H_0 es independiente del tiempo y $\lambda H(t)$ es una pequeña perturbación dependiente del tiempo que podrá de nuevo ser modulada por el parámetro λ . Supongamos ahora que se conocen las autoenergías E_k y las autofunciones $|\psi_k\rangle$ del Hamiltoniano H_0 . Por tanto, la solución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_0}{\partial t} = H_0 \Psi_0$$

está dada por

$$|\Psi_0\rangle = \sum_k C_k^0 e^{-iE_k t/\hbar} |\psi_k\rangle$$

donde los coeficientes C_k^0 son constantes y la suma se extiende sobre el conjunto completo de funciones $\{|\psi_k\rangle\}$ las cuales pueden ser ortogonales o no. Ahora, dado que el conjunto de funciones $\{|\psi_k\rangle\}$ es completo, la solución general $|\Psi\rangle$ de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi \quad (1.23)$$

es

$$|\Psi\rangle = \sum_k C_k(t) e^{-iE_k t/\hbar} |\psi_k\rangle \quad (1.24)$$

donde claramente los coeficientes $C_k(t)$ dependen explícitamente del tiempo. Para obtener la solución exacta y la solución perturbativa, debemos introducir la expansión (1.24) en la ecuación (1.23), obteniendo así:

$$i\hbar \sum_k \dot{C}_k(t) e^{-iE_k t/\hbar} |\psi_k\rangle = \lambda H(t) \sum_k C_k(t) e^{-iE_k t/\hbar} |\psi_k\rangle.$$

La última ecuación puede proyectarse en un estado de la base $\langle \psi_m | e^{iE_m t/\hbar}$ dejando así:

$$\dot{C}_m(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_k C_k(t) e^{i(E_m - E_k)t/\hbar} \langle \psi_m | \lambda H(t) | \psi_k \rangle,$$

el cual es un conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas cuya solución (dada una condición de tiempo inicial) formal para cada coeficiente de expansión m tiene la forma:

$$C_m(t) = C_m(0) + \frac{1}{i\hbar} \sum_k \int_0^t dt' C_k(t') e^{i(E_m - E_k)t'/\hbar} \langle \psi_m | \lambda H(t') | \psi_k \rangle. \quad (1.25)$$

Por otro lado, si se quiere usar teoría de perturbaciones, debemos partir del supuesto de que la perturbación es lo suficientemente pequeña, con lo cual, los coeficientes $\dot{C}_m(t)$ serán pequeños, y por ende, podrán usarse los valores iniciales de los coeficientes. Matemáticamente esto es,

$$C_k(t) \approx C_k(0) = \delta_{ik}, \quad (1.26)$$

con i un estado inicial y m un estado final. Dicho esto, escribimos:

$$C_m(t) = C_m(0) + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' C_i(t') e^{i(E_m - E_i)t'/\hbar} \langle \psi_m | \lambda H(t') | \psi_i \rangle. \quad (1.27)$$

La expresión anterior da transiciones entre un estado inicial i y un estado final m . El método presentado arriba, se conoce como el método de variación de las constantes. Para mayor detalle ver [13].

1.4 MOLÉCULAS DIATÓMICAS INMERSAS EN CAMPOS ELÉCTRICOS ESTÁTICOS

Considere una molécula diatómica heteronuclear en presencia de un campo eléctrico estático tal cual se muestra en la figura:

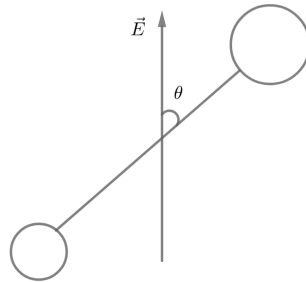


Figura 1.1: Molécula diatómica sometida a campo eléctrico constante.

Aquí, \vec{E} es un campo eléctrico de magnitud conocida y θ es el ángulo que forma el eje internuclear con el campo. Estamos interesados en describir el acople rotovibracional de la molécula

diatómica generado por el campo eléctrico, para tal fin, usaremos las expresiones mostradas en el apéndice A.1 las cuales son válidas para el Hamiltoniano nuclear en presencia de un campo eléctrico constante. El momento dipolar de una molécula polar es un operador vectorial $\mu(\mathbf{R})$ en la dirección del eje internuclear. Se asume que el campo eléctrico está a lo largo de la dirección \hat{z} , $\vec{E} = E_0\hat{z}$, de modo que debe adicionarse al hamiltoniano molecular la interacción del dipolo con el campo,

$$H = T_N + V - \mu(R)E \cos(\theta). \quad (1.28)$$

Deseamos cuantificar la cantidad de entrelazamiento presente en cada uno de los autoestados de este Hamiltoniano [1, 24]. Para obtener los autoestados rotovibratoriales del Hamiltoniano (1.28), que es un problema sin solución exacta en mecánica cuántica, se emplea el método variacional, que implica construir los elementos de matriz del Hamiltoniano para diagonalizar posteriormente. Para ello ya se dispone de la base completa de las autofunciones del operador molecular nuclear sin campo $H_0 = T_N + V$. Por consiguiente, primero que nada debemos solventar la ecuación

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_0} \left(\frac{d^2}{dR^2} - \frac{J(J+1)}{R^2} \right) + E(R) \right] \chi_{nJ}(R) = W_{nJ} \chi_{nJ}(R),$$

que para una única curva electrónica $E(R)$, nos permite obtener las autofunciones vibratoriales para cada valor de número rotacional J seleccionado. Para las autofunciones del Hamiltoniano nuclear total sin campo sólo se requiere adicionar los armónicos esféricos, que tienen en cuenta la rotación, de la forma³

$$F_{nJM}(\mathbf{R}) = \frac{\chi_{nJ}(R)}{R} Y_J^M(\theta, \phi),$$

donde asignaremos $\Omega = (\theta, \phi)$. El elemento matricial del Hamiltoniano (1.28) en esta base es⁴:

$$H_{n_1J_1, n_2J_2} = \langle \chi_{n_1J_1} Y_{J_1}^0 | H_0 | \chi_{n_2J_2} Y_{J_2}^0 \rangle + \langle \chi_{n_1J_1} Y_{J_1}^0 | -\mu(R)E \cos(\theta) | \chi_{n_2J_2} Y_{J_2}^0 \rangle \quad (1.29)$$

que tiene la estructura matricial:

$$\mathbb{H} = \begin{bmatrix} \mathbb{H}_0^{J=0} & \mu_{J=1}^{J=0} & 0 & \dots \\ \mu_{J=0}^{J=1} & \mathbb{H}_0^{J=1} & \mu_{J=2}^{J=1} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \mathbb{H}_0^{J=J_{max}} \end{bmatrix}$$

³ En este caso, estamos representando todo en la base de posición.

⁴ Por simpleza estamos tomando la proyección del momento angular orbital molecular (M) igual a cero (0).

el cual nos lleva a un problema de autovalores de la forma $\mathbb{H}C = EC$ (aquí se está usando el método variacional mostrado en 1.3.2). La solución a nuestro problema tiene la forma

$$|\psi^{(k)}\rangle = \sum_{nJ} C_{nJ}^{(k)} |\chi_{nJ}\rangle |Y_J^0\rangle, \quad (1.30)$$

donde el índice k es una etiqueta de cada estado los cuales provienen de cada una de las columnas de C de la diagonalización anterior. En el caso más general, la solución (1.30) proviene de una estructura que tiene la siguiente forma (ignorando el índice k):

$$|\psi\rangle = \sum_{n,J,M} C_{n,J,M} |n, J, M\rangle.$$

Por consiguiente, el operador densidad para este último estado queda expresado como:

$$\rho = |\psi\rangle \langle\psi| = \sum_{n_1, J_1, M_1} \sum_{n_2, J_2, M_2} C_{n_1, J_1, M_1} C_{n_2, J_2, M_2}^* |n_1, J_1, M_1\rangle \langle n_2, J_2, M_2|,$$

el cual representado en la base de posición para nuestro sistema molecular en presencia de un campo eléctrico estático queda escrito así:

$$\rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \langle\mathbf{R}|\rho|\mathbf{R}'\rangle = \sum_{n_1, J_1, M_1} \sum_{n_2, J_2, M_2} C_{n_1, J_1, M_1} C_{n_2, J_2, M_2}^* \frac{\chi_{n_1 J_1}(R) \chi_{n_2 J_2}(R')}{RR'} Y_{J_1}^{M_1}(\Omega) Y_{J_2}^{*M_2}(\Omega'). \quad (1.31)$$

Los operadores densidad reducidos para la parte radial y angular representados en la base de posición adquieren ahora la forma:

$$\begin{aligned} \rho_R(\mathbf{R}, \mathbf{R}') &= Tr_{\Omega}(\rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}')) = \sum_{n_1, J_1, M_1} \sum_{n_2} C_{n_1, J_1, M_1} C_{n_2, J_1, M_1}^* \frac{\chi_{n_1 J_1}(R) \chi_{n_2 J_1}(R')}{RR'} \\ \rho_{\Omega}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') &= Tr_R(\rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}')) = \sum_{n_1, J_1, M_1} \sum_{n_2, J_2, M_2} C_{n_1, J_1, M_1} C_{n_2, J_2, M_2}^* Y_{J_1}^{M_1}(\Omega) Y_{J_2}^{*M_2}(\Omega') S_{n_1 J_1, n_2 J_2}^x \end{aligned} \quad (1.32)$$

donde para obtener (1.32) se ha empleado la integral de ortonormalidad de los armónicos esféricos y se ha escrito

$$S_{n_1 J_1, n_2 J_2}^x = \int_0^{\infty} dR \chi_{n_1 J_1}(R) \chi_{n_2 J_2}(R)$$

que es la matriz de solape para las funciones de onda de la parte radial de la molécula diatómica. Observe que si el valor de J_1 es igual al valor de J_2 en la expresión de solape, tenemos que $S_{n_1 J_1, n_2 J_1}^x = \delta_{n_1 n_2}$ y volvemos a recuperar el tratamiento ortogonal estándar.

Una vez conocidas las expresiones dadas en (1.32), procederemos a calcular las funciones de Schmidt y la entropía de cada uno de nuestros subsistemas.

1.4.1 Teorema de Schmidt

En esta sección introducimos el teorema de Schmidt; en vistas de este propósito, seguiremos el desarrollo presentado en [18]. Supongamos $|\Psi\rangle$ un estado puro del espacio producto tensorial $H_A \otimes H_B$. Existe entonces una base ortonormal $\{|i_A\rangle\}$ para H_A y una base ortonormal $\{|i_B\rangle\}$ para H_B , al igual que un conjunto de números reales no negativos $\{P_i\}$ tal que

$$|\Psi\rangle = \sum_i P_i |i_A\rangle |i_B\rangle. \quad (1.33)$$

Los coeficientes P_i de la expresión anterior son llamados los coeficientes de Schmidt y para un estado $|\Psi\rangle$ normalizado deben cumplir $\sum_i P_i^2 = 1$. El número de Schmidt (rango de Schmidt) es el número de coeficientes P_i que sean diferentes de cero. Dicho número puede usarse para detectar entrelazamiento en un sistema bipartito, así el número de Schmidt es uno para todos los estado separables y mayor que uno para todos los estados entrelazados.

Ejemplo

Consideremos ahora $\{|i_A\rangle\}$ y $\{|j_B\rangle\}$ dos bases ortonormales arbitrarias de H_A y H_B , respectivamente. En esta oportunidad $\{|i_A\rangle \otimes |j_B\rangle\}$ es un conjunto de base para $H_A \otimes H_B$ y un vector de estado arbitrario en este espacio puede escribirse como:

$$|\Psi\rangle = \sum_{i,j} P_{ij} |i_A\rangle |j_B\rangle \quad (1.34)$$

donde los coeficientes P_{ij} pueden ser complejos. Si H_A es de dimensión m y H_B es de dimensión n , entonces la base $\{|i_A\rangle \otimes |j_B\rangle\}$ es $m \times n$ dimensional y $|\Psi\rangle$ es una superposición de $m \times n$ vectores de base. Siempre podremos llevar (1.34) a (1.33), donde el índice i en (1.33) va hasta el $\min(m, n)$.

No siempre es posible identificar la base de Schmidt por inspección. Por consiguiente plantearemos un estado general y escribiremos el operador densidad para nuestro ejemplo como sigue:

$$\begin{aligned} \rho &= |\Psi\rangle \langle \Psi| \\ &= \left(\sum_i P_i |i_A\rangle |i_B\rangle \right) \otimes \left(\sum_j P_j \langle j_A| \langle j_B| \right) \\ &= \sum_{i,j} P_i P_j |i_A\rangle |i_B\rangle \langle j_A| \langle j_B| \end{aligned} \quad (1.35)$$

trazando parcialmente sobre B y haciendo uso de la unidad obtenemos

$$\begin{aligned} \text{Tr}_B(\rho) &= \sum_m \langle m_B| \sum_{i,j} P_i P_j |i_A\rangle |i_B\rangle \langle j_A| \langle j_B| m_B \rangle \\ &= \sum_i P_i^2 |i_A\rangle \langle i_A|, \end{aligned}$$

similarmente, $\text{Tr}_A(\rho) = \sum_i P_i^2 |i_B\rangle \langle i_B|$. Por tanto, los operadores densidad reducidos son diagonales en la base de Schmidt. Ahora, si tenemos un sistema compuesto podemos encontrar su descomposición de Schmidt con la siguiente receta:

1. Construir el operador densidad total del sistema.
2. Trazar parcialmente sobre cada uno de los dos subsistemas para obtener los operadores densidad reducidos de cada subsistema.
3. Calcular los autovalores y autovectores de cada operador densidad reducido. Ambos operadores (con diferente tamaño) deben ser isoespectrales. La raíz cuadrada de los autovalores son los coeficientes de Schmidt y los autovectores son la base de Schmidt para cada subsistema por separado.

En el capítulo 2 veremos cómo se aplica el teorema de Schmidt para la parte vibrorotacional en la molécula de LiF .

1.4.2 Entrelazamiento

Una de las conclusiones más importantes del teorema de Schmidt es que los operadores densidad reducidos del sistema bipartito son isoespectrales. Así, una vez se conozcan el conjunto de autovalores $\{\lambda\}_{i=1}^{\min(m,n)}$ de cualquiera de los dos operadores puede cuantificarse el entrelazamiento contenido en cada estado por medio de las entropías de von Neumann S_{vN} y la entropía lineal S_L , definidas como:

$$S_{vN}[\rho] = -\text{Tr}(\rho \log_2(\rho)), \quad S_L[\rho] = 1 - \text{Tr}(\rho^2), \quad (1.36)$$

donde las expresiones se aplican a los operadores densidad reducidos. Los resultados mostrados en la sección 1.3 para estados puros y mezclados tienen toda validez aquí. Dentro de nuestro método algebraico, las entropías pueden calcularse por medio de los autovalores de las matrices de densidad reducidas de nuestro sistema bipartito, dejando así:

$$S_{vN}[\rho] = -\sum_{i=1}^{\min(m,n)} \lambda_i \log_2(\lambda_i), \quad S_L[\rho] = 1 - \sum_{i=1}^{\min(m,n)} \lambda_i^2. \quad (1.37)$$

Cuando el rango de Schmidt es cercano a uno (no hay superposición de estados), quiere decir que uno de los autovalores es próximo a uno y el resto son casi cero. Sin embargo, esperamos un entrelazamiento máximo cuando todos los coeficientes de expansión tienen magnitudes similares, próximos a $1/\min(m, n)$ (condición de maximización de las funciones 1.37).

1.5 MOLÉCULAS DIATÓMICAS EN PRESENCIA DE PULSO LÁSER

En esta sección consideraremos una molécula diatómica heteronuclear inmersa en un campo eléctrico dependiente del tiempo $E(t)$, que puede asimilarse al procedente de una onda electromagnética con una polarización determinada y que incide sobre la molécula en forma de

pulso. Con la inclusión de la dependencia temporal del campo eléctrico se busca controlar temporalmente la cantidad de entrelazamiento presente entre la parte vibracional y rotacional de la molécula en cuestión. La ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo en este caso es:

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} F(\mathbf{R}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_0} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + E(R) - \mu(R)E(t) \cos \theta - \frac{E^2(t)}{2} (\alpha_{\perp}(R) + \Delta\alpha(R)\cos^2\theta) \right] F(\mathbf{R}, t), \quad (1.38)$$

Cuya obtención se explica detalladamente en el apéndice A.2. En lo que sigue, supondremos que la curva electrónica $E(R)$ es fija con lo que estamos confinando las transiciones rotovibracionales a pertenecer a la misma curva electrónica de la molécula ($\nu_n = n$). En principio, esto no tiene porqué ser así, pues pueden existir transiciones entre diferentes curvas electrónicas; empero, desarrollaremos toda la maquinaria fijando una única curva.

Para solventar la anterior ecuación propondremos la siguiente solución para la función nuclear total dependiente del tiempo, representada en la base de posición (tal cual se hace en la sección 1.3.3):

$$F(\mathbf{R}, t) = \sum_{n,J,M} C_{n,J,M}(t) \frac{\chi_{nJ}(R)}{R} Y_J^M(\Omega) e^{-iW_{n,J}t/\hbar}. \quad (1.39)$$

Si se introduce la Eq (1.39) en la Eq(1.38), multiplicamos por $e^{iW_{n',J'}t/\hbar} R^{-1} \chi_{n'J'}(R) Y_{J'}^{*M'}(\Omega)$ e integramos, llegamos a:

$$\begin{aligned} \dot{C}_{n',J',M'}(t) &= \sum_{n,J,M} C_{n,J,M}(t) e^{i(W_{n',J'} - W_{n,J})t/\hbar} \left\{ -\frac{iE(t)}{\hbar} \int dR \chi_{n'J'}(R) \mu(R) \chi_{nJ}(R) \int d\Omega Y_{J'}^{*M'} \cos \theta Y_J^M \right. \\ &+ \frac{iE^2(t)}{2\hbar} \int dR \chi_{n'J'}(R) \Delta\alpha(R) \chi_{nJ}(R) \int d\Omega Y_{J'}^{*M'} \cos^2 \theta Y_J^M \\ &\left. + \frac{iE^2(t)}{2\hbar} \int dR \chi_{n'J'}(R) \alpha_{\perp}(R) \chi_{nJ}(R) \delta_{JJ'} \delta_{MM'} \right\}. \end{aligned} \quad (1.40)$$

La anterior ecuación es un sistema de ecuaciones diferenciales lineales acopladas, que debe resolverse para todo estado $|n'J'M'\rangle$ dada una condición inicial temporal para los coeficientes que van en (1.39), y con los que podemos predecir la evolución de la parte nuclear de la molécula diatómica en presencia de un pulso láser. Estas ecuaciones diferenciales contienen varios elementos de matriz que deben ser evaluados; unos radiales y otros angulares. Para la parte radial deben evaluarse (en este caso numéricamente por cuadratura) los elementos de matriz de los operadores dipolar $\mu(\mathbf{R})$ y de polarizabilidad paralela $\alpha_{\parallel}(\mathbf{R})$ y perpendicular $\alpha_{\perp}(\mathbf{R})$, evaluados en la base de expansión de autoestados del Hamiltoniano sin perturbar. El segundo conjunto de integrales puede calcularse fácilmente en términos de integrales de *tres* armónicos esféricos (integral de Gaunt), que puede escribirse en función de los símbolos $3j$ de Wigner.

1.5.1 Entrelazamiento dependiente del tiempo

En el caso dependiente del tiempo, la función de onda (1.39) en el caso más general y según la sección 1.3.3 escrita en notación de Dirac tiene la forma:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n,J,M} C_{n,J,M}(t) e^{-iW_{nJ}t/\hbar} |n, J, M\rangle. \quad (1.41)$$

De modo que el operador densidad total del sistema quedará escrito como:

$$\begin{aligned} \rho(t) &= |\psi(t)\rangle \langle\psi(t)| \\ &= \sum_{n_1, J_1, M_1} \sum_{n_2, J_2, M_2} C_{n_1, J_1, M_1}(t) C_{n_2, J_2, M_2}^*(t) e^{i(W_{n_2 J_2} - W_{n_1 J_1})t/\hbar} |n_1, J_1, M_1\rangle \langle n_2, J_2, M_2|, \end{aligned} \quad (1.42)$$

que representado en la base de posición toma la forma:

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}', t) &= \langle \mathbf{R} | \rho(t) | \mathbf{R}' \rangle \\ &= \sum_{n_1, J_1, M_1} \sum_{n_2, J_2, M_2} C_{n_1, J_1, M_1}(t) C_{n_2, J_2, M_2}^*(t) \frac{\chi_{n_1 J_1}(R) \chi_{n_2 J_2}(R')}{RR'} Y_{J_1}^{M_1}(\Omega) Y_{J_2}^{*M_2}(\Omega') e^{i(W_{n_2 J_2} - W_{n_1 J_1})t/\hbar}. \end{aligned} \quad (1.43)$$

La cual puede compararse con la expresión (1.31) en el caso independiente del tiempo. También, los operadores de densidad reducidos (radial y angular) representados en posición, tienen la forma:

$$\begin{aligned} \rho_R(\mathbf{R}, \mathbf{R}', t) &= Tr_{\Omega}(\rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}', t)) \\ &= \sum_{n_1, J_1, M_1} \sum_{n_2} C_{n_1, J_1, M_1}(t) C_{n_2, J_2, M_2}^*(t) e^{i(W_{n_2 J_2} - W_{n_1 J_1})t/\hbar} \frac{\chi_{n_1 J_1}(R) \chi_{n_2 J_1}(R')}{RR'} \end{aligned} \quad (1.44)$$

y

$$\begin{aligned} \rho_{\Omega}(\mathbf{R}, \mathbf{R}', t) &= Tr_R(\rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}', t)) \\ &= \sum_{n_1, J_1, M_1} \sum_{n_2, J_2, M_2} C_{n_1, J_1, M_1}(t) C_{n_2, J_2, M_2}^*(t) e^{i(W_{n_2 J_2} - W_{n_1 J_1})t/\hbar} Y_{J_1}^{M_1}(\Omega) Y_{J_2}^{*M_2}(\Omega') S_{n_1 J_1, n_2 J_2}^x. \end{aligned} \quad (1.45)$$

Es importante notar que toda la información del pulso láser (o en su defecto el campo eléctrico dependiente del tiempo) se encuentra concentrada en los coeficientes y en la fase de la función de onda total nuclear (1.41). Luego, puede asegurarse que las bases utilizadas para el movimiento vibracional y rotacional no cambiarán en el tiempo. Sin embargo, una vez se calcule el teorema de Schmidt (sección 1.4.1) para el caso dependiente del tiempo, las bases de Schmidt para la nueva parte radial y angular sí cambiarán para cada instante de tiempo. Es decir, en este caso las bases de Schmidt son bases dinámicas dependientes del tiempo, optimizadas en función del tiempo. Por consiguiente, todo esfuerzo de "control" de entrelazamiento y de optimización del mismo deberá hacerse continuamente en el tiempo, es decir, aplicar el teorema de Schmidt para cada instante de tiempo modulando el pulso en amplitud, frecuencia e intensidad para obtener los mejores resultados.

2

MOLÉCULAS DIATÓMICAS HETERONUCLEARES EN CAMPOS ELÉCTRICOS ESTÁTICOS

En el presente capítulo realizaremos una descripción detallada del entrelazamiento existente entre la parte vibracional y rotacional de una molécula diatómica heteronuclear sometida a un campo eléctrico estático. Iniciaremos por un metodología general de solución para cualquier molécula diatómica y veremos algunas propiedades importantes sobre las entropías medibles en la parte angular y radial; verificaremos que los resultados teóricos son idénticos (por dos métodos diferentes) en ambos casos con lo especificado por el teorema de Schmidt. Posteriormente, en la sección 2.2, desarrollaremos un ejemplo numérico para la molécula de LiF incluyendo únicamente la interacción dipolar con un campo eléctrico de magnitud conocida, en donde se construirán las funciones de Schmidt para todos los estados ligados; una vez hecho esto, el paso es directo para cuantificar el entrelazamiento. Luego, en la sección 2.3, haremos una breve discusión sobre el potencial; tomaremos como ejemplo el potencial armónico y evidenciaremos que los resultados obtenidos allí son extrapolables al ejemplo de la sección anterior. Analizaremos también los cruces evitados provenientes de la diagonalización del Hamiltoniano nuclear en presencia de un campo eléctrico estático, e intentaremos ver cómo estos cruces evitados dan cuenta de la cantidad de entrelazamiento presente en la parte rotovibracional de nuestro ejemplo. Finalmente, en la sección 2.4, incluiremos los términos asociados a las componentes de polarizabilidad $\alpha_{\perp}(\mathbf{R})$ y $\alpha_{\parallel}(\mathbf{R})$ perpendiculares y paralelas al eje molecular, lo cual corresponde a una expansión a segundo orden de la interacción dipolar habitual. Observaremos que la inclusión de estas expresiones modificará de forma poco apreciable los cruces evitados y por ende la cantidad de entrelazamiento de nuestro sistema para valores pequeños de campo, sin embargo, para valores grandes de campo los resultados varían apreciablemente.

2.1 METODOLOGÍA GENERAL DE SOLUCIÓN

Para resolver nuestro problema y cuantificar el entrelazamiento que exista entre la parte vibracional y rotacional del movimiento nuclear de una molécula diatómica en presencia de un campo eléctrico constante, deben ejecutarse los siguientes pasos:

1. Proponer la solución

$$F_{v_n I M}(\mathbf{R}) = \frac{\chi_{v_n I}^{(R)}}{R} Y_J^M(\theta, \phi), \quad (2.1)$$

para la ecuación

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_0} \nabla_R^2 + E_n(R) - W_{\nu_n J} \right] F_{\nu_n J M}(\mathbf{R}) = 0 \quad (2.2)$$

la cual se deduce en el apéndice A.1. Ahora, si evaluamos (2.1) en (2.2) junto con la expresión del operador ∇^2 en coordenadas esféricas, nos permitirá escribir la siguiente ecuación

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_0} \left(\frac{d^2}{dR^2} - \frac{J(J+1)}{R^2} \right) + E_n(R) \right] \chi_{\nu_n J}(R) = W_{\nu_n J} \chi_{\nu_n J}(R), \quad (2.3)$$

donde μ_0 es la masa reducida del sistema y, además, estamos en el supuesto que existe más de una curva electrónica, por tanto, esa dependencia aparece explícitamente en ν_n . Sin embargo, todo el análisis es válido para una única curva electrónica si se toma $n = 1$ en el contador ν_n (si $n = 1$ asignaremos $\nu_1 = n$).

2. Solucionar la ecuación (2.3). Por consiguiente, primero debe conocerse la forma del potencial, es decir, la forma de $E_n(R)$. Para esto, puede proponerse un potencial de Morse para cada molécula diatómica a estudiar, junto con el término de interacción dipolar $\mu(\mathbf{R})$ y las polarizabilidades $\alpha_{\parallel}(\mathbf{R})$ y $\alpha_{\perp}(\mathbf{R})$. También pueden calcularse estos mismos elementos para distintos valores de n (diferentes curvas electrónicas) utilizando el paquete MOLPRO ([26, 27]). Una vez se tenga el potencial $E_n(R)$, pasaremos a resolver (2.3) utilizando el método variacional (sección 1.3.2), en el que se usará una expansión de la función radial en términos de B-Splines¹ ([4]). Para solucionar nuestro problema molecular con los B-Splines, encerraremos el potencial electrónico en una caja radial de tamaño r_{max} . Se usará una base de N B-Splines, para expandir cada estado vibracional, es decir:

$$\chi_{\nu_n J}(R) = \sum_{i=1}^N C_i^{\nu_n J} B_i(R). \quad (2.4)$$

La base de los B-Splines permite escribir los elementos matriciales² de la ecuación (2.3) para la parte rotovibracional y la matriz de solape³ en términos de la base usada de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} H_{ij} &= -\frac{1}{2\mu_0} \int_0^{r_{max}} dR B_i(R) \frac{d^2}{dR^2} B_j(R) + \frac{J(J+1)}{2\mu_0} \int_0^{r_{max}} dR \frac{B_i(R) B_j(R)}{R^2} \\ &+ \int_0^{r_{max}} dR B_i(R) V(R) B_j(R) \\ S_{ij}^B &= \int_0^{r_{max}} dR B_i(R) B_j(R). \end{aligned}$$

Es importante notar que, al escribir nuestras expansiones en términos de los B-Splines, las derivadas son analíticas y las integrales se calcularán por el método de Gauss-Legendre,

1 Los B-Splines son polinomios y pueden calcularse a partir de fórmulas de recurrencia.

2 A lo largo de la tesis usaremos unidades atómicas, es decir, $\hbar = a_0 = m_e = 1$.

3 No debe confundirse esta matriz de solape de los B-Spline con la matriz de solape $S_{n_1 j_1, n_2 j_2}^x$. La primera de ellas es el solape entre dos B-Splines, mientras que la segunda es el solape entre dos funciones radiales $\chi_{\nu_n J}(R)$.

siendo las últimas de evaluación exacta. Finalmente, al realizar la sustitución (2.4) y analizar los elementos matriciales anteriores (problema de autovalores $\mathbf{HC} = \mathbf{WSC}$), se obtiene todo el conjunto completo de autofunciones vibracionales $\chi_{\nu_n J}$, para un n fijo y un ν_n que va desde 1 hasta el valor que elija en la expansión de (2.4), en este caso N .

3. Se fija un valor de n (para $E_n(R)$) que a su vez fijará una curva electrónica. Después, se escoge un valor $J = 0, 1, 2, \dots$, los cuales dan una onda parcial para ese valor de J específico, el cual representará la rotación de la molécula diatómica. Posteriormente y para el mismo valor J se soluciona la Eq (2.3) y se obtiene el conjunto completo $\chi_{\nu_n J}$ para ese valor específico de J . En este caso, los ν_n que aparecen en $\chi_{\nu_n J}$, toman un valor desde 1 hasta N para el J escogido. Acto seguido, se toma un valor de J diferente y se repite el procedimiento.

Con todo este bucle, lo que se ha hecho es construir una base para las partes vibracional y rotacional $\chi_{\nu_n J}(R)R^{-1}Y_J^M(\theta, \phi)$, junto con todo el conjunto de energías $W_{\nu_n J}$ estacionarias para la rotovibración de la molécula. Con estas bases hallaremos la expansión (A.8) que no es más que la función nuclear completa en presencia de un campo eléctrico constante, que tiene la forma:

$$F_{\nu_n JM}(\mathbf{R}) = \sum_n \sum_{\nu_n JM} C_{\nu_n JM} \frac{\chi_{\nu_n J}(R)}{R} Y_J^M(\theta, \phi). \quad (2.5)$$

En principio se están teniendo en cuenta más de una curva electrónica. No obstante, si volvemos al caso de transiciones rotovibracionales en una única curva electrónica, el primer sumando en la ecuación anterior debería suprimirse y $\nu_1 = n$.

4. Para diagonalizar el Hamiltoniano de nuestra molécula diatómica en presencia de un campo eléctrico constante, debe expresarse éste en una base conocida. Por simplicidad, tomaremos la base de los $\chi_{\nu_n J}(R)$ para la función radial que da cuenta de la vibración para un estado rotacional determinado J y los $Y_J^M(\theta, \phi)$ son los armónicos esféricos que dan cuenta de la rotación de la molécula. La forma de los coeficientes que están puestos en la Eq (2.5) son aquellos que provienen de una diagonalización de la forma $\mathbf{HC} = \mathbf{EC}$ para cualquier estado.

Por otro lado, si se elige un campo eléctrico con polarización en el eje de cuantización \hat{z} y se prepara el estado inicial con $M = 0$, el estado final sólo podrá estar en $M' = 0$ por las reglas de selección rotacionales (símbolos $3j$ de Wigner). Por consiguiente, para una única curva electrónica, la función de onda vibrorotacional completa de nuestra molécula bajo un campo eléctrico constante es la mostrada en la ecuación (1.30) en donde el índice k es una etiqueta de cada estado los cuales provienen de cada una de las columnas de \mathbf{C} de la diagonalización señalada. Finalmente, con esta función de onda, construiremos el operador densidad para un estado determinado k , las trazas parciales respecto a R y Ω , las funciones de Schmidt y por último podría cuantificarse el entrelazamiento.

2.1.1 Propiedades de la Entropía

La entropía de von Neumann tiene la siguiente expresión para nuestro sistema

$$S_{VN}[\rho_{R,\Omega}] = -Tr(\rho_{R,\Omega} \log_2(\rho_{R,\Omega})),$$

sea cual sea el caso, vibración o rotación (R ó Ω). Para dicha ecuación, transformaremos el $\log_2(\rho_{R,\Omega})$ en términos del log (en base e), y después realizaremos una expansión en series de potencias. Con todo lo anterior, la entropía de von Neumann se escribe como:

$$\begin{aligned}
S_{VN}[\rho_{R,\Omega}] &= -\frac{1}{\log 2} \text{Tr}(\rho_{R,\Omega} \log(\rho_{R,\Omega})) \\
&= -\frac{1}{\log 2} \text{Tr} \left(\rho_{R,\Omega} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n} (\rho_{R,\Omega} - 1)^n \right) \\
&= -\frac{1}{\log 2} \text{Tr} \left(\rho_{R,\Omega} \left((\rho_{R,\Omega} - 1) - \frac{1}{2} (\rho_{R,\Omega} - 1)^2 + \frac{1}{3} (\rho_{R,\Omega} - 1)^3 + \dots \right) \right) \\
&= \frac{1}{\log 2} S_L[\rho_{R,\Omega}] - \frac{1}{\log 2} \text{Tr} \left(-\frac{1}{2} \rho_{R,\Omega} (\rho_{R,\Omega} - 1)^2 + \frac{1}{3} \rho_{R,\Omega} (\rho_{R,\Omega} - 1)^3 + \dots \right).
\end{aligned} \tag{2.6}$$

Notamos que la entropía de von Neumann puede cuantificarse como una contribución central dada por la entropía lineal, y otras pequeñas contribuciones dadas por las trazas de potencias del operador densidad. Expondremos de ahora en adelante dos métodos para calcular la entropía para los operadores densidad reducidos radial y angular, al igual que algunas propiedades importantes. Veremos también en el apéndice A.5 que los métodos mostrados aquí son independientes de las bases escogidas para representar nuestros dos subsistemas.

Método 1

La primera forma que usaremos está basada en el cálculo del operador densidad de orden n . Una vez se obtenga este operador densidad (ρ^n), encontraremos su traza parcial (angular o radial) y evaluaremos explícitamente la ecuación (2.6). Considere inicialmente la expresión del operador densidad reducido radial de orden 2, la cual se calcula de la siguiente forma:

$$\rho_R^2(R, R') = \int dR'' \rho_R(R, R'') \rho_R(R'', R'),$$

donde se evaluará la parte concerniente a la Eq (1.32) teniendo especial cuidado en mantener las etiquetas correspondientes. Haciendo esto, se obtiene

$$\rho_R^2(R, R') = \sum_{n_1, J_1, M_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3, J_3, M_3} \sum_{n_4} C_{n_1, J_1, M_1} C_{n_2, J_1, M_1}^* C_{n_3, J_3, M_3} C_{n_4, J_3, M_3}^* \frac{\chi_{n_1 J_1}(R) \chi_{n_4 J_3}(R')}{RR'} S_{n_2 J_1, n_3 J_3}^x$$

expresión que puede ser trazada (haciendo $R = R'$ e integrando en el índice continuo R), dejando así:

$$\text{Tr}(\rho_R^2) = \sum_{n_1, J_1, M_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3, J_3, M_3} \sum_{n_4} C_{n_1, J_1, M_1} C_{n_2, J_1, M_1}^* C_{n_3, J_3, M_3} C_{n_4, J_3, M_3}^* S_{n_1 J_1, n_4 J_3}^x S_{n_2 J_1, n_3 J_3}^x.$$

La última ecuación nos permite calcular de una forma cerrada el valor de la entropía lineal ($S_L[\rho_R] = 1 - \text{Tr}(\rho_R^2)$). De la misma manera, puede calcularse el operador densidad reducido radial de orden n usando la forma

$$\rho_R^n(R, R') = \int dR'' \rho_R^{n-1}(R, R'') \rho_R(R'', R').$$

En nuestro caso, se encontró hasta la traza del operador densidad reducido radial de orden 4, dejando así:

$$Tr(\rho_R^3) = \sum_{n_1, J_1, M_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3, J_3, M_3} \sum_{n_4} \sum_{n_5, J_5, M_5} \sum_{n_6} C_{n_1, J_1, M_1} C_{n_2, J_1, M_1}^* C_{n_3, J_3, M_3} C_{n_4, J_3, M_3}^* C_{n_5, J_5, M_5} C_{n_6, J_5, M_5}^* S_{n_1, J_1, n_6, J_5}^x S_{n_2, J_1, n_3, J_3}^x S_{n_4, J_3, n_5, J_5}^x$$

y

$$Tr(\rho_R^4) = \sum_{n_1, J_1, M_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3, J_3, M_3} \sum_{n_4} \sum_{n_5, J_5, M_5} \sum_{n_6} \sum_{n_7, J_7, M_7} \sum_{n_8} C_{n_1, J_1, M_1} C_{n_2, J_1, M_1}^* C_{n_3, J_3, M_3} C_{n_4, J_3, M_3}^* C_{n_5, J_5, M_5} C_{n_6, J_5, M_5}^* C_{n_7, J_7, M_7} C_{n_8, J_7, M_7}^* S_{n_6, J_5, n_7, J_7}^x S_{n_4, J_3, n_5, J_5}^x S_{n_1, J_1, n_8, J_7}^x S_{n_2, J_1, n_3, J_3}^x.$$

Una vez obtenido este operador y los operadores de orden superior, podemos evaluar en (2.6) y refinar cada vez más la expresión allí puesta. Por tanto, si se conoce el operador densidad reducido de orden $n \rightarrow \infty$, se tendrá un valor cerrado de (2.6). Sin embargo, dada la complejidad de las expresiones, dicho cálculo es inviable.

Por otro lado, el operador densidad reducido angular de orden 2 proviene de

$$\rho_\Omega^2(\Omega, \Omega') = \int d\Omega'' \rho_\Omega(\Omega, \Omega'') \rho_\Omega(\Omega'', \Omega'),$$

desde la cual se obtiene la siguiente traza:

$$Tr(\rho_\Omega^2) = \sum_{n_1, J_1, M_1} \sum_{n_2, J_2, M_2} \sum_{n_3, J_3, M_3} \sum_{n_4, J_4, M_4} C_{n_1, J_1, M_1} C_{n_2, J_2, M_2}^* C_{n_3, J_3, M_3} C_{n_4, J_4, M_4}^* S_{n_1, J_1, n_2, J_2}^x S_{n_3, J_3, n_4, J_4}^x \delta_{J_2, J_3} \delta_{M_2, M_3} \delta_{J_1, J_4} \delta_{M_1, M_4},$$

que luego de colapsar sus índices debido a la existencia de las deltas de Kronecker nos da

$$Tr(\rho_\Omega^2) = \sum_{n_1, J_1, M_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3, J_3, M_3} \sum_{n_4} C_{n_1, J_1, M_1} C_{n_2, J_1, M_1}^* C_{n_3, J_3, M_3} C_{n_4, J_3, M_3}^* S_{n_1, J_1, n_4, J_3}^x S_{n_2, J_1, n_3, J_3}^x.$$

Esta última expresión indica que $Tr(\rho_R^2) = Tr(\rho_\Omega^2)$. De hecho, una vez se analizan las potencias superiores del operador densidad reducido angular, se encuentra que las trazas de éste son idénticas a las trazas del operador densidad reducido radial. Por consiguiente, para calcular la entropía lineal o las correcciones (aproximaciones a la entropía de von Neumann) de la misma, bastará solo con hacerlo con alguno de los dos operadores de densidad reducidos. Observe también que cuando se considera la dependencia temporal del problema, las condiciones aquí expuestas se siguen cumpliendo.

Método 2

En este caso, representaremos el operador ρ_R en la base radial (en notación de Dirac), es decir la base de los $\{|\chi_{nJ}\rangle\}$

$$\rho^R = \sum_{n_1, J_1, M_1} \sum_{n_2} C_{n_1, J_1, M_1} C_{n_2, J_1, M_1}^* |\chi_{n_1 J_1}\rangle \langle \chi_{n_2 J_1}|. \quad (2.7)$$

De esta manera, se escribe el elemento matricial del operador densidad reducido radial como

$$\rho_{n_3 J_3, n_4 J_4}^R = \langle \chi_{n_3 J_3} | \rho_R | \chi_{n_4 J_4} \rangle = \sum_{n_1, J_1, M_1} \sum_{n_2} C_{n_1, J_1, M_1} C_{n_2, J_1, M_1}^* S_{n_3 J_3, n_1 J_1}^x S_{n_2 J_1, n_4 J_4}^x, \quad (2.8)$$

por el medio del cual podremos calcular la entropía lineal como $S_L[\rho_R] = 1 - \text{Tr}(\sum_{ik} \rho_{ik}^R \rho_{ki}^R)$. En nuestro caso, los índices i y k corresponden a $n_3 + N * J_3$ y $n_4 + N * J_4$, respectivamente. Dado esto, la entropía lineal calculada con $\rho_{n_3 J_3, n_4 J_4}^R$ para todos los posibles valores de J_3 y J_4 queda dada por:

$$S_L[\rho_R] = 1 - \sum_{n_3, J_3} \sum_{n_4, J_4} \sum_{n_1, J_1, M_1} \sum_{n_2} \sum_{n_5, J_5, M_5} \sum_{n_6} C_{n_1, J_1, M_1} C_{n_2, J_1, M_1}^* C_{n_5, J_5, M_5} C_{n_6, J_5, M_5}^* S_{n_3 J_3, n_5 J_5}^x S_{n_6 J_5, n_4 J_4}^x S_{n_3 J_3, n_1 J_1}^x S_{n_2 J_1, n_4 J_4}^x. \quad (2.9)$$

La expresión que se ha puesto para $S_L[\rho_R]$ aquí nos da un valor diferente al calculado por el método 1. Lo cual indica que algo no está funcionando bien. Dicha diferencia, se expresa en la sobrecompletitud de la base usada [25] (se toman todos los valores de J), por lo cual, tendemos a pensar que la expresión $S_L[\rho_R] = 1 - \text{Tr}(\sum_{ik} \rho_{ik}^R \rho_{ki}^R)$ es sólo válida para operadores densidad expresados en términos de bases completas, o lo que es igual, operadores densidad que cumplan un problema estándar de autovalores ($\rho c = w c$, $\rho s c = w c$ o $\rho c = w s c$). Para entender esta situación considere el operador densidad total de nuestro sistema para cualquier estado

$$|\psi\rangle = \sum_{nJM} C_{nJM} |\chi_{nJ}\rangle |Y_J^M\rangle, \quad (2.10)$$

donde de ahora en adelante tomaremos $M = 0$. Ahora, conforme lo hicimos en la sección 1.4, el operador densidad total de nuestro sistema es

$$\begin{aligned} \rho &= |\psi\rangle \langle \psi| \\ &= \sum_{n_1 J_1} \sum_{n_2 J_2} C_{n_1 J_1} C_{n_2 J_2}^* |\chi_{n_1 J_1}\rangle |Y_{J_1}^0\rangle \langle \chi_{n_2 J_2}| \langle Y_{J_2}^0|, \end{aligned} \quad (2.11)$$

donde estamos trabajando con un conjunto de base ortogonal para la parte angular $\{|Y_J^0\rangle\}$ y otro conjunto de base ortogonal para la parte radial $\{|\chi_{nJ}\rangle\}$, siempre y cuando se elija el mismo valor de J . No obstante, si el valor de J es diferente, la segunda base es una base no ortogonal. Teniendo en cuenta todo lo anterior, el operador densidad reducido radial queda escrito como

$$\begin{aligned}\rho_R &= \text{Tr}_\Omega (|\psi\rangle \langle\psi|) \\ &= \sum_{n_1 J_1} \sum_{n_2} C_{n_1 J_1} C_{n_2 J_1}^* |\chi_{n_1 J_1}\rangle \langle\chi_{n_2 J_1}|,\end{aligned}\quad (2.12)$$

el cual en su representación matricial deberá tener un tamaño $N \times N$. Podemos notar además que este operador representado en una base, supongamos la base de los $\{|\chi_{nJ}\rangle\}$ para un J fijo, tiene el tamaño estipulado y se escribe como

$$\rho_{n_3 J, n_4 J}^R = \langle\chi_{n_3 J} | \rho_R | \chi_{n_4 J}\rangle = \sum_{n_1, J_1} \sum_{n_2} C_{n_1, J_1} C_{n_2, J_1}^* S_{n_3 J, n_1 J_1}^x S_{n_2 J_1, n_4 J}^x. \quad (2.13)$$

Empero, la matriz con elementos dados por Eq (2.8) tiene un tamaño $N * J \times N * J$ si se permite en su escritura todos los valores de J posibles, lo cual no coincide con el tamaño apropiado que debería tener la representación matricial del operador densidad reducido radial. Por este motivo, pensamos que la base radial $\{|\chi_{nJ}\rangle\}$, con todos los J 's incluidos es una base sobrecompleta. Concluimos entonces que la expresión (2.13) permite recuperar los resultados mostrados en el método 1 siempre y cuando se elija el mismo valor de J para la representación matricial.

Otra forma de ver el resultado expuesto anteriormente es la siguiente: la expresión (2.8) para cualquier valor de J vista matricialmente tiene la estructura

$$\rho = \begin{bmatrix} \rho_{n_0, n_0}^R & \rho_{n_0, n_1}^R & \rho_{n_0, n_2}^R & \cdots \\ \rho_{n_1, n_0}^R & \rho_{n_1, n_1}^R & \rho_{n_1, n_2}^R & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \rho_{n_J, n_0}^R & \rho_{n_J, n_1}^R & \cdots & \rho_{n_J, n_J}^R \end{bmatrix},$$

donde cada uno de los ρ_{n_J, n_J}^R que aparece dentro de la súper matriz es una matriz de tamaño $N \times N$. De modo que una vez se fije un único valor de J estaremos ubicados en alguno de los bloques diagonales de la matriz anterior y recuperaremos la expresión dada en (2.13). Sin embargo, si queremos ser consistentes, el tratamiento debe ser diferente si se escogen dos valores diferentes de J , en tal caso, estaremos por fuera de la diagonal y sólo será válida la expresión (2.8) con los ordenes adecuados, es decir, el tamaño apropiado para el operador densidad reducido radial. En dicho caso, debemos realizar una transformación unitaria de la forma $\mathbf{X}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{X} = 1$ con el fin de convertir el problema $\rho_R \mathbf{C} = \lambda_R \mathbf{S} \mathbf{C}$ en un problema estándar ortogonal $\rho'_R \mathbf{C}' = \lambda_R \mathbf{C}'$. Para realizar esto, escribimos $\mathbf{C} = \mathbf{X} \mathbf{C}'$, con lo que nuestro problema no ortogonal queda escrito como:

$$\rho_R \mathbf{X} \mathbf{C}' = \lambda_R \mathbf{S} \mathbf{X} \mathbf{C}',$$

donde $S_{nJ, nJ'} = \langle\chi_{nJ} | \chi_{nJ'}\rangle$ es el elemento de matriz entre dos elementos de la base radial con valor de J diferente. Multiplicando a izquierda por \mathbf{X}^\dagger , obtenemos

$$\mathbf{X}^\dagger \rho_R \mathbf{X} \mathbf{C}' = \lambda_R \mathbf{X}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{X} \mathbf{C}'.$$

Ahora, definiendo $\rho'_R = \mathbf{X}^\dagger \rho_R \mathbf{X}$ y usando la expresión de la unidad $\mathbf{X}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{X} = \mathbf{1}$, tenemos que:

$$\rho'_R \mathbf{C}' = \lambda_R \mathbf{C}'. \quad (2.14)$$

El cual es un proceso de diagonalización ortogonal estándar. Por simpleza, para nuestro problema escogeremos $\mathbf{X} = \mathbf{S}^{-1/2}$, condición con la que la unidad queda escrita como: $\mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{S} \mathbf{S}^{-1/2} = \mathbf{1}$.

El procedimiento con este método consiste en resolver el problema de autovalores $\mathbf{S} \mathbf{U} = d \mathbf{U}$, el cual, una vez obtenido nos permitirá escribir $\mathbf{U}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{U} = \mathbf{d}$. Note que la matriz \mathbf{d} , es una matriz diagonal

$$\mathbf{d} = \begin{bmatrix} d_{11} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & d_{22} & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & d_{nn} \end{bmatrix}.$$

Con esta matriz, podremos fácilmente conseguir la expresión

$$\mathbf{d}^{-1/2} = \begin{bmatrix} d_{11}^{-1/2} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & d_{22}^{-1/2} & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & d_{nn}^{-1/2} \end{bmatrix},$$

desde la que nos devolveremos para escribir $\mathbf{S}^{-1/2} = \mathbf{U} \mathbf{d}^{-1/2} \mathbf{U}^\dagger$. Por consiguiente, al final, nuestro problema estándar queda de la forma (2.14).

Ahora, usando la expresión (2.14) puede escribirse (2.8) de la siguiente forma:

$$\rho'^R_{n_5 J_5, n_6 J_6} = \sum_{n_3, J_3} \sum_{n_4, J_4} S^{-1/2}_{n_5 J_5, n_3 J_3} \rho^R_{n_3 J_3, n_4 J_4} S^{-1/2}_{n_4 J_4, n_6 J_6}.$$

Expresión con la que escribimos

$$S_L [\rho'_R] = 1 - \sum_{n_1, J_1, M_1} \sum_{n_2, J_2, M_2} \sum_{n_5} \sum_{n_6} C_{n_1, J_1, M_1} C_{n_2, J_2, M_2}^* C_{n_5, J_1, M_1} C_{n_6, J_2, M_2}^* S^x_{n_1 J_1, n_2 J_2} S^x_{n_5 J_1, n_6 J_2} \quad (2.15)$$

la cual es idéntica a la expresión (2.16). Por tanto, realizar la transformación unitaria mostrada arriba, nos lleva a pensar que la expresión $S_L [\rho] = 1 - \text{Tr} (\sum_{ik} \rho_{ik} \rho_{ki})$ es sólo válida para operadores densidad que provengan de bases completas ya sean ortogonales o no.

Por otro lado, el elemento matricial del operador densidad reducido ρ_Ω en la base angular de los armónicos esféricos es⁴:

$$\rho_{J_3 M_3, J_4 M_4}^\Omega = \langle Y_{J_3}^{M_3} | \rho_\Omega | Y_{J_4}^{M_4} \rangle = \sum_{n_1, J_1, M_1} \sum_{n_2, J_2, M_2} C_{n_1, J_1, M_1} C_{n_2, J_2, M_2}^* S_{n_1 J_1, n_2 J_2}^x \delta_{J_3 J_1} \delta_{M_3 M_1} \delta_{J_4 J_2} \delta_{M_4 M_2}.$$

En este caso, la entropía lineal toma la estructura:

$$S_L[\rho_\Omega] = 1 - \sum_{n_1, J_1, M_1} \sum_{n_2, J_2, M_2} \sum_{n_5} \sum_{n_6} C_{n_1, J_1, M_1} C_{n_2, J_2, M_2}^* C_{n_5, J_1, M_1} C_{n_6, J_2, M_2}^* S_{n_1 J_1, n_2 J_2}^x S_{n_5 J_1, n_6 J_2}^x. \quad (2.16)$$

Puede notarse para el anterior resultado coincide exactamente con el expuesto en el método 1 para la entropía lineal, por tanto, los resultados serán idénticos con cualquier número de elementos de la base (cualquier valor de N y J).

2.2 MOLÉCULA DE LiF

Consideremos como ejemplo de toda la sección anterior la molécula diatómica heteronuclear de LiF sometida a un campo eléctrico estático de amplitud igual a $0.001 a.u.^5$. En esta oportunidad, encerraremos el potencial adiabático electrónico base ($^1\Sigma$), el cual ha sido calculado Ab Initio

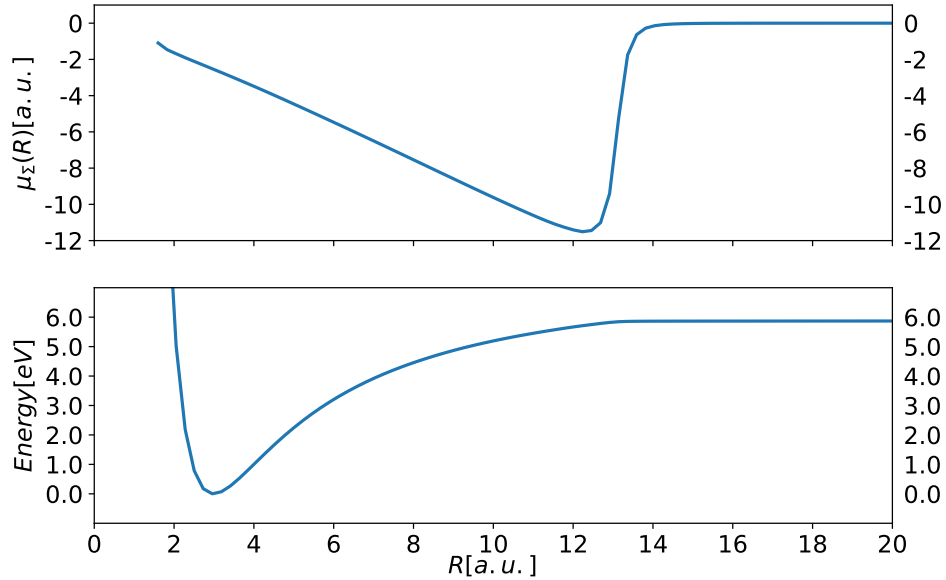


Figura 2.1: Dipolo $\mu_\Sigma(R)$ y potencial adiabático electrónico base $^1\Sigma$ para la molécula LiF.

4 En esta oportunidad no se ha hecho ninguna salvedad sobre la proyección del momento angular M . Sin embargo, si tomamos $M = 0$ todas las expresiones aquí encontradas son válidas y por ende deberán removerse los sumatorios que contengan la M .

5 Una unidad de campo eléctrico es igual a $5.14220826 \times 10^{11} V/m$.

usando el paquete MOLPRO [27] en una caja de tamaño $20a.u.$ al igual que el elemento dipolar μ_Σ para el estado base. Ambas cantidades, el potencial y el dipolo, han sido calculados usando el método MCSCF + MRCI con la base AVQZ [23]. Elegiremos el cero de energía potencial en el punto más bajo⁶ y lo expresaremos en eV . Observe además que en un valor energético cercano en que los átomos de Li y F se separan, se presenta un cruce evitado iónico-covalente entre los estados adiabáticos $^1\Sigma$ y $^1\Pi$ (éste último no pintado) a una distancia interatómica de $13.1a.u.$ (ver Figura 2.1).

Buscamos cuantificar el entrelazamiento presente entre la parte vibracional y rotacional de la molécula en cuestión debido a la interacción dipolar con un campo eléctrico externo estático. Para tal fin, seguiremos los pasos mostrados en la sección 2.1. Inicialmente, debemos resolver la ecuación (2.3) para conocer los $\chi_{nJ}(R)$ (para una única curva electrónica), los cuales junto con los armónicos esféricos nos permitirán escribir una solución para H_0 de la forma (2.1). Para chequear que los $\chi_{nJ}(R)$ son correctos para todo valor de J y n , pintamos a continuación los estados ligados en el siguiente potencial efectivo⁷

$$V_e(R) = V(R) + \frac{J(J+1)}{2\mu_0 R^2}. \quad (2.17)$$

En este caso, la masa reducida tiene un valor aproximado de $\mu_0 = 9266.8981a.u.$, motivo por el cual, puede asegurarse que el término centrífugo $\frac{J(J+1)}{2\mu_0 R^2}$ va a ser despreciable para valores pequeños de J y no modificará apreciablemente el potencial de ligadura (ver figura 2.2).

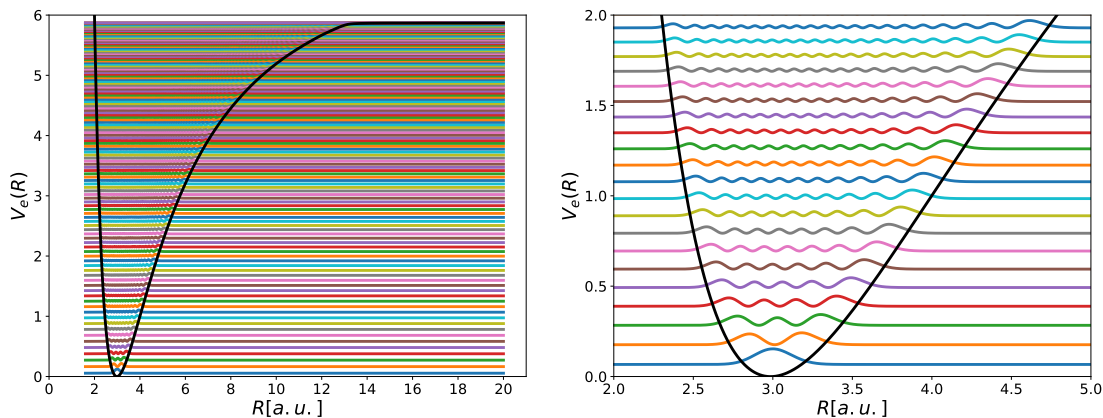


Figura 2.2: Potencial efectivo de la Eq (2.17) para la molécula de LiF con sus aproximadamente 125 estados ligados (figura izquierda). La figura de la izquierda corresponde a $J = 0$, mientras que la de la derecha corresponde a $J = 8$ para sus 21 primeros estados ligados. En los dos casos se tomó una expansión en la ecuación (2.4) de 500 B-Splines.

Además, notamos que el número de estados ligados dentro de cada potencial efectivo para diferentes valores de J permanece casi constante. En el caso de una molécula más liviana, tal vez H_2^+ ,

⁶ La molécula de LiF tiene una distancia de equilibrio $R_{eq} = 2.95a.u.$

⁷ En el caso de una única curva electrónica escribiremos $E_n(R) = V(R)$.

su masa reducida es del orden de $917.82u.m.a.$, por ende, el término centrífugo tendría una contribución más significativa, y por tanto, para valores mayores de J , el potencial (línea negra en nuestra figura) disminuirá su profundidad y tendríamos menos estados ligados dentro del mismo.

Una vez verificados los pasos 1 y 2 de nuestra metodología procederemos con el siguiente paso. Es preciso entonces expresar el elemento matricial del Hamiltoniano de la molécula diatómica en presencia de un campo eléctrico estático en la base encontrada anteriormente (1.29). Hecho esto, tendremos un problema de autovalores de la forma $HC = EC$, que nos permitirá construir nuestra expansión (2.5) para la curva electrónica en la que estamos trabajando, esto es:

$$|\psi^{(k)}\rangle = \sum_{nJM} C_{nJM}^{(k)} |\chi_{nJM}\rangle |Y_J^M\rangle, \quad (2.18)$$

donde el índice k es una etiqueta de cada estado los cuales provienen de cada una de las columnas de C de la diagonalización anterior. Ahora, una vez se conoce la función de onda para un estado determinado k , procederemos a calcular las funciones de Schmidt y a medir la entropía de cada uno de nuestros subsistemas lo cual se corresponde al paso 4.

Para calcular las funciones de Schmidt seguiremos la receta mostrada en la sección 1.4.1⁸:

- **Paso 1:** El operador densidad total de un estado k determinado tiene la siguiente estructura

$$\begin{aligned} \rho^{(k)} &= |\psi^{(k)}\rangle \langle \psi^{(k)}| \\ &= \sum_{n_1J_1} \sum_{n_2J_2} C_{n_1J_1}^{(k)} C_{n_2J_2}^{*(k)} |\chi_{n_1J_1}\rangle |Y_{J_1}^0\rangle \langle \chi_{n_2J_2}| \langle Y_{J_2}^0|. \end{aligned}$$

- **Paso 2:** los operadores densidad reducidos radial y angular para el estado k -ésimo son:

$$\rho_R^{(k)} = \sum_{n_1J_1} \sum_{n_2} C_{n_1J_1}^{(k)} C_{n_2J_1}^{*(k)} |\chi_{n_1J_1}\rangle \langle \chi_{n_2J_1}| \quad (2.19)$$

y

$$\rho_\Omega^{(k)} = \sum_{n_1J_1} \sum_{n_2J_2} C_{n_1J_1}^{(k)} C_{n_2J_2}^{*(k)} S_{n_2J_2;n_1J_1}^x |Y_{J_1}^0\rangle \langle Y_{J_2}^0|, \quad (2.20)$$

respectivamente.

- **Paso 3:** Para encontrar los autovalores y autovectores del operador densidad reducido radial (2.19), expresamos el elemento de matriz en una base completa y ortonormal (puede también hacerse para una base no ortogonal, los detalles se ven en el apéndice A.5), dejando lo siguiente:

$$\langle \chi_{n_3J} | \rho_R^{(k)} | \chi_{n_4J} \rangle = \sum_{n_1J_1} \sum_{n_2} C_{n_1J_1}^{(k)} C_{n_2J_1}^{*(k)} S_{n_3J;n_1J_1}^x S_{n_2J_1;n_4J}^x \quad (2.21)$$

⁸ Escogeremos de nuevo $M = 0$.

que en forma matricial obedece una diagonalización del tipo $\rho_R^{(k)} \mathbf{C}_R = \lambda_R^{(k)} \mathbf{C}_R$ para cada estado k . De igual forma, el elemento matricial del operador densidad reducido angular (2.20) en la base de los armónicos esféricos es:

$$\langle Y_{J_3}^0 | \rho_\Omega^{(k)} | Y_{J_4}^0 \rangle = \sum_{n_1} \sum_{n_2} C_{n_1 J_3}^{(k)} C_{n_2 J_4}^{*(k)} S_{n_2 J_4; n_1 J_3}^x \quad (2.22)$$

expresión que también cumple una diagonalización de la forma $\rho_\Omega^{(k)} \mathbf{C}_\Omega = \lambda_\Omega^{(k)} \mathbf{C}_\Omega$ para cada estado k .

- **Paso 4:** La función de onda k -ésima representada en la base de Schmidt será

$$|\psi^{(k)}\rangle = \sum_{i=1}^{\min(J_{\max}, N)} \sqrt{\lambda_{i, \Omega}^{(k)}} |\phi_i^{(k)}\rangle |\beta_i^{(k)}\rangle, \quad (2.23)$$

donde

$$|\phi_j^{(k)}\rangle = \sum_{\ell=1}^N C_{R\ell j}^{(k)} |\chi_{\ell j}\rangle \quad (2.24)$$

es la función de Schmidt correspondiente a la parte radial y los $C_{R\ell j}$ que aparecen en esta expresión son las columnas que provienen del problema de diagonalización $\rho_R^{(k)} \mathbf{C}_R = \lambda_R^{(k)} \mathbf{C}_R$ para un valor de k determinado y un J fijo. Por tanto, se espera que la función radial de Schmidt cambie para distintos valores de J . Observe además que los índices presentes $R\ell j$ quieren decir que trabajamos en la parte radial, sumamos sobre ℓ y lo hacemos para el estado j -ésimo radial proveniente de la diagonalización de tamaño $N \times N$ para un valor de k fijo, respectivamente.

De igual forma

$$|\beta_j^{(k)}\rangle = \sum_{\ell=1}^{J_{\max}} C_{\Omega\ell j}^{(k)} |Y_\ell^0\rangle \quad (2.25)$$

es la función de Schmidt que se asocia a la parte angular y los $C_{\Omega\ell j}$ que aparecen en esta expresión son las columnas que provienen del problema de diagonalización $\rho_\Omega^{(k)} \mathbf{C}_\Omega = \lambda_\Omega^{(k)} \mathbf{C}_\Omega$ para un valor de estado k determinado.

Observe que el producto de funciones radial y angular dado por la expresión (2.18) para $M = 0$, que describe el movimiento vibrorotacional de la molécula diatómica en presencia de un campo eléctrico estático, tiene una expansión de 500 B-Splines y $J_{\max} = 8$, lo que hace que el elemento matricial (1.29) trabajado con esta expansión sea de tamaño 4500×4500 . Sin embargo, utilizar la expresión (2.23) dará cuenta de la misma situación física del sistema con el plus de que toda expansión realizada tiene un tamaño reducido de $\min(J_{\max}, N)$, en nuestro caso 9. Por tanto, ejecutar toda la receta anterior del teorema de Schmidt reducirá drásticamente la dimensión de expansión de base de nuestro problema original de 4500 términos a únicamente 9 elementos, para un estado k determinado. Las gráficas de las funciones de Schmidt radial y angular (expresiones 2.24 y 2.25) para el primer y el décimo estado se pintan en la figura (2.3).

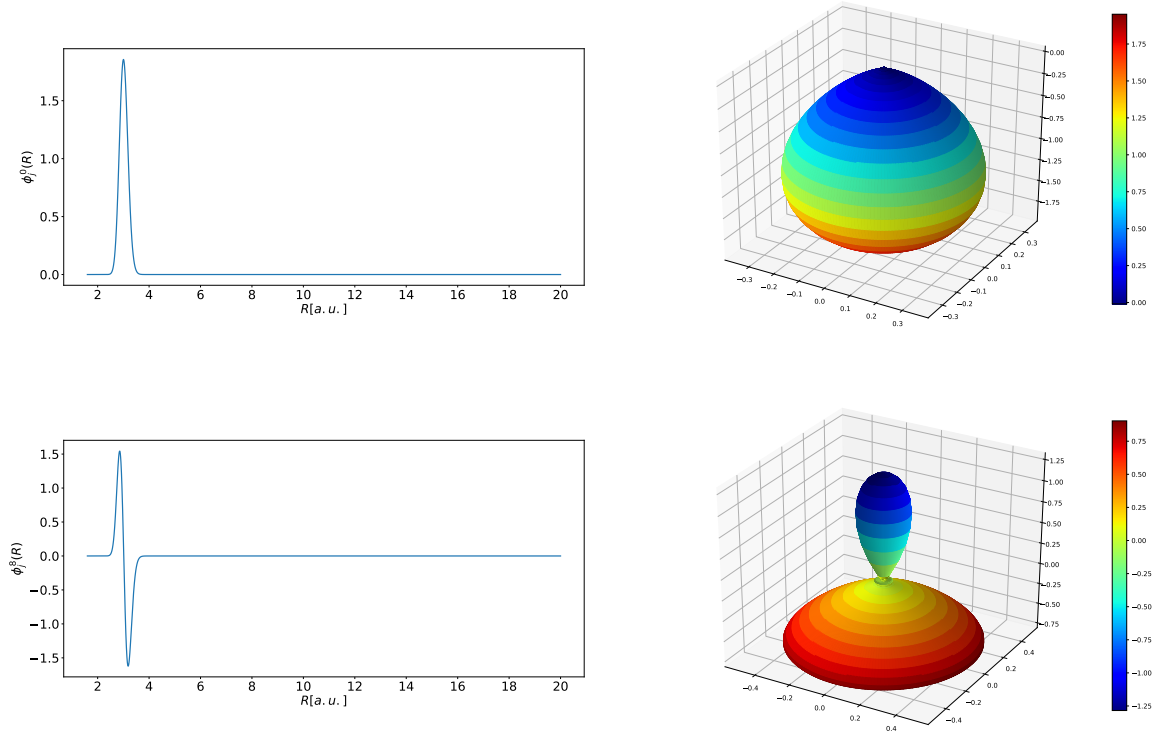


Figura 2.3: Funciones de Schmidt dadas por las expresiones (2.24 y 2.25) para los estados 1 y 9 en un campo de $0.001a.u.$

Puede hacerse hincapié en la siguiente cuestión: las funciones radiales de Schmidt para los primeros nueve estados no cambian en su forma y permanecen con la estructura mostrada en la figura (cuadro superior izquierdo), por ende, toda la información que va dentro de la expansión (2.23) está preferiblemente distribuida en las funciones de Schmidt angulares para los nueve primeros estados (ver expansión (2.25)). Una vez se investiga el décimo estado, la función de Schmidt radial (2.24) corresponderá a la mostrada en el recuadro inferior izquierdo (con un solo nodo), luego, para el siguiente estado, el undécimo, volveremos a recuperar la función de onda radial mostrada en el recuadro superior izquierdo. Esta repetición se mantendrá de forma cuasi periódica en los primeros 20 estados para $J = 0$. Finalmente, mientras los estados radiales cambian de la forma expuesta, los estados angulares cambiarán conforme lo hicieron para los nueve primeros estados iniciales. Podemos agregar que este comportamiento se repite periódicamente para todos los estados angulares.

Otra cuestión diferente será qué tanto se mezclen o no las funciones de Schmidt radiales y angulares (2.23), para ello, es necesario conocer el valor numérico de sus autovalores y una vez conocidos éstos cuantificar la cantidad de entrelazamiento de cada subsistema (rango de Schmidt). Bastará entonces con utilizar los autovalores encontrados en las diagonalizaciones efectuadas en

el paso 3 del cálculo de las funciones de Schmidt para cualquiera de los dos operadores densidad reducidos. De esta manera, las entropías lineal y de von Neumann (S_L y S_{vN}) para todos los estados k se calcularán como:

$$S_L \left[\rho_{R,\Omega}^{(k)} \right] = 1 - \sum_i \lambda_{i,R,\Omega}^{(k)} \lambda_{i,R,\Omega}^{(k)} \quad \text{y} \quad S_{vN} \left[\rho_{R,\Omega}^{(k)} \right] = 1 - \sum_i \lambda_{i,R,\Omega}^{(k)} \log_2 \left(\lambda_{i,R,\Omega}^{(k)} \right).$$

Las cuales arrojan los siguientes valores de entropía lineal y de von Neumann⁹ para un valor de campo de $0.001 [a.u.]$, una base de $N = 500$ y $J_{max} = 8$

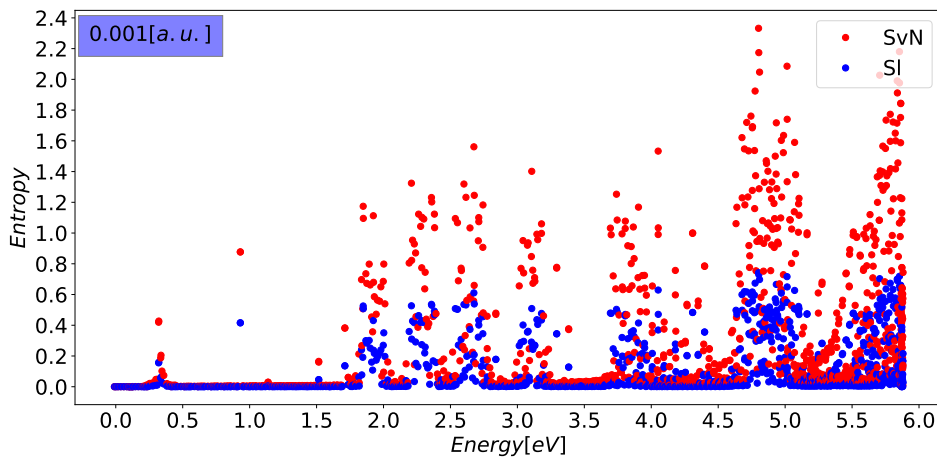


Figura 2.4: Entropías S_{vN} y S_L para un valor de campo de $0.001 [a.u.]$. Se usó $J_{max} = 8$ y $N = 500$. Dado que para cada potencial efectivo (2.17) se tienen 125 estados ligados, se analiza el entrelazamiento entre los $125 \times 9 = 1125$ estados rovibracionales de la molécula de LiF.

Aparentemente, el comportamiento de la entropía para los estados más bajos es el adecuado (separabilidad de las primeras funciones de Schmidt), pues la parte vibracional está casi completamente separada del movimiento rotacional. Sin embargo, aparecen unas pequeñas fluctuaciones en entropía, en un valor energético comprendido entre 0 eV y 1.5 eV. Veremos en la siguiente sección que dichas fluctuaciones de entropía pueden entenderse en términos de los cruces evitados (ver apéndice A.3). Para rangos mayores de energía (entre 1.5 eV y 5.5 eV) la entropía adquiere un matiz muy diferente. Notaremos también que este comportamiento cuasi aleatorio tendrá sustento en términos de los cruces evitados. Recuerde que un valor bajo de entropía, quiere decir que el rango de Schmidt es casi uno y los estados son separables, mientras que un rango de Schmidt mayor que uno muestra superposición en nuestro sistema bipartito y por tanto un potencial entrelazamiento.

⁹ En el gráfico mostrado de entropía se diagonalizó la matriz radial reducida ρ^R . Los resultados obtenidos con ambas matrices densidad reducidas son idénticos.

2.3 DISCUSIÓN SOBRE EL POTENCIAL Y CRUCES EVITADOS

En el ejemplo que estamos desarrollando, puede pensarse un potencial efectivo el cual proviene del Hamiltoniano (1.28). Para entender lo que pasa allí considere el siguiente ejemplo

Potencial armónico

Supongamos una partícula cuántica de masa m inmersa en un potencial armónico. En este caso, el Hamiltoniano es $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}k_1x^2$, sus autoenergías son $E_n = \hbar\omega_1 \left(n + \frac{1}{2} \right)$ y su potencial de ligadura es $V_1(x) = \frac{1}{2}k_1x^2$. Consideremos ahora un segundo potencial armónico con una constante de acople $k_2 = 4k_1$. Dicha constante, modificará apreciablemente el potencial (ver Figura 2.5) y los autovalores de energía.

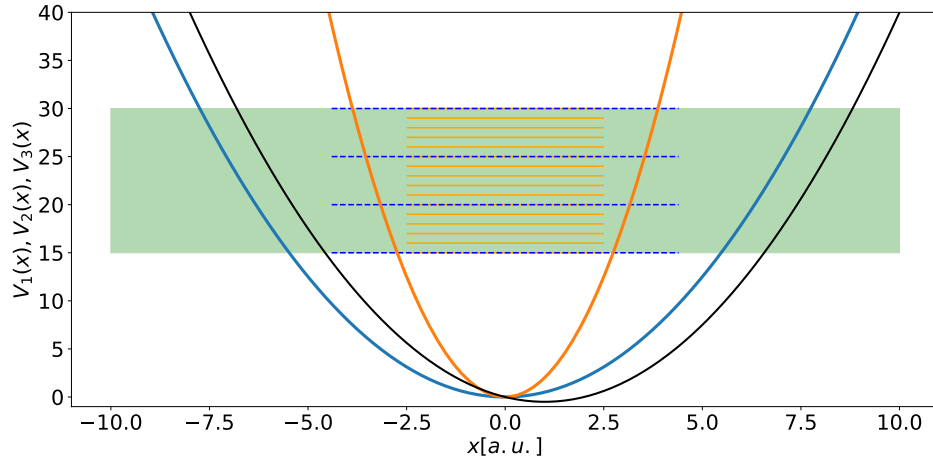


Figura 2.5: Potenciales Osciladores Armónicos en azul para $V_1(x)$ con constante de acople k_1 , mientras que en naranja tenemos $V_2(x)$ con constate de acople $k_2 = 4k_1$. Finalmente, en negro tenemos oscilador armónico distorsionado ($V(x) = \frac{1}{2}k_1x^2 \pm Ex$) con constante de acople k_1 .

En ambos casos las autoenergías obtenidas por diagonalizar estos Hamiltoninos separadamente son equiespaciadas, sin embargo, cuando se muestrea la densidad de estados¹⁰ ρ_E de un oscilador armónico respecto a otro, deberá existir una relación de densidad de estados entre ambos osciladores la cual se evidencia en la parte verde de la Figura 2.5. En este caso, y para los valores de $k_1 = 1$ y $k_2 = 4k_1$ las densidades de estados son proporcionales $\rho_{E_1} \approx \alpha\rho_{E_2}$

Consideremos ahora un oscilador armónico distorsionado. El potencial en este caso es $V(x) = \frac{1}{2}k_1x^2 \pm Ex$, donde E es una constante conocida; ahora, dicho potencial corresponde a una parábola desplazada. Por tanto, si aplicamos teoría de perturbaciones independiente del tiempo [8]¹¹ en este caso, tenemos que las dos contribuciones centrales a la corrección de la energía son:

¹⁰ Densidad de estados: número de estados por unidad de energía.

¹¹ En este caso, $H = H^0 \pm \lambda H'$ y se conocen las soluciones del problema sin perturbar $H^0 |\psi_n^0\rangle = E_n^0 |\psi_n^0\rangle$.

$$E_n^1 = \langle \psi^0 | \pm Ex | \psi^0 \rangle = 0 \quad \text{y} \quad E_n^2 = \sum_{n_1 \neq n} \frac{|\langle \psi_{n_1} | \pm Ex | \psi_n \rangle|^2}{E_n - E_{n_1}},$$

donde la perturbación a primer orden por concepto de paridad será siempre cero, y la contribución a cualquier estado superior estará dada mayoritariamente por la contribución a segundo orden de la perturbación. Concluimos entonces que con $n = 1$, tiene correcciones de todos los estados por encima de él, $n_1 > 1$ y, por tanto, la corrección a segundo orden tiene un signo negativo (función en línea negra Figura 2.5).

Ahora, por analogía al caso del potencial armónico desplazado, esperamos que el estado base del Hamiltoniano con la perturbación (1.28) esté por debajo del estado base sin perturbar. En este caso, las dos primeras correcciones a las autoenergías W_{nJ} serán:

$$W_{nJ}^{(1)} = \langle \chi_{nJ} Y_J^0 | -\mu(R) E_0 \cos(\theta) | \chi_{nJ} Y_J^0 \rangle = 0 \quad (2.26)$$

y

$$W_{nJ}^{(2)} = \sum_{n_1 J_1 \neq nJ} \frac{\left(\langle \chi_{n_1 J_1} Y_{J_1}^0 | -\mu(R) E_0 \cos(\theta) | \chi_{nJ} Y_J^0 \rangle \right)^2}{W_{nJ} - W_{n_1 J_1}}. \quad (2.27)$$

La primera de ellas (2.26) va a ser siempre cero por paridad angular, es decir, por los símbolos $3J$ de Wigner; mientras que la segunda expresión es la contribución central a las autoenergías. Note además que dicha perturbación para el estado base siempre será negativa, lo cual coincide con el análisis previo hecho para el oscilador armónico desplazado. La gráfica del potencial sin perturbar es el mostrado en la Figura 2.1, mientras el potencial efectivo una vez se tiene la perturbación es el que se ve en la Figura 2.6

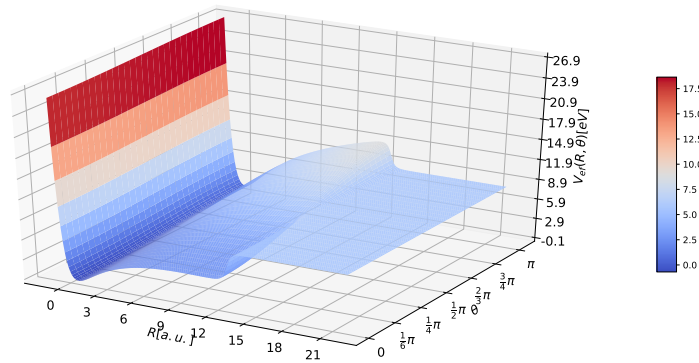


Figura 2.6: Potencial efectivo (2.28) para un valor de campo de $0.01a.u.$ (descripción cualitativa).

donde la gráfica proviene de la expresión:

$$V_{ef}(R, \theta) = V(R) \pm \mu(R)E \cos(\theta). \quad (2.28)$$

La situación no es muy distinta en el caso en que se tomen más valores de J . En tal caso el potencial dentro de la molécula tendrá contribuciones centrifugas ($\frac{J(J+1)}{2\mu_0 R^2}$). No obstante como ya lo mencionamos, el valor de μ_0 para la molécula de LiF es $9266.8981 a.u$ motivo por el cual dicho término se puede considerar muy pequeño. Además, al ser muy parecido el valor de potencial para todos los J , la densidad de estados debe ser muy parecida para todos los V_{ef} que tengan diferente valor de J .

Otro aspecto interesante a analizar son los cruces evitados, los cuales son una consecuencia directa de la regla de cruzamiento de Wigner-von Neumann, en esta regla, se muestra que los estados con la misma simetría no pueden tener puntos degenerados y por ende deben evitar el cruce [14]. Los niveles de energía del Hamiltoniano (1.28) en presencia de un campo eléctrico son:

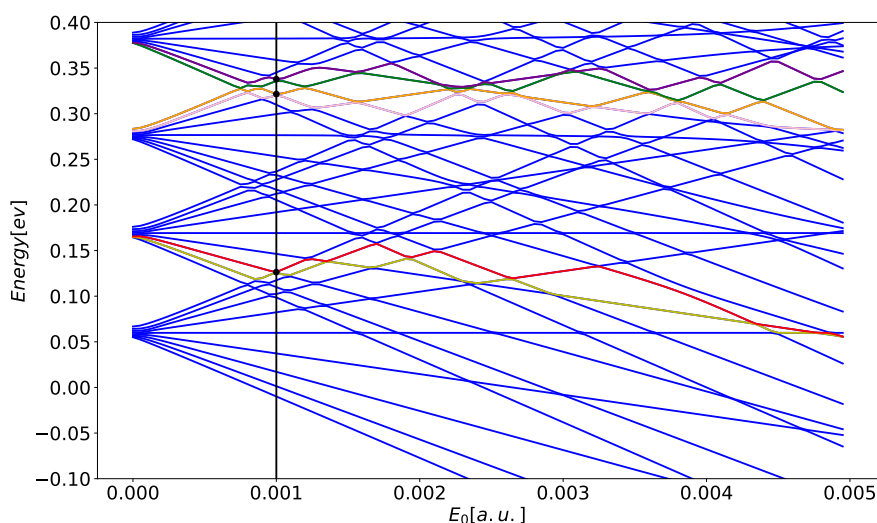


Figura 2.7: Cruces evitados para los estados comprendidos entre los estados del 1 al 30 para valores de campo entre 0 hasta $0.005 a.u.$ Se pintan en amarillo, rojo, rosa, naranja, verde y morado los estados 10, 11, 25, 26, 27 y 28, junto con los puntos negros que muestran sus cruces evitados para un valor de campo de $0.001 [a.u.]$.

En este caso, el campo eléctrico desdoblará los niveles de energía (tipo efecto Stark). Podemos ver que en el estado base sin campo los estados rotacionales J para cada estado vibracional están muy pegados, por consiguiente, al aumentar la amplitud del campo, los estados rotacionales se desdoblan en nueve ramas por el truncamiento de la base a $J_{max} = 8$. Además, tal desdoblamiento tiene un orden específico en cuanto a como se fractura la ramificación. En este caso, el ordenamiento en energía es $J = 0, \dots, 8$ debido a la expresión de energía de un rotor rígido [6].

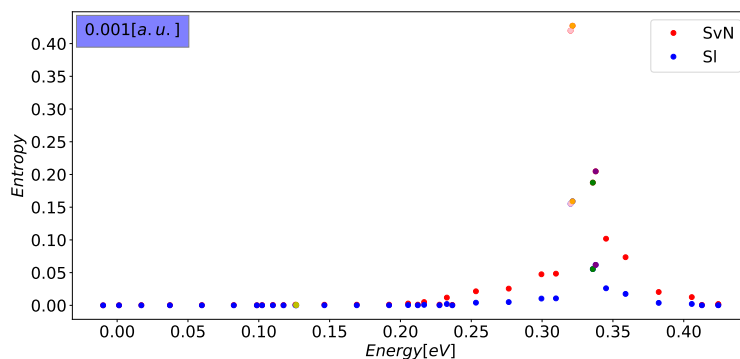


Figura 2.8: Entropías S_{VN} y S_L para los primeros 35 estados mostrados en la Figura (2.7) en un valor fijo de campo de $0.001a.u.$ Los puntos en amarillo, rojo, rosa, naranja, verde y morado, corresponden a los estados pintados en el diagrama de cruces evitados (2.7) en ese valor de campo. Para los estados rosa, naranja, verde y morado, los cuales tienen un cruce evitado y son más altos en energía, observamos el valor máximo de entropía.

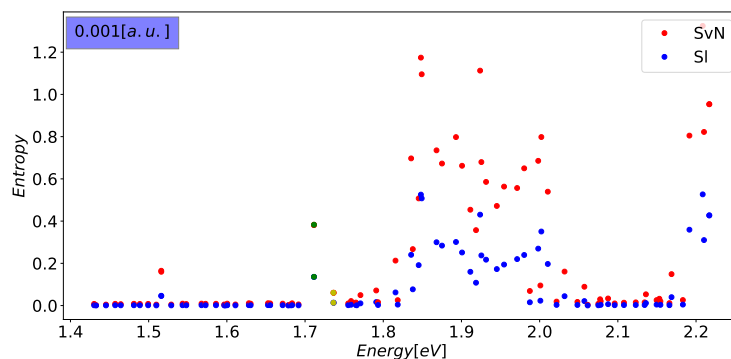


Figura 2.9: Entropías S_{VN} y S_L para los estados comprendidos entre el 130 al 220. Los puntos en verde, morado, rojo y amarillo (se solapan el punto verde con el morado y el rojo con el amarillo) corresponden a los estados pintados en el diagrama de cruces evitados (2.10) para un valor fijo de campo de $0.001a.u.$

Para realizar esta gráfica, se pusieron 100 valores de campos equiespaciados en magnitud entre 0 y $0.005a.u.$, diagonalizando para cada valor de campo una matriz de tamaño 4500×4500 . Las líneas que aparecen en colores diferentes al azul, dan cuenta del comportamiento de los estados 10, 11, 25, 26, 27 y 28 en amarillo, rojo, rosa, naranja, verde y morado, respectivamente. Los puntos negros muestran el valor de la energía de los estados mencionados para un valor de campo de $0.001a.u.$ Puede comprobarse en la Figura (2.7) que, justo para esta magnitud de campo eléctrico, los pares de estados 10 y 11, 25 y 26, y 27 y 28 muestran fuertes cruces evitados, con una

gran interacción no adiabática. Sin embargo, para los estados más bajos 10 y 11, y al ser estos más estables, evidenciaremos que el cruce evitado no afectará considerablemente la población entre los dos estados consecutivos (apéndice A.3), es decir, no hay un intercambio de población considerable entre dos estados consecutivos bajos en energía para ese valor de campo eléctrico. Por tanto, para afectar los estados más bajos en energía, la magnitud del campo eléctrico debe ser muy grande (se verá en la siguiente sección); la situación es un tanto diferente a medida que subimos en energía para los estados superiores. En este caso, cuando se presenta un cruce evitado entre estos estados, los menos compactos, podemos hablar de un intercambio de población considerable, lo cual corresponde al pico más alto de entropía (ver Figura (2.8)).

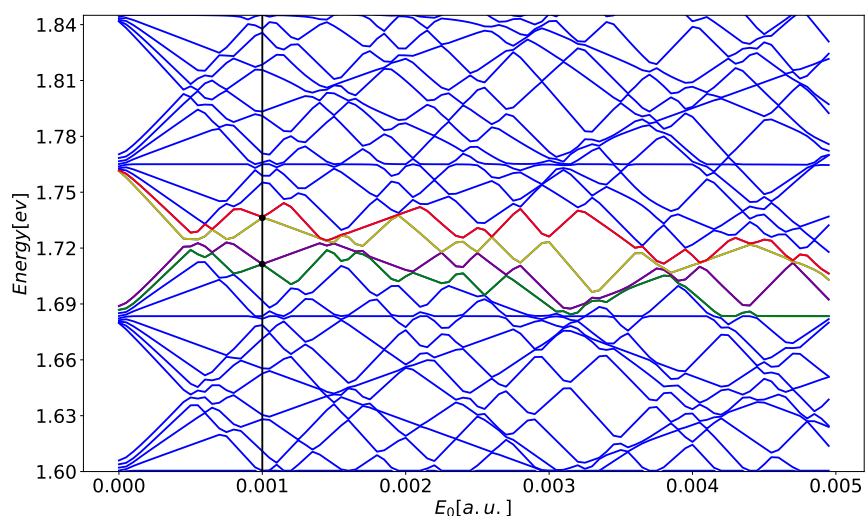


Figura 2.10: Cruces evitados en verde, morado, rojo y amarillo para los estados 160, 161, 162 y 163, respectivamente. Los puntos negros muestran el cruce evitado para esos estados.

Para estados superiores, digamos los estados comprendidos entre el número 130 al 220, se tendrán los valores de entropía y sus respectivos cruces evitados (ver figuras 2.9 y 2.10). El comportamiento manifestado anteriormente se sigue cumpliendo aquí: un valor alto de entropía corresponde a un cruce evitado para estados altos en energía, y por ende un intercambio de población para los estados en mención. Todo lo anterior, puede entenderse en términos de la deslocalización de los estados más altos, es decir, cerca del estado de disociación molecular (separación en átomos), se aglomeran la mayor cantidad de estados ligados, por tanto, es muy fácil que estados más altos compartan poblaciones y se entrelacen de una forma relativamente sencilla. Esperamos entonces que la cantidad de entrelazamiento para estados más bajos (compactos) sea menor que el entrelazamiento para estados más altos en energía (estados menos compactos). Regresando a la figura (2.4), se observa que este es el caso para el valor de campo trabajado.

2.4 POLARIZABILIDAD Y ENTRELAZAMIENTO

En esta sección pretendemos mostrar cómo una expansión a segundo orden del elemento dipolar molecular (tensor de polarizabilidad) puede o no modificar la cantidad de entrelazamiento presente en nuestro sistema. Para tal fin, reescribiremos el Hamiltoniano (1.28) incluyendo el término de polarizabilidad, esto es,

$$H = H_0 - \mu(R)E \cos(\theta) - \frac{1}{2}E^2 \left(\Delta\alpha(R) \cos^2(\theta) + \alpha_{\perp}(R) \right), \quad (2.29)$$

donde H_0 corresponde al Hamiltoniano sin perturbar para la parte nuclear de la molécula diatómica en cuestión, $\mu(\mathbf{R})$ su elemento dipolar, el cual es una propiedad intrínseca en las moléculas a tratar. Y por último está $\Delta\alpha(\mathbf{R}) = \alpha_{\parallel}(\mathbf{R}) - \alpha_{\perp}(\mathbf{R})$ y $\alpha_{\perp}(\mathbf{R})$, que son las componentes del tensor polarizabilidad que van a lo largo y en dirección perpendicular del eje inter atómico dentro de la molécula. La deducción del tensor de polarizabilidad se presenta en el apéndice A.4. Ahora, tal cual lo hicimos en la sección 1.4, escribiremos el elemento de matriz para nuestro nuevo Hamiltoniano en la base de H_0

$$\begin{aligned} H_{n_1 J_1, n_2 J_2} &= \langle \chi_{n_1 J_1} Y_{J_1}^0 | H_0 | \chi_{n_2 J_2} Y_{J_2}^0 \rangle - \langle \chi_{n_1 J_1} Y_{J_1}^0 | \mu(R)E \cos(\theta) | \chi_{n_2 J_2} Y_{J_2}^0 \rangle \\ &\quad - \frac{1}{2} \langle \chi_{n_1 J_1} Y_{J_1}^0 | E^2 \left(\Delta\alpha(R) \cos^2(\theta) + \alpha_{\perp}(R) \right) | \chi_{n_2 J_2} Y_{J_2}^0 \rangle \end{aligned} \quad (2.30)$$

en la que de nuevo estamos tomando $M = 0$.

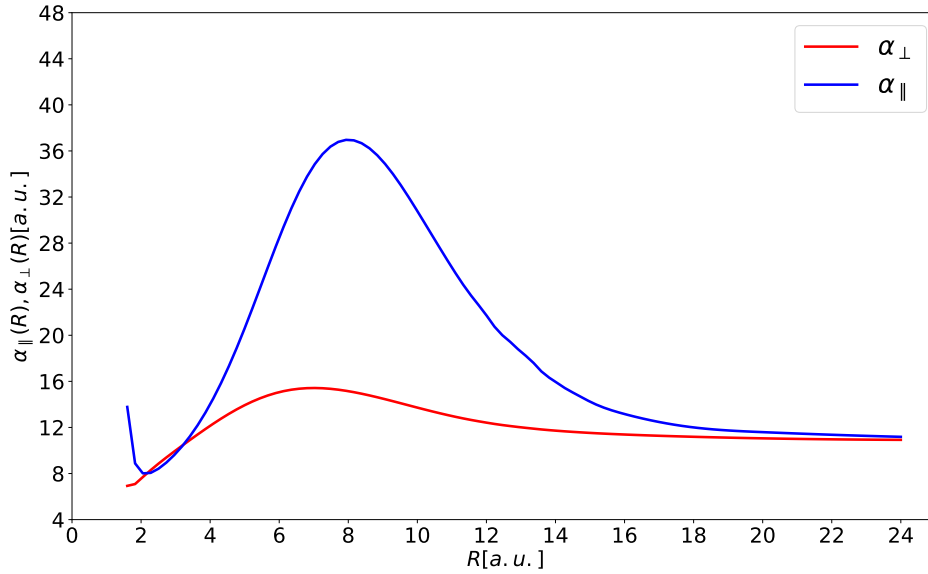


Figura 2.11: Componentes perpendicular y paralela al eje molecular del tensor de polarizabilidad ($\alpha_{\perp}(R)$ y $\alpha_{\parallel}(R)$) de la molécula diatómica de LiF .

La anterior expresión tiene la siguiente estructura matricial

$$\mathbb{H} = \begin{bmatrix} (\mathbb{H}_0 - \Delta\alpha - \alpha_{\perp})^{J=0} & \mu_{J=1}^{J=0} & \Delta\alpha_{J=2}^{J=0} & \dots \\ \mu_{J=0}^{J=1} & (\mathbb{H}_0 - \Delta\alpha - \alpha_{\perp})^{J=1} & \mu_{J=2}^{J=1} & \dots \\ \Delta\alpha_{J=0}^{J=2} & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & (\mathbb{H}_0 - \Delta\alpha - \alpha_{\perp})^{J=J_{max}} \end{bmatrix}.$$

La inclusión del tensor de polarizabilidad no cambia las expresiones de los operadores densidad reducidos (2.19) y (2.20). Por ende el procedimiento para cuantificar el entrelazamiento y construir las funciones de Schmidt será idéntico al ya presentado. Por tanto, toda la información relevante de nuestro problema estará incluida en los coeficientes de expansión de las funciones de onda de cada estado k provenientes de la nueva diagonalización $\mathbb{H}C = EC$.

Para chequear la validez de todas las expresiones encontradas, reconsideramos el ejemplo ya expuesto para la molécula de *LiF* (sección 2.2), en donde volveremos a hacer uso del paquete MOLPRO [27] para calcular las componentes del tensor de polarizabilidad y compararlas con

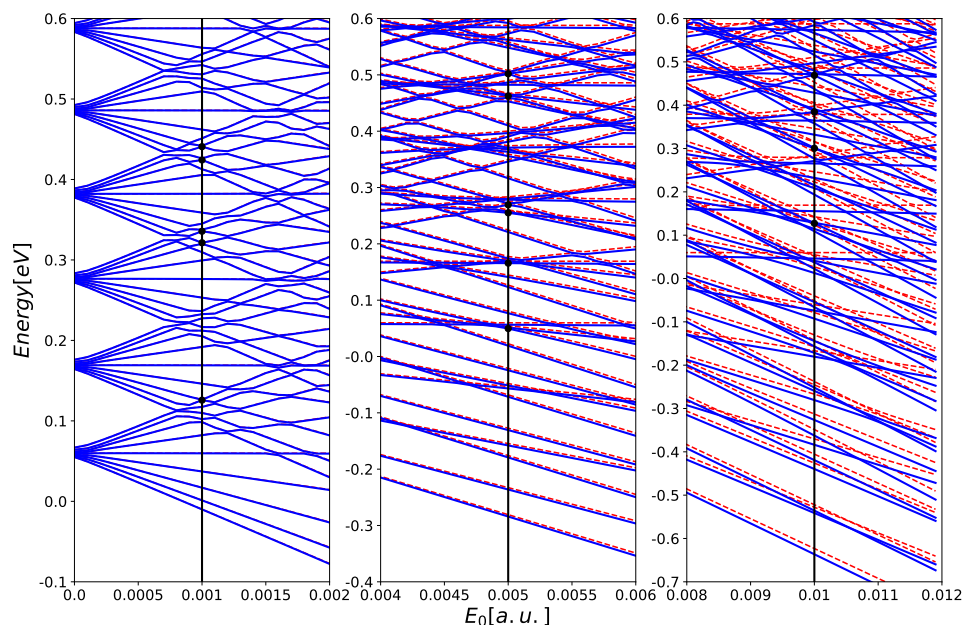


Figura 2.12: Cruces evitados en línea punteada roja para la molécula de *LiF* considerando únicamente la interacción dipolar y en azul la misma molécula considerando las contribuciones de dipolo más polarización. Se presenta además en puntos negros los cruces evitados entre diferentes estados, para un valor de campo fijo, junto con las líneas verticales en negro para tres valores de campo 0.001a.u., 0.005a.u. y 0.01a.u.

las presentadas en [2]. La gráfica de las componentes del tensor de polarizabilidad se presentan en la Figura 2.11, donde para calcularlas, se hizo uso del método de Møller–Plesset perturbation theory (MP2) que no es más que uno de los métodos usados en química computacional [16]. Dentro del método de MP2, usamos la base computacional AVQZ [9].

Luego, una vez se tenga claro los valores de las componentes del tensor de polarizabilidad, ejecutamos los pasos ya expuestos en la sección 2.2 para cuantificar el entrelazamiento y ver la contribución a los cruces evitados por parte de las componentes del tensor de polarizabilidad. Los cruces evitados para un rango de campos entre $0a.u.$ y $0.012a.u.$ son los mostrados en la Figura 2.12, en donde se incluyen los cruces evitados con el elemento dipolar y el elemento dipolar agregando las componentes del tensor de polarizabilidad.

Podemos evidenciar que las componentes del tensor de polarizabilidad no modifican apreciablemente los cruces evitados para valores de campo pequeños (por debajo de $0.005a.u.$), y por ende, la cantidad de entrelazamiento para el valor de campo tomado, $0.001a.u.$, en el ejemplo visto en la sección 2.2 (parte superior Figura 2.13). No obstante, la situación para los valores de campo más grande es diferente, por consiguiente, los cruces evitados para un rango de campo eléctrico comprendido entre $0.005a.u.$ y $0.012a.u.$ y valores superiores, deberá incluir las componentes del tensor de polarizabilidad. Veremos que la entropía para distintos valores de campo ($0.001a.u.$, $0.005a.u.$ y $0.01a.u.$) dependerá de nuevo de la existencia, o no, de cruces evitados en

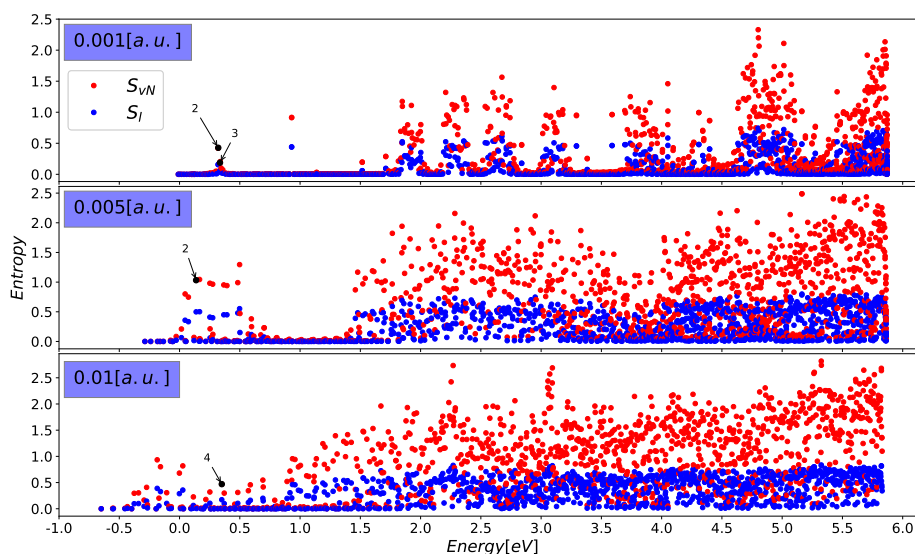


Figura 2.13: Entropías S_{VN} y S_L para los 1125 primeros estados en tres intensidades de campo eléctrico fijas $0.001a.u.$, $0.005a.u.$ y $0.01a.u.$. Al igual que en la sección 2.2, aquí, cada valor de entropía diferente de cero corresponderá a un cruce evitado de dos o más estados en la Figura 2.12. Los puntos en negro, que son el valor de entropía de von Neumann, corresponden al cruce evitado con un número determinado para un valor de campo fijo.

un valor fijo de campo. La Figura 2.13 incluye el comportamiento de la entropía lineal y de von Neumann para los valores de campos especificados en la Figura 2.12 y sus respectivos cruces evitados en ese valor de campo.

A grosso modo, podemos notar que a medida que se aumenta la magnitud de campo eléctrico, se excitan estados más bajos, los cuales estaban más localizados anteriormente para intensidades bajas de campo. Dicho comportamiento puede entenderse viendo la Figura 2.12. Allí, a medida que aumentamos la amplitud del campo, los cruces evitados se harán más notorios y frecuentes (los estados se separan más a medida que aumenta la amplitud del campo), por ende, deberá existir un mayor número de cruces evitados, los cuales pueden darse para estados más bajos en energía en intensidades de campo más altas. Por otro lado, para estados con mayor energía, y sólo para amplitudes de campo grandes (dónde se incluyen polarizabilidades), la entropía parece tener un valor promedio constante. Es decir, los baches de entropía desaparecen.

3

MOLÉCULAS DIATÓMICAS HETERONUCLEARES EN CAMPOS ELÉCTRICOS DINÁMICOS

En este capítulo describiremos el entrelazamiento existente entre la parte vibracional y rotacional de una molécula diatómica heteronuclear sometida a un campo eléctrico dependiente del tiempo. Comenzaremos por modificar la metodología general presentada en el capítulo 2 y veremos que las propiedades allí presentadas para las entropías medidas en la parte radial y angular se siguen conservando en el caso dependiente del tiempo. Posteriormente, en la sección 3.2, describiremos los mecanismos de transición vibrorotacional dentro de una única curva electrónica de cualquier molécula diatómica heteronuclear (con un elemento dipolar). Veremos como se comporta el entrelazamiento rotovibracional para el caso dependiente del tiempo en términos de dichas transiciones. Finalmente, en la sección 3.3, desarrollaremos un ejemplo numérico para la molécula de *LiF* incluyendo la interacción dipolar expandida hasta segundo orden con un campo eléctrico dependiente del tiempo; para modelar la dependencia temporal del campo usaremos distintas funciones. Trataremos de observar cómo en términos de estas funciones temporales puede o no controlarse la cantidad de entrelazamiento rotovibracional presente en nuestro sistema.

3.1 METODOLOGÍA GENERAL DE SOLUCIÓN Y PROPIEDADES DE LA ENTROPÍA

En el caso dependiente del tiempo, si queremos cuantificar la cantidad de entrelazamiento en nuestro sistema, la metodología presentada en la sección 2.1 debe modificarse. Ahora, en el caso dinámico, la función de onda nuclear completa en presencia de un campo eléctrico dependiente del tiempo (por analogía al paso 3 y a la expansión 2.5 en la sección 2.1) es:

$$F_{nJM}(\mathbf{R}) = \sum_{n,J,M} C_{n,J,M}(t) e^{-iW_{n,J}t/\hbar} \frac{\chi_{nJ}(R)}{R} Y_J^M(\theta, \phi), \quad (3.1)$$

donde, toda la información del campo eléctrico dependiente del tiempo se encuentra en los coeficientes de expansión y en la fase.

Por otro lado, una vez se tenga la función de onda total del sistema (molécula diatómica en presencia de un campo eléctrico dependiente del tiempo), el paso a seguir, y conforme se mencionó en las secciones 1.5.1 y 2.1, es construir el operador densidad total y encontrar a partir del mismo los operadores densidad reducidos radial y angular para el caso dependiente del tiempo

$$\rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}', t) = \langle \mathbf{R} | \rho(t) | \mathbf{R}' \rangle \quad (3.2)$$

$$= \sum_{n_1, J_1, M_1} \sum_{n_2, J_2, M_2} C_{n_1, J_1, M_1}(t) C_{n_2, J_2, M_2}^*(t) e^{i(W_{n_2 J_2} - W_{n_1 J_1})t/\hbar} \frac{\chi_{n_1 J_1}(R) \chi_{n_2 J_2}(R')}{RR'} Y_{J_1}^{M_1}(\Omega) Y_{J_2}^{*M_2}(\Omega'),$$

$$\begin{aligned} \rho_R(\mathbf{R}, \mathbf{R}', t) &= Tr_{\Omega}(\rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}', t)) \\ &= \sum_{n_1, J_1, M_1} \sum_{n_2} C_{n_1, J_1, M_1}(t) C_{n_2, J_2, M_2}^*(t) e^{i(W_{n_2 J_2} - W_{n_1 J_1})t/\hbar} \frac{\chi_{n_1 J_1}(R) \chi_{n_2 J_1}(R')}{RR'}, \end{aligned} \quad (3.3)$$

y

$$\begin{aligned} \rho_{\Omega}(\mathbf{R}, \mathbf{R}', t) &= Tr_R(\rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}', t)) \\ &= \sum_{n_1, J_1, M_1} \sum_{n_2, J_2, M_2} C_{n_1, J_1, M_1}(t) C_{n_2, J_2, M_2}^*(t) e^{i(W_{n_2 J_2} - W_{n_1 J_1})t/\hbar} Y_{J_1}^{M_1}(\Omega) Y_{J_2}^{*M_2}(\Omega') S_{n_1 J_1, n_2 J_2}^x \end{aligned} \quad (3.4)$$

respectivamente. Las expresiones (3.2), (3.3) y (3.4), tienen una estructura similar a las expresiones trabajadas a lo largo del capítulo 2 (salvo una fase que puede ser reabsorbida por los coeficientes dependientes del tiempo). Por consiguiente, todos los resultados mostrados en la sección 2.1.1 se siguen cumpliendo aquí. Es decir, los valores encontrados para las entropías de von Neumann y lineal por medio de cualquiera de los dos operadores densidad reducidos para todo tiempo debe ser idénticas, conforme el teorema de Schmidt [11].

3.2 TRANSICIONES VIBROROTACIONALES

En la sección 1.3.3, encontramos que los coeficientes de expansión para un sistema cuántico sometido a una perturbación dependiente del tiempo satisfacen un sistema de ecuaciones diferenciales acopladas la siguiente estructura:

$$\dot{C}_m(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_k C_k(t) e^{i(E_m - E_k)t/\hbar} \langle \psi_m | H(t) | \psi_k \rangle.$$

Si integramos formalmente la última expresión, se tiene la solución para cada coeficiente:

$$C_m(t) = C_m(0) + \frac{1}{i\hbar} \sum_k \int_0^t dt' C_i(t') e^{i(E_m - E_k)t'/\hbar} \langle \psi_m | H(t') | \psi_k \rangle. \quad (3.5)$$

De modo que para conocer la función de onda total dependiente del tiempo (1.24), debemos conocer todos los coeficientes $C_i(t)$ para todo tiempo. Si la perturbación $\langle \psi_m | H(t') | \psi_k \rangle$ es lo suficientemente pequeña, y además, no actúa durante mucho tiempo, los coeficientes $\dot{C}_m(t)$ serán pequeños, por tanto, en primera aproximación podemos usar los valores iniciales de los coeficientes $C_m(t)$ (expresión 1.26), dejando lo siguiente:

$$C_m(t) = C_m(0) + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' C_i(t') e^{i(E_m - E_i)t'/\hbar} \langle \psi_m | H(t') | \psi_i \rangle. \quad (3.6)$$

Podemos transportar la anterior expresión a nuestro sistema de interés. De modo que, la función de onda vibrorotacional total tiene la estructura dada por (3.1), y sus coeficientes pueden encontrarse a partir de la expresión (1.40). Por consiguiente, la solución completa reescrita es:

$$\begin{aligned} \dot{C}_{n_2, J_2}(t) = & \quad (3.7) \\ & + 2\sqrt{\frac{\pi}{3}} \frac{1}{i\hbar} E(t) \sum_{n_1, J_1} C_{n_1, J_1}(t) e^{i(W_{n_2 J_2} - W_{n_1 J_1})t/\hbar} \mu_{n_1 J_1; n_2 J_2} \begin{pmatrix} J_2 & 1 & J_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ & + \frac{2}{3} \sqrt{\frac{\pi}{5}} \frac{1}{i\hbar} E^2(t) \sum_{n_1, J_1} C_{n_1, J_1}(t) e^{i(W_{n_2 J_2} - W_{n_1 J_1})t/\hbar} \Delta\alpha_{n_2 J_2; n_1 J_1} \begin{pmatrix} J_2 & 2 & J_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ & + \frac{1}{i\hbar} E^2(t) \sum_{n_1} C_{n_1, J_2}(t) e^{i(W_{n_2 J_2} - W_{n_1 J_2})t/\hbar} \left(\frac{1}{6} \Delta\alpha_{n_2 J_2; n_1 J_2} + \frac{1}{2} \alpha_{\perp n_2 J_2; n_1 J_2} \right). \end{aligned}$$

Donde

$$\mu_{n_1 J_1; n_2 J_2} = \int dR \chi_{n_1 J_1}(R) \mu(R) \chi_{n_2 J_2}(R) \quad y \quad \begin{pmatrix} J_2 & 1 & J_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

son los elementos de matriz del dipolo y su símbolo de $3j$ de Wigner,

$$\Delta\alpha_{n_1 J_1; n_2 J_2} = \int dR \chi_{n_1 J_1}(R) \Delta\alpha(R) \chi_{n_2 J_2}(R) \quad y \quad \begin{pmatrix} J_2 & 2 & J_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\alpha_{\perp n_1 J_1; n_2 J_2} = \int dR \chi_{n_1 J_1}(R) \alpha_{\perp}(R) \chi_{n_2 J_2}(R)$$

son los elementos de matriz del tensor de polarizabilidad junto con sus respectivas reglas de selección. Los símbolos $3j$ de Wigner aportan las conocidas reglas de transición rotacionales entre J_1 y J_2 , a saber

$$|J_1 - 1| \leq J_2 \leq J_1 + 1 \quad y \quad |J_1 - 2| \leq J_2 \leq J_1 + 2, \quad (3.8)$$

donde debe cumplirse que la suma $J_1 + J_2 + 1$ y la suma $J_1 + J_2 + 2$ sean ambas un número par. Ahora, a partir de estas reglas de selección podemos entender distintas transiciones¹, las cuales dependerán de la frecuencia e intensidad que tenga el pulso láser². Presentaremos a continuación tres casos de interés de transiciones dentro de una misma curva electrónica:

1. Transición puramente rotacional:

En este caso, tenemos una transición del tipo $(n, J_i) \rightarrow (n, J_f)$, donde el primero de los

¹ Las transiciones presentadas aquí pueden ser rotacionales puras ($J_1 \rightarrow J_2$ con $v_1 = v_2$), o vibrorotacionales ($J_1 \rightarrow J_2$ con $v_1 \rightarrow v_2$), pero no pueden existir transiciones vibracionales puras ($J_1 = J_2$ con $v_1 \rightarrow v_2$) por las propiedades del símbolo $3j$, para la transición dipolar y sólo presentes por la interacción de polarizabilidad

² Un pulso láser es un campo eléctrico dependiente del tiempo con una frecuencia central determinada.

índices (n) se refiere al estado vibracional dentro de una misma curva electrónica, mientras que el segundo de ellos (J_i ó J_f) se refiere al estado rotacional inicial y final, respectivamente. Ahora, si la transición se lleva a cabo sólo entre dos estados rotacionales diferentes para un valor de campo pequeño y una frecuencia adecuada, la transición queda matemáticamente expresada como:

$$\chi_{n,J_i}(R)Y_{J_i}^0(\Omega) \rightarrow \sum_{J_f} C_{J_f}(t) e^{-i(W_{nJ_f}-W_{nJ_i})t/\hbar} \chi_{n,J_f}(R)Y_{J_f}^0(\Omega). \quad (3.9)$$

En este caso, y según la expresión anterior, la mezcla solamente involucrará términos de J_f . Por ende, y dado que el conjunto de funciones vibracionales son muy similares para el mismo valor de n ($\chi_{n,J_f} \approx \chi_{n,J_i}$), puede pensarse en factorizar el término asociado a χ_{n,J_f} en la última expresión, lo que implica que la cantidad de entrelazamiento entre la parte vibracional y rotacional de nuestro sistema debe ser muy pequeña. Observe además que para solucionar el problema puede usarse la solución proveniente de la expresión (3.7), con lo cual, la contribución al sumatorio solamente se dará por las reglas de selección expresada por los símbolos de $3j$ de Wigner. Para solucionar el conjunto de ecuaciones (3.7), usaremos un Runge-Kutta de sexto orden con paso adaptativo.

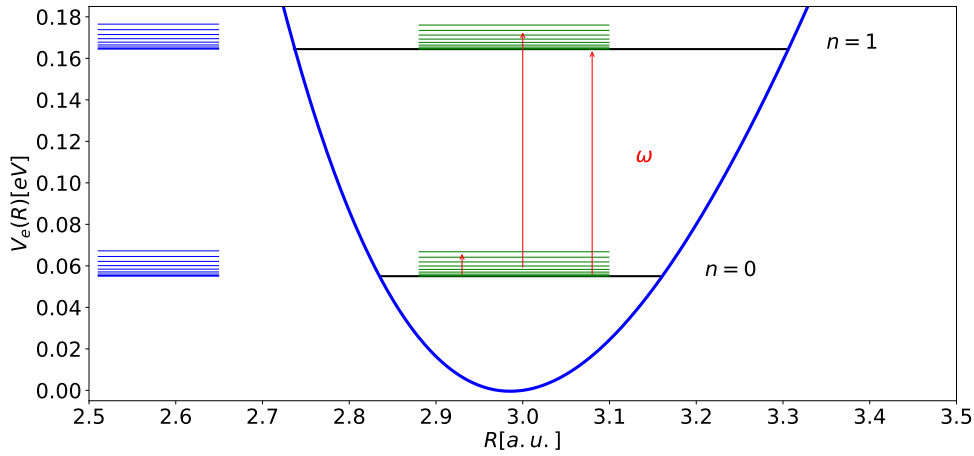


Figura 3.1: En rojo se pintan las transiciones vibrorotacionales para el potencial adiabático electrónico base $^1\Sigma$ para la molécula LiF (en azul), junto con sus dos primeros estados vibracionales en negro. También se pintan los estados rotacionales hasta $J_{max} = 8$ calculados por el método variacional (líneas verdes dentro del potencial) y por la aproximación de rotor rígido (ecuación (3.10)) (líneas azules a la izquierda). Las tres transiciones ordenadas de izquierda a derecha corresponden a los ítems de la sección 3.2, respectivamente.

Una forma de seleccionar la frecuencia adecuada del pulso láser, y dado que quisiéramos perturbar sólo la parte rotacional de nuestro sistema, es emplear la expresión del rotor rígido para la molécula en cuestión [6]:

$$E_R = \frac{\hbar^2}{I} J(J+1), \quad (3.10)$$

donde $I = 2\mu_0 R^2$ es el momento de inercia de la molécula analizada, y en el caso de LiF tiene un valor de $(9266.8981 u.m.a) * (2.95 a.u.)^2 = 80645.18071 u.m.a * (a.u.)^2$. Las energías de rotor rígido (aproximación), al igual que las calculadas por nuestro método variacional crecen cuadráticamente con el valor de J . Por tanto, a medida que se suba en energía, los estados rotacionales deberían ganar separación (conforme se aprecia en la Figura 3.1).

El espectro rotacional de las distintas moléculas aparece en la región de las microondas y el infrarrojo lejano. Por consiguiente, si conocemos el espectro, podremos precisar qué parte queremos perturbar de nuestra molécula (ver Figura 3.1), y así controlar nuestras transiciones puramente rotacionales.

2. Transición vibrorotacional:

En esta oportunidad la transición es de la forma $(n_i, J_i) \rightarrow (n_f, J_f)$, donde dicha transición en valores pequeños de campo se dará para distintos estados vibracionales y rotacionales (transición central en la Figura 3.1), respectivamente. Matemáticamente, la transición se escribe como:

$$\chi_{n_i, J_i}(R) Y_{J_i}^0(\Omega) \rightarrow \sum_{n_f, J_f} C_{n_f, J_f}(t) e^{-i(W_{n_f, J_f} - W_{n_i, J_i})t/\hbar} \chi_{n_f, J_f}(R) Y_{J_f}^0(\Omega). \quad (3.11)$$

Podemos notar que la expresión final en la anterior ecuación tiene la misma estructura que encontramos a lo largo de todo el capítulo 2 (salvo las dependencias temporales y la fase), por ende, esperamos que la cantidad de entrelazamiento para este tipo de transiciones sea diferente de cero. Para seleccionar la frecuencia adecuada, debemos ahora conocer las diferencias energéticas vibrorotacionales ($W_{n_f, J_f} - W_{n_i, J_i}$), las cuales provienen de solucionar la ecuación

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_0} \left(\frac{d^2}{dR^2} - \frac{J(J+1)}{R^2} \right) + E(R) \right] \chi_{nJ}(R) = W_{nJ} \chi_{nJ}(R) \quad (3.12)$$

en valores fijos de J y para la misma curva electrónica $E(R)$. Esquemáticamente, la transición vibrorotacional se muestra en la línea roja central de la Figura 3.1, en donde se prepara el sistema en un estado inicial y se perturba con una frecuencia determinada, la cual debe ser algunos órdenes de magnitud mayor que la frecuencia central que generaría transiciones puramente rotacionales. Esperamos que para cualquier valor de campo las contribuciones centrales al entrelazamiento, sean las dadas por las expresiones (3.7), las cuales cumplen unas reglas de selección determinadas.

3. Transición vibracional pura:

La transición en este caso es dada por $(n_i, J) \rightarrow (n_f, J)$, donde tenemos transiciones puramente vibracionales. Matemáticamente en el caso general, la transición tiene la estructura

$$\chi_{n_i, J_i}(R) Y_{J_i}^0(\Omega) \rightarrow \sum_{n_f, J_i} C_{n_f, J_i}(t) e^{-i(W_{n_f, J_i} - W_{n_i, J_i})t/\hbar} \chi_{n_f, J_i}(R) Y_{J_i}^0(\Omega), \quad (3.13)$$

donde se acoplan distintos estados vibracionales y rotacionales. Por consiguiente, esperamos una cantidad determinada de entrelazamiento. La transición asociada a este caso

corresponde a la línea en rojo del extremo derecho de la Figura 3.1, y su frecuencia es algunos ordenes de magnitud mayor que en el caso rotacional.

En todas las transiciones vistas previamente, cuando decimos que la amplitud del campo eléctrico es pequeña, en el fondo, estamos asumiendo que la población del estado inicial no cambia apreciablemente en el tiempo. Sin embargo, cuando la amplitud del campo eléctrico aumenta, y además, la frecuencia central que el mismo tenga es cercana a la frecuencia de transición entre dos pares de estados vibrorotacionales³, la población del estado inicial puede "transferirse" al estado final. Para que esta transición pueda llevarse a cabo, debe cumplirse un conjunto de reglas de selección. Inicialmente, y dado que un potencial de morse para cualquier molécula diatómica en primera aproximación puede expandirse como un potencial armónico, debe cumplirse en la parte puramente vibracional que $\Delta n = \pm 1$; además, y en simultáneo, en la parte angular, y dado la naturaleza de la interacción, deben cumplirse las reglas dadas por los símbolos de 3j: $\Delta J = \pm 1$ para las transiciones dipolares, y $\Delta J = 0, \pm 2$, en el caso en que se consideren expansiones a segundo orden en el elemento dipolar [12].

Para ejemplificar las reglas de selección, consideremos la molécula de *LiF* con únicamente dos estados posibles (ver Tabla 3.1) e interactuando únicamente por medio de los elementos dipolares. En este caso, las transiciones vibrorotacionales deberían seguir el modelo de Rabi de interacción dipolar entre dos estados [19].

Estado i	Estado f	ω
$(n_i, J_i) = (0, 0)$	$(n_f, J_f) = (1, 1)$	0.00403313

Tabla 3.1: Transición vibrorotacional entre los estados inicial y final de una molécula diatómica. También se pone el valor de separación energética $\omega = W_{1,1} - W_{0,0}$ para dicha transición en la molécula de *LiF* (corresponde a la transición central en la Figura 3.1).

Para modelar las oscilaciones de Rabi, consideraremos un pulso láser con una forma cosenoidal $E(t) = E_0 \cos(\omega_l t)$. Ahora, en el caso en que se tenga un pulso láser de esta forma, la frecuencia de Rabi tiene la siguiente estructura:

$$\Omega_R = \sqrt{\Delta^2 + V^2}, \quad (3.14)$$

donde $V = \langle n_f, J_f | -E_0 \mu(R) \cos(\theta) | n_i, J_i \rangle$, $\Delta = \omega - \omega_l$ y los coeficientes que conformarían la función de onda (3.1) en este caso particular serían

$$\begin{aligned} c_{00}(t) &= e^{i\Delta t/2} \left(\cos(\Omega_R t/2) - i \frac{\Delta}{\Omega_R} e^{i\Delta t/2} \sin(\Omega_R t/2) \right) \\ c_{11}(t) &= i \frac{V}{\Omega_R} e^{i\Delta t/2} \sin(\Omega_R t/2). \end{aligned} \quad (3.15)$$

Si los dos estados se encuentren en completa resonancia (detuning $\Delta = 0$), la frecuencia de las oscilaciones de Rabi serán proporcionales al elemento dipolar y a la amplitud de campo eléctrico.

³ En este caso podemos tener los tres tipos de transiciones expuestas a lo largo de la sección 3.2

Por otro lado, las probabilidades de que la molécula se encuentre en el estado base y en el excitado rotovibracional en este caso resonante son:

$$\begin{aligned} |c_{00}(t)|^2 &= |c_1(t)|^2 = \cos^2(Vt/2) \\ |c_{11}(t)|^2 &= |c_2(t)|^2 = \sin^2(Vt/2), \end{aligned}$$

Por tanto, con ayuda de los coeficientes dependientes del tiempo pueden calcularse las expresiones para las entropías de entrelazamiento. Las gráficas de las poblaciones para estos estados (excitado y base) junto con sus valores de entropía lineal y de von Neumann para una amplitud de campo determinada son:

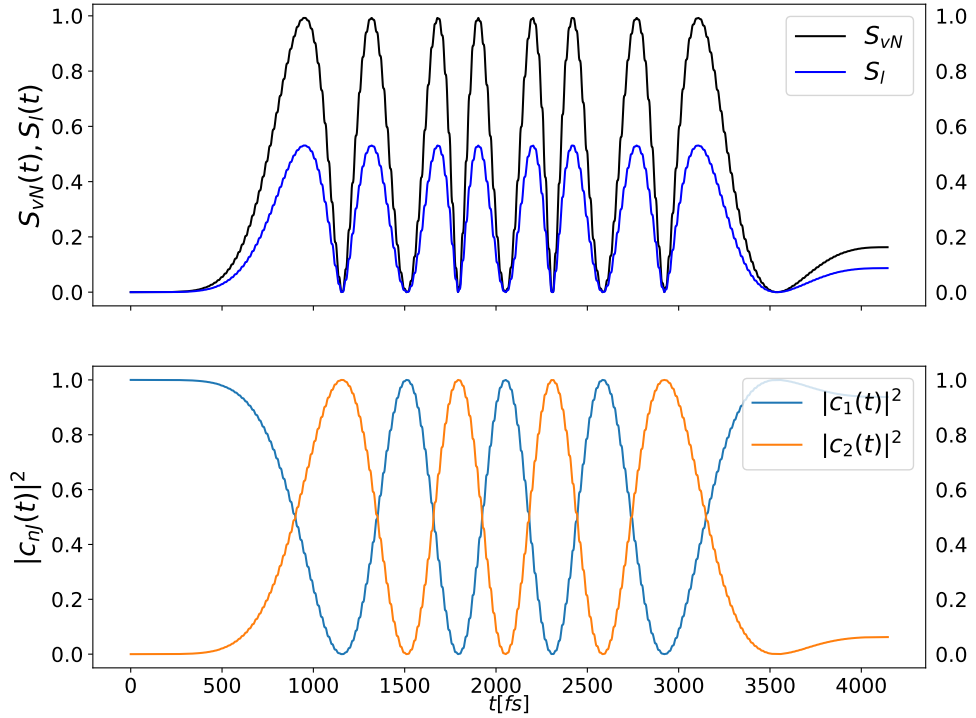


Figura 3.2: Gráficas de entropías lineal y de von Neumann (parte superior) junto con las poblaciones para dos estados $(n, J) = (0, 0)$ y $(1, 0)$ de la molécula LiF en su estado fundamental. Para realizar la simulación se escogieron los valores dados en la Tabla 3.1, un pulso láser $E(t) = E_0 \cos(\omega t)$, con $E_0 = 0.005 a.u.$, una población inicial $|c_1(0)|^2 = 1$ y un período de pulso igual a $\tau = 37.683630 fs$.

Podemos observar que siempre que se tenga un estado puro, el valor de las entropías tiene que ser cero. No obstante, si el valor de las probabilidades es distinto de uno, se puede asegurar

que el estado en cuestión comparte población con un estado diferente, es decir, el estado total del sistema es una superposición de dos estados. En los valores donde se iguale el valor de la probabilidad (es decir, mezcla máxima) de ambos estados se tendrá el máximo valor de entropía, y por ende el valor más alto de entrelazamiento. Para calcular los valores de entropía en este caso resonante usamos la expresión (1.37) en el caso en que los operadores densidades reducidos dependen del tiempo.

3.3 MOLÉCULAS DIATÓMICAS SOMETIDAS A PULSOS LÁSER

Si una molécula diatómica polar es expuesta a un pulso láser, uno o más grados de libertad pueden perturbarse y acoplarse entre sí. El acople o no de distintos movimientos dentro de la molécula, dependerá de parámetros controlables del pulso láser, tales como su longitud de onda, intensidad, frecuencia, forma, etcétera. Para un campo eléctrico en general oscilante, se distinguen dos tipos de campos: resonantes y no resonantes. En teoría, siempre que se tenga un campo resonante, su frecuencia central se ha seleccionado de tal forma que perturbe sólo dos estados de interés (Oscilaciones de Rabi sección 3.2). No obstante, dada la complejidad de nuestro sistema y la densidad de estados rotacionales alrededor de un estado vibracional determinado (ver líneas verdes en la Figura 3.1), seleccionar o centrarnos en un tipo de transiciones determinadas es un proceso inviable. Por consiguiente, tener un campo eléctrico resonante o no resonante con frecuencias cercanas entre sí será irrelevante en cuanto al comportamiento transicional dentro de nuestro sistema.

Para ejemplificar todo lo anterior, desarrollaremos dos casos con dos formas de campo eléctrico diferente, en ambos casos, seleccionaremos frecuencias resonantes con estados específicos de nuestro sistema, y veremos cómo se comporta el entrelazamiento, el cual deberá depender de la forma del pulso láser.

1. Pulso láser:

En esta oportunidad tendremos un campo eléctrico oscilante con la siguiente forma

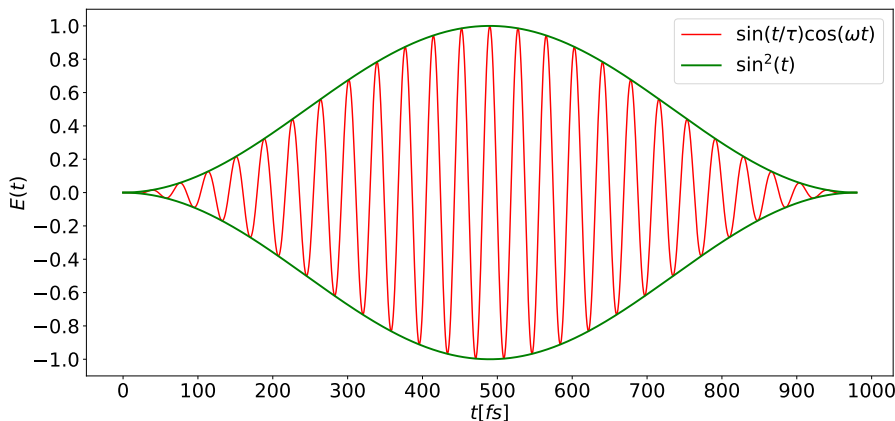


Figura 3.3: Pulso láser sinusoidal para $E_0 = 1$, $\omega = 0.00403313 \text{ fs}^{-1}$ y $\tau = 37.683630 \text{ fs}$.

que matemáticamente tiene la siguiente estructura (ver Figura 3.3):

$$E(t) = E_0 \sin^2\left(\frac{\pi t}{\tau}\right) \cos(\omega t), \quad (3.16)$$

donde los parámetros pueden ser ajustados dependiendo de la parte del sistema que quiera ser perturbada. Ahora, en nuestro caso, y como un ejemplo sencillo, usaremos una base de expansión de $n_{max} = 1$ y $J_{max} = 8$ la cual coincide con todo el análisis hecho previamente en la sección 3.2. Seleccionaremos la transición y los valores mostrados en la Tabla 3.1, junto con una amplitud de campo de $E_0 = 0.005 a.u.$, un duración de pulso de $\tau = 37.683630 fs$, y además, usaremos únicamente interacciones dipolares. Con todo lo anterior, el comportamiento para las poblaciones y la entropía es:

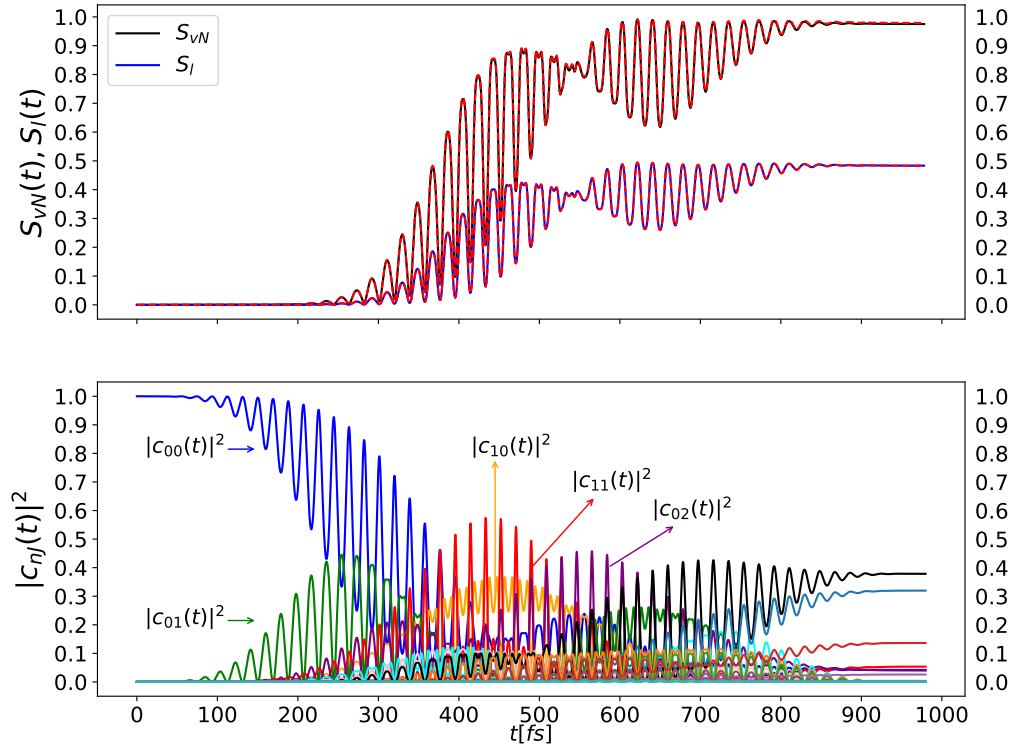
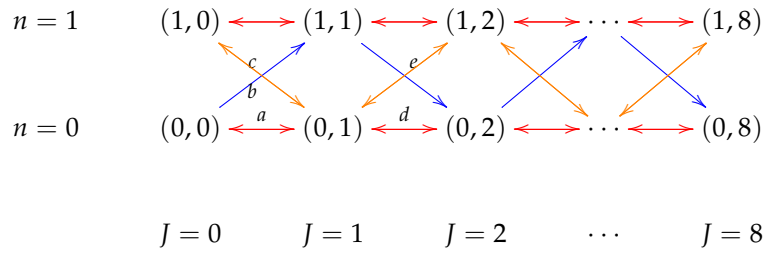


Figura 3.4: Gráficas de entropías lineal y de von Neumann calculadas con los operadores densidad reducidos radial (negro y azul) y angular (líneas punteadas rojas) en la parte superior. Se pintan también las poblaciones para los 18 posibles estados (parte inferior). Para realizar la simulación se escogieron los valores dados en la Tabla 3.1 en el potencial adiabático electrónico base $^1\Sigma$ de la molécula LiF , además de un pulso láser dado por (3.16), con $E_0 = 0.005 a.u.$, un período de pulso de $\tau = 37.683630 fs$ y una duración total de pulso de 26τ .

Podemos señalar que, aunque se tengan los mismos valores de frecuencia (resonante) entre dos estados determinados, amplitud de campo, periodo de pulso, las transiciones posibles en este caso son mucho más complicadas que las presentadas en el caso anterior (Figura 3.2). Todo esto puede entenderse en términos de la densidades de estados rotacionales alrededor de un estado vibracional, es decir, una vez se perturbe el sistema, la frecuencia no es un parámetro que sirva para discriminar totalmente el tipo de transición que se da.

El esquema de transiciones vibrorotacionales que dan cuenta de la física de nuestro sistema es el siguiente:



donde las filas están asociadas a cada valor vibracional n (primeros índices de los pares ordenados), y las columnas a cada uno de los posibles estados rotacionales J (segundos índices de los pares ordenados). En este caso, tenemos dos tipos de transiciones: la primera de ellas cumple $\Delta n = \pm 1$ y $\Delta J = \pm 1$ (transiciones vibrorotacionales), las cuales se muestran en colores azul y naranja, mientras que la segunda transición, para n fijo, es del tipo $\Delta J = \pm 1$, que se muestra en rojo (transiciones rotacionales fijas).

Para entender cómo el diagrama anterior coincide con las poblaciones dadas en la Figura 3.4, podemos remitirnos a la frecuencia de Rabi dada por la ecuación (3.14). Por consiguiente, tomaremos el estado inicial $|c_{00}(0)|^2 = 1$, lo cual corresponde al par ordenado $(0,0)$. Ahora, desde este estado inicial hay dos posibles transiciones: $b : (0,0) \rightarrow (1,1)$ que corresponde a la población del estado $|c_{11}(t)|^2$ (en rojo en la Figura 3.4) y $a : (0,0) \rightarrow (0,1)$ asociada al estado $|c_{01}(t)|^2$ (en verde en la Figura 3.4). La frecuencia de Rabi Ω_R para cada una de estas transiciones es⁴:

$$\begin{aligned}\Omega_R(a) &= \sqrt{\Delta^2 + (\langle 0,1 | E_0 \mu(R) \cos(\theta) | 0,0 \rangle)^2} = 0.0083896 \\ \Omega_R(b) &= \sqrt{(\langle 1,1 | E_0 \mu(R) \cos(\theta) | 0,0 \rangle)^2} = 0.0043896.\end{aligned}$$

En este caso particular, observamos que la frecuencia de Rabi de la transición vibrorotacional es el doble que en el caso puramente rotacional (La transición vibrorotacional se encuentra en detuning $\Delta = 0$). Por tanto, en tiempos cortos, la población inicial debe transferirse al estado $|c_{01}(t)|^2$, lo cual corresponde a la primera transición (a) en rojo en

⁴ Para analizar estas transiciones debe construirse la matriz dipolar representada en la base radial de los $\chi_{nJ}(R)$ y los armónicos esféricos $Y_J^M(\theta, \phi)$ para la parte angular, dejando una matriz de tamaño $18 \otimes 18$.

nuestro esquema. A partir de ese intercambio, pueden de nuevo darse otros intercambios que cumplan las reglas de selección determinadas. En este caso, las posibilidades son: (*d* y *a*) en rojo para transiciones puramente rotacionales, ó (*c*) y (*e*), en naranja, para transiciones puramente vibrorotacionales.

Por otro lado, para tiempos mayores, las transiciones que empiezan a dominar, son las transiciones vibrorotacionales sintonizadas con la frecuencia de resonancia dada en la Tabla 3.1. En ese caso, la población inicial que sobreviva de las múltiples transiciones rotacionales predecesoras, obedecerá una dinámica dada por las reglas de selección vibrorotacionales ($\Delta n = \pm 1$ y $\Delta J = 1$). Veremos que a medida que aumenta el tiempo, los estados que cumplan estas reglas de selección (en azul en nuestro diagrama) tendrán la mayor cantidad de población. No obstante, una vez se haya agotado toda la población del estado inicial, los estados primordiales que transicionaron por los mecanismos dados en flechas azules, presentarán de nuevo transiciones rotacionales, con lo cual, el orden de cómo deben darse las transiciones se pierde. Por tanto, cualquier dinámica que cumpla las reglas establecidas será posible.

La situación para la entropía es un tanto diferente. En tiempos cortos, las transiciones dominantes son del tipo (*a*), por ende, y dado los resultados de la sección 3.2, se espera que la cantidad de entrelazamiento al ser una transición puramente rotacional sea nula, lo cual corresponde al resultado mostrado; una vez el tiempo aumenta, las transiciones tipo (*b*), (*c*) y (*e*) empiezan a tener un papel importante, de modo que, para los tiempos en que estas transiciones aparezcan, los valores de entropía deben empezar a aumentar.

Las oscilaciones de la entropía dependerán de acoples rotacionales que se vayan dando tiempo a tiempo. Finalmente, cuando el tiempo llega a $1000fs$, toda la población inicial ha sido transferida en todos los posibles estados, por consiguiente, el valor de la entropía tiende a un valor constante, y las oscilaciones deben desaparecer pues ya el campo eléctrico ha disminuido y los estados pasarán a un estado estacionario (desaparecen los acoples). En la Figura 3.4, observamos que las entropías lineal y de von Neumann calculadas por medio de los dos operadores densidad reducidos coinciden, lo cual es acorde al teorema de Schmidt (sección 1.4.1).

En el caso expuesto hasta el momento se ha considerado una base, a modo de ejemplo, relativamente pequeña. Por ende, una vez se aumente la base y se incluyan las transiciones producidas por el tensor de polarizabilidad, la dinámica de nuestro sistema crecerá en complejidad. Es importante también señalar que, el efecto neto que buscamos es "controlar" la cantidad de entrelazamiento presente en nuestro sistema, y cómo se entrelaza el sistema molecular depende directamente de cómo se intercambie la población entre diferentes estados. Cuando sólo se consideraban interacciones dipolares, el intercambio dependía de cómo se comportaban las oscilaciones de Rabi entre diferentes transiciones, las cuales eran proporcionales al detuning, el dipolo y la amplitud del campo. No obstante, una vez se incluya el tensor de polarizabilidad, la determinación del cambio de las oscilaciones de Rabi será mucho más complicada, pues ya no será posible poner estas oscilaciones en términos de cantidades o en un modelo simple tipo Rabi.

Como un ejemplo de una dinámica más real del sistema consideremos una base con 9 estados vibracionales ($n_{max} = 8$) y con 21 estados rotacionales ($J_{max} = 20$), incluyendo además todos los efectos del dipolo más el tensor de polarizabilidad. En este caso, los valores de entropía y el intercambio de población están dados por:

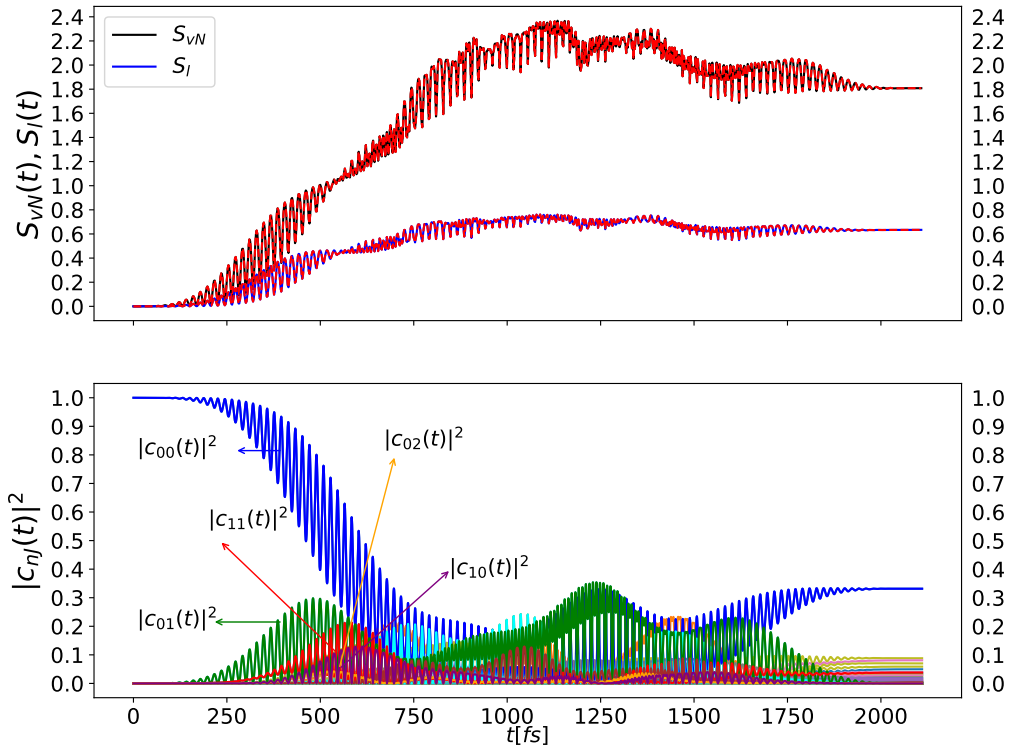


Figura 3.5: Gráficas de entropías lineal y de von Neumann calculadas con los operadores densidad reducidos radial (negro y azul) y angular (líneas punteadas rojas) en la parte superior. También se muestran las poblaciones para los estados más relevantes (parte inferior). Para realizar la simulación se escogieron los valores dados en la Tabla 3.1 en el potencial adiabático electrónico base $^1\Sigma$ de la molécula LiF , además de un pulso láser dado por (3.16), con $E_0 = 0.005a.u.$, un período de pulso de $\tau = 37.683630fs$ y una duración total de pulso de 56τ .

En este caso más robusto, observamos que el comportamiento en primera aproximación es el que siguió el sistema con la expansión de base $n_{max} = 1$ (dos estados vibracionales) y $J_{max} = 8$ (9 estados rotacionales) y una duración de envolvente de 26τ . Todo lo anterior es el resultado esperado, pues a tiempos cortos, y para los valores de campo utilizados, las transiciones producidas por el tensor de polarizabilidad son pequeñas, con lo cual sólo deben ser relevantes las transiciones tipo (a) en color verde en la Figura 3.5.

La situación para tiempos un poco mayores, sin embargo, es un tanto diferente. En este caso, y debido a las nuevas reglas de selección ($\Delta n = \pm 1$ y $\Delta J = 0, \pm 2$) hay dos tipos de transiciones que no estuvieron contempladas antes. La primera de ellas ($(0, 1) \rightarrow (0, 2)$), en color amarillo en la Figura 3.5, y la segunda ($(0, 1) \rightarrow (1, 0)$) en morado en la Figura 3.5. Estas nuevas transiciones, son ahora responsables de que las transiciones dipolares no se desarrollen en el orden mostrado en el ejemplo anterior. Por tanto, para el tiempo en que se da la transición tipo ($b : (0, 1) \rightarrow (1, 1)$) regida por el elemento dipolar (en rojo en la Figura 3.5), la población inicial se ha desperdigado, con lo cual, la dinámica neta final es muy diferente a la presentada previamente.

En el caso de la entropía, y debido a la existencia del tensor de polarizabilidad y sus acoplos, existirán desde tiempos tempranos transiciones vibrorotacionales ($\Delta n = \pm 1, \Delta J = 0$), las cuales implicarán un valor diferente de cero para la entropía. Por otro lado, dado que en este caso hay un mayor número de transiciones permitidas, la transferencia de poblaciones será mucho más sencilla de darse, por ende, la cantidad de entrelazamiento después de un tiempo será aproximadamente constante.

El objetivo final de perturbar el sistema con un campo eléctrico dinámico es "controlar" la cantidad de entrelazamiento presente. Por consiguiente, una vez se tiene clara la frecuencia del pulso, su duración y su intensidad, pueden generarse un conjunto de transiciones vibrorotacionales, las que a su vez, para fines prácticos, son las responsables de que el sistema se entrelace. Los cálculos aquí presentados se desarrollaron para valores de bases vibracionales y rotacionales convergidos.

Observamos en el ejemplo anterior que mientras más rápido se desarrolle la dinámica, mayormente participarán los elementos del tensor de polarizabilidad, con lo cual las transiciones y el entrelazamiento crecerán más rápidamente. Finalmente, una vez la mayoría de la población inicial ha sido transferida, toda la información se encuentra repartida de forma cuasi uniformemente en todos los estados. Por tanto, se generarán nuevas transiciones, las cuales no podrán aportar más entrelazamiento, pero sí harán que el entrelazamiento presente permanezca en promedio constante.

 CONCLUSIONES

1. Se encontraron expresiones cerradas para las entropías lineal y de von Neumann (sección 2.1.1) a partir de una expansión vibrorotacional Eq. (2.5) general en el caso dependiente e independiente del tiempo. Las expresiones de las entropías, operadores densidad reducidos radial y angular, quedan todos expresados en términos de los coeficientes de expansión vibrorotacionales Eq. (2.8) y las matrices de solape $S_{n_1 J_1, n_2, J_2}^x$ entre dos funciones radiales $\chi_{nJ}(R)$ con J diferentes.
2. Se demostró teóricamente que para diagonalizar la matriz densidad reducida radial Eq. (2.8), no es necesario la inclusión de toda la base radial $\chi_{nJ}(R)$ (con todos los posibles valores de J), sino que basta con usar la base radial con un único valor de J fijo, el cual es directamente una base completa (dependiendo del par de valores J y J' que se escoja se hará un tratamiento ortogonal o no). Demostramos también que cualquier sub bloque dentro de la matriz (2.8), es iso-espectral al operador densidad reducido angular Eq. (2.13), lo cual se corresponde al teorema de Schmidt.
3. El movimiento vibrorotacional se ha considerado como un sistema bipartito, y dentro de esta consideración se ha aplicado el teorema de Schmidt; como un caso particular, se analizó la molécula diatómica polar LiF sometida a un campo eléctrico estático. Se verificó que para todos sus estados ligados el entrelazamiento vibrorotacional, medido a partir de los operadores densidad reducidos radial y angular, coincide para todos los estados ligados, lo cual está en concordancia con el teorema de Schmidt. Se percibe también desde las figuras (2.12) y (2.13), que los estados que presentan mayor entrelazamiento (caso independiente del tiempo), corresponden a aquellos que presentan cruces evitados tipo Landau-Zener para las energías vibrorotacionales en función de la amplitud del campo eléctrico.
4. Comprobamos que los términos del tensor de polarizabilidad para valores de campo comprendidos entre 0 a.u. y 0.005 a.u. no afecta apreciablemente la cantidad de entrelazamiento entre los estados vibrorotacionales ligados. No obstante, para valores de campo mayores de 0.005 a.u. la inclusión del término de polarizabilidad empieza a ser relevante a la hora de cuantificar el entrelazamiento de nuestro sistema bipartito.
5. En el caso que se estudie un campo eléctrico dinámico, se mostró que siempre que se tenga una transición vibrorotacional, se tendrá una cantidad de entrelazamiento distinto de cero. Además, la inclusión de los elementos de polarizabilidad, harán que las transiciones se den más rápido, y por ende la cantidad de entrelazamiento entre nuestro sistema bipartito tenga un comportamiento dinámico diferente, comparado frente al caso en que no se incluyan los elementos de polarizabilidad.

A

APÉNDICE

A.1 MOLÉCULA DIATÓMICA BAJO CAMPO ELÉCTRICO ESTÁTICO

En este apéndice derivaremos la ecuación de Schrödinger vibrorotacional. Para tal fin, se seguirá un desarrollo análogo al presentado en la Ref. [6]. Posteriormente se evidenciará cómo el acople rotovibracional se desarrolla después de perturbar la parte nuclear de una molécula diatómica con un campo eléctrico constante en el tiempo. En vista de este objetivo, consideramos el siguiente Hamiltoniano [8]:

$$H = H_0 + \lambda H',$$

donde $H_0 = T_N + T_e + V$ y sus elementos corresponden a la energía cinética nuclear, energía cinética electrónica y el potencial Coulombiano debido a la interacción electrón-electrón, núcleo-núcleo y electrón-núcleo, respectivamente; estos términos están dados por las siguientes expresiones:

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2\mu_0} \nabla_R^2,$$
$$T_e = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 \right),$$

y

$$V(R; r_1, r_2, \dots, r_N) = -\sum_{i=1}^N \frac{Z_A e^2}{(4\pi\epsilon_0)|r_i - R_A|} - \sum_{i=1}^N \frac{Z_B e^2}{(4\pi\epsilon_0)|r_i - R_B|} \\ - \sum_{i,j=1}^N \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)|r_i - r_j|} + \frac{Z_A Z_B e^2}{(4\pi\epsilon_0)R},$$

para una molécula diatómica de núcleos A y B , con cargas nucleares Z_A y Z_B , con masa reducida μ_0 y separados por una distancia internuclear R . La interacción de la molécula diatómica con un campo eléctrico E orientado en la dirección z (tomado como eje de cuantización molecular) tiene la forma:

$$H' = -\mu(R)E \cos \theta, \tag{A.1}$$

donde el dipolo tiene dependencia explícita de las coordenadas nucleares $\mu(\mathbf{R})$, en este caso la distancia internuclear, y es una propiedad intrínseca existente en moléculas diatómicas heteronucleares. La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para nuestro sistema sin perturbar es:

$$(T_N + T_e + V) \Psi(\mathbf{R}; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E \Psi(\mathbf{R}; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (\text{A.2})$$

Podemos ahora suponer que la velocidad de los núcleos com. de expansión parada con la de los electrones es muy pequeña (Aproximación de Born-Oppenheimer). Por tanto, la ecuación de Schrödinger que resuelve la parte electrónica de la molécula, para una geometría molecular R fija es

$$(T_e + V) \Phi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E_q(\mathbf{R}) \Phi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (\text{A.3})$$

Donde $\Phi_q(\mathbf{R}; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ son las funciones de onda electrónicas que van a depender de forma paramétrica de la posición de los núcleos. Dado que las funciones que aparecen en (A.3) son un conjunto completo de funciones, la función de onda total para la molécula sin perturbar admite la escritura en términos de la parte electrónica:

$$\Psi(\mathbf{R}; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_q F_q(\mathbf{R}) \Phi_q(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (\text{A.4})$$

Aquí, los coeficientes de desarrollo $F_q(\mathbf{R})$ son las funciones de onda nucleares que van a depender explícita y directamente de la separación internuclear; podemos ahora tal cual como se hace en [6] sustituir (A.4) en (A.2), multiplicar por $\Phi_q^*(\mathbf{R}; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ e integrar¹ con lo que obtendremos la siguiente ecuación de Schrödinger concerniente a la parte nuclear de la molécula diatómica

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_0} \nabla_R^2 + E_n(R) - W_{\nu_n J} \right] F_{\nu_n J M}(\mathbf{R}) = 0 \quad (\text{A.5})$$

El siguiente comentario es relevante en este punto: (2.2) es la ecuación que da cuenta de la dinámica de los núcleos para una molécula diatómica. Esta relación da una ecuación de autovalores, que a su vez dependerán de los números cuánticos ν_n, J, M que están asociados al estado vibracional para una curva electrónica dada, el momento angular o rotacional de la molécula y la proyección del mismo, respectivamente.

Para resolver la ecuación (2.2) proponemos una solución de la forma

$$F_{\nu_n J M}(\mathbf{R}) = \frac{\chi_{\nu_n J}(R)}{R} Y_J^M(\theta, \phi), \quad (\text{A.6})$$

donde $\chi_{\nu_n J}(R)$ da cuenta de la función radial de la molécula diatómica para una curva electrónica fija y $Y_J^M(\theta, \phi)$ corresponden a los armónicos esféricos, que es una base completa para

¹ La anterior operación es equivalente a proyectar las funciones de ondas electrónicas.

representar la orientación de cualquier objeto en el espacio (por tanto la rotación molecular). Así pues, el producto, (A.6) es la solución rotovibracional de la molécula diatómica analizada, la que al evaluarse (junto con la expresión del operador ∇^2 en coordenadas esféricas), permite obtener una ecuación radial reducida para la función $\chi_{\nu_n J}$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_0} \left(\frac{d^2}{dR^2} - \frac{J(J+1)}{R^2} \right) + E_n(R) \right] \chi_{\nu_n J}(R) = W_{\nu_n J} \chi_{\nu_n J}(R). \quad (\text{A.7})$$

Estamos en el supuesto que existe más de una curva electrónica, por tanto, esa dependencia aparece explícitamente en ν_n . Sin embargo, todo el análisis realizado es válido para una única curva electrónica si se toma $n = 1$ en el contador ν_n (si $n = 1$ asignaremos $\nu_1 = n$). Note también que cada una de las soluciones de (A.7) $\chi_{\nu_n J}(R)$ es un conjunto completo de autofunciones ortogonales para cada J fijo. Una vez se incluya la perturbación (A.1), la solución (A.6) no será válida, es decir, la molécula diatómica sometida a un campo eléctrico constante mezclara su movimiento vibracional y rotacional (ver sección 1.3.2). Por tanto, en este caso la solución será una superposición de la forma:

$$F(\mathbf{R}) = \sum_n \sum_{\nu_n J M} C_{\nu_n J M} \frac{\chi_{\nu_n J}(R)}{R} Y_J^M(\theta, \phi), \quad (\text{A.8})$$

donde los coeficientes de la superposición pueden entenderse como parámetros variacionales y mostrarán el grado de correlación entre el movimiento vibrorotacional.

A.2 MOLÉCULA DIATÓMICA BAJO CAMPO ELÉCTRICO VARIABLE

Veremos en este apéndice cómo un campo eléctrico dependiente del tiempo acopla las partes vibracional y rotacional de moléculas diatómicas heteronucleares. El Hamiltoniano tiene la siguiente estructura:

$$H = H_0 + H'(t),$$

donde $H_0 = T_N + T_e + V$ y todos los términos aquí escritos corresponden a los mostrados en apéndice A.1. Tomaremos el término de la perturbación del sistema conocido en la literatura [10] como:

$$H'(t) = -\mu(R)E(t) \cos \theta - \frac{E^2(t)}{2} \left(\alpha_{\perp}(R) + \Delta\alpha(R) \cos^2 \theta \right). \quad (\text{A.9})$$

En este caso, al igual que en la sección 1 de este apéndice A.1, el dipolo tiene dependencia explícita de las coordenadas nucleares $\mu(\mathbf{R})$ y es una propiedad intrínseca existente en moléculas diatómicas heteronucleares. Además, la molécula tendrá unas componentes de polarizabilidad $\alpha_{\perp}(\mathbf{R})$ y $\alpha_{\parallel}(\mathbf{R})$ perpendiculares y paralelas al eje molecular, lo cual corresponde a una expansión a segundo orden de la interacción dipolar habitual (definimos $\Delta\alpha(\mathbf{R}) = \alpha_{\parallel}(\mathbf{R}) - \alpha_{\perp}(\mathbf{R})$). Conforme al caso independiente del tiempo, trabajaremos el caso dependiente del tiempo el gauge

de longitudes y aplicaremos también la aproximación de onda rotante.

Para investigar cómo evoluciona el sistema, debemos usar la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. Por tanto, usaremos teoría de perturbaciones dependiente del tiempo al igual que lo hicimos en la sección (1.3.3), con lo cual, debemos iniciar por la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (A.2) al igual que en el apéndice anterior. Una vez obtenemos ésta ecuación, pueden seguirse los mismos pasos que en apéndice A.1, hasta obtener la ecuación (para una única curva electrónica)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_0} \nabla_R^2 + E(R) - W_{nJ} \right] F_{nJM}(\mathbf{R}) = 0.$$

Incluyamos ahora la perturbación dependiente del tiempo en la parte concerniente a la interacción dipolar, la cual afectará solamente la parte nuclear. En este caso, y conforme lo habíamos mencionado, el problema no es estacionario, por lo tanto, utilizaremos la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para la parte nuclear, dicho esto, escribimos

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} F(\mathbf{R}, t) = (H_0 + H'(t)) F(\mathbf{R}, t), \quad (\text{A.10})$$

lo cual, para nuestro caso particular lo escribimos como:

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} F(\mathbf{R}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_0} \nabla_R^2 + E(R) - \mu(R)E(t) \cos \theta - \frac{E^2(t)}{2} (\alpha_{\perp}(R) + \Delta\alpha(R) \cos^2 \theta) \right] F(\mathbf{R}, t). \quad (\text{A.11})$$

donde H_0 está asociado solamente al movimiento nuclear. Podemos expandir un poco más la expresión (A.10) y notar que (reemplazando la Eq. (A.8))

$$\begin{aligned} & -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_{nJM} C_{nJM} \frac{\chi_{nJ}(R)}{R} Y_J^M(\theta, \phi) e^{-iW_{nJ}t/\hbar} \right) = \\ & (H_0 + H'(t)) \sum_{nJM} C_{nJM} \frac{\chi_{nJ}(R)}{R} Y_J^M(\theta, \phi) e^{-iW_{nJ}t/\hbar}. \end{aligned}$$

Realizando todas las derivadas, proyectando y cancelando los términos adecuados, obtenemos

$$\begin{aligned} \dot{C}_{n',J',M'}(t) &= \sum_{n,J,M} C_{n,J,M}(t) e^{i(W_{n',J'} - W_{n,J})t/\hbar} \left\{ -\frac{iE(t)}{\hbar} \int dR \chi_{n'J'}(R) \mu(R) \chi_{nJ}(R) \int d\Omega Y_{J'}^{*M'} \cos \theta Y_J^M \right. \\ &+ \frac{iE^2(t)}{2\hbar} \int dR \chi_{n'J'}(R) \Delta\alpha(R) \chi_{nJ}(R) \int d\Omega Y_{J'}^{*M'} \cos^2 \theta Y_J^M \\ &+ \left. \frac{iE^2(t)}{2\hbar} \int dR \chi_{n'J'}(R) \alpha_{\perp}(R) \chi_{nJ}(R) \delta_{JJ'} \delta_{MM'} \right\}. \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

A.3 DINÁMICA A TRAVÉS DE UN CRUCE EVITADO

La cantidad de entrelazamiento que aparece en las Figuras 2.4 y 2.13, puede entenderse en términos del modelo de Landau-Zener [20]. En este caso, nuestro Hamiltoniano (ya sea (1.28) ó (2.29)), dependerá parametricamente de la amplitud del campo eléctrico E_0 . Podremos entonces, centrar nuestra atención en dos autoestados del sistema cuyos niveles de energía, en primera aproximación, se cruzaran para algún valor de campo crítico (E_c). Si el Hamiltoniano del sistema es perturbado por una interacción que acopla los niveles de energía, la degeneración del cruce se rompe, y los niveles de energía se repelen, tal cual lo manifiesta el teorema de no cruce [15]. Para ejemplificar todo esto, considere la figura A.1

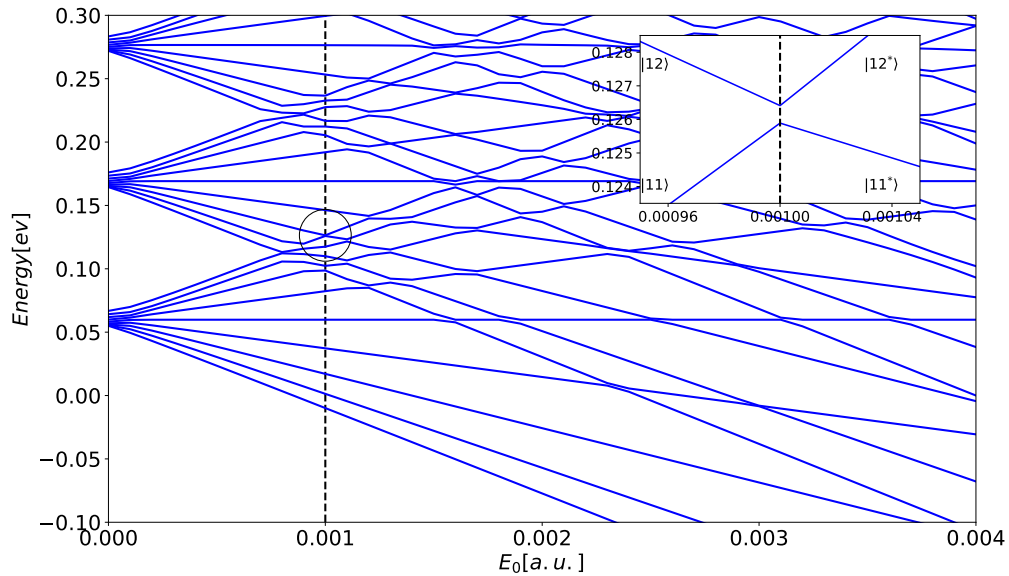


Figura A.1: Cruces evitados en línea azul para la molécula de LiF considerando únicamente la interacción dipolar. Se presenta en línea punteada negra el valor de campo crítico (0.001a.u.) junto con un cruce evitado entre dos estados determinados (círculo negro). En la figura interna se amplía el cruce evitado para el mismo valor de campo crítico.

Si el sistema está preparado inicialmente en el estado $|12\rangle$, y si E_0 aumenta de forma que se recorran todas las energías en la vecindad del cruce evitado, el estado final, deberá poseer una contribución del estado $|11\rangle$ y $|12\rangle$. En tal caso, siempre que se presenta un cruce evitado, puede pensarse en una variación continua de los estados en función del campo, y además, en primera

aproximación, una variación lineal del campo eléctrico en función del tiempo (ver figura interna A.1):

$$E_0(t) = \frac{E_0}{t_1} t, \quad (\text{A.13})$$

entonces, en dicho caso, la probabilidad de que el sistema tenga una transición al estado $|12^*\rangle$ es:

$$P = e^{\left(-2\pi \frac{v_{12}}{\hbar \left(\frac{dE}{dt}\right)}\right)}. \quad (\text{A.14})$$

Donde v_{12} es el elemento de matriz que conecta los dos estados (perturbación), y $\frac{dE}{dt} = \left(\frac{dE}{dE_0}\right) \left(\frac{dE_0}{dt}\right)$ es la tasa de cambio de los niveles de energía en función del tiempo. Para examinar los efectos de la variación temporal del campo eléctrico E_0 , consideremos la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

$$i\hbar \frac{\partial |\Psi(t)\rangle}{\partial t} = H |\Psi(t)\rangle$$

que tiene una solución general de la forma para un valor determinado de campo eléctrico

$$|\Psi(t; E_0)\rangle = \sum_j c_j(t; E_0) e^{-iE_j(E_0)t/\hbar} |\phi_j(E_0)\rangle.$$

Ahora, dado que el campo eléctrico depende linealmente del tiempo (expresión A.13), podremos transformar la ecuación de Schrödinger anterior en una nueva ecuación dependiente de la amplitud del campo eléctrico, la que a su vez, nos permitirá conocer el comportamiento de los coeficientes de expansión en función de la amplitud del campo eléctrico, esto es:

$$\begin{aligned} \frac{dc_l(E_0)}{dE_0} &= \frac{i}{\hbar} \sum_j c_j(E_0) e^{i(E_l(E_0)-E_j(E_0))t/\hbar} \left(\frac{dE_0}{dt}\right)^{-1} \langle \phi_l(E_0) | H^I(E_0) | \phi_j(E_0) \rangle \\ &\quad - \frac{i}{\hbar} \sum_j c_j(E_0) e^{i(E_l(E_0)-E_j(E_0))t/\hbar} \langle \phi_l(E_0) | \frac{d}{dE_0} | \phi_j(E_0) \rangle, \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

donde $H^I(E_0)$ corresponde al hamiltoniano de interacción que depende parametricamente de la amplitud del campo eléctrico. Para calcular el término asociado con la derivada respecto a la amplitud del campo eléctrico, hacemos uso del teorema de Hellmann-Feynman en su forma extendida [22], dejando lo siguiente:

$$\langle \phi_l(E_0) | \frac{d}{dE_0} | \phi_j(E_0) \rangle = \langle \phi_l(E_0) | \frac{dH^I(E_0)}{dE_0} | \phi_j(E_0) \rangle. \quad (\text{A.16})$$

Por tanto, si usamos como ejemplo el Hamiltoniano² (1.28), el término de interacción dipolar será $-\mu(R)E_0 \cos(\theta)$, y la expresión (A.15) quede escrita de la siguiente manera:

$$\frac{dc_l(E_0)}{dE_0} = \frac{i(1-t_1)}{\hbar} \sum_j c_j(E_0) e^{i(E_l(E_0)-E_j(E_0))t/\hbar} \langle \phi_l(E_0) | \mu(R) \cos(\theta) | \phi_j(E_0) \rangle \quad (\text{A.17})$$

Ahora, si consideramos únicamente transiciones entre sistemas de dos niveles (cruce evitado entre dos estados), el sumatorio en la anterior expresión tendrá solo dos términos y su función de onda será:

$$|\Psi(t; E_0)\rangle = c_1(t; E_0) e^{-iE_1(E_0)t/\hbar} |\phi_1(E_0)\rangle + c_2(t; E_0) e^{-iE_2(E_0)t/\hbar} |\phi_2(E_0)\rangle. \quad (\text{A.18})$$

Cada una de las funciones que aparecen en la expresión anterior para cada estado se expresan como:

$$|\phi_j(E_0)\rangle = \sum_{n,J,M} C_{nJ}^j(E_0) |\chi_{nJ}\rangle |Y_J^M\rangle \quad \text{para } j = 1, 2.$$

En donde de nuevo identificamos términos que ya conocemos. Por consiguiente, la función (A.17) puede calcularse de una forma aproximada, dejando así (A.18) en forma consistente (todo conocido en todo valor de campo eléctrico). Finalmente, la transición³ (A.14) puede calcularse en los términos de las cantidades conocidas, los $\chi_{nJ}(R)$, $Y_J^M(\theta, \phi)$ y $C_{nJ}^j(E_0)$, dejando así una superposición de estados, la cual finalmente será la responsable de que en los puntos críticos donde se presentan cruces evitados se tenga una cantidad determinada de entrelazamiento.

A.4 ALINEAMIENTO MOLECULAR

Si un sistema físico, ya sea clásico o cuántico, es sometido a un campo eléctrico estático o variable, muchos de sus grados de libertad pueden ser perturbados. La perturbación o no de los grados de libertad del sistema físico dependerá de factores del campo, tales como su intensidad, orientación, amplitud, frecuencia (en el caso dependiente del tiempo), etcétera. En el caso cuántico, y en particular, el caso molecular, el campo eléctrico puede ionizar, disociar o correlacionar los diferentes grados de libertad de nuestros movimientos electrónicos, vibracionales y rotacionales.

La energía de una molécula en presencia de un campo eléctrico (dependiente del tiempo o no) E expandida en series de Taylor alrededor del cero de energía es:

$$W = W(0) + \sum_i \frac{dW}{dE_i} E_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{d^2W}{dE_i dE_j} E_i E_j + \frac{1}{6} \sum_{i,j,k} \frac{d^3W}{dE_i dE_j dE_k} E_i E_j E_k + \dots \quad (\text{A.19})$$

Por otro lado, la energía proveniente del término de interacción dipolar es:

$$U = - \sum_i \mu_i E_i, \quad (\text{A.20})$$

² Puede también usarse el Hamiltoniano (2.29).

³ La transición de estados es sinónimo de un intercambio de población.

en donde se están teniendo en cuenta todas las expansiones del elemento dipolar⁴. Por consiguiente, podemos escribir μ_i como:

$$\mu_i = \mu_{0,i} + \alpha_{i,j}E_j + \frac{1}{2}\beta_{i,j,k}E_jE_k + \dots, \quad (\text{A.21})$$

que al ser evaluada en (A.20) y comparada con (A.19) nos permite identificar las siguientes expresiones:

$$\mu_{0,i} = -\frac{dW}{dE_i}, \quad \alpha_{i,j} = -\frac{d^2W}{dE_idE_j}, \quad \beta_{i,j,k} = -\frac{d^3W}{dE_idE_jdE_k}. \quad (\text{A.22})$$

Donde $\mu_{0,i}$ es el dipolo eléctrico permanente de la molécula diatómica, $\alpha_{i,j}$ es el tensor de polarizabilidad y $\beta_{i,j,k}$ es el tensor de hiperpolarizabilidad.

El Hamiltoniano para la parte nuclear de nuestra molécula diatómica (usando Aproximación Born-Oppenheimer (BOA)) incluyendo hasta el segundo orden en la expansión dipolar es:

$$H = T_N + V - \vec{\mu}(R) \cdot \vec{E} - \frac{1}{2}\vec{E} \cdot \vec{\alpha}(R) \cdot \vec{E}. \quad (\text{A.23})$$

El tensor de polarizabilidad molecular es calculado para una molécula fija, por ende, la energía de interacción puede calcularse. El tensor molecular es calculado entonces en un sistema coordenado fijo en donde sus componentes sean diagonales. Esto es,

$$\alpha = \begin{bmatrix} \alpha_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\parallel} \end{bmatrix}.$$

La ecuación (A.23) en la representación diagonal del tensor de polarizabilidad, y realizando todos los productos nos permite escribir

$$\begin{aligned} H &= T_N + V - E\mu(R) \cos(\theta) - \frac{1}{2}E^2 \left(\alpha_{\parallel}(R) \cos^2(\theta) + \alpha_{\perp}(R) \cos^2\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right) \right) \\ &= T_N + V - E\mu(R) \cos(\theta) - \frac{1}{2}E^2 \left(\alpha_{\parallel}(R) \cos^2(\theta) + \alpha_{\perp}(R) \sin^2(\theta) \right) \\ &= T_N + V - E\mu(R) \cos(\theta) - \frac{1}{2}E^2 \left(\Delta\alpha(R) \cos^2(\theta) + \alpha_{\perp}(R) \right). \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

A.5 BASES NO ORTOGONALES

Desde la sección 2.1 habíamos visto que la solución de la ecuación (A.7) para una única curva electrónica es de la forma (2.4), es decir:

$$\chi_{nJ}(R) = \sum_{i=1}^N C_i^J B_i^k(R). \quad (\text{A.25})$$

⁴ Por simpleza tomaremos un campo eléctrico E independiente del tiempo. Observe que si $E(t)$, solamente debe ponerse esta dependencia en la expresiones y el tratamiento será idéntico.

No obstante, desde la teoría de ecuaciones diferenciales, sabemos que si una función es solución de una ecuación diferencial ordinaria, cualquier combinación lineal de funciones también serán solución del mismo problema. Podemos ahora pensar en términos recíprocos, si una combinación lineal de B-Splines es solución de la ecuación (A.7), cualquier otra combinación lineal es también solución del mismo problema [29].

Considere el operador densidad total de nuestro sistema⁵ para cualquier estado dado por la expansión siguiente, donde la parte radial está expandida directamente por la base de B-splines y no por las autofunciones χ_{nJ}

$$|\psi\rangle = \sum_{ij} C_{ij} |B_i\rangle |Y_j^0\rangle. \quad (\text{A.26})$$

Ahora, al igual que en la sección 2.1 hemos tomado aquí $M = 0$. Luego, tal cual lo hicimos en la sección 1.4, el operador densidad total de nuestro sistema en términos de la base de los B-Splines y los armónicos esféricos es:

$$\begin{aligned} \rho &= |\psi\rangle \langle\psi| \\ &= \sum_{i_1 J_1} \sum_{i_2 J_2} C_{i_1 J_1} C_{i_2 J_2}^* |B_{i_1}\rangle |Y_{J_1}^0\rangle \langle B_{i_2}| \langle Y_{J_2}^0|, \end{aligned} \quad (\text{A.27})$$

donde, como antes, estamos trabajando con un conjunto de base ortogonal para la parte angular $\{|Y_j^0\rangle\}$ y otro conjunto de base no ortogonal para la parte radial $\{|B_i\rangle\}$. Ver Ref.[21]. El operador densidad reducido radial será

$$\begin{aligned} \rho_R &= \text{Tr}_\Omega (|\psi\rangle \langle\psi|) \\ &= \sum_{i_1 J_1} \sum_{i_2} C_{i_1 J_1} C_{i_2 J_1}^* |B_{i_1}\rangle \langle B_{i_2}|, \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

el cual representado en la base de los B-Splines $\{|B_i\rangle\}$ tiene el tamaño $N \times N$ adecuado, tal cual lo vimos en la sección (2.1.1). La representación matricial de este operador en su misma base es

$$\rho_{i_3, i_4}^R = \langle B_{i_3} | \rho_R | B_{i_4} \rangle = \sum_{i_1, J_1} \sum_{i_2} C_{i_1, J_1} C_{i_2, J_1}^* S_{i_3, i_1}^B S_{i_2, i_4}^B. \quad (\text{A.29})$$

Aquí $S_{i,j}^B$ es el elemento de matriz de solape entre dos B-splines de la base. Ahora, para encontrar los autovalores y autovectores del operador reducido radial debe seguirse una diagonalización de la forma $\rho^R \mathbf{c} = w^R \mathbf{s}^B \mathbf{c}$, con lo cual ya puede cuantificarse el entrelazamiento para nuestro sistema de interés, que a su vez no deberá depender de la base utilizada.

Regresando a la expresión (A.28), notamos que ésta puede reescribirse de la siguiente manera:

⁵ En este caso nuestro tratamiento será igualmente válido para la molécula diatómica heteronuclear sometida a un campo eléctrico estático o variable. La única salvedad esta en la dependencia o no de los coeficientes en el tiempo.

$$\begin{aligned}
\rho_R &= \sum_{i_1 i_2} \left(\sum_{J_1} C_{i_1 J_1} C_{i_2 J_1}^* \right) |B_{i_1}\rangle \langle B_{i_2}| \\
&= \sum_{i_1 i_2} \rho'_{i_1 i_2} |B_{i_1}\rangle \langle B_{i_2}|
\end{aligned} \tag{A.30}$$

donde al objeto dentro del paréntesis le asignamos el array $\rho'_{i_1 i_2}$. Si queremos representar el objeto anterior en la misma base de los B-spline tal cual lo hicimos en (A.29), escribimos

$$\rho_{i_3 i_4}^R = \langle B_{i_3} | \rho_R | B_{i_4} \rangle = \sum_{i_1 i_2} S_{i_3 i_1}^B \rho'_{i_1 i_2} S_{i_2 i_4}^B \tag{A.31}$$

estructura que matricialmente luce como: $\rho^R = \mathbf{s}^B \rho'^R \mathbf{s}^B$. Por otro lado, sabemos que $\rho^R \mathbf{c} = w^R \mathbf{s}^B \mathbf{c}$ es la diagonalización de (A.29), la que a su vez no tiene que coincidir con la diagonalización del array $\rho'_{i_1 i_2}$. Por tanto, para ejecutar la diagonalización del array, debe evaluarse (A.31) en forma matricial en la diagonalización proveniente de la matriz (A.29) dejando

$$\mathbf{s}^B \rho'^R \mathbf{s}^B \mathbf{c} = w^R \mathbf{s}^B \mathbf{c}, \tag{A.32}$$

expresión que multiplicada a izquierda por $\mathbf{s}^{B^{-1}}$, arrojará finalmente una diagonalización de la forma $\rho'^R \mathbf{s}^B \mathbf{c} = w^R \mathbf{c}$ para el array $\rho'_{i_1 i_2}$. Concluimos entonces que los autovalores y los autovectores para la matriz ρ^R y el array ρ'^R son idénticos, lo único que cambia es la forma de diagonalización en cada caso junto con el tiempo de computo, siendo considerablemente menor el tiempo de computo del array.

Por otro lado, el operador densidad reducido angular ρ_Ω en la base angular de los armónicos esféricos es

$$\begin{aligned}
\rho_\Omega &= \text{Tr}_R (|\psi\rangle \langle \psi|) \\
&= \sum_{i_1 J_1} \sum_{i_2 J_2} C_{i_1 J_1} C_{i_2 J_2}^* S_{i_2 i_1}^B |Y_{J_1}^0\rangle \langle Y_{J_2}^0|,
\end{aligned} \tag{A.33}$$

que matricialmente escribimos como

$$\rho_{J_3 J_4}^\Omega = \langle Y_{J_3}^0 | \rho_\Omega | Y_{J_4}^0 \rangle = \sum_{i_1 i_2} C_{i_1 J_3} C_{i_2 J_4}^* S_{i_2 i_1}^B$$

y cumplirá una diagonalización de la forma $\rho^\Omega \mathbf{c} = w^\Omega \mathbf{c}$, dado que la base de armónicos esféricos es diagonal. Una aplicación directa del teorema de Schmidt 1.4.1 es que los autovalores encontrados por todos los métodos de diagonalización expuestos en este apéndice son idénticos, de modo que las matrices densidad reducidas radial y angular independiente de la base son iso espectrales.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Leonardo A Millán, Claudia G Giribet, and Gustavo Aucar. Polarization propagator theory and the entanglement between MO excitations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **20**: (2018)
- [2] Ormezindo P. Andrade, Orlando A. V. Amaral, Tertius L. Fonseca, and Marcos A. Castro. Calculations of the static polarizability and hyperpolarizability of the LiF molecule including vibrational contributions. *Molecular Physics*, **100**: 1975–1979 (2002)
- [3] B.E. Baaquie. *The Theoretical Foundations of Quantum Mechanics*. Springer New York. (2013)
- [4] H Bachau, E Cormier, P Decleva, J E Hansen, and F Martín. Applications of B-splines in atomic and molecular physics. *Reports on Progress in Physics*, **64**: 1815 (2001)
- [5] Emili Besalú and Josep Martí. Exploring the Rayleigh-Ritz Variational Principle. *Journal of Chemical Education*, **75**: 105 (1998)
- [6] B.H. Bransden and C.J. Joachain. *Physics of Atoms and Molecules*. Prentice Hall. (2003)
- [7] H.P. Breuer and F. Petruccione. *The Theory of Open Quantum Systems*. OUP Oxford. (2007)
- [8] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. *Quantum mechanics*. Wiley. (1977)
- [9] Ernest R. Davidson and David Feller. Basis set selection for molecular calculations. *Chemical Reviews*, **86**: 681–696 (1986)
- [10] Claude M. Dion, Arne Keller, Osman Atabek, and André D. Bandrauk. Laser-induced alignment dynamics of HCN: Roles of the permanent dipole moment and the polarizability. *Phys. Rev. A*, **59**: 1382–1391 (1999)
- [11] C. Gerry and P. Knight. *Introductory Quantum Optics*. Cambridge University Press. (2005)
- [12] G. Herzberg and K.P. Huber. *Molecular Spectra and Molecular Structure: Constants of diatomic molecules*. Van Nostrand Reinhold. (1979)
- [13] B.G. Levich and R.O. Fornaguera. *Mecánica cuántica*. Reverté. (1976)
- [14] J. Mehra, B.R. Judd, and G.W. Mackey. *The Collected Works of Eugene Paul Wigner: Part A: The Scientific Papers*. Springer Berlin Heidelberg. (2013)
- [15] E. Merzbacher. *Quantum mechanics*. J. Wiley. (1970)
- [16] Chr. Møller and M. S. Plesset. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. *Phys. Rev.*, **46**: 618–622 (1934)
- [17] J. Ortín and J.M.S. Herrero. *Curso de física estadística*. Publicacions i Edicions de la Universitat de Barcelona. (2006)
- [18] Pathak. *Quantum Computation and Quantum Information*. Cambridge University Press. (2000)
- [19] I. I. Rabi. Space Quantization in a Gyration Magnetic Field. *Phys. Rev.*, **51**: 652–654 (1937)
- [20] Jan R. Rubbmark, Michael M. Kash, Michael G. Littman, and Daniel Kleppner. Dynamical effects at avoided level crossings: A study of the Landau-Zener effect using Rydberg atoms. *Phys. Rev. A*, **23**: 3107–3117 (1981)

- [21] José Luis Sanz-Vicario, Jhon Fredy Pérez-Torres, and Germán Moreno-Polo. Electronic-nuclear entanglement in H_2^+ : Schmidt decomposition of non-Born-Oppenheimer wave functions expanded in nonorthogonal basis sets. *Phys. Rev. A*, **96**: 022503 (2017)
- [22] Sb Singh and C A. Singh. Extensions of the Feynman-Hellman theorem and applications. *American Journal of Physics - AMER J PHYS*, **57**: 894–899 (1989)
- [23] Johan F. Triana, Daniel Peláez, and José Luis Sanz-Vicario. *Revealing Non-adiabatic effects in lithium fluoride induced by quantized fields*. High Dimensional Quantum Dynamics (HDQD). Poster. Aug. 2018
- [24] Mihaela Vatasescu. Measures of electronic-vibrational entanglement and quantum coherence in a molecular system. *Physical Review A*, **92**: (2015)
- [25] A. Wallis, D. L. S. McElwain, and H. O. Pritchard. The variation method and the algebraic eigenvalue problem. *International Journal of Quantum Chemistry*, **3**: 711–722 (2012)
- [26] H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, and M. Schütz. Molpro: a general-purpose quantum chemistry program package. *WIREs Comput Mol Sci*, **2**: 242–253 (2012)
- [27] H.-J. Werner et al. *MOLPRO, version 2015.1, a package of ab initio programs*. see. 2015
- [28] J. H. Wilkinson. *The Algebraic Eigenvalue Problem*. Oxford University Press, Inc.(1988)
- [29] D.G. Zill. *Ecuaciones Diferenciales con Aplicaciones de Modelado*. Cengage Learning. (2009)