

Modelado de sistemas cuánticos de pocos cuerpos

por

Lic. Eloisa Cuestas

Esta tesis es presentada como requisito
para optar por el grado de Doctora en Física

Director: Dr. Pablo Serra



Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación
Universidad Nacional de Córdoba
Argentina



El estudio “Modelado de sistemas cuánticos de pocos cuerpos” por Eloisa Cuestas se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons Atribucion-NoComercial-SinDerivadas 2.5 Argentina](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.5/arg/).

Abstract: Modeling of few-body quantum systems

This thesis presents a study on systems that can be modeled as few-body quantum systems, which was motivated by the progress in nanotechnology and quantum information over the last decades. It consists of three main parts, each one focusing on systems with different properties. All of these systems accept similar analytical and computational approaches. In the first one, we study open quantum systems in which electrons are able to escape (such as quantum dots). In the second part, we concentrate on endohedral compounds constituted by atoms enclosed in fullerene molecules. We study the valence electron localization of the enclosed atom and the possible presence of light induced conical intersections. Finally, we focus on three experimentally observed confined particle systems which exhibit strong correlations: Wigner molecules (the finite-size analogue of Wigner crystals), the Calogero model (which allowed the explanation of the fractional quantum hall effect), and systems of non-interacting hard-core particles (basis of the Tonks-Girardeau gas). For these systems, we calculate the natural orbitals, their occupancies and some entropic entanglement measures.

Agradecimientos

La vie n'est facile pour aucun de nous.
Mais quoi, il faut avoir de la
persévérance, et surtout de la confiance
en soi. Il faut croire que l'on est doué
pour quelque chose, et que, cette chose,
il faut l'atteindre coûte que coûte.

Maria Skłodowska Curie (1867-1934)

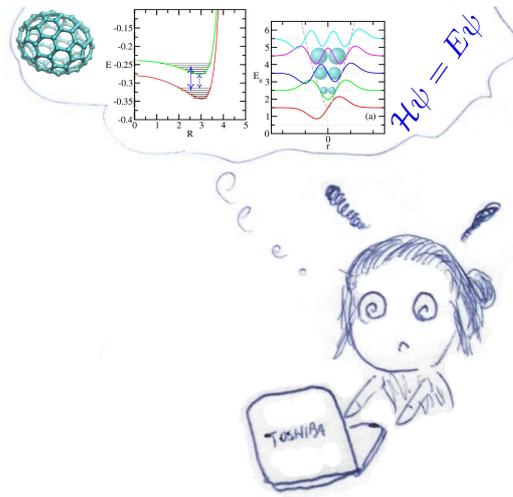
Quiero expresar mi más profundo agradecimiento a las posibilidades únicas de formación y educación pública, gratuita y de calidad que he tenido gracias al esfuerzo ciudadano argentino y las políticas de estado hasta diciembre de 2015, representados en la UNC, en la FaMAF, en la UBA, en el Instituto Balseiro y en la beca otorgada por el CONICET. Gracias a todos mis maestros y profesores. A mi director Pablo Serra, y al grupo de trabajo: Omar Osenda, Federico Pont y Mariano Garagiola. Y por supuesto, gracias al tribunal por sus valiosas correcciones: Ana Majtey, Lisandro Buljubasich y Alejandro Ferrón.

Gracias a mi familia por su apoyo constante; a mis amigos, todos, los de todos los ámbitos, desde distintas provincias o países y a José y la familia Robledo, especialmente a Mónica. Todos ellos por el acompañamiento emocional, la estabilidad y paz mental necesaria para la tarea del doctorando.

Gracias a Lula y a YB por su generosidad en la transmisión del conocimiento.

Gracias también a los compañeros de oficina y de cursado. Gracias de nuevo a Mariano Chos-Malal Garagiola, porque sin él las moléculas de Wigner y el modelo de Calogero hubieran sido mas inhóspitos y solitarios.

Y un agradecimiento muy especial a mi hermano Álvaro, por ser como es él, y por sus correcciones de las redacciones en inglés y en castellano. Gracias por la paciencia, el humor y la compañía que no necesita más que la presencia.



Gracias Mu por tu dibujo cuando me veías escribiendo, me hiciste reír mucho.

Y otro agradecimiento especial al Andy-Rudyboy. Por su amistad, su convicción de hacer las cosas bien y de valorar a las personas.

Resumen

En este trabajo, motivados por el avance en nanotecnología e información cuántica de las últimas décadas, estudiamos sistemas que pueden ser modelados como sistemas cuánticos de pocos cuerpos, aceptando un abordaje común en cuanto a métodos de resolución y algoritmos computacionales. La tesis consta de tres partes principales enfocadas a sistemas con distintas propiedades. En la primera parte nos concentramos en sistemas abiertos, que modelan por ejemplo electrones en puntos cuánticos; los electrones pueden escapar y el sistema tiene por lo tanto un comportamiento crítico en el umbral del continuo. En la segunda, estudiamos la localización electrónica y la posible existencia de intersecciones cónicas, inducidas cuando el sistema es sometido a un campo láser en sistemas compuestos por átomos dentro de cavidades de fullerenos que presentan estados de disociación particulares. Finalmente, la última parte está dedicada a las ocupaciones, orbitales naturales y entropías de sistemas de partículas confinadas que exhiben correlaciones fuertes, y que han sido observados experimentalmente. Estudiamos las moléculas de Wigner, análogo en tamaño finito de los cristales de Wigner; el modelo de Calogero, que ha permitido explicar el efecto hall cuántico fraccionario mediante cuasipartículas llamadas anyones y el modelo de esferas rígidas, base del gas de Tonks–Girardeau.

Otras actividades relacionadas a la investigación realizadas en la etapa de doctorado

Dans la vie, rien n'est à craindre, tout
est à comprendre.

Maria Skłodowska Curie (1867-1934)

Quisiera mencionar brevemente algunas actividades de las que formé parte gracias a la libertad y estabilidad económica de la etapa de doctorado y la beca de CONICET y, por supuesto, gracias a la educación pública, gratuita y de calidad que brindan las universidades argentinas. Actividades que considero parte fundamental de mi formación de doctorado y que no están relacionadas directamente con los contenidos de la tesis.

La posibilidad de dar clases como profesor ayudante en la FaMAF, esfuerzo que disfruté plenamente y que me hizo re-veer varios conceptos y formas de entender las cosas. Las dos escuelas de octubre del Instituto Balseiro a las que tuve la suerte de asistir en el año 2012 acerca de magnetismo, y 2013 sobre nanodispositivos, en las que aprendí muchísimo. La escuela de verano, también en el Instituto Balseiro, a la que asistí en el 2013, en la que hicimos un trabajo experimental sobre almacenamiento de hidrógeno en intermetálicos $Ag - Mg$ que presentamos como poster en el HYFUSEN 2013 y en el Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales

2013. El curso de simulación computacional en física química y biología dictado por el sub-grupo de Darío Estrin y Marcelo Martí del INQUIMAE en la FCEN de la UBA, que me mostró una forma muy distinta de ver y hacer las cosas. La visita del Prof. Dr. Nimrod Moiseyev a la FaMAF en marzo de 2015, con quien fue un gusto poder dialogar. El taller de matemática aplicada a la industria organizado en la FaMAF en diciembre de 2014 y a partir del cual seguimos trabajando con algunos compañeros en los parámetros de punta de prueba de dureza Rockwell, problema propuesto por del Dr. Clemar Schurrer vicedirector del CEMETRO de la UTN Regional Córdoba.

Para finalizar, mis colaboraciones con uno de los equipos de medicina del Hospital Privado, centro médico de Córdoba, de la facultad de medicina de la UNC y del INICSA UNC-CONICET, con quienes trabajé en análisis de entropía aproximada de series temporales para frecuencias cardíacas y datos de ensayos clínicos con antidepresivos de nueva generación, en la realización de intervalos de referencia para altura talon-rodilla en niñas y niños de 2 a 18 años, así como también en intervalos de referencia de proteína C reactiva para recién nacidos muy prematuros durante el período neonatal. A este último trabajo lo presentamos en forma de póster en el Congreso Latinoamericano de Pediatría en 2016 y fue seleccionado para su publicación en la revista *Pediatric Research* del grupo Nature (actualmente en prensa).

Índice general

Abstract: Modeling of few-body quantum systems	I
Agradecimientos	III
Resumen	V
Otras actividades realizadas en la etapa de doctorado	VII
Índice de contenidos	IX
Índice de Figuras	XIII
Índice de Tablas	XVII
1. Introducción	1
2. Energía y tiempo de vida de estados resonantes calculados con una base finita de funciones reales	9
2.1. Introducción a las resonancias y motivación	10
2.2. Obtención de la parte imaginaria del autovalor del estado re- sonante	14
2.3. Resonancias y el método variacional de Ritz	20

2.3.1. El caso $l = 0$	20
2.3.2. El caso $l = 1$	26
2.4. Resumen y Conclusiones	29
3. Localización del electrón de valencia de hidrógeno, litio y sodio confinados endohédricamente en cavidades de fullerenos	31
3.1. Introducción a los fullerenos endohédricos y motivación	32
3.2. Modelo y métodos teóricos	35
3.2.1. Determinación de la posición del endoátomo	36
3.2.2. Cálculo de los estados electrónicos	37
3.3. Resultados y discusión	41
3.3.1. Posición del endoátomo	41
3.3.2. Estados electrónicos	43
3.4. Resumen y conclusiones	52
4. Intersecciones cónicas inducidas por luz en $Li@C_{60}$	57
4.1. Introducción a las intersecciones cónicas inducidas por luz	58
4.2. Hamiltoniano adiabático para $Li@C_{60}$ en ausencia de campo	61
4.2.1. Interacción entre el <i>core</i> de litio y el fullereno	63
4.2.2. Curvas de energía potencial	65
4.3. Hamiltoniano para $Li@C_{60}$ sometido a un campo láser con polarización lineal	69
4.3.1. Hamiltoniano electrónico	69
4.3.2. Hamiltoniano molecular	72
4.4. Aclaración sobre la forma del campo	75
4.5. Resumen, conclusiones y perspectivas	79
5. Huellas de las interacciones de corto y largo alcance en las entropías de entrelazamiento de moléculas de Wigner de dos partículas confinadas en trampas cuánticas bidimensionales	83
5.1. Introducción a las moléculas de Wigner y motivación	84
5.2. Preliminares sobre entropías de información cuántica	88
5.3. Sistemas bidimensionales de dos partículas confinadas	91
5.4. Derivación de las ocupaciones exactas	93
5.5. Orbitales naturales analíticos	96

5.6. Entropías en el límite de interacción fuerte	98
5.7. Potenciales de interacción de largo alcance	104
5.7.1. Interacción de potencia inversa	105
5.7.2. Interacción de tipo inversa del logaritmo	108
5.8. Potenciales de interacción de corto alcance	108
5.8.1. Interacción de potencia inversa apantallada	109
5.8.2. Interacción Gaussiana repulsiva	111
5.9. Resumen, conclusiones y perspectivas	113
5.10. Apéndice: Generalización a dimensiones mayores que dos	117
6. Detección de <i>crossover</i> dimensional y truncamiento del espacio de Hilbert mediante entropías de entrelazamiento en el modelo de Calogero	119
6.1. Introducción al modelo de Calogero y motivación	120
6.2. Estado fundamental del modelo de calogero para dos partículas	124
6.2.1. Caso unidimensional	125
6.2.2. Dos o más dimensiones	125
6.3. El método variacional	126
6.4. Ocupaciones y entropía de von Neumann para el caso unidimensional	128
6.5. Entropía de Rényi y soporte finito de la matriz densidad reducida	131
6.6. Ocupaciones y entropía de von Neumann para el caso bidimensional	136
6.7. Desarrollo analítico del modelo de Calogero bidimensional anisotrópico en el límite de interacción fuerte	140
6.8. <i>Crossover</i> de dimensión dos a uno	141
6.9. Resumen, conclusiones y perspectivas	144
7. Entropías de dos esferas cuánticas rígidas no interactuantes confinadas armónicamente	149
7.1. Introducción al problema de esferas cuánticas rígidas y motivación	150
7.2. Obtención de la función de onda	152
7.3. Entropías de información	154

7.4. Resumen, conclusiones y perspectivas	159
8. Resumen, conclusiones y perspectivas a futuro	163
Bibliografía	173

Índice de figuras

1.1. Esquema de trabajo: contenidos, motivación y método.	8
2.1. Autoestados generalizados de la ecuación de Schrödinger.	13
2.2. Densidad de probabilidad $\rho(r)$ de un estado resonante (exacta y variacional).	24
2.3. Autovalores para el problema de pozo y barrera $l = 0$	25
2.4. Doble ortogonalidad para el problema de pozo y barrera con $l = 0$	26
2.5. Γ para el problema de pozo y barrera con $l = 0$	27
2.6. Autovalores para el problema de pozo y barrera con $l = 1$	28
2.7. Doble ortogonalidad para el problema de pozo y barrera con $l = 1$	28
2.8. Γ para el problema de pozo y barrera con $l = 1$	29
3.1. Resumen gráfico del capítulo 3.	34
3.2. Potencial de Lennard-Jones para $H@C_N$ con $N = 60, 80, 180$	37
3.3. Potencial de Lennard-Jones para $Li@C_{80} - D2 - 2$ y $Li@C_{80} - D2 - 2$	42
3.4. Posiciones de equilibrio de $X@C_{80} - D2 - 2$ con $X = H, Li, Na$	43
3.5. Energías para H, Li y Na encapsulados en moléculas de $C_{80} - D2 - 2, C_{80} - D5d - 1$ y $C_{180} - 0$	45

3.6.	Densidad de probabilidad en el plano xz para el electrón de valencia en el estado fundamental y primer estado excitado de $X@C_{80} - D2 - 2$ con $X = H, Li, Na$	47
3.7.	Volúmenes del fullereno sobre los cuales se definen las probabilidades ρ_{in} , ρ_{f+} y ρ_{f-}	48
3.8.	Probabilidad de hallar el electrón de valencia dentro del fullereno y localizado en los “hemisferios” superior e inferior del cascarón del fullereno, para el estado fundamental de todos los compuestos endohédricos tratados.	50
3.9.	Probabilidad de hallar el electrón de valencia dentro del fullereno y localizado en los “hemisferios” superior e inferior del cascarón del fullereno, para el primer estado excitado de todos los compuestos endohédricos tratados.	51
3.10.	Proyección del primer estado excitado sobre el estado fundamental del átomo libre para $H@C_{80} - D2 - 2$, $H@C_{80} - D5d - 1$ y $H@C_{180} - 0$	51
3.11.	Pesos de las ondas angulares parciales s , p , y d para $X@C_{80} - D2 - 2$ y $X@C_{80} - D5d - 1$ con $X = H, Li, Na$	53
4.1.	Interacciones $Li-C$ obtenidas para $Li@C_{60}$ mediante un ajuste de los cálculos de DFT por un potencial de Lennard-Jones y uno de Buckingham.	65
4.2.	Primeros nueve niveles de ionización exactos y variacionales para el átomo de litio libre confinado en una cavidad esférica en función de la distancia al origen de coordenadas.	66
4.3.	Niveles de energía electrónicos para $Li@C_{60}$	67
4.4.	Curvas de energía potencial para $Li^+@C_{60}^-$	68
4.5.	Elementos de matriz del operador dipolar.	71
4.6.	Posición del átomo de Li en el fullereno y el campo genérico \vec{E}	76
4.7.	Rotación del campo \vec{E} hacia el eje z	77
4.8.	Transiciones entre estados adiabáticos.	80
5.1.	Obtención y significado de la matriz densidad reducida.	89

5.2. Términos de las entropías bidimensionales de von Neumann, min-entropy y entropías de Rényi para dos partículas confinadas que interactúan mediante un potencial que depende de la distancia entre partículas.	100
5.3. Términos de las entropías de von Neumann y Rényi asociados a la coordenada x y sus derivadas para dos partículas confinadas que interactúan mediante un potencial que depende de la distancia entre partículas.	103
5.4. Ocupaciones en función del parámetro de anisotropía para dos partículas confinadas armónicamente con interacción cuadrática inversa (modelo de Calogero).	105
5.5. Comparación de los potenciales efectivos para para dos partículas confinadas con interacción cuadrática inversa y distintos parámetros de anisotropía ($\varepsilon = \varepsilon_c, 2\varepsilon_c$).	106
5.6. Términos unidimensionales de las entropías de von Neumann, min-entropy y entropías de Rényi para dos partículas confinadas que interactúan mediante un potencial de tipo potencia inversa.	107
5.7. Familia de entropías de Rényi unidimensionales para dos partículas confinadas que interactúan mediante un potencial de tipo inversa del logaritmo.	109
5.8. Potencial de interacción de tipo potencia inversa apantallada.	110
5.9. Comparación del potencial efectivo del Hamiltoniano relativo para interacción de tipo potencia inversa apantallada y sin apantallamiento.	110
5.10. Entropía de von Neumann unidimensional para dos partículas confinadas que interactúan mediante un potencial de tipo potencia inversa apantallada.	111
5.11. ocupaciones unidimensionales para dos partículas confinadas que interactúan mediante un potencial de tipo barrera Gaussiana.	113
6.1. Ocupaciones para el estado fundamental del modelo de Calogero unidimensional de dos fermiones y bosones.	129

6.2.	Entropía de von Neumann para el estado fundamental del modelo de Calogero unidimensional de dos fermiones y bosones.	130
6.3.	Análisis de escaleo finito de la cuarta mayor ocupación del estado fundamental para el modelo de Calogero unidimensional de dos fermiones y bosones.	131
6.4.	Entropías de von Neumann y Rényi para el estado fundamental del modelo de Calogero unidimensional de dos fermiones y bosones.	135
6.5.	Entropías de Rényi y sus derivadas para el estado fundamental del modelo de Calogero unidimensional de dos bosones.	136
6.6.	Entropías de von Neumann del modelo de Calogero bidimensional de dos fermiones.	138
6.7.	Entropías lineal y de von Neumann para el estado fundamental del modelo de Calogero bidimensional anisotrópico.	142
6.8.	Análisis de la energía del estado fundamental del modelo de Calogero bidimensional anisotrópico.	144
7.1.	Representación de las soluciones de la ecuación de Schrödinger para dos esferas rígidas confinadas armónicamente.	155
7.2.	Entropía lineal y de von Neumann para dos esferas rígidas distinguibles e indistinguibles confinadas armónicamente.	157
7.3.	Entropía lineal y de von Neumann para dos esferas rígidas indistinguibles confinadas armónicamente.	158
7.4.	Entropía de von Neumann en función de la magnitud de interacción para el estado fundamental de dos partículas puntuales indistinguibles.	161
7.5.	Equema de la inclusión de nodos en el cálculo de la entropía lineal y de von Neumann para dos esferas rígidas indistinguibles confinadas armónicamente.	162

Índice de tablas

3.1. Parámetros de Lennard-Jones para la interacción $X - C$	36
3.2. Parámetros del potencial efectivo para el electrón de valencia de H , Li y Na	38
3.3. Parámetros de los cascarones esféricos y elipsoidales con los que se modelaron las distintas moléculas de fullerenos.	39
3.4. Posiciones de equilibrio $ \vec{x}_0 $ para los compuestos endohédricos $X@C_N$	43
3.5. Distancia entre el núcleo del endoátomo y el cascarón del fu- llero para los compuestos endohédricos $X@C_N$	44

CAPÍTULO 1

Introducción

Nanotechnology is the idea that we can create devices and machines all the way down to the nanometer scale, which is a billionth of a meter, about half the width of a human DNA molecule.

Paul McEuen (1963 – presente)

A lo largo de la segunda mitad del siglo XX hemos presenciado el creciente avance en la capacidad experimental de manipular la materia a escala nanométrica, tanto en el contexto de la biología, como la química o la física. Este avance y la inherente manipulación directa de átomos, moléculas o electrones alcanzada en las últimas décadas, ha motivado la difusión de la nanociencia y nanotecnología cuya escala de trabajo característica las liga indisolublemente a la mecánica cuántica. Esta capacidad creciente de manipulación de la materia en la nanoescala, con la esperanza de aplicaciones a tecnologías electrónicas de lo más diversas, materiales, fármacos, por mencionar sólo alguna de las posibilidades; fomentó el estudio teórico y numérico de sistemas tales como: puntos cuánticos (también llamados átomos artificiales), moléculas exóticas, partículas atrapadas en distintos tipos de trampas (por ejemplo

trampas ópticas de iones), entre otros. Al mismo tiempo, los avances en el área de Información Cuántica han desplazado el foco de estudio. Ya no solo se estudia el espectro de energías y los observables de un sistema cuántico, sino el contenido de información del estado, la posibilidad de manipularlo coherentemente y cómo transmitir dicha información.

Todos los sistemas mencionados anteriormente pueden ser modelados en gran medida como sistemas cuánticos de pocos cuerpos, aceptando un abordaje común en lo que a métodos de resolución y algoritmos computacionales se refiere. Este trabajo está dedicado al estudio de algunos de esos sistemas cuánticos. Hemos considerado diferentes Hamiltonianos que modelan sistemas como átomos, moléculas, iones en trampas, electrones atrapados en puntos cuánticos y partículas confinadas. Estudiamos la estabilidad, ionización y/o disociación, la localización electrónica, la posible interacción con luz, o el contenido de información cuántica de los estados mediante el cálculo de diferentes entropías.

El abordaje de esta variedad de sistemas cuánticos y sus propiedades, se hizo siempre utilizando métodos variacionales o exactos, analizando principalmente el comportamiento de los autovalores y autoestados del Hamiltoniano o de las ocupaciones definidas como los autovalores de la matriz densidad reducida obtenida a partir de la función de onda y las entropías que en base a estas ocupaciones pueden derivarse.

La tesis consta de tres partes enfocadas a sistemas con distintas propiedades. En la primera, apuntamos a sistemas abiertos que modelan, por ejemplo, electrones en puntos cuánticos. Los electrones pueden escapar y el sistema por lo tanto tienen un comportamiento crítico en el umbral del continuo. En la segunda parte, tratamos sistemas compuestos por átomos dentro de cavidades de fullerenos, estudiando la localización electrónica y la existencia de estados de disociación particulares, y analizando la posible presencia de intersecciones cónicas inducidas cuando el sistema es sometido a un campo láser. Finalmente, la tercera parte la dedicamos a las ocupaciones, orbitales naturales y diversas entropías de sistemas de partículas confinadas que exhiben correlaciones fuertes y que han sido observados experimentalmente. Estudiamos las moléculas de Wigner (análogo en tamaño finito de los cristales de Wigner), el modelo de Calogero (que ha permitido explicar el efecto

Hall cuántico fraccionario mediante cuasipartículas llamadas anyones) y el modelo de esferas rígidas base del gas de Tonks–Girardeau.

Cada uno de los capítulos está dedicado a uno de los sistemas mencionados en el párrafo anterior, por lo tanto, se organizaron de forma tal que contienen una introducción y conclusión propia. El capítulo 8 es un resumen de las conclusiones por capítulo, las perspectivas de investigación a futuro y las conclusiones generales.

Presentamos a continuación los contenidos de cada capítulo. Como mencionamos anteriormente, la primera parte está dedicada a sistemas abiertos, capítulo 2. En la segunda parte, capítulos 3 y 4, estudiamos átomos encapsulados en moléculas de fullerenos. Finalmente, en los capítulos 5, 6 y 7, tercera parte, tratamos distintos sistemas de partículas confinadas.

El capítulo 2 está centrado en el estudio de criticalidad^I en el umbral del continuo que refiere a lo ocurrido cuando un estado ligado es absorbido o degenera con el fondo del continuo^{II}. En particular, estudiamos sistemas que presentan estados con vida finita cerca del umbral del continuo que se denominan resonancias o estados resonantes. Los estados resonantes describen sistemas abiertos en los que una o más partículas permanecen cuasi-ligadas durante un intervalo finito de tiempo asociado al tiempo de vida del estado. Siguiendo el formalismo de Hatano y coautores definimos a las resonancias como autoestados del Hamiltoniano con condiciones de contorno de Siegert (onda saliente). Estas condiciones de contorno hacen que el problema de autovalores sea no Hermitiano y por lo tanto se pueden obtener autovalores complejos, cuya parte imaginaria es la mitad de la inversa del tiempo de vida del estado. Los estados obtenidos no son de cuadrado integrable. Los métodos más extendidos para obtener los tiempos de vida de los estados resonantes involucran cálculos de escaleo complejo o métodos variacionales combinados con una aproximación de la densidad de estados mediante un ajuste de los datos numéricos con una función Lorentziana. En este capítulo proponemos un método para calcular el tiempo de vida de un estado resonante que involucra únicamente cantidades reales y una expansión variacional con una

^ICon punto crítico nos referimos a un punto en el espacio de parámetros del Hamiltoniano donde el estado del sistema cambia cualitativamente.

^{II}Esto en la literatura también suele denominarse como *near-threshold phenomena*

base finita de funciones reales que sí son de cuadrado integrable. El método propuesto hace uso solamente de álgebra real y no compleja, presentando en consecuencia una ventaja importante en tiempo computacional. Además permite calcular el valor del tiempo de vida con el mismo grado de precisión que el de la energía del estado (por otros métodos en general no se logra una precisión tan alta).

En los capítulos 3 y 4 nos concentramos en un sistema que en los últimos años ha sido muy estudiado junto con el grafeno y los nanotubos de carbono: las moléculas de fullerenos. Gracias a sus propiedades electrónicas y mecánicas únicas, como son el bajo peso, la gran resistencia, la flexibilidad y la estabilidad térmica, estas estructuras de carbono son especialmente adecuadas para la creación de nanodispositivos. Como las moléculas de fullerenos tienen forma de cascarones esféricos o elipsoidales, pueden albergar átomos en su interior formando lo que se conoce como compuestos endohédricos que son denotados como $X@C_N$, donde X es el átomo huésped y C_N es una molécula de fullereno formado por N átomos de carbono. La principal ventaja de estos compuestos es que aíslan el átomo huésped del ambiente. Los fullerenos endohédricos son producidos en laboratorios y hay un gran esfuerzo por parte de la comunidad científica para incorporarlos a desarrollos tecnológicos como agentes transportadores de drogas y para almacenamiento de litio e hidrógeno con aplicaciones a baterías.

En el capítulo 3, específicamente, estudiamos la localización del electrón de valencia de átomos de hidrógeno, litio y sodio (H , Li y Na) encapsulados en tres moléculas de fullereno distintas. Para obtener la posición de equilibrio del núcleo del endoátomo se calcularon los mínimos de un potencial de Lennard-Jones clásico de $N + 1$ cuerpos usando la estructura de tres moléculas diferentes de fullereno. Una vez que se determinó la posición del átomo huésped, se modeló la cavidad del fullereno con un potencial de tipo cáscara atractiva de corto alcance respetando la simetría de la molécula, en tanto que, el átomo alojado en el fullereno se modeló mediante un potencial efectivo para un único electrón. Con el objetivo de estudiar si el compuesto endohédrico está formado por un átomo neutro dentro de un fullereno neutro $X@C_N$ o si el electrón de valencia pasa a localizarse en el fullereno dando lugar a un estado con la forma $X^+@C_N^-$, analizamos la densidad electrónica,

las proyecciones sobre los estados del átomo libre y los pesos de las ondas angulares parciales en función de la atracción que la cáscara del fullereno ejerce sobre el electrón de valencia. Encontramos que los electrones de valencia del Li y Na se localizan en la cáscara del fullereno aún cuando la atracción que el fullereno ejerce es débil. Por lo tanto, estos elementos forman compuestos endohédricos de la forma $Li^+@C_N^-$ y $Na^+@C_N^-$. El hidrógeno presenta un comportamiento diferente, su estado fundamental permanece inalterado hasta que el fullereno se vuelve lo suficientemente atractivo. Obtuvimos el valor crítico a partir del cual el electrón de valencia pasa a estar localizado en el fullereno y lo comparamos con valores experimentales, concluyendo que para el caso del hidrógeno, el compuesto endohédrico se presenta como átomo neutro dentro del fullereno neutro $H@C_N$.

En el capítulo 4 iniciamos un estudio que tiene por objetivo conocer los efectos de las intersecciones cónicas inducidas por luz sobre las probabilidades de transición entre los estados moleculares de $Li@C_{60}$ teniendo en cuenta posibles configuraciones de tipo $Li^+@C_{60}^-$. Las intersecciones cónicas inducidas por luz (LICI de sus siglas en inglés, *Light induced conical intersection*) hacen referencia a un acople entre los modos nucleares y electrónicos que fue observado inicialmente en fotoquímica de moléculas orgánicas poliatómicas y han sido recientemente estudiados para moléculas diatómicas homonucleares de sodio por el grupo de Nimrod Moiseyev, Milan Šindelka y Lorenz S. Cederbaum. En este capítulo desarrollamos las expresiones para el Hamiltoniano molecular del compuesto endohédrico $Li@C_{60}$ sometido a un campo láser de luz polarizada lineal y explicamos las dificultades encontradas para el cálculo de los espectros moleculares teniendo en cuenta las intersecciones cónicas. Esbozamos además, varias perspectivas a futuro ya que esta línea de investigación continúa abierta y seguimos trabajando en ella.

Como ya mencionamos anteriormente, en los capítulos 5, 6 y 7 de la tercera parte, estudiamos las ocupaciones, orbitales naturales y entropías de sistemas de partículas confinadas que exhiben correlaciones fuertes y que han sido observados experimentalmente. Para ser más exactos, en estos tres capítulos consideramos dos partículas en trampas armónicas bidimensionales con diversas interacciones.

En el capítulo 5 mostramos cómo las distintas entropías diferencian in-

teracciones de largo y corto alcance entre las partículas de una molécula de Wigner. Las moléculas de Wigner son el análogo finito a los cristales de Wigner, es decir, cristales electrónicos que se forman cuando la energía potencial domina sobre la cinética en el régimen de densidades electrónicas bajas. En los últimos años se ha logrado observar experimentalmente moléculas de Wigner en puntos cuánticos bidimensionales y recientemente se observaron moléculas de Wigner de dos electrones en nanotubos de carbono. Esto motivó la consideración del problema de dos partículas confinadas en un potencial armónico anisotrópico que interactúan vía diferentes potenciales que dependen de la distancia entre las partículas. Primeramente calculamos una expresión exacta para las ocupaciones del estado fundamental en el límite de interacción fuerte que permite la formación de moléculas de Wigner. Luego, en base a las ocupaciones obtenidas, se calcularon diferentes entropías de información cuántica en forma cerrada. Nuestro propósito principal fue determinar la influencia de la anisotropía de la trampa y del tipo de interacción entre partículas sobre las entropías lineal, de von Neumann, min-entropy, max-entropy y entropías de Rényi. Nos interesó principalmente determinar cuáles eran las diferencias entre las interacciones interpartícula de corto alcance en comparación al caso de largo alcance, para el que la formación de moléculas de Wigner ha sido ampliamente estudiado. Encontramos que al considerar interacciones interpartícula de largo alcance, las entropías de von Neumann, min-entropy y la familia de entropías de Rényi son finitas para trampas anisotrópicas y divergen logarítmicamente para trampas isotrópicas. En el caso de interacciones de corto alcance, las entropías divergen para cualquier parámetro de anisotropía e interpretamos estas divergencias en forma cualitativa basándonos en el principio de incertidumbre de Heisenberg.

En el capítulo 6 calculamos las entropías de von Neumann y Rényi para el estado fundamental del modelo de Calogero de dos partículas en una y dos dimensiones. Este modelo ha sido muy estudiado en el ámbito de la materia condensada por su relación con el efecto Hall cuántico fraccionario y la estadística fraccionaria. Nuestro resultado principal en esta línea de investigación es que para aquellos valores de los parámetros del sistema para los cuales la matriz densidad reducida de una partícula tiene un número finito de autovalores no nulos (soporte finito) las entropías de Rényi muestran

un comportamiento no analítico que expone el soporte finito de la matriz densidad reducida. En este sentido, profundizamos en la comprensión de qué información acerca del sistema provee el análisis de la familia de entropías de Rényi. Resultados similares habían sido recientemente reportados por el grupo de Amico y colaboradores para cadenas de spin $1/2$.

Finalmente, en el capítulo 7, calculamos las entropías lineal y de von Neumann para dos esferas rígidas unidimensionales distinguibles e indistinguibles de diámetros variables. Los modelos de esferas rígidas confinadas en potenciales armónicos aportan a un entendimiento más profundo de las propiedades de gases bosónicos unidimensionales que han sido observados experimentalmente desde el año 2004. Estos potenciales de soporte compacto de tipo *hard core* completan el estudio de los posibles tipos de potencial de interacción entre partículas que se comenzó en los capítulos 5 y 6 al considerar los casos de interacciones de corto y largo alcance. En este último capítulo mostramos los principales resultados obtenidos hasta ahora en esta línea de investigación y presentamos las perspectivas a futuro como cierre de los capítulos 5 y 6.

Los resultados sobre estados resonantes del capítulo 2 fueron publicados en el año 2013 en la revista *Journal Of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* con el título *The energy and lifetime of resonant states with real basis sets*, que aparece como referencia [1]. Lo desarrollado acerca de fullerenos endohédricos fue publicado en el año 2016 en la revista *International Journal of Modern Physics B* con el título *Localization of the valence electron of endohedrally confined hydrogen, lithium and sodium in fullerene cages* y figura como referencia [2]. El trabajo sobre moléculas de Wigner se encuentra en prensa al día de hoy en la revista *Physics Letters A*, referencia [3], mientras que los avances respecto al modelo de Calogero fueron publicados en el año 2016 en la revista *Physical Review A* con el título *Detecting dimensional crossover and finite Hilbert space through entanglement entropies*, referencia [4].

En el desarrollo de este trabajo aparecen varios términos acuñados originalmente en inglés, por eso muchas veces se incluye una traducción al español y entre paréntesis el término en inglés en letra itálica.

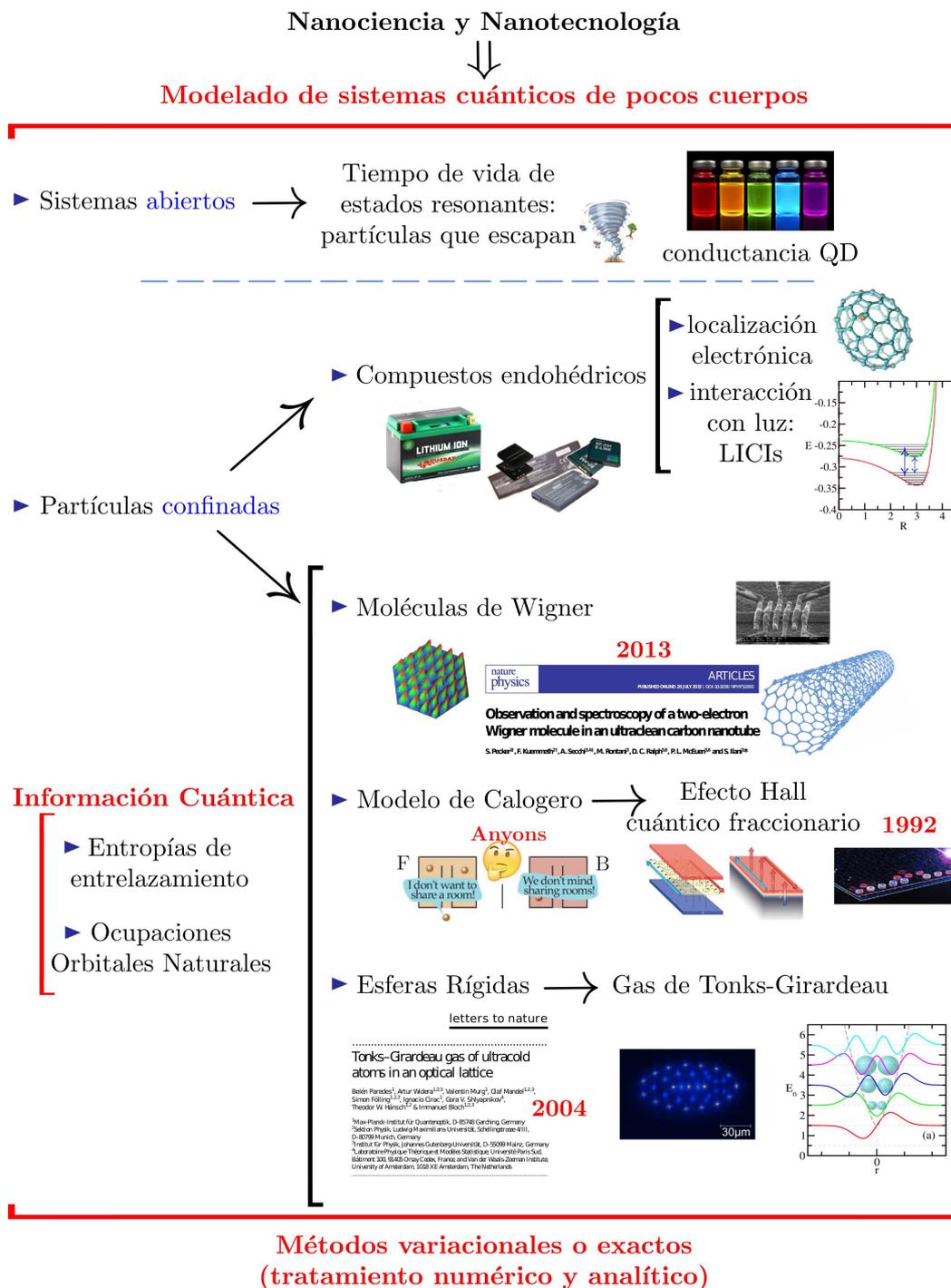


Figura 1.1: Esquema de trabajo: contenidos, motivación y método.

CAPÍTULO 2

Energía y tiempo de vida de estados resonantes calculados con una base finita de funciones reales

Resonances are associated with metastable states of a system which has sufficient energy to break into two or more subsystems.

Nimrod Moiseyev (1947-presente)

En este capítulo, partiendo de una interpretación probabilística de los estados resonantes, proponemos un método para el cálculo del tiempo de vida de un estado resonante que involucra únicamente técnicas de expansión en una base real de funciones de cuadrado integrable y no requiere de una estimación de la densidad de estados. Ilustramos el método calculando la energía y tiempo de vida de resonancias con funciones de onda de tipo s y p .

2.1. Introducción a las resonancias y motivación

En el año 1928, dos años después de la aparición del trabajo en el cual Erwin Schrödinger presentó su famosa ecuación y en el contexto de pleno desarrollo de la teoría cuántica, George Gamow publicó un modelo para el decaimiento α de núcleos radioactivos basándose en el concepto de estados resonantes o resonancias [5]. Podemos afirmar entonces que los estados resonantes han sido estudiados desde la segunda mitad de la década de 1920, en los inicios mismos de la mecánica cuántica hasta la actualidad. Al día de hoy, hay muchas maneras rigurosas de tratarlos y son de gran interés en diversas áreas tales como la física nuclear [5, 6], la física atómica y molecular [7, 8] y más recientemente, en nanofísica [9–12].

En el campo de la física nuclear, los núcleos inestables son estados resonantes que cuentan con variadas aplicaciones. Son utilizados como generadores o disparadores de las reacciones nucleares base de la producción de energía nuclear. También se utilizan como trazadores en investigaciones químicas y en medicina y en los métodos más importantes de datación tanto geológicos como arqueológicos. En física atómica y molecular la llamada femtofísica ha permitido la observación de una gran cantidad de estados metaestables (resonancias) en diversos sistemas moleculares; por ejemplo, el único anión atómico doble que se conoce es un estado resonante del oxígeno. En nanofísica el cálculo de la conductancia en puntos cuánticos (*quantum dots*) puede ser planteado como un problema de *scattering* o dispersión cuántico involucrando estados resonantes.

Las resonancias pueden ser descriptas desde un punto de vista dinámico o bien desde un punto de vista estático. Desde el punto de vista dinámico pensamos que una partícula cuántica o paquete de ondas ingresa en una zona sobre la cual actúa un potencial dispersor o de *scattering*, es capturada por un cierto tiempo, llamado tiempo de vida, en el que podemos pensar que rebota hacia adelante y hacia atrás en la trampa de potencial para finalmente escapar. La evolución temporal de este proceso está gobernada por la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. Desde el punto de vista estático hay a su vez dos formas equivalentes de definir las resonancia, el método directo e

indirecto. El método indirecto es quizá el más usado en la literatura e introduce las resonancias como un polo complejo de la matriz de *scattering* que relaciona los estados inicial y final implicados en un proceso de dispersión. El método directo define una resonancia como un autoestado generalizado de la ecuación de Schrödinger bajo ciertas condiciones de contorno especiales llamadas condiciones de contorno de Siegert.

En una serie de trabajos recientes Hatano y colaboradores [13–15] presentan una interpretación probabilística de los estados resonantes, sentando las bases para la unificación en una sola caracterización física de las propiedades de los mismos. En esos trabajos, en el marco del método directo, los autores definen una resonancia como una autofunción de un dado Hamiltoniano con condiciones de contorno de Siegert. Esto quiere decir que lejos de la región sobre la cual actúa el potencial dispersor la función de onda representa una onda saliente $\psi(r) \sim e^{ikr}$ donde r es la distancia al centro dispersor y k es el vector de onda [16]. Debido a las condiciones de contorno de onda saliente el momento no se conserva y el problema resulta no Hermitiano, esto tiene como consecuencia que los autovalores sean complejos y las autofunciones no estén acotadas.

El estado resonante aparece entonces como una función estacionaria multiplicada por un factor que hace que la amplitud de onda decaiga exponencialmente en el tiempo. Las partículas escapan del volumen sobre el cual actúa el potencial dispersor generando un flujo de momento saliente que conlleva una divergencia espacial de la función de onda a distancias grandes de la región sobre la cual actúa el potencial dispersor [17]. Es por esto que estos estados sirven para describir sistemas abiertos con tasas de escape no nulas.

En otras palabras, al considerar sistemas cuánticos abiertos los estados presentan autovalores complejos o sea que el Hamiltoniano no es Hermitiano¹ y la función de onda no es de cuadrado integrable. Si consideramos un volumen constante en el tiempo que contiene a la región sobre la cual actúa el potencial, al que llamaremos volumen o región central, entonces el número de partículas contenidas en ese volumen decae exponencialmente con el tiempo.

¹Notar que el Hamiltoniano total (sistema más entorno) es Hermitiano y el Hamiltoniano del sistema en presencia del entorno es no Hermitiano, por eso a este Hamiltoniano muchas veces se lo denomina Hamiltoniano efectivo.

Al haber una pérdida o flujo neto de partículas escapando del sistema se puede asociar a los estados resonantes un tiempo de vida del estado que es la mitad de la inversa del módulo de la parte imaginaria del autovalor mientras que la energía del estado es la parte real del autovalor (ver el capítulo 2 de la referencia [17]).

Mostraremos aquí de forma muy sintética por qué al considerar energías complejas con parte imaginaria no nula puede haber un flujo neto de partículas. Para una explicación más detallada ver el capítulo 2 de la referencia [17]. La solución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo $i\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{x}, t) = \mathcal{H}\Psi(\vec{x}, t)$ para un Hamiltoniano independiente del tiempo (en unidades atómicas), puede escribirse como $\Psi(\vec{x}, t) = \psi(\vec{x}) e^{iEt}$. Además, definimos el número de partículas en el volumen Ω como $N_{n,\Omega}(t) = \int_{\Omega} |\Psi(\vec{x}, t)|^2 dV$.

Si consideramos un autovalor generalizado de la ecuación de Schrödinger $E = ReE + iImE$, entonces el número de partículas se reduce a $N_{n,\Omega}(t) = e^{2ImEt} \int_{\Omega} |\psi(r)|^2 dV$. Por lo tanto, si la parte imaginaria de la energía es negativa el número de partículas decae sobre el volumen Ω a medida que transcurre el tiempo (flujo neto de partículas salientes); mientras que si la parte imaginaria es positiva, entonces hay un flujo neto de partículas ingresando al volumen Ω . Para el caso de flujo de partículas salientes se tiene $ImE < 0$, al considerar esto en la expresión $N_{n,\Omega}(t) = e^{2ImEt} \int_{\Omega} |\psi(r)|^2 dV$ queda claro que el número de partículas en el volumen Ω disminuye en un factor $1/e$ cuando $t = \tau = 1/2|ImE|$ quedando definido de esta forma el tiempo de vida del estado resonante.

Por otro lado, si pensamos que el sistema está sujeto a un potencial central¹¹ que actúa en una región restringida del espacio y tiende a cero fuera de esa región denotada por Ω , entonces la función de onda fuera del volumen Ω puede escribirse como $\psi(r) = e^{ikr}$ con la siguiente relación entre la energía $E = k^2/2m$ y el vector de onda k . Si la energía es compleja k también lo será y podemos escribir $\psi(r) = e^{iRekr} e^{-Imkr}$. Esto quiere decir que si la parte imaginaria del vector de onda es negativa, la función de onda diverge lejos de la región de interés es decir para $r \rightarrow \infty$.

Como se puede ver en la figura 2.1, el lugar en el plano complejo que

¹¹Asumimos que el potencial es central solamente por simplicidad.

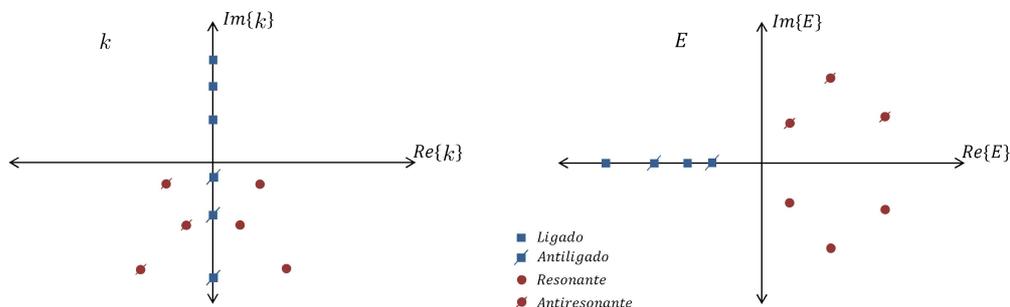


Figura 2.1: Representación de los distintos posibles autoestados generalizados de la ecuación de Schrödinger en el plano complejo del vector de onda k y energía E .

ocupan los autovalores de las distintas autofunciones obtenidas al resolver la ecuación de Schrödinger en un sentido generalizado determina sus propiedades. Los estados ligados cuya función de onda decae exponencialmente en el espacio tienen energías reales y negativas y vectores de onda imaginarios puros. Las soluciones con parte real de k positiva y parte imaginaria negativa son los estados resonantes (ondas salientes), cada uno de los cuales tiene asociado un estado anti-resonante (ondas entrantes) con la misma parte imaginaria del vector de onda y parte real de signo opuesto, mientras que la parte real de la energía es igual y positiva en ambos casos y la imaginaria es opuesta. Finalmente, algunos sistemas pueden tener soluciones en el eje k imaginario negativo generados cuando un estado resonante y uno anti-resonante coalescen. Estos estados divergen espacialmente y su energía es real y negativa.

Existen varios métodos para calcular los autovalores complejos de los estados resonantes, entre los cuales los más extendidos se basan en transformaciones de tipo escaleo complejo (*complex scaling* en inglés) que llevan el estado resonante hacia una función de cuadrado integrable [18, 19]. En particular una modificación de estos métodos, llamada escaleo complejo exterior, ha sido utilizada recientemente en varios problemas de fotoionización [20, 21].

También existen técnicas variadas para calcular la parte real del autovalor de un estado resonante con una base de funciones de cuadrado integrable. Estos últimos métodos, denominados en general métodos de estabilización [22],

son más simples si se los compara con los de escaleo complejo y hacen uso del cambio abrupto de alguna cantidad física cuando una variable “cruza” alguna resonancia (el término utilizado en inglés es el de *crossing*). La cantidad física usada para detectar la parte real de la energía de la resonancia varía según los autores. Algunos, usan las energías variacionales [23, 24], la entropía de von Neumann [12] o propiedades como la condición de doble ortogonalidad [25]. Cuando se quiere calcular la parte imaginaria del autovalor del estado resonante, todos estos métodos se combinan con una aproximación de la densidad de estados ajustando los datos numéricos con una función Lorentziana [22, 24, 26].

En este capítulo, basándonos en el formalismo de Hatano [13–15] obtendremos una expresión de la parte imaginaria del autovalor de la resonancia que involucra únicamente cantidades reales que se pueden calcular con métodos de estabilización y sin necesidad de hacer una aproximación de la densidad de estados ni trabajar con álgebra compleja. Todo lo desarrollado en este capítulo así como los resultados mostrados fueron publicados en la referencia [1].

Organizamos el capítulo de la siguiente manera. En la sección 2.2, obtenemos una relación entre la parte real e imaginaria del autovalor de la resonancia y la densidad de probabilidad en la región central. En la sección 2.3 aplicaremos los resultados de la sección 2.2 junto con una expansión de la función de onda en una base real de cuadrado integrable para calcular la parte imaginaria del autovalor del estado resonante. Finalmente, en la sección 2.4 presentamos los puntos más importantes de nuestros resultados y las conclusiones.

2.2. Obtención de la parte imaginaria del autovalor del estado resonante

La solución general de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (de ahora en adelante usamos unidades atómicas, $\hbar = 1$, $m = 1$, $e = 1$) dada por

$$H\psi(\vec{x}, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{x}, t), \quad (2.1)$$

obedece la siguiente ecuación de continuidad

$$\frac{\partial \rho(\vec{x}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}(\vec{x}, t) = 0, \quad (2.2)$$

donde ρ y \vec{J} son respectivamente la densidad de probabilidad y la corriente de probabilidad estándar [27] definidas como

$$\rho(\vec{x}, t) = |\psi(\vec{x}, t)|^2 \quad ; \quad \vec{J}(\vec{x}, t) = \frac{1}{2i} [\psi^*(\vec{x}, t) \nabla \psi(\vec{x}, t) - \psi(\vec{x}, t) \nabla \psi^*(\vec{x}, t)]. \quad (2.3)$$

La Ec. (2.2) puede ser escrita en forma integral

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\Omega} \rho(\vec{x}, t) d^d x = - \int_{\partial\Omega} \vec{J}(\vec{x}, t) \cdot d\vec{S}, \quad (2.4)$$

donde d es la dimensión espacial, Ω un volumen arbitrario, y $\partial\Omega$ es la frontera de ese volumen. Siguiendo a Hatano y colaboradores [13–15] definimos el número de partículas dentro del volumen Ω , denotado por N_{Ω} , como

$$N_{\Omega}(t) = \int_{\Omega} \rho(\vec{x}, t) d^d x. \quad (2.5)$$

De la definición de \vec{J} [27], la Ec. (2.5) toma la forma

$$\frac{\partial}{\partial t} N_{\Omega}(t) = -Re \left(\int_{\partial\Omega(t)} \psi^*(\vec{x}, t) \vec{p} \psi(\vec{x}, t) \cdot d\vec{S} \right), \quad (2.6)$$

donde \vec{p} es el operador momento. Esta ecuación corresponde a la Ec. (15) de la referencia [14] y expresa la conservación del número de partículas dentro del volumen Ω . Si la función de onda tiende a cero más rápido que $r^{-(d-1)}$ para valores grandes de r entonces el lado derecho de la Ec. (2.6) también tiende a cero y la normalización se conserva de una forma similar a lo que ocurre para estados ligados.

Como ya dijimos en la introducción, los autoestados resonantes son soluciones no Hermitianas de la ecuación de Schrödinger. La función de onda diverge exponencialmente (véase el capítulo 2 de la referencia [17]) y la Ec.

(2.6) describe un flujo de partículas hacia afuera del volumen genérico Ω , incluso en el límite $\Omega \rightarrow \mathbb{R}^d$. Todo esto indica que el número de partículas no se conserva.

Hatano y coautores sugieren cómo mantener la interpretación probabilística de la función de onda de los estados resonantes [13–15]. La resonancia es interpretada como un estado metaestable localizado en un volumen Ω_0 a $t = 0$. Para esto se define un volumen dependiente del tiempo $\Omega(t)$ con la condición

$$\frac{d}{dt} N_{\Omega(t)}(t) = 0. \quad (2.7)$$

La condición inicial razonable para esta ecuación es $N_{\Omega(0)}(0) = 1$ (todas las partículas inicialmente dentro del volumen central). Esta condición, junto con la Ec. (2.7) implican que $N_{\Omega(t)}(t) = 1 \forall t \geq 0$, esto quiere decir que el volumen considerado crece con el tiempo de forma tal de contener siempre todas las partículas.

El valor de expectación de un operador $\hat{\mathcal{O}}$ es calculado dentro del volumen $\Omega(t)$ como

$$\langle \hat{\mathcal{O}} \rangle_{\Omega(t)} \equiv \frac{\langle \psi | \hat{\mathcal{O}} | \psi \rangle_{\Omega(t)}}{\langle \psi | \psi \rangle_{\Omega(t)}}, \quad (2.8)$$

que queda de esta forma bien definido para todo tiempo t .

Las Ecs. (2.5), (2.6), y (2.7) dan lugar a la siguiente ecuación para la frontera, denotada por $\partial\Omega(t)$, de ese volumen variable en el tiempo que contiene o acompaña a todas las partículas que escapan

$$Re \left(\left\langle \psi \left| \left(\frac{\partial \vec{x}}{\partial t} - \vec{p} \right) \right| \psi \right\rangle_{\partial\Omega(t)} \right) = 0. \quad (2.9)$$

Con el objetivo de obtener soluciones de la Ec. (2.9), tenemos que pensar en un sistema en concreto. Restringimos entonces nuestro estudio a las soluciones de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo con una dada energía

$$\psi(\vec{x}, t) = e^{-iEt} \psi_E(\vec{x}), \quad (2.10)$$

donde E y $\psi_E(\vec{x})$ son los autovalores y las autofunciones de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo respectivamente. Asumimos que el Hamiltoniano se puede reducir al de una partícula en un potencial central que tiende a cero en infinito. Como consideramos potenciales centrales entonces debemos resolver la ecuación de Schrödinger radial reducida para ondas de momento angular l

$$H_l u_{E,l}(r) = E u_{E,l}(r), \quad (2.11)$$

con el Hamiltoniano dado por

$$H_l = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + \mathcal{V}(r), \quad \text{y} \quad \psi_E(\vec{x}) = \frac{u_{E,l}(r)}{r} Y_{l,m}(\Omega), \quad (2.12)$$

donde $Y_{l,m}(\Omega)$ son los armónicos esféricos [27].

Como ya dijimos, los estados resonantes obedecen a las condiciones de contorno de Siegert no Hermitianas [16], es decir que $u_{E,l}(r) \sim e^{ikr}$ para $r \rightarrow \infty$, con $k = \sqrt{2E}$. Estos estados no son normalizables, no son funciones de cuadrado integrable y por lo tanto no corresponden a un espacio de Hilbert. Los autovalores son complejos $E = \mathcal{E} - i\Gamma/2$ y son interpretados como las energías \mathcal{E} e inversas del tiempo de vida, Γ , de los estados resonantes metaestables.

Por simetría la solución de la Ec. (2.7) para el volumen $\Omega(t)$ es una esfera de radio $R(t)$ con la condición inicial $R_0 = R(t=0)$, es decir que $\Omega(t) = B(R(t))$ donde $B(R)$ denota una esfera o bola de radio R . La evolución de $R(t)$ está dada por la Ec. (2.9) de la siguiente manera [17],

$$\dot{R}(t) = \text{Im} \left(\frac{\partial_r u_{E,l}(r)}{u_{E,l}(r)} \right) \Big|_{r=R(t)}. \quad (2.13)$$

Notar que el lado derecho de esta ecuación no depende explícitamente de t . La solución formal es

$$t = \int_{R(0)}^{R(t)} \frac{dr}{\text{Im} \left(\frac{\partial_r u_{E,l}(r)}{u_{E,l}(r)} \right)}. \quad (2.14)$$

Aunque las funciones de onda de los estados resonantes no sean de cuadra-

do integrable la condición inicial para N_B fija la constante de normalización arbitraria

$$N_{B(R_0)}(0) = \int |\psi(\vec{x}, 0)|^2 d^3x = \int_0^{R_0} |u_{E,l}(r)|^2 dr = 1. \quad (2.15)$$

Con esta condición la expresión para $N_{B(R(t))}(t)$ toma la siguiente forma

$$N_{B(R(t))}(t) = e^{-\Gamma t} \int_0^{R(t)} dr |u_{E,l}(r)|^2 = 1. \quad (2.16)$$

Derivando respecto de t obtenemos

$$\Gamma = \frac{|u_{E,l}(R(t))|^2}{\int_0^{R(t)} dr |u_{E,l}(r)|^2} \dot{R}(t). \quad (2.17)$$

Al combinar esta ecuación con la Ec. (2.13) [1, 17] se puede escribir

$$\Gamma = \frac{\text{Im} \left(u_{E,l}^*(R(t)) \partial_r u_{E,l}(r) \Big|_{r=R(t)} \right)}{\int_0^{R(t)} dr |u_{E,l}(r)|^2}. \quad (2.18)$$

Esta fórmula para Γ no es conveniente para cálculos numéricos con una base real. Para ello es útil escribir el comportamiento asintótico de la función de onda de forma explícita

$$u_{E,l}(r) = C e^{ikr} v_l(k, r), \quad (2.19)$$

donde C es una constante de normalización dada por la Ec. (2.15).

Usando la Ec. (2.19) en la Ec. (2.18) queda que

$$\Gamma = \left(\text{Im} \left\{ ik + \frac{\partial_r v_l(k, r)}{v_l(k, r)} \Big|_{r=R(t)} \right\} \right) \frac{|u_{E,l}(R(t))|^2}{\int_0^{R(t)} dr |u_{E,l}(r)|^2}. \quad (2.20)$$

Por definición $k^2 = 2E = 2\mathcal{E} - i\Gamma$ quedando

$$\text{Im}(ik) = \text{Re}(k) = \left[\sqrt{\mathcal{E}^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} + \mathcal{E} \right]^{1/2}. \quad (2.21)$$

Finalmente, usando la Ec. (2.21) en la Ec. (2.20) llegamos a la siguiente expresión [1, 17]

$$\Gamma = \left(\left[\mathcal{E} + \sqrt{\mathcal{E}^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} \right]^{\frac{1}{2}} + \text{Im} \left(\frac{\frac{d}{dr} v_l(k, r)}{v_l(k, r)} \right) \Big|_{r=R(t)} \right) \frac{|u_{E,l}(R(t))|^2}{\int_0^{R(t)} dr |u_{E,l}(r)|^2}. \quad (2.22)$$

Para el caso de potenciales de soporte finito, tratado en las referencias [13, 14]

$$V(r) = \begin{cases} V(r) & \text{si } r < r_0 \\ 0 & \text{si } r > r_0 \end{cases}, \quad (2.23)$$

se dispone de la forma explícita de v_l para ondas con momento angular l valida siempre que $r > r_0$

$$v_l(k, r) = \sum_{j=0}^l (-1)^j \frac{(l+j)!}{j!(l-j)!} \frac{1}{(2ikr)^j}. \quad (2.24)$$

En particular, para ondas s se tiene $l = 0$, $v_0(k, r) = 1$ y entonces la Ec. (2.22) se reduce a una relación lineal para Γ^2 con la siguiente forma

$$\Gamma = \left[2\mathcal{E} + \left(\frac{|u_{E,0}(R(t))|^2}{2 \int_0^{R(t)} dr |u_{E,0}(r)|^2} \right)^2 \right]^{1/2} \frac{|u_{E,0}(R(t))|^2}{\int_0^{R(t)} dr |u_{E,0}(r)|^2}. \quad (2.25)$$

La ecuación (2.22) y la (2.25) para el caso $l = 0$ relacionan Γ con las magnitudes reales \mathcal{E} y $|u_{E,l}(R)|^2$. Esto convierte estas ecuaciones en herramientas adecuadas para el cálculo de Γ usando una expansión de la función de onda en una base real de cuadrado integrable como mostraremos en la siguiente sección [1].

2.3. Resonancias y el método variacional de Ritz

En esta sección, usaremos las Ecs. (2.22) y (2.25) combinadas con el método variacional de Ritz con una base real de funciones de cuadrado integrable para calcular la parte imaginaria del autovalor del estado resonante.

Para ello haremos uso de tres características de la expansión variacional:

- (I) Existen varios métodos muy precisos para calcular la parte real de los autovalores o energías \mathcal{E} , de los estados resonantes [25].
- (II) El método variacional provee de una buena aproximación a la densidad exacta $\rho(r)$ (no normalizable) allí donde los estados resonantes estén localizados (véase la figura 2.2).
- (III) La Ec. (2.22) involucra únicamente cantidades reales que pueden ser evaluadas con el método variacional de Ritz sobre la función de onda.

Es importante notar que las Ecs. (2.22) y (2.25) son válidas para $R \geq r_0$. En los cálculos numéricos tomamos $R = R_0 = r_0$ y hacemos uso de la característica (II) del método variacional. Además, debido a esto se tiene la siguiente normalización $\int_0^{R_0} dr |u_{E,l}(r)|^2 = 1$. En las siguientes secciones trataremos por separado los casos $l = 0$ y $l = 1$.

2.3.1. El caso $l = 0$

Empezaremos con el caso de $l = 0$, es decir ondas angulares de tipo s . En esta sección, en vistas a una notación más clara, omitiremos los subíndices E y $l = 0$.

La función de onda radial reducida $u(r)$ para un potencial central arbitrario $V(r)$ tiene la forma

$$u(r) = \begin{cases} u^<(r) & \text{si } r < r_0 \\ u^<(r_0) e^{ik(r-r_0)} & \text{si } r > r_0 \end{cases}, \quad (2.26)$$

con lo que la Ec. (2.25) se reduce a

$$\Gamma = \left[2\mathcal{E} + \left(\frac{|u^<(r_0)|^2}{2} \right)^2 \right]^{1/2} |u^<(r_0)|^2. \quad (2.27)$$

Esta última ecuación involucra dos cantidades reales: $|u^<(r_0)|^2$ y \mathcal{E} . Ambas cantidades pueden ser calculadas en buena aproximación mediante el método de Ritz con una base real de cuadrado integrable truncada a orden N . Esto quiere decir que se consideran las primeras N funciones de la base completa en el subespacio de momento angular l , $\{\Phi_i\}_1^N$. En esta aproximación, el Hamiltoniano H_l se reemplaza por una matriz Hermitiana $N \times N$ cuyo elemento i, j está dado por $[H_l]_{i,j} = \langle \Phi_i | H_l | \Phi_j \rangle$ y a partir de la cual se obtienen N autovalores E_n y autovectores $\vec{a}^{(n)}$. Las correspondientes autofunciones ortonormalesⁱⁱⁱ son

$$\psi_n^{(N)}(r) = \sum_{i=1}^N a_i^{(n)} \Phi_i(r) \quad ; \quad \text{con} \quad \sum_{i=1}^N \left(a_i^{(n)} \right)^2 = 1 \quad ; \quad n = 1, \dots, N. \quad (2.28)$$

Para calcular la parte real del autovalor del estado resonante $\mathcal{E}^{(N)}$ y la aproximación variacional (que es de cuadrado integrable) a la función de onda del estado resonante, $u^{(N)}(r)$, usamos el método de doble ortogonalidad (DO) [25].

El método de doble ortogonalidad asume que el potencial depende de un cierto parámetro λ . Cuando se hace variar λ sobre un intervalo $[\lambda_L, \lambda_R]$ y se calculan los autovalores y autovectores mediante el método de Ritz se observa que un dado autovalor n_0 cruza la energía de la resonancia a un dado valor λ_{n_0} tal y como se ilustra en la figura 2.3. En esta figura se ve un estado ligado que ingresa al continuo mostrando varios cruces evitados (*avoiding-crossing*) de las energías de los distintos estados, como se puede apreciar en la ampliación del panel (a) en la figura 2.3(c). Esos cruces evitados se deben a la ortogonalidad de todas las autofunciones. Los estados son ortogonales a la resonancia y por eso la “evitan”, además, la base intenta aproximar la función resonante que no es de cuadrado integrable con funciones que sí lo son. Esto hace que la parte real del autovalor del estado resonante o energía de la resonancia quede expuesta en esos anticruces. Para los valores λ_L y λ_R los autovalores y autovectores indizados por n_0 corresponden a diferentes estados

ⁱⁱⁱLa ortogonalidad no es necesaria pero la asumimos para simplificar resultados. La generalización al caso no ortogonal es directa.

del cuasi-continuo ortogonales al estado resonante. Definimos entonces la función doble ortogonalidad como

$$D_n(\lambda) = |\langle \psi_n(\lambda_L), \psi_n(\lambda) \rangle|^2 + |\langle \psi_n(\lambda_R), \psi_n(\lambda) \rangle|^2, \quad \text{para } \lambda_L < \lambda < \lambda_R. \quad (2.29)$$

Nótese que como las autofunciones están normalizadas $0 \leq D_n(\lambda) \leq 2$.

Para un dado autovalor n_0 , definimos la localización de la resonancia λ_{n_0} como el valor del parámetro λ para el cual $D_{n_0}(\lambda)$ alcanza su valor mínimo. Dicho en otras palabras, asociamos la resonancia al valor del parámetro que garantice que la proyección de la autofunción sobre los estados del cuasi-continuo sea mínima, como se muestra en las figuras 2.4 y 2.7.

Este método presenta una ventaja significativa respecto de otros métodos de estabilización ya que el problema variacional se resuelve una única vez. Notar que el valor del parámetro λ asociado al n -ésimo estado resonante y denotado por λ_n es un output del método y no podemos elegirlo arbitrariamente.

En este marco, la mejor aproximación a la resonancia está definida como

$$\lambda_{n_0} = \min_{\lambda \in [\lambda_L, \lambda_R]} D_{n_0}(\lambda) \quad ; \quad \mathcal{E}(\lambda_{n_0}) = E_{n_0}(\lambda_{n_0}) \quad (2.30)$$

Una vez que determinamos el valor óptimo λ_{n_0} y por lo tanto tenemos la autofunción asociada $\psi_{n_0}^{(N)}(r)$ [25], que obedece la condición de normalización dada por la Ec. (2.15), podemos obtener la expresión para la función de onda radial reducida

$$u^{(N)}(r) = \frac{\psi_{n_0}^{(N)}(r)}{\int_0^{r_0} |\psi_{n_0}^{(N)}(r)|^2 dr} = \frac{\sum_{i=1}^N a_i^{(N)} \Phi_i(r)}{\sqrt{\sum_{i,j=1}^N a_i^{(N)} a_j^{(N)} I_{i,j}(r_0)}}, \quad (2.31)$$

donde

$$I_{i,j}(R) = \int_0^R \Phi_m(r) \Phi_n(r) dr. \quad (2.32)$$

Escribiendo esto en la Ec. (2.27) obtenemos la siguiente fórmula para $\Gamma^{(N)}$ [1]

$$\Gamma^{(N)} = \frac{\left(\psi_{n_0}^{(N)}(r_0)\right)^2}{\sum_{i,j=1}^N a_i^{(N)} a_j^{(N)} I_{i,j}(r_0)} \left[\left(\frac{\left(\psi_{n_0}^{(N)}(r_0)\right)^2}{2 \sum_{i,j=1}^N a_i^{(N)} a_j^{(N)} I_{i,j}(r_0)} \right)^2 + 2\mathcal{E} \right]^{1/2}. \quad (2.33)$$

Mostraremos este resultado mediante el cálculo de los estados resonantes para un problema del cual se conoce la solución exacta y que permite por tanto hacer la comparación para ver si la precisión del método es suficientemente buena. Para esto elegimos un potencial que ha sido ampliamente estudiado: el pozo con barrera [28]

$$\mathcal{V}(r) = \begin{cases} -V_0 & \text{si } r < \Delta \\ \lambda & \text{si } \Delta < r < r_0 \\ 0 & \text{si } r > r_0 \end{cases}, \quad (2.34)$$

con todos los parámetros positivos ($V_0, r_0, \Delta, \lambda > 0$).

Las funciones de onda exactas que constituyen las soluciones de este problema están dadas por diferentes combinaciones de funciones exponenciales en cada sector ($0 < r < \Delta$, $\Delta < r < r_0$ y $r > r_0$) con derivadas logarítmicas continuas en $r = \Delta$ y $r = r_0$.

Los autovalores exactos para los estados ligados (energías reales y negativas, k positivo imaginario puro), virtuales (energías reales y negativas, k negativo imaginario puro) y resonantes están dados por las soluciones de tres ecuaciones trascendentes diferentes obtenidas cuando se aplica la condición de contorno correspondiente en $r = r_0$ [28].

Los cálculos se realizaron en función del alto de la barrera λ con valores fijos para $V_0 = 0.15$, $\Delta = 5$, y $r_0 = 6$. La base ortonormal utilizada fue

$$\Phi_i(r) = \frac{1}{\sqrt{(i+1)(i+2)}} e^{-r/2} L_i^{(2)}(r); \quad i = 1, \dots, N. \quad (2.35)$$

donde $L_i^{(2)}(r)$ denota a los polinomios de Laguerre de grado i y orden dos [29]. Todas las integrales para los elementos de matriz del Hamiltoniano se

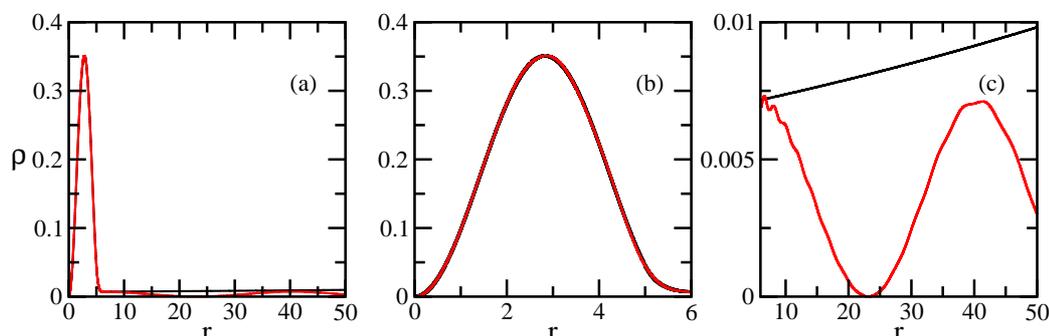


Figura 2.2: Densidad de probabilidad $\rho(r)$ de un estado resonante con momento angular $l = 0$. Curvas exacta (línea negra) y obtenida de la aproximación variacional por el método de Ritz-DO con $N = 100$ (línea roja) para el potencial de la Ec. (2.34). (a) Vista global. (b) Región $0 \leq r \leq r_0 = 6$ donde el estado resonante está localizado. (c) Región exterior $r \geq r_0 = 6$ donde la resonancia diverge y la expansión variacional da una onda estacionaria.

calcularon analíticamente y solo el cálculo de autovalores y autofunciones se realizó en forma numérica usando rutinas de LAPACK.

En la figura 2.2 mostramos la densidad de probabilidad $\rho(r)$ de un estado resonante con momento angular $l = 0$ obtenida en forma exacta (línea negra) y calculada mediante una aproximación variacional por el método de Ritz y doble ortogonalidad con una base truncada en $N = 100$ (línea roja), siempre para el potencial de la Ec. (2.34). La figura 2.2(a) presenta una vista global de la densidad de probabilidad mientras que la figura 2.2(b) muestra la región $0 \leq r \leq r_0 = 6$ donde el estado resonante está inicialmente localizado. La figura 2.2(c) muestra la región exterior $r \geq r_0 = 6$ donde la resonancia diverge, la función no es de cuadrado integrable y por lo tanto la expansión variacional con una base que sí es de cuadrado integrable da una onda estacionaria.

En la figura 2.3(a) se pueden ver los primeros treinta autovalores obtenidos por el método de Ritz con una base truncada hasta $N = 100$. En la figura queda expuesta la resonancia en el anticruce de los autovalores como fue explicado anteriormente. En la figura 2.3(b) hemos superpuesto a los autovalores de la parte (a) la energía de la resonancia obtenida de forma exacta (línea verde) y los valores calculados con las funciones de doble ortogonalidad DO_n (puntos azules), mostrando un gran acuerdo entre ambos. Estas funcio-

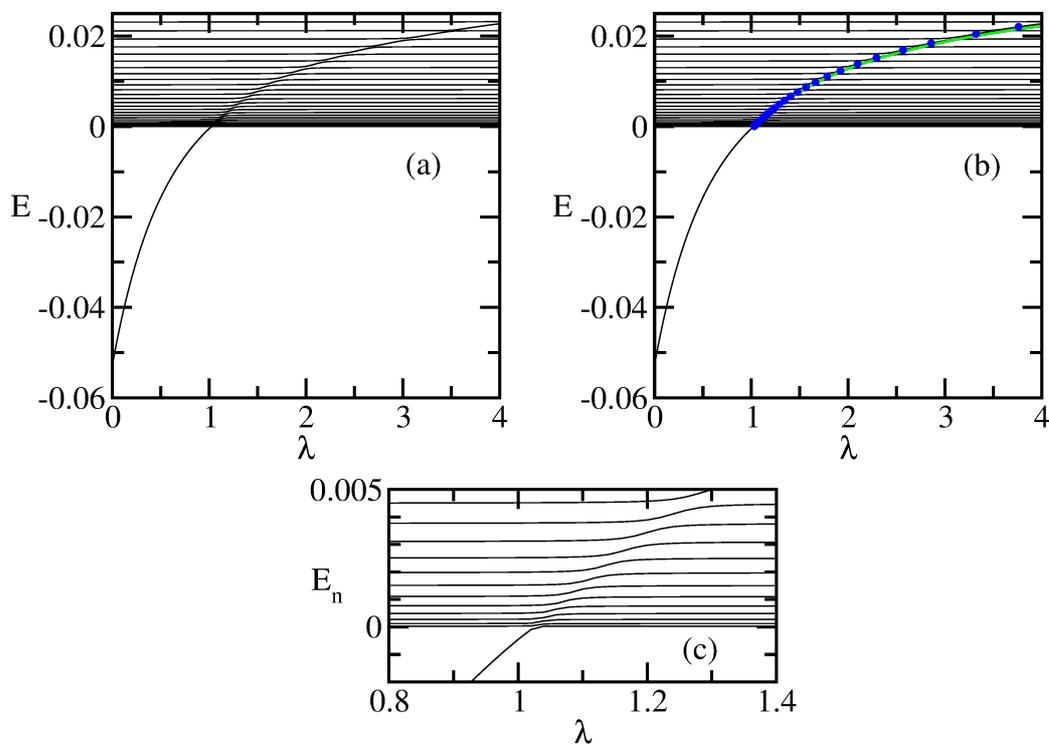
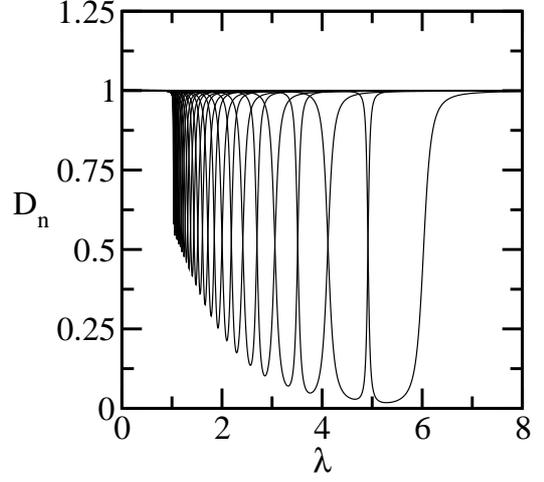


Figura 2.3: (a) Primeros treinta autovalores del bloque $l = 0$ de la matriz del Hamiltoniano $N \times N$ con $N = 100$ para el potencial dado por la Ec. (2.34) como función del alto de la barrera λ . (b) Igual que (a) con los datos exactos (línea verde) y la aproximación de la energía de los estados resonantes (puntos azules). (c) Ampliación de los cruces evitados del panel (a) en la zona donde el estado ligado ingresa al continuo.

nes de doble ortogonalidad DO_n para $N = 100$ y $n = 2, \dots, 30$ se pueden ver en la figura 2.4 donde es posible notar los mínimos de cada una de las DO_n .

Una vez que se han obtenido las energías de los estados resonantes, el ancho de la resonancia Γ se calcula con la Ec. (2.33). En la figura 2.5(a) se pueden ver los valores obtenidos para $\Gamma(\lambda_n)$ para dos tamaños de base diferentes: $N = 100$ para $n = 2, \dots, 30$ (puntos turquesa) y $N = 500$ para $n = 2, \dots, 140$ (cuadrados negros). Nuestros datos muestran un acuerdo excelente con la curva exacta $\Gamma(\lambda)$ incluida en la figura 2.5(a) como una línea roja. Esto también puede verse en la figura 2.5(b) donde se muestra el error $\Delta\Gamma$ definido como el valor absoluto de la resta entre el valor exacto y el obtenido variacionalmente, notar que la mayoría de los puntos para $\Delta\Gamma$ caen

Figura 2.4: Funciones de doble ortogonalidad D_n con $n = 2, \dots, 30$ para el bloque $l = 0$ del Hamiltoniano $N \times N$ con $N = 100$ para el potencial dado por la Ec. (2.34) como función del alto de la barrera λ . El mínimo de cada curva es el que define la localización del estado resonante.



por debajo de 10^{-5} [1].

2.3.2. El caso $l = 1$

De la Ec. (2.24), la función $v_l(k, r)$ para ondas de tipo p toma la forma

$$v_1(k, r_0) = 1 + \frac{i}{kr_0}. \quad (2.36)$$

En este caso es conveniente reescribir la Ec. (2.22) en función de una nueva variable $x = Im(k)$

$$x^3 + \left(\frac{1}{r_0} + \frac{|u(r_0)|^2}{2} \right) x^2 + \left(\mathcal{E} + \frac{1}{2r_0^2} + \frac{|u(r_0)|^2}{2r_0} \right) x + \mathcal{E} \frac{|u(r_0)|^2}{2} = 0. \quad (2.37)$$

La definición de resonancias establece que $Im(k) > 0$ (ver referencia [17]), con esto en mente probamos para cada caso estudiado que la Ec. (2.37) tiene una única raíz positiva. Finalmente, Γ es obtenido de la definición de k como

$$\Gamma = -2x_p \sqrt{2\mathcal{E} + x_p^2}, \quad (2.38)$$

donde x_p es la raíz positiva de la Ec. (2.37) [1].

Calculamos la inversa del tiempo de vida Γ para un estado resonante con $l = 1$, es decir una onda p , para el potencial dado por la Ec. (2.34) en función

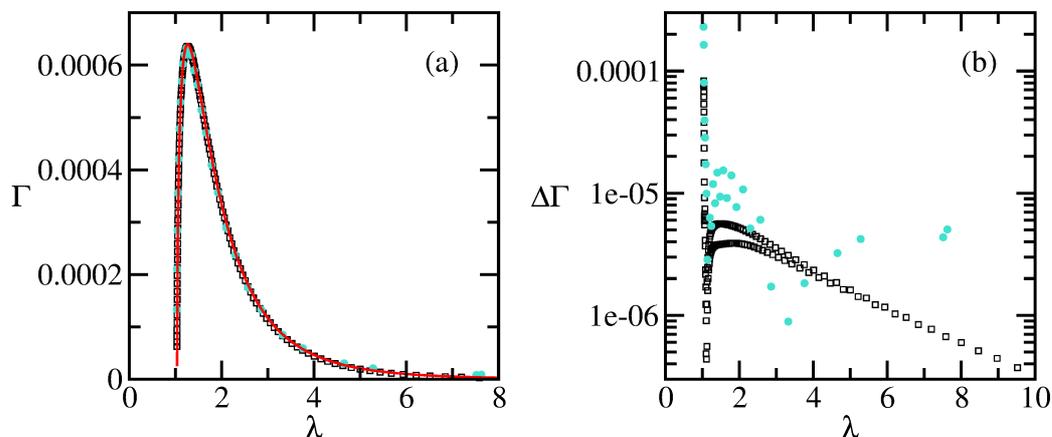


Figura 2.5: (a) Valores de Γ para el bloque $l = 0$ del Hamiltoniano $N \times N$ con $N = 100$ para el potencial dado por la Ec. (2.34) como función del alto de la barrera λ . Valores exactos (línea roja) y obtenidos de la aproximación numérica con $N = 100$ (puntos turquesa) y $N = 500$ (cuadrados negros). (b) Error $\Delta\Gamma$ definido como el valor absoluto de la resta entre el valor exacto y el obtenido variacionalmente para $N = 100$ (puntos turquesa) y $N = 500$ (cuadrados negros).

del alto de la barrera λ con valores fijos de los parámetros $V_0 = 0.3$, $\Delta = 5$, y $r_0 = 6$.

En la figura 2.6 se muestran los primeros treinta autovalores del bloque p del Hamiltoniano $N \times N$ con $N = 100$ y la energía de las resonancias \mathcal{E} calculadas con el método de Ritz y doble ortogonalidad (puntos azules). Las curvas de las funciones de doble ortogonalidad $D_n(\lambda)$ para $n = 2, \dots, 30$ se pueden ver en la figura 2.7. Las diferencias cualitativas entre las curvas de DO para $l = 0$ y $l = 1$ en las figuras 2.4 y 2.7 se deben a la existencia de un estado virtual entre el estado ligado y los estados resonantes para el caso $l = 0$ que no está presente en el caso $l = 1$, para el cual el estado ligado se continua directamente en el estado resonante.

Por último, en la figura 2.8(a) se puede apreciar la curva de la inversa del tiempo de vida Γ en función del alto de la barrera λ . Se muestran los valores obtenidos de forma exacta (línea roja) y los aproximados mediante el método de Ritz y doble ortogonalidad con dos tamaños de base distinta: $N = 100$ para $n = 2, \dots, 40$ y $N = 500$ para $n = 2, \dots, 200$, en puntos turquesas y cuadrados negros respectivamente. Al igual que en el caso de momento

Figura 2.6: Primeros treinta autovalores del bloque $l = 1$ del Hamiltoniano $N \times N$ con $N = 100$ para el potencial dado por la Ec. (2.34) como función del alto de la barrera λ . Las energías aproximadas calculadas por el método de Ritz-DO se muestran como puntos azules.

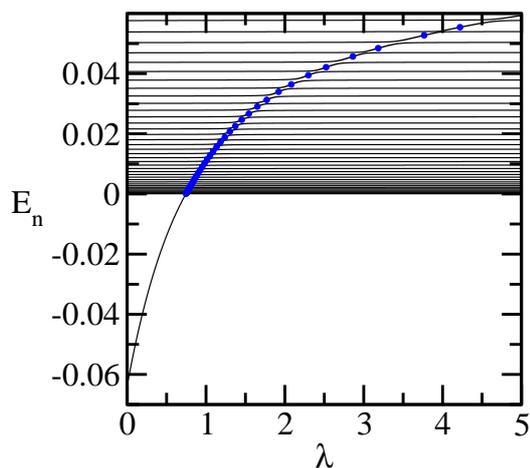
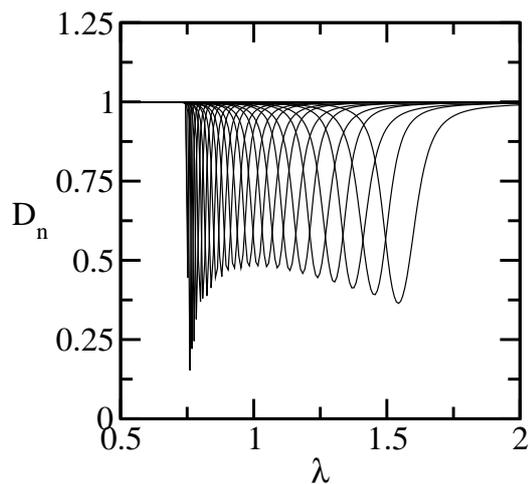


Figura 2.7: Funciones de doble ortogonalidad D_n con $n = 2, \dots, 30$ correspondientes al bloque $l = 1$ del Hamiltoniano $N \times N$ con $N = 100$ para el potencial dado por la Ec. (2.34) en función del alto de la barrera λ . El mínimo de cada curva define la localización de la resonancia.



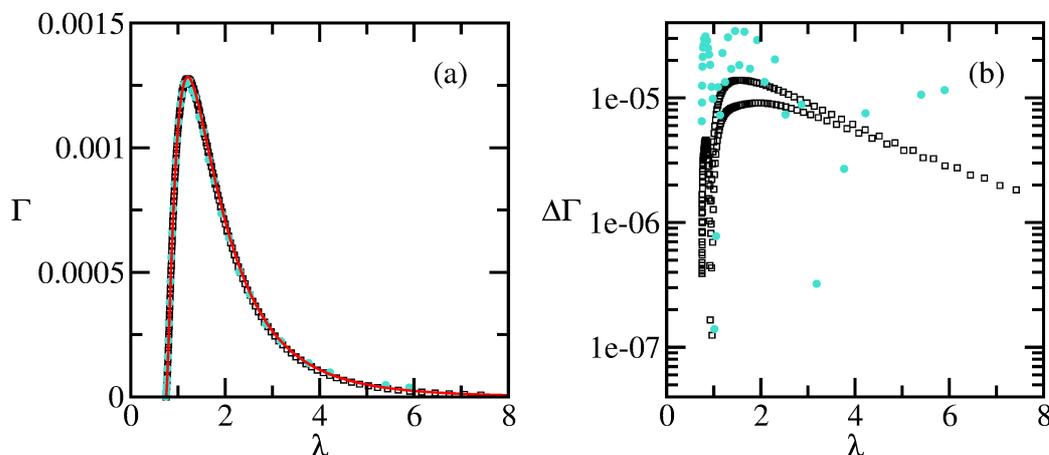


Figura 2.8: (a) Valores de Γ para el bloque $l = 1$ del Hamiltoniano $N \times N$ con $N = 100$ para el potencial dado por la Ec. (2.34) como función del alto de la barrera λ obtenidos en forma exacta (línea roja) y aproximada con $N = 100$ (puntos turquesa) y $N = 500$ (cuadrados negros). (b) Error $\Delta\Gamma$ definido como el valor absoluto de la resta entre el valor exacto y el obtenido variacionalmente para $N = 100$ (puntos turquesa) y $N = 500$ (cuadrados negros).

angular nulo los resultados aproximados muestran un acuerdo excelente con los exactos. Esto puede verse en la figura 2.8(b) donde se muestra el error $\Delta\Gamma$ definido como el valor absoluto de la resta entre el valor exacto y el obtenido variacionalmente, notar que la mayoría de los puntos para $\Delta\Gamma$ caen por debajo de 10^{-5} [1].

2.4. Resumen y Conclusiones

En el marco de la interpretación probabilística de los estados resonantes basada en la conservación del número de partículas dentro de un volumen que varía con el tiempo [13–15], obtuvimos a una fórmula exacta y novedosa para el cálculo de la parte imaginaria del autovalor del estado resonante que se relaciona directamente con el tiempo de vida o ancho de la resonancia. Quisiéramos recalcar que la principal ventaja de esta interpretación probabilística de los estados resonantes es que permite trabajar con las resonancias en una forma similar a la de los estados ligados, calculando probabilidades y valores de expectación de una forma más o menos simple.

El resultado principal al que llegamos es la obtención de la Ec. (2.22) en forma exacta, que a su vez se reduce a las Ecs. (2.25) (reescrita como (2.27)) y (2.37) para $l = 0$ y $l = 1$ respectivamente (ondas de tipo s y p). Estas ecuaciones relacionan la inversa del tiempo de vida o ancho de la resonancia, que hemos denotado a lo largo del capítulo como Γ , con otras magnitudes reales como la energía y la densidad de probabilidad del estado resonante. Basándonos en estas ecuaciones presentamos un método nuevo para el cálculo del tiempo de vida de los estados resonantes.

En los trabajos previos, una vez que los autores logran obtener la energía de la resonancia con algún método de tipo estabilización con álgebra real, deben calcular el ancho de la resonancia mediante un ajuste de la densidad de estados con una función Lorentziana (véase las referencias [24, 25]) o se valen directamente métodos de escaleo complejo con álgebra compleja. Nosotros, en cambio, gracias a la Ec. (2.22) podemos obtener un valor para Γ con la misma precisión con la cual obtenemos la energía de la resonancia \mathcal{E} (por otros métodos en general no se obtiene una precisión tan alta). Además nuestro método no necesita ningún ajuste extra de la densidad de estados y al utilizar solamente álgebra real simplifica el tratamiento computacional del problema.

Por todo esto hacemos especial énfasis en la simplicidad de nuestros cálculos, que basados únicamente en álgebra real, permiten calcular el tiempo de vida de los estados resonantes sin involucrar álgebra compleja ni ajustes de la densidad de estados.

Cabe aclarar, por un lado, que si bien presentamos los resultados para potenciales de soporte finito, la Ec. (2.22) es válida en general y los cálculos de Γ pueden realizarse con una expansión perturbativa sistemática de la función de onda. Por otro lado, una pregunta que continúa abierta es si la Ec. (2.22) puede ser generalizada para un sistema de pocas partículas con varios canales presentes, ya que el caso aquí tratado corresponde a una sola partícula con un solo canal.

CAPÍTULO 3

Localización del electrón de valencia de hidrógeno, litio y sodio confinados endohédricamente en cavidades de fullerenos

Concerning the question of what kind of 60-carbon atom structure might give rise to a superstable species, we suggest a truncated icosahedron, a polygon with 60 vertices and 32 faces, 12 of which are pentagonal and 20 hexagonal.

En *abstract* de la referencia [30].

En este capítulo estudiamos la localización del electrón de valencia de átomos de H , Li y Na contenidos en tres moléculas de fullerenos diferentes. A partir de la estructura de las moléculas de fullerenos calculamos la posición de equilibrio del núcleo del átomo endohédrico como el mínimo del potencial de Lennard-Jones clásico de $N + 1$ cuerpos. Una vez que se ha determinado la posición del endoátomo, la cavidad del fullereno es modelada por un potencial de tipo cáscara atractiva de corto alcance respetando la simetría de la molécula y el átomo huésped es modelado por un potencial efectivo de un electrón. Con el objetivo

de determinar si el compuesto endohédrico está formado por un átomo neutro dentro de una molécula de fullereno neutra $X@C_N$ ó si el electrón de valencia del átomo encapsulado se localiza en el fullereno dando lugar a un estado con la forma $X^+@C_N^-$ analizamos la densidad electrónica, las proyecciones sobre los estados atómicos libres y los pesos de las ondas angulares parciales.

3.1. Introducción a los fullerenos endohédricos y motivación

Los fullerenos son moléculas estables de carbono con forma esférica, elipsoidal o cilíndrica hueca. La existencia de estas estructuras de carbono fue predicha teóricamente por diferentes autores entre los años 1965 y 1975 [31–33], pero no fue hasta 1985 cuando Kroto, Curl y Smalley observaron la molécula del C_{60} [30, 34–36] por lo que ganaron el premio Nobel de química en 1996.

A modo anecdótico, cabe mencionar que al día de hoy el C_{60} es el fullereno más popularizado por su particular geometría, ya que está formado por doce pentágonos y veinte hexágonos con una estructura igual a la de una pelota de fútbol o cúpula geodésica. Por esta llamativa característica se le denomina *buckminsterfullereno*, en honor al arquitecto Buckminster Fuller que fue quien diseñó la cúpula geodésica.

Las moléculas de fullerenos, junto con el grafeno y los nanotubos de carbono, han constituido un campo de enorme interés para investigadores de diversas áreas de la ciencia y cuentan con múltiples aplicaciones en especial en nanotecnología. Debido a sus propiedades mecánicas y electrónicas únicas, como bajo peso, gran resistencia, flexibilidad y estabilidad térmica, estas estructuras de carbono son particularmente adecuadas para la creación de nanodispositivos [37, 38].

Como los fullerenos tienen forma de cascarones esféricos o elipsoidales, una de sus características más importantes es que pueden albergar átomos en su interior formando lo que se conoce como *compuestos endohédricos*, denotados por $X@C_N$ [39–46], cuya principal ventaja es la de aislar el átomo encapsulado del ambiente. Los compuestos endohédricos son producidos en

laboratorios [47–54] y hay un gran esfuerzo (y una gran esperanza) por parte de la comunidad científica para aplicarlos a desarrollos tecnológicos que contemplan su uso como agentes transportadores de drogas en la industria farmacéutica, contenedores moleculares en general, almacenamiento de hidrógeno o litio para su uso por ejemplo en baterías, entre otras [55].

Los trabajos previos apuntan sobre todo al estudio de la estructura de capas electrónicas y propiedades espectrales de $X@C_{60}$. En todos estos trabajos el átomo encapsulado es localizado en el centro geométrico del C_{60} y la molécula de fullereno se modela por un potencial atractivo de tipo cascarón esférico de corto alcance [55–63]. Así y todo, al considerar moléculas de fullerenos más grandes, debe tenerse en cuenta que la posición del átomo confinado no es el centro geométrico de la molécula [64, 65].

Entre las varias preguntas relevantes y que aún no se ha logrado responder en forma completa acerca de los fullerenos, consideramos tres:

- (I) ¿Cómo pueden ser controlados los endoátomos?
- (II) ¿Qué nuevas características respecto de los fullerenos vacíos tienen los fullerenos endohédricos?
- (III) ¿Cómo se modifica la estructura electrónica y espectral de los endoátomos por la cáscara del fullereno?

Para acercarnos a las respuestas de estas preguntas se necesitan estudios teóricos y numéricos para interpretar y predecir los resultados experimentales. En nuestro caso podría decirse que motivados principalmente por las preguntas (II) y (III) nos propusimos estudiar la estructura electrónica del átomo confinado.

El propósito de este capítulo es, entonces, calcular y describir las esperadas diferencias entre los estados electrónicos del átomo confinado en la cavidad del fullereno y los estados del átomo libre. Nos enfocamos en sistemas de tipo $X@C_N$ con $X = H, Li, Na$ y $N = 80, 180$. Los isómeros elegidos de C_{80} fueron $C_{80} - D2 - 2$ y $C_{80} - D5d - 1$ ¹ porque esos son los dos únicos isómeros del C_{80} que han sido preparados y caracterizados como estructuras prístinas [66].

¹La notación $D2 - 2$ y $D5d - 1$ hace referencia a la simetría de la molécula.

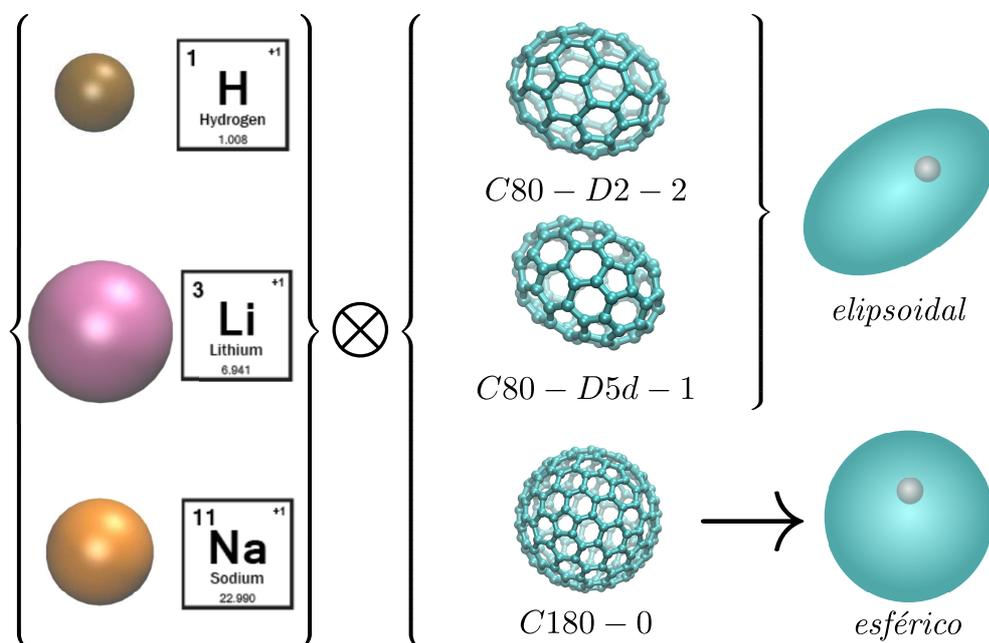


Figura 3.1: Consideramos compuestos endohédricos de hidrógeno, litio y sodio contenidos en moléculas de C_{80} (isómeros $C_{80} - D_{2-2}$ y $C_{80} - D_{5d-1}$) y C_{180} . Cada una de estas moléculas de fullerenos fue modelada por un potencial tipo cascarón de corto alcance, respetando la simetría de la molécula.

Cada una de estas moléculas de fullerenos fue modelada por un potencial tipo cascarón de corto alcance, respetando la simetría de la molécula. La molécula de C_{180} fue modelada por un cascarón esférico, mientras que los dos isómeros de C_{80} fueron descritos por un cascarón elipsoidal con los parámetros adecuados. En la figura 3.1 se muestra un resumen gráfico de nuestro trabajo.

La pregunta fundamental de nuestro trabajo podría ser enunciada de la siguiente forma: ¿el compuesto endohédrico está formado por un átomo neutro dentro de un fullereno neutro ($X@C_N$) o el electrón de valencia del átomo encapsulado se localiza en el cascarón del fullereno dando lugar a un estado de tipo zwitteriónico ($X^+@C_N^-$)? ¹¹

Con el objetivo de entender la transferencia del electrón de valencia a la

¹¹La palabra zwitterión hace referencia a una molécula que tiene carga positiva en una parte de la misma y negativa en otra pero que en su totalidad es eléctricamente neutra.

cáscara del fullereno $X@C_N \rightarrow X^+@C_N^-$ analizamos la densidad electrónica, las proyecciones sobre los estados del átomo libre y el peso parcial de las ondas angulares en función de la atracción que el fullereno ejerce sobre el electrón de valencia. Todo lo que desarrollamos en este capítulo así como los resultados presentados se basan en lo publicado en la referencia [2].

Es importante recalcar que el modelo basado en un potencial de corto alcance esférico (o elipsoidal) para la molécula del fullereno es en verdad un abordaje muy simple, pero aún así este modelo es capaz de explicar y proveer de una buena descripción del sistema y sus propiedades. Hay una gran cantidad de estudios de la estructura electrónica, así como de la fotoionización de $X@C_{60}$ donde la molécula de fullereno se modela como un cascarón esférico de corto alcance [67–71]. Todos estos estudios muestran un excelente acuerdo tanto con otros estudios teóricos más complejos (como por ejemplo trabajos basados en la teoría del funcional densidad, DFT por sus siglas en inglés, o métodos que combinan DFT para los orbitales de valencia con un potencial de tipo cascarón para los orbitales internos), así como con la sección eficaz de fotoionización o la sección eficaz de dispersión elástica de electrones obtenida experimentalmente [72–76].

Organizamos el capítulo de la siguiente manera. En la sección 3.2 hacemos una descripción completa del modelo seguido, la sección 3.3 esta dedicada a la presentación y discusión de los resultados, mientras que en la última sección (sección 3.4) resumimos nuestros principales resultados y conclusiones.

3.2. Modelo y métodos teóricos

Nuestro trabajo podría dividirse en dos cálculos principales. En un primer paso, a partir de la estructura de las moléculas de fullerenos obtuvimos la posición del átomo confinado como el mínimo del potencial clásico de $N + 1$ cuerpos como se explica en la sección 3.2.1.

Una vez que la posición del endoátomo queda determinada, calculamos la estructura electrónica del átomo encapsulado modelando el fullereno como un cascarón con simetría esférica o elipsoidal de acuerdo con la simetría de la molécula de fullereno, sección 3.2.2.

Tabla 3.1: Parámetros de Lennard-Jones para la interacción $X - C$. (a) obtenidos de la referencia [78], (b) de la referencia [79] y (c) de la referencia [80].

X	$\epsilon_{(X)}$	$\sigma_{(X)}$
$H^{(a)}$	$8.7488 \cdot 10^{-5}$	5.820
$Li^{(b)}$	$1.5921 \cdot 10^{-4}$	4.668
$Na^{(c)}$	$6.574 \cdot 10^{-5}$	5.990

3.2.1. Determinación de la posición del endoátomo

Modelamos la interacción entre el átomo huésped X y la estructura de carbono del fullereno con un potencial clásico de Lennard-Jones no ligado con cada átomo de carbono del C_N .

$$V_N^{(X)}(\vec{x}) = \sum_{i=1}^N v_{(X)}(|\vec{x} - \vec{x}_i|) \quad ; \quad v_{(X)}(r) = 4\epsilon_{(X)} \left(\left(\frac{\sigma_{(X)}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{(X)}}{r} \right)^6 \right), \quad (3.1)$$

donde \vec{x} es la posición del átomo confinado, \vec{x}_i es la posición del i -ésimo átomo de carbono sacadas de la referencia [77], y el par $\epsilon_{(X)}$, $\sigma_{(X)}$ son los parámetros de Lennard-Jones ajustados para la interacción $X - C$ y mostrados en la tabla 3.1 (en este capítulo al igual que en el anterior y en toda la tesis, usamos unidades atómicas). La posición de equilibrio \vec{x}_0 del átomo confinado X es calculada minimizando este potencial,

$$V_N^{(X)}(\vec{x}_0) = \min_{\{\vec{x}\}} V_N^{(X)}(\vec{x}). \quad (3.2)$$

En la figura 3.2 mostramos para el caso del hidrógeno el potencial de Lennard-Jones $V_N^{(H)}$ calculado a lo largo de una línea entre el centro geométrico de la molécula de C_N y alguno de sus átomos de carbono elegido en forma arbitraria. Los cálculos fueron hechos para $N = 60, 80, 180, 320$ y las posiciones de los átomos de carbono se fijaron de acuerdo a la estructura de las moléculas de fullereno [77]. En la figura 3.2 se puede ver que solo para el C_{60} la posición del mínimo es el centro de la molécula, es decir $\vec{x}_0 = 0$. En cambio, para fullerenos más grandes el átomo huésped no está localizado en el centro geométrico del fullereno.

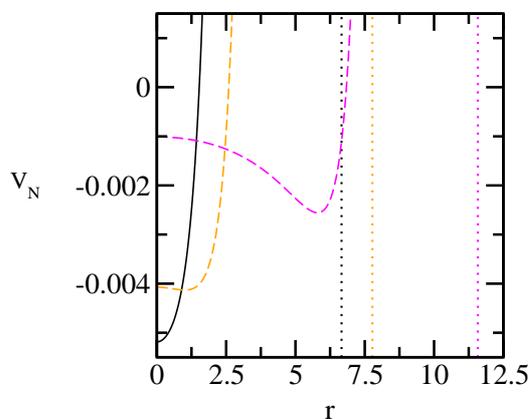


Figura 3.2: Potencial de Lennard-Jones de la Eq.(3.1) para un átomo de hidrógeno dentro de una molécula de C_N para $N = 60$ (línea negra), $N = 80$ (línea anaranjada cortada) y $N = 180$ (línea magenta cortada). El tamaño promedio de las moléculas de fullerenos se muestra como una línea cortada del mismo color que las curvas del potencial.

3.2.2. Cálculo de los estados electrónicos

Como ya mencionamos en la introducción, la mayoría de los estudios de compuestos endohédricos del tipo $X@C_N$ han sido realizados con $N = 60$ y el endoátomo localizado en el centro de la molécula de fullereno que es modelado con un potencial esférico [55–63]. Sin embargo, como mostramos en la figura 3.2, para $N > 60$ la posición de equilibrio del átomo confinado no es el centro del fullereno. En estos casos el sistema no es esféricamente simétrico y por lo tanto la ecuación de Schrödinger no es separable en variables angulares y radiales.

El sistema $X@C_N$ se modeló con el siguiente Hamiltoniano de un electrón,

$$H_X = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_X(\vec{x}) + V_F(\vec{x}) \quad , \quad (3.3)$$

donde el potencial V_F modela la interacción electrón-fullereno y el potencial V_X representa la interacción del electrón de valencia con el carozo (*core*) multielectrónico. Para $X = H, Li, Na$ planteamos un potencial efectivo para el electrón de valencia que incluye el efecto promedio de los electrones de las capas internas [81–88],

$$V_X(r) = -\frac{1}{r} \left\{ (Z - N_c) + N_c (e^{-2\alpha r} + \beta r e^{-2\gamma r}) \right\} \quad (3.4)$$

donde r es la distancia entre el electrón externo (de valencia) y el núcleo cargado positivamente (*core* multielectrónico), Z es el número de protones del núcleo y N_c es el número de electrones en el *core* multielectrónico.

Tabla 3.2: Parámetros del potencial efectivo para el electrón de valencia de H , Li y Na dado por la Ec. (3.4), obtenidos de la referencia [85].

X	H	Li	Na
Z	1	3	11
N_c	0	2	10
α	0	1.6559	1.8321
β	0	1.6559	1.0591
γ	0	1.6559	1.3162

Los parámetros α , β y γ (véase la tabla 3.2) fueron tomados de la referencia [85]. En esta referencia los autores eligen los parámetros que muestran el mejor acuerdo entre los niveles de energía del átomo libre obtenidos resolviendo la ecuación de Schrödinger con el potencial de la Ec. (3.4) y los valores experimentales de las energías de ionización del electrón de valencia. En otras palabras, el potencial efectivo de la Ec. (3.4) sirve para calcular los estados nl del hidrógeno, los estados $1s^2 nl$ del litio y los estados $1s^2 2s^2 2p^6 nl$ del sodio.

En el caso del Li , los parámetros del potencial $\alpha = \beta = \gamma$ describen la carga efectiva del *core* $1s^2$. Nótese además que para el caso del hidrógeno $N_c = 0$ y por lo tanto V_H (Ec. (3.4) con $X = H$) se reduce a la interacción Coulombiana entre protón y electrón con la que se calculan los niveles de energía del átomo de hidrógeno.

El potencial de interacción entre el fullereno y el electrón de valencia V_F es modelados por una cáscara de corto alcance. El cascarón esférico toma la forma

$$V_F^{esferico}(\vec{x}) = \begin{cases} -U_0 & \text{si } R - \Delta < r < R + \Delta \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases}, \quad (3.5)$$

donde R es la posición radial promedio de los átomos de carbono en el fullereno, 2Δ es el ancho del cascarón, y U_0 la profundidad efectiva del pozo asociado al cascarón.

Los isómeros elipsoidales del C_{80} fueron modelados por una cáscara elipsoidal,

$$V_F^{elipsoidal}(\vec{x}) = \begin{cases} -U_0 & \text{si } R(\theta) - \Delta < r < R(\theta) + \Delta \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases}, \quad (3.6)$$

donde $R(\theta) = \left\{ \frac{\cos^2(\theta)}{a^2} + \frac{\sin^2(\theta)}{b^2} \right\}^{-\frac{1}{2}}$ para el ángulo polar $0 \leq \theta \leq \pi$ (coordenadas esféricas), a y b son los semi-ejes del elipsoide, y Δ y U_0 igual que como fueron definidos más arriba. Los valores de todos estos parámetros se muestran en la tabla 3.3. En todos los casos $2\Delta = 1.89$, valor sacado de la referencia [56].

C_N	$C_{80} - D2 - 2$	$C_{80} - D5d - 1$	$C_{180} - 0$
R	7.540	7.554	11.305
a	8.84	9.19	1
b	6.94	6.74	1

Tabla 3.3: Parámetros de los cascarones esféricos y elipsoidales con los que se modelaron las distintas moléculas de fullerenos C_N .

Nuestro caballito de batalla es el método variacional de Ritz con una base de funciones de cuadrado integrable, de soporte compacto y que se adapta a diferentes condiciones de contorno. Como el hamiltoniano es invariante ante rotaciones respecto del eje z , la función de onda puede escribirse como

$$\Psi(\vec{x}) = \frac{u(r, \theta)}{r} \Phi_{L_z}(\phi), \quad (3.7)$$

donde Φ_{L_z} es una autofunción normalizada de L_z , la componente z del momento angular. Para expandir la función $u(r, \theta)$ usamos una base de polinomios B-Splines,

$$u(r, \theta) = \sum_{i,j} c_{i,j} B_{i,k}(r) B_{j,\tilde{k}}(\theta), \quad (3.8)$$

$B_{i,k}(r)$, $B_{j,\tilde{k}}(\theta)$ son polinomios B-Splines radiales y angulares de orden k y \tilde{k} definidos en los intervalos $[0, r_{max}]$ y $[0, \pi]$ respectivamente. Una vez que se define el conjunto de funciones usadas como base, la ecuación de Schrödinger puede ser expresada en forma matricial

$$H \vec{c} = E S \vec{c}, \quad (3.9)$$

donde E es la energía, \vec{c} es el vector de coeficientes del estado electrónico y S es la matriz de solapamiento (*overlap*) de la base. Este método permite calcular la estructura electrónica (orbitales y niveles de energía) mediante la diagonalización de la matriz del Hamiltoniano.

Los resultados numéricos son obtenidos definiendo un radio de corte r_{max} . Luego, el intervalo $[0, r_{max}]$ es dividido en I sub-intervalos iguales. Los polinomios B-Splines [89, 90] son funciones a trozos definidas por una secuencia de *knots* $t_1 = 0 \leq t_2 \leq \dots \leq t_{2k+I-1} = r_{max}$ (en castellano se usa la palabra *nodo*, en este trabajo usaremos el término en inglés para evitar confusiones) y la siguiente relación de recurrencia

$$B_{i,1}(r) = \begin{cases} 1 & \text{si } t_i \leq r < t_{i+1} \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases}, \quad (3.10)$$

$$B_{i,k}(r) = \frac{r - t_i}{t_{i+k-1} - t_i} B_{i,k-1}(r) + \frac{t_{i+k} - r}{t_{i+k} - t_{i+1}} B_{i,k-1}(r) \quad (\text{si } k > 1). \quad (3.11)$$

En nuestros cálculos usamos B-Splines de orden siete en ambas variables. La secuencia de *knots* se eligió para satisfacer las condiciones de contorno de nuestro problema. En la variable angular la secuencia de *knots* tenía \tilde{k} múltiples *knots* en $\theta = 0, \pi$. En la variable radial la secuencia de *knots* tenía k múltiples *knots* en $r = 0, r_{max}$; $k - 2$ múltiples *knots* en la posición del núcleo del endoátomo (condición de cúspide o *cusp-condition*); y sólo en el caso del modelo esférico, $k - 3$ múltiples *knots* en el radio interno y externo del cascarón esférico. Esto último no es posible en el modelo elipsoidal debido a que la definición del cascarón involucra tanto variables angulares como radiales.

Un detalle no menor es que en la variable angular la secuencia de *knots* se eligió con la distribución de puntos de la cuadratura de Gauss-Legendre. Se eligió esta distribución porque al comparar la convergencia de los valores numéricos de los niveles de energía de un átomo de hidrógeno confinado en una cavidad esférica impenetrable ubicado en diferentes posiciones del eje z , la distribución de Gauss-Legendre presenta grandes ventajas numéricas cuando se la compara con distribuciones de otro tipo [64, 65], ya que la

convergencia es más rápida y para un mismo tamaño de base la precisión es mayor.

3.3. Resultados y discusión

3.3.1. Posición del endoátomo

Para obtener la posición del átomo confinado minimizamos el potencial de interacción entre el átomo X y los átomos de carbono de la molécula de fullereno, dado por la Ec. (3.1). Como ya se dijo, la localización de los átomos de carbono fueron fijadas de acuerdo a las estructuras de los fullerenos tomadas de la referencia [77].

Dado que la molécula de $C_{180} - 0$ tiene forma esférica bien definida la posición del endoátomo es la norma euclídea del vector del mínimo absoluto \vec{x}_0 obtenido a partir de la Ec. (3.2).

Por otro lado, las moléculas de $C_{80} - D2 - 2$ y $C_{80} - D5d - 1$ tienen forma elipsoidal, simetría que es en realidad ligeramente rota por la naturaleza discreta del fullereno. Esto quiere decir que la densidad atómica no se distribuye de forma constante en el elipsoide sino que los átomos de carbono se localizan en posiciones definidas. Esto es también válido para el $C_{180} - 0$, pero como este último tiene forma esférica los efectos se atenúan.

Si la densidad atómica sobre el elipsoide asociado a los isómeros del C_{80} fuera constante entonces, debido a la simetría elipsoidal, esperaríamos dos mínimos globales del potencial de la Ec. (3.1) degenerados y ubicados de manera simétrica respecto del centro geométrico sobre el semi-eje mayor de la molécula. Sin embargo, como la distribución de los átomos de carbono del fullereno es discreta, el potencial de $N + 1$ cuerpos presenta un mínimo global y un segundo mínimo cuasi-degenerado, ambos sobre el semi-eje mayor [2].

Para poder apreciar la simetría de los isómeros de C_{80} , consideramos algún plano arbitrario que contenga a los vectores del mínimo global o absoluto y el segundo mínimo cuasi-degenerado, siempre pensando el cero del sistema de referencia en el centro geométrico de la molécula. Llamaremos a este plano como plano de los mínimos. Definimos β como el ángulo entre el mínimo global y un vector genérico que barre el plano de los mínimos (véase figura

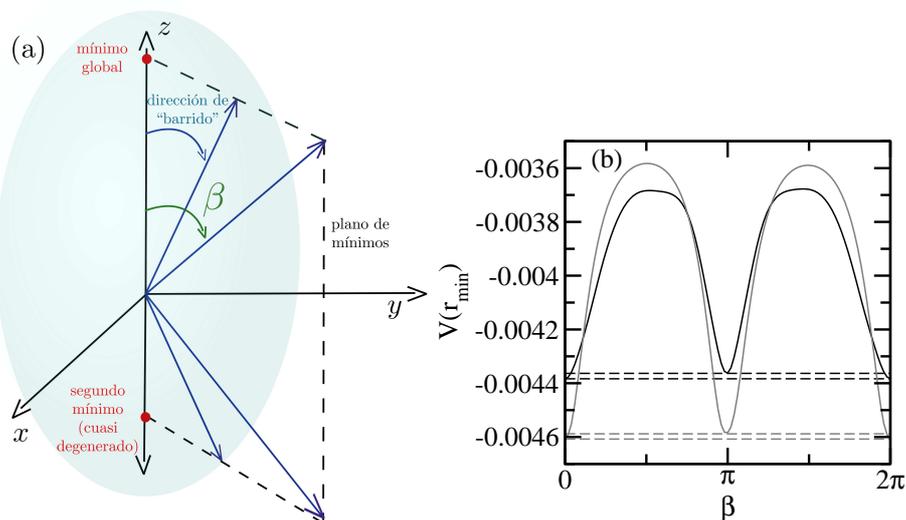


Figura 3.3: (a) Esquema de la definición de β . (b) Mínimo del potencial de Lennard-Jones dado por la Ec. (3.1) para $Li@C_{80}-D2-2$ (línea negra) y $Li@C_{80}-D5d-1$ (línea gris) sobre una dirección arbitraria en el plano que contiene los vectores del mínimo globales y el segundo mínimo (cuasi-degenerados). Los mínimos se muestran como líneas cortadas del mismo color que las curvas de potencial.

3.3(a)). Si a medida que ese vector genérico barre el plano calculamos, en cada una de las direcciones que ese vector va marcando, el mínimo local del potencial $V_N^{(X)}$ de la Ec. (3.1), denotado por $V_N^{(X)}(r_{min})$, y lo graficamos en función de β obtenemos la figura 3.3(b), que se ha realizado para el caso del Li confinado en moléculas de $C_{80}-D2-2$ (línea negra) y $C_{80}-D5d-1$ (línea gris). En la figura se puede ver que el mínimo global del potencial y el segundo mínimo cuasi-degenerado (indicados con una línea punteada del mismo color que las curvas del potencial) están separados por una barrera de potencial. Gracias a la presencia de esa barrera podemos asegurar que, en una primera aproximación, la posición de equilibrio del endoátomo es la del mínimo global.

Finalmente, mostramos las posiciones de equilibrio $|\vec{x}_0|$ para cada uno de los compuestos endohédricos analizados en la tabla 3.4. Además, las posiciones del hidrógeno, litio y sodio encapsulados dentro del $C_{80}-D2-2$ se muestran en la figura 3.4.

X	$C_{80} - D2 - 2$	$C_{80} - D5d - 1$	$C_{180} - 0$
H	1.214	1.386	5.310
Li	3.536	3.837	6.622
Na	0.321	0.381	5.127

Tabla 3.4: Posiciones de equilibrio $|\vec{x}_0|$ para los compuestos endohédricos $X@C_N$ con $X = H, Li, Na$.

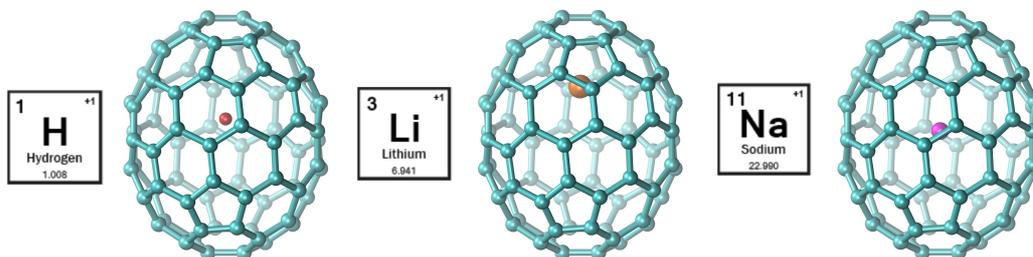


Figura 3.4: Posiciones de equilibrio de $X@C_{80} - D2 - 2$ con $X = H, Li, Na$.

3.3.2. Estados electrónicos

Una vez que la posición del átomo encapsulado ha sido determinada nos concentramos en los estados del electrón de valencia. Con el objetivo de estudiar cómo las propiedades espectrales de átomos de H , Li y Na son modificadas por el cascarón del fullereno nuestros cálculos incluyeron valores para la profundidad del cascarón atractivo de U_0 en el rango $[0, 1.5]$.

Los primeros cuatro niveles de energía del endoátomo para cada una de las moléculas de fullereno consideradas se muestran en la figura 3.5 en función de U_0 . Los compuestos endohédricos con $C_{80} - D2 - 2$ en líneas negras, $C_{80} - D5d - 1$ en líneas anaranjadas de puntos y rayas y $C_{180} - 0$ en líneas grises de puntos y rayas.

Incluso cuando las diferencias principales en el espectro pueden observarse entre los isómeros de C_{80} y la molécula de $C_{180} - 0$ esta diferencia es pequeña porque la distancia entre el *core* del átomo X y la cáscara del fullereno está determinada por el parámetro $\sigma_{(X)}$ del potencial de la Ec. (3.1). En la tabla 3.5 puede apreciarse que para cada elemento (H , Li y Na) encapsulado en las distintas moléculas de fullereno consideradas, la distancia entre el núcleo del endoátomo y la parte más cercana del cascarón del fullereno tiene valores

más o menos similares entre sí y además similares al valor de $\sigma_{(X)}$. Notar que para el caso del $C_{180} - 0$ el acuerdo entre $\sigma_{(X)}$ y la distancia entre el núcleo del endoátomo y el cascarón es mayor. Esto nos hace pensar que al considerar fullerenos C_N cada vez mayores a partir de cierto número de átomos de carbono esta distancia sería casi independiente del tamaño del C_N .

X	$C_{80} - D2 - 2$	$C_{80} - D5d - 1$	$C_{180} - 0$	$\sigma_{(X)}$
H	6.77	6.57	5.995	5.820
Li	5.30	5.32	4.683	4.668
Na	6.93	6.73	6.178	5.990

Tabla 3.5: Distancia entre el núcleo del átomo encapsulado y el cascarón del fullereno para los compuestos endohédricos $X@C_N$ con $X = H, Li, Na$. Se incluyen además los datos de $\sigma_{(X)}$ a fines comparativos (última columna de izquierda a derecha).

Al variar la profundidad del pozo del cascarón, incluso para valores de $U_0 > 0.6$, el estado fundamental del H permanece estable en el valor de la energía de ionización del estado fundamental del átomo libre $E_0 = -0.5$ ⁱⁱⁱ. Este comportamiento también fue observado para el C_{60} en la referencia [61]. Dicho de otra manera, el estado electrónico fundamental del hidrógeno está fuertemente localizado alrededor del núcleo y por ende no se ve influenciado por el potencial del cascarón externo de carbono hasta que el fullereno se vuelve lo suficientemente atractivo. Los otros estados del H , así como los estados del Li y Na , son influenciados por el cascarón atractivo del fullereno incluso para valores de U_0 pequeños. Esto se debe a que todos estos estados son estados más deslocalizados, con energía de ionización menor.

El método variacional de Ritz no solo provee de los autovalores de la matriz del Hamiltoniano, sino también de las autofunciones. La probabilidad de encontrar al electrón de valencia alrededor de una dada posición determinada por r, θ es proporcional a $r^2 \rho(r, \theta) dr d\theta = u^2(r, \theta) dr d\theta$, donde $u(r, \theta)$ está definida en la Ec. (3.7).

La probabilidad de hallar el electrón de valencia en el plano xz para los estados fundamental ($n = 1$) y primer excitado ($n = 2$) de $X@C_{80} - D2 - 2$

ⁱⁱⁱComo a lo largo del trabajo usamos unidades atómicas, la energía está en Hartrees.

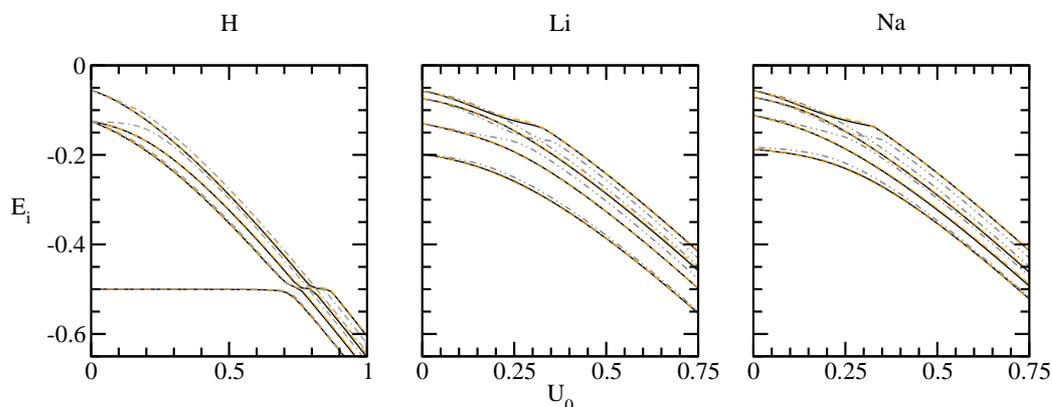


Figura 3.5: Primeros cuatro autovalores para los átomos encapsulados de H , Li y Na en moléculas de $C_{80} - D2 - 2$ (línea negra), $C_{80} - D5d - 1$ (línea anaranjada de puntos y rayas), y $C_{180} - 0$ (línea gris de puntos y rayas).

se muestran en la figura 3.6. Notar que el endoátomo está localizado en el semi-eje positivo del eje z en la posición dada por la tabla 3.4.

Esta figura muestra varias características interesantes. En primer lugar, la simetría de la localización del electrón de valencia en la cáscara del fullereno depende tanto de la distancia del endoátomo al centro geométrico de la molécula (origen del sistema de coordenadas) como de la simetría del estado atómico libre (estado para $U_0 = 0$), es decir, ondas de tipo s para el estado fundamental y de tipo p para el primer estado excitado.

Físicamente esperamos que un electrón en una onda s sin una dirección espacial preferencial se localice en la parte del cascarón del fullereno más cercana. En el caso de un electrón en una onda de tipo p , con una preferencia espacial por el semi-eje positivo y negativo del eje z (que denotaremos por $z+$ y $z-$) esperamos una competencia entre esta preferencia espacial y la tendencia a localizarse en la parte más cercana del cascarón atractivo del fullereno. La variable decisiva en esta competencia es la distancia entre el núcleo del átomo encapsulado y el centro geométrico del fullereno [2].

En el caso del Na , cuyo núcleo es entre los tres elementos considerados el que se ubica más cerca del centro geométrico del fullereno, el electrón de valencia en el estado fundamental se localiza en todo el cascarón del fullereno cuando el fullereno se vuelve cada vez más atractivo. Por otro lado, un elec-

trón en el primer estado excitado del Na se va a localizar mayoritariamente en los “hemisferios” superior e inferior de la cáscara de fullereno, con una simetría característica de las ondas de tipo p .

En el caso del Li , cuyo núcleo es entre los tres elementos considerados el que se localiza más lejos del centro geométrico del fullereno, un electrón de valencia en el estado fundamental se localiza en la parte más cercana del cascarón del fullereno, que es el “hemisferio” superior. Un electrón en el primer estado excitado del Li también se localiza en el “hemisferio” inferior debido a la simetría de tipo p del estado inicial o libre ($U_0 = 0$).

Como dijimos, el estado fundamental del H permanece inalterado hasta que el cascarón del fullereno se vuelve lo suficientemente atractivo ($U_0 \sim 0.73$), y para valores de U_0 por encima de este valor crítico el electrón pasa a localizarse en el fullereno.

El primer estado excitado del H presenta un fenómeno muy interesante que coincide con los valores de U_0 del anticruce de los niveles de energía, $U_0 \sim [0.6, 0.76]$ en la figura 3.5. Al aumentar el valor de U_0 en el rango $U_0 \sim [0, 0.6]$ el electrón pasa a localizarse en el fullereno mientras que para los valores del anticruce $U_0 \sim [0.6, 0.76]$ el electrón es confinado en el átomo y nuevamente relocalizado en el fullereno con una nueva simetría. Un efecto similar fue descrito y denominado *mirror collapse* por Connerade *et al.* para el caso del C_{60} en la referencia [57].

Con el objetivo de clarificar las características observadas en la figura 3.6 calculamos en función de U_0 la probabilidad de hallar el electrón en el interior de la molécula de fullereno,

$$\rho_{in} = \langle \Psi(\vec{x}) | \Psi(\vec{x}) \rangle_{V_{fin}} = \int_0^\pi \int_0^{R(\theta)-\Delta} u^2(r, \theta) dr \sin \theta d\theta, \quad (3.12)$$

donde V_{fin} es el volumen interno del fullereno. También calculamos la probabilidad de encontrar el electrón de valencia en el “hemisferio” positivo superior del cascarón del fullereno (denotado por ρ_{f+})

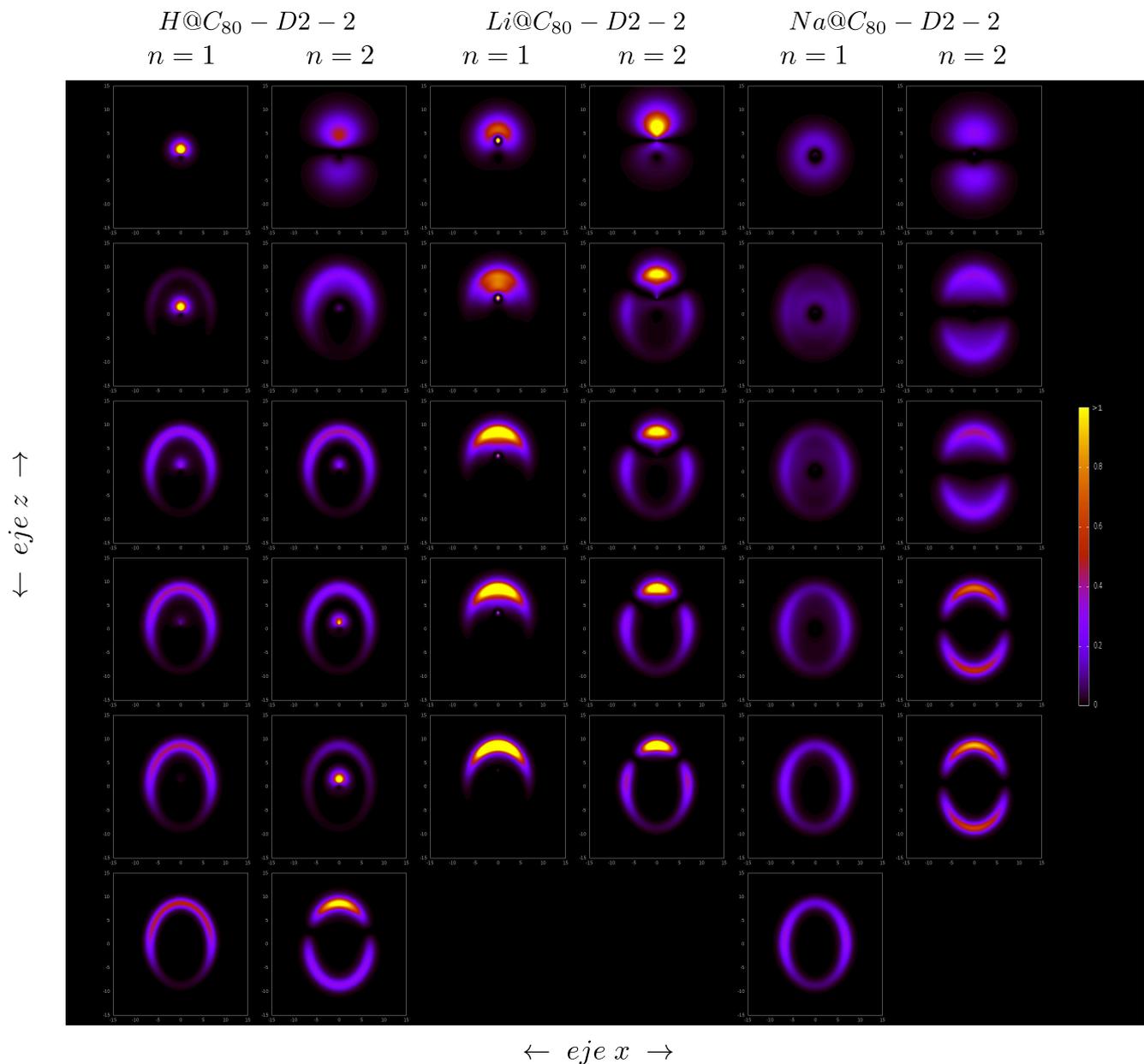


Figura 3.6: Densidad de probabilidad en el plano xz para el electrón de valencia en el estado fundamental ($n = 1$) y primer estado excitado ($n = 2$) de $X@C_{80} - D2 - 2$ para valores cada vez mayores de U_0 desde arriba hacia abajo. Para $H@C_{80} - D2 - 2$ y $n = 1$ los valores son $U_0 = 0, 0.682, 0.736, 0.764, 0.818, 1.364$, para $n = 2$ los valores son $U_0 = 0, 0.245, 0.682, 0.709, 0.736, 0.764$. Para $Li@C_{80} - D2 - 2$ y $n = 1$ los valores son $U_0 = 0, 0.191, 0.409, 0.491, 0.955$, para $n = 2$ los valores son $U_0 = 0, 0.273, 0.382, 0.545, 0.955$. Para $Na@C_{80} - D2 - 2$ y $n = 1$ los valores son $U_0 = 0, 0.191, 0.273, 0.355, 0.545, 0.818$ y para $n = 2$ los valores son $U_0 = 0, 0.191, 0.273, 0.682, 0.955$.

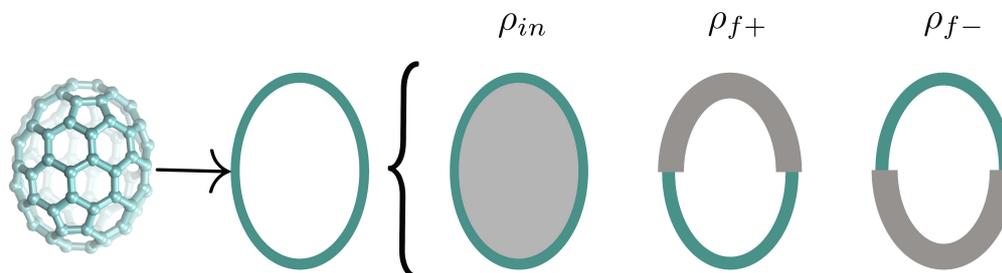


Figura 3.7: Esquema de los volúmenes del fullereno sobre los cuales se definen las probabilidades ρ_{in} , ρ_{f+} y ρ_{f-} .

$$\rho_{f+} = \langle \Psi(\vec{x}) | \Psi(\vec{x}) \rangle_{V_{f+}} = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_{R(\theta)-\Delta}^{R(\theta)+\Delta} u^2(r, \theta) dr \sin \theta d\theta, \quad (3.13)$$

donde V_{f+} es el volumen del “hemisferio” superior de la molécula de fullereno. La probabilidad de hallar el electrón en el “hemisferio” inferior del fullereno ρ_{f-} se define de una manera similar. Véase la figura 3.7 para una representación esquemática de los volúmenes de los fullerenos sobre los cuales se definen las probabilidades ρ_{in} , ρ_{f+} y ρ_{f-} .

Todas estas probabilidades se muestran en la figura 3.8 para el estado fundamental y en la figura 3.9 para el primer estado excitado.

En las figuras se puede ver que el electrón de valencia del Li y del Na pasan a estar localizados en el cascarón del fullereno apenas la interacción con el fullereno es no nula. Además esta localización tiene lugar de forma suave y monótona.

Los estados electrónicos del hidrógeno muestran un comportamiento diferente. La localización en el fullereno de un electrón en el estado fundamental ocurre en forma escalonada para valores de $U_0 \sim 0.73$, como se puede ver de las curvas tipo escalón de ρ_{in} , ρ_{f+} y ρ_{f-} en la figura 3.8.

El reconfinamiento del electrón en el primer estado excitado del hidrógeno en un rango pequeño de U_0 se ve reflejado en el agudo pico de ρ_{in} (véase figura 3.9(a)) para $U_0 \sim [0.6, 0.76]$ en el caso de los isómeros de C_{80} , y en el intervalo $[0.65, 0.82]$ para la molécula de C_{180} . Como es de esperar, para esos valores

de U_0 , ρ_{f+} , y ρ_{f-} muestran un decrecimiento apreciable.

Como se puede ver en las figuras 3.8 y 3.9, la principal diferencia en la localización del electrón de valencia del átomo huésped se da entre los compuestos endohédricos formados con isómeros del C_{80} y aquellos formados con moléculas de C_{180} . Comparando los compuestos endohédricos formados por las distintas moléculas de fullereno consideradas podemos ver que el caso del C_{180} es el que presenta la distancia más grande entre los núcleos del átomo encapsulado y el “hemisferio” inferior del cascarón del fullereno. Como consecuencia de esto, un electrón en el estado fundamental de cualquiera de los elementos considerados se localiza solo en $f+$ (véase figura 3.8) mientras que el primer estado excitado (onda p para $U_0 = 0$) se localiza mayoritariamente en $f+$ mostrando una localización pobre en $f-$, como puede verse en la figura 3.9.

En el caso de los isómeros de C_{80} , el núcleo de Na es el que se localiza más cerca del centro geométrico del fullereno y por lo tanto sus estados muestran una localización equilibrada en todo el cascarón del fullereno con preferencia espacial por las puntas de los “hemisferios” en el caso $n = 2$ (ver figura 3.9(b)) por tratarse de una onda p . Por otro lado, un electrón de valencia en el estado fundamental del Li muestra una completa localización en $f+$, y como es de esperar por la simetría del estado del átomo libre, el primer estado excitado presenta una localización más equilibrada entre $f+$ y $f-$ [2].

A esta altura uno podría preguntarse si el reconfiamiento que presenta el primer estado excitado del hidrógeno es un reconfiamiento en el átomo o sólo hacia el interior del fullereno. Para responder esta pregunta calculamos las proyecciones sobre los estados del átomo libre, es decir, sin interacción con el fullereno ($U_0 = 0$),

$$\Lambda_{n,n_0} = \langle \Psi_n(U_0) | \Psi_{n_0}(U_0 = 0) \rangle, \quad (3.14)$$

donde $n_0 = 1, 2$ denota el estado fundamental y primer estado excitado del átomo libre. La proyección sobre el primer estado excitado del H sobre los estados del átomo libre se muestran en la figura 3.10. En la figura puede verse que el reconfiamiento del electrón es efectivamente en el átomo con un estado muy parecido al estado fundamental del átomo libre y no solo el

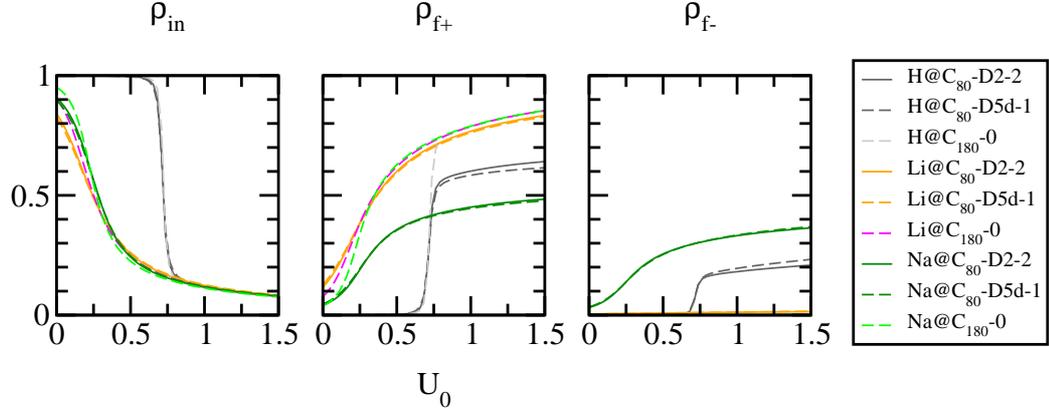


Figura 3.8: Probabilidad de hallar el electrón de valencia dentro del fullereno ρ_{in} (primer panel de izquierda a derecha) y localizado en los “hemisferios” superior e inferior del cascarón del fullereno ρ_{f+} y ρ_{f-} respectivamente (segundo y tercer panel). Todas estas probabilidades corresponden al estado fundamental de los distintos compuestos endohédricos considerados.

retorno del electrón hacia el interior del fullereno.

Para finalizar, hicimos un análisis de la mezcla de las distintas ondas angulares parciales. Para esto seguimos a Kang *et al.* [65] y calculamos el peso de las distintas ondas angulares para el estado fundamental y el primer estado excitado.

Partiendo de la condición de normalización de la función de onda, usando la Ec. (3.8) y expandiendo el polinomio B-Spline angular en polinomios de Legendre,

$$B_{j,\tilde{k}}(\theta) = \sum_l A_l^{j,\tilde{k}} P_l(\theta), \quad (3.15)$$

es posible definir una matriz de solapamiento de las ondas parciales con elementos dados por

$$\tilde{S}_{\{i,j\},\{\tilde{i},\tilde{j}\}}^{(l)} = \left\{ \int_0^{r_{max}} B_{i,k}(r) B_{\tilde{i},\tilde{k}}(r) dr \right\} \left\{ \frac{2}{2l+1} A_l^{j,\tilde{k}} A_l^{\tilde{j},\tilde{k}} \right\}. \quad (3.16)$$

Basándonos en esta definición, obtenemos los pesos de las ondas angulares parciales

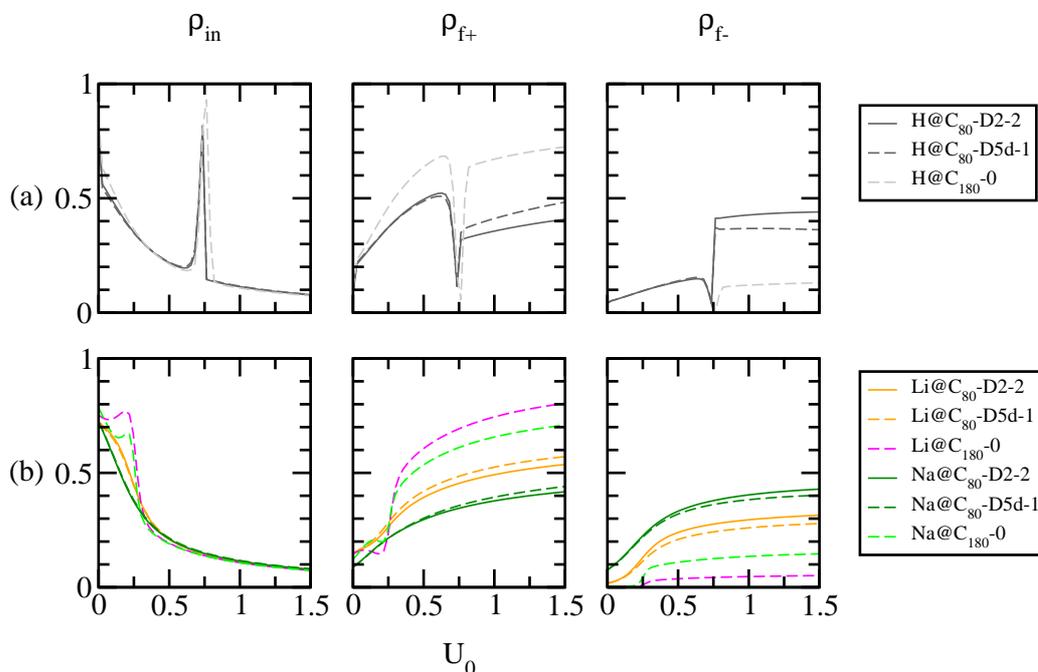


Figura 3.9: Probabilidad de hallar el electrón de valencia dentro del fullereno ρ_{in} (primera columna de izquierda a derecha) y localizado en los “hemisferios” superior e inferior del cascarón del fullereno ρ_{f+} y ρ_{f-} respectivamente (segunda y tercera columna). El caso del hidrógeno figura en la fila superior y el del litio y el sodio en la fila inferior. Todas estas probabilidades corresponden al primer estado excitado de las distintas moléculas consideradas.

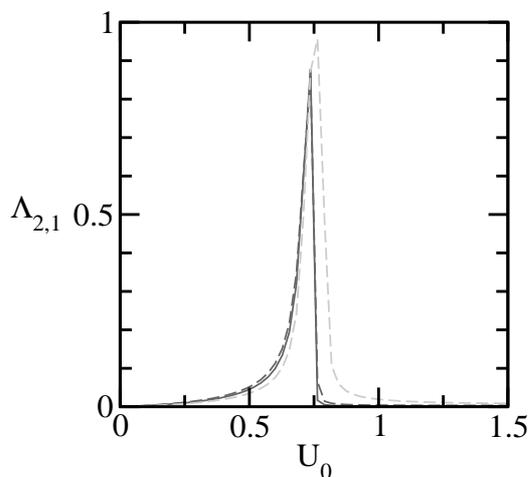


Figura 3.10: Proyección del primer estado excitado sobre el estado fundamental del átomo libre para el $H@C_{80}-D2-2$ (línea gris oscuro continua) $H@C_{80}-D5d-1$ (línea gris oscuro cortada) y $H@C_{180}-0$ (línea gris clara cortada).

$$W_l = \vec{c} \tilde{S}_l \vec{c}. \quad (3.17)$$

Los pesos parciales de las ondas s , p y d en función de U_0 se muestran en la figura 3.11 para los isómeros de C_{80} .

Como era de esperar, a mayor distancia entre el núcleo del átomo encapsulado y el centro geométrico del fullereno más mezcladas están las ondas angulares parciales. Por lo tanto, los estados del litio endohédrico presentan una mayor mezcla de las ondas angulares parciales (ver figuras 3.11(c) y (d)) mientras que el sodio endohédrico tiene estados con momentos angulares más puros o definidos, ya que un electrón en el estado fundamental de valencia del Na es mayoritariamente una onda s (véase la figura 3.11(e)) y el primer estado excitado una onda p como se puede ver en la figura 3.11(f).

Todos los pesos de las ondas angulares parciales para el caso del hidrógeno exhiben un comportamiento cuasi-crítico en $U_0 = U_0^{(c)} \sim 0.73$, como se puede ver en la figura 3.11(a) y (b). En particular, el primer estado excitado del $H@C_{80}$ cambia su peso parcial principal de s a p característica apreciable en la figura 3.11(b). Esto significa que al aumentar desde cero los valores de U_0 un electrón en este estado se localiza en el fullereno como una onda s . Luego, si los valores de U_0 siguen aumentando hasta llegar a un intervalo pequeño alrededor de los valores del anticruce $U_0^{(c)}$ el electrón se confina en el átomo y vuelve a localizarse en el fullereno pero esta vez como una onda p [2].

3.4. Resumen y conclusiones

En este capítulo describimos cómo el electrón de valencia de átomos de H , Li y Na encapsulados en tres moléculas de fullereno distintas $C_{80} - D2 - 2$, $C_{80} - D5d - 1$ y $C_{180} - 0$ se localizan en el fullereno cuando la magnitud de la interacción atractiva con la estructura de carbono aumenta.

Usamos la estructura de las moléculas de fullerenos para calcular la posición de equilibrio del átomo endohédrico como el mínimo del potencial de Lennard-Jones clásico de $N + 1$ cuerpos. Con los parámetros de Lennard-Jones dados por la tabla 3.1 obtuvimos que los átomos de Li se ubican más lejos del centro geométrico de la molécula de fullereno que los de H y Na en

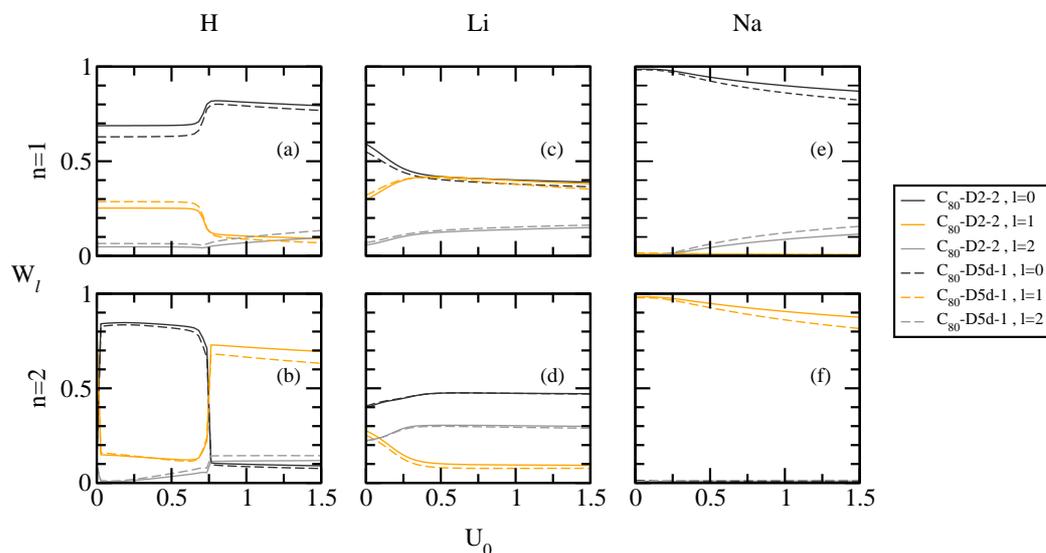


Figura 3.11: Pesos de las ondas angulares parciales s , p , y d para los isómeros de C_{80} . Las columnas pertenecen a los diferentes elementos (H , Li y Na de izquierda a derecha) y las filas corresponden al estado fundamental y primer excitado (fila superior e inferior respectivamente).

todos los casos considerados.

Una vez que determinamos la posición del endoátomo, la molécula de fullereno fue modelada por un potencial de tipo cascarón atractivo de corto alcance respetando siempre la forma del fullereno y el átomo encapsulado se modeló con un potencial efectivo de un electrón. La molécula de C_{180} fue modelada como un cascarón esférico mientras que los dos isómeros del C_{80} fueron descriptos por cascarones elipsoidales con parámetros apropiados.

Encontramos que la localización del electrón de valencia en el cascarón del fullereno depende de la distancia entre el núcleo del átomo encapsulado y el centro geométrico del fullereno así como de la simetría del estado del átomo libre (átomo sin interacción con el fullereno). Como se esperaba, las principales diferencias entre las moléculas de fullereno fueron observadas al comparar el C_{180} con los isómeros del C_{80} .

El electrón de valencia del Li y del Na se localizan en el cascarón del fullereno en forma continua y monótona, aún para interacciones con el fullereno es muy pequeñas (U_0 casi nulo). Por lo tanto los átomos de Li y Na dentro

de la molécula de fullereno se presentan en un estado de tipo zwitterión, es decir el compuesto endohédrico tiene la forma $Li^+@C_N^-$ y $Na^+@C_N^-$.

Los estados electrónicos del hidrógeno presentan un comportamiento diferente. Para entender esto, analizamos la densidad de probabilidad electrónica, las proyecciones sobre los estados del átomo libre y el peso de las ondas angulares parciales.

El estado fundamental del H permanece inalterado hasta que la atracción que ejerce el fullereno, representada en la profundidad del pozo del cascarón U_0 , es lo suficientemente grande lo que en este caso quiere decir valores ~ 0.73 (siempre en unidades atómicas); por encima de este valor el electrón se localiza en el fullereno y las funciones analizadas (como la densidad de probabilidad) muestran cambios de tipo escalón. Todo esto señala que el compuesto endohédrico en el caso del hidrógeno está formado por un átomo neutro dentro de un fullereno neutro, $H@C_N$.

El primer estado excitado del H presenta un fenómeno muy interesante para valores de U_0 que coinciden con aquellos valores del anticruce de los niveles de energía. Si se aumenta el valor de U_0 manteniéndose por debajo de los valores asociados al anticruce, el electrón se localiza en el fullereno como una onda s . Para los valores de U_0 en el pequeño intervalo del anticruce, el electrón es confinado en el átomo en un estado similar al estado fundamental del átomo libre, mientras que para valores de U_0 ligeramente por encima del anticruce, el electrón se relocaliza en el fullereno pero esta vez como una onda p . Este intercambio entre los pesos de las principales ondas angulares puede ser entonces una forma posible de definir el valor de U_0 del cruce evitado. Véase la figura 3.11(b), donde el *switch* entre la curva de los pesos de las ondas s y p marcan como valor del anticruce $U_0 \sim 0.75$.

Queremos hacer hincapié en que la variación experimental del parámetro U_0 presenta una gran dificultad. De hecho este parámetro en general se fija de acuerdo a la afinidad electrónica, por ejemplo, para el C_{80} modelado como una esfera (de radio dado por la tabla 3.3) se tiene $U_0^{af e^-} \sim 0.32$, y para el C_{180} , $U_0^{af e^-} \sim 0.29$. Para fijar este parámetro se debe calcular el estado fundamental de un único electrón confinado en la molécula de fullereno (modelada por el cascarón de simetría adecuada) en función de U_0 . El valor de $U_0^{af e^-}$ se fija entonces de forma tal que $E_0(U_0)$ sea igual a la afinidad elec-

trónica. Una vez hecho esto se pueden analizar las curvas de probabilidades alrededor del valor $U_0^{af e^-}$ y saber, por ejemplo, dónde está localizado el electrón de valencia del compuesto endohédrico, si en el átomo o en el fullereno, y qué tipo de mezcla de ondas angulares presenta. Esto permite, además, evaluar cuán consistente es el modelo al variar por ejemplo el ancho del cascarón, los semi-ejes mayores y menores, o el radio promedio del fullereno, calculando para estas variaciones un intervalo de $U_0^{af e^-}$ y analizando si en ese rango de valores de $U_0^{af e^-}$ el sistema muestra el mismo comportamiento.

Hasta ahora, las intersecciones cónicas inducidas por luz (LICI de sus siglas en inglés *Light Induced Conical Intersection*), propuestas inicialmente por M. Šindelka, N. Moiseyev y L.S. Cederbaum, fueron aplicadas a moléculas diatómicas en ondas de láser viajeras o estacionarias (*running and standing laser waves*) [91]. Creemos que con nuestro modelo es posible estudiar el acoplamiento entre los modos nucleares y electrónicos en compuestos endohédricos cuando una intersección cónica entre los niveles electrónicos es inducida por ondas láser [92]. Dedicaremos el siguiente capítulo a ello.

*Capítulo 3. Localización del electrón de valencia de hidrógeno, litio y sodio
confinados endohédricamente en cavidades de fullerenos*

CAPÍTULO 4

Intersecciones cónicas inducidas por luz en $Li@C_{60}$

These light-induced CIs (LICIs) emerge from the fact that light couples electronic states and these coupling involves the vibrational and rotational degrees of freedom.

Nimrod Moiseyev (1947-presente)

En este capítulo tomamos como punto de partida los resultados del capítulo anterior y los estudios de intersecciones cónicas inducidas por luz en moléculas diatómicas por parte del grupo de N. Moiseyev y desarrollamos las expresiones para el Hamiltoniano molecular del compuesto endohédrico $Li@C_{60}$ en ausencia y presencia de un campo láser de luz polarizada lineal. Contamos con todos los elementos teóricos y los códigos desarrollados para calcular los espectros moleculares mediante el principio de Franck-Condon teniendo en cuenta las transiciones desde el estado fundamental del $Li@C_{60}$ hacia estado excitados (posiblemente de tipo zwitteriónicos $Li^+@C_{60}^-$) y seguimos trabajando en el cálculo de los espectros moleculares teniendo en cuenta las intersecciones cónicas.

4.1. Introducción a las intersecciones cónicas inducidas por luz

Como ya se mencionó en el capítulo anterior, hasta ahora, las intersecciones cónicas inducidas por luz (LICI de sus siglas en inglés, *Light induced conical intersection*) propuestas inicialmente por Nimrod Moiseyev, Milan Šindelka y Lorenz S. Cederbaum [91, 93–95], han sido estudiadas en sistemas de moléculas diatómicas (principalmente sodio) considerando ondas de láser viajeras o estacionarias (*running or standing laser waves*). Este capítulo lo dedicaremos a iniciar un estudio que apunta a conocer los efectos de las intersecciones cónicas inducidas por luz sobre las probabilidades de transición entre los estados moleculares de $Li@C_{60}$ teniendo en cuenta posibles configuraciones de tipo zwitteriónicas $Li^+@C_{60}^-$.

Si bien en esta línea de investigación no hemos obtenido resultados definitivos para los espectros moleculares, se tienen importantes resultados sobre todo en lo referido al modelado del sistema que sirven como base para la obtención de los espectros moleculares. La idea inicial era estudiar los efectos de las LICIs sobre el espectro molecular del sistema. Para ello se deben comparar los resultados obtenidos cuando se tienen en cuenta las LICIs con los obtenidos mediante la aproximación adiabática que no tiene en cuenta el acoplamiento entre los modos electrónicos y nucleares generados por la LICI.

La aproximación de Born-Oppenheimer, presentada en el año 1927 [96], se ha constituido como una herramienta fundamental para la visualización de los procesos químicos, ya que permite, mediante la separación de los modos nucleares y electrónicos, la representación de un conjunto de núcleos moviéndose en una superficie de energía potencial creada por los electrones [92]. Esta aproximación válida para un gran número de situaciones químicas falla en varios casos muy importantes, sobre todo en fotoquímica de moléculas poliatómicas, para los cuales el movimiento o modos nucleares y electrónicos se acoplan y aparecen nuevos fenómenos. El acople entre los modos nucleares y electrónicos se denomina acople vibrónico y tiene lugar por ejemplo cuando hay una intersección cónica entre los estados electrónicos. Estas intersecciones cónicas, también conocidas como embudos fotoquímicos (*photochemical funnels*), permiten un cruce entre estados en la escala de los femtosegundos

[97, 98]. Las observaciones experimentales de las intersecciones cónicas se basan en la aparición de una banda inesperada en el espectro fotoeléctrico que solo puede ser explicado en base a la ruptura de la aproximación de Born-Oppenheimer en los alrededores de la intersección cónica que conecta dos estados adyacentes. Esto ha sido descrito inicialmente en moléculas orgánicas, como el butatrieno o el benceno [99, 100]. En los últimos años, quedó claro que las intersecciones cónicas son una característica común en la fotoquímica de moléculas orgánicas [101, 102] y que juegan un rol crucial en la química de moléculas biológicas como por ejemplo en la dinámica de fotoisomerización del retinalⁱ [103, 104].

Estudios recientes de Nimrod Moiseyev, Milan Šindelka y Lorenz S. Cederbaum, apuntan a que el fenómeno de LICIs no sólo puede encontrarse en moléculas poliatómicas orgánicas, sino también en redes ópticas de moléculas diatómicas [93] y en moléculas diatómicas [91, 94, 95]. Los autores muestran que las intersecciones cónicas tienen un gran impacto en las probabilidades de transición entre estados y por ende en el espectro de transiciones vibrónicas por absorción fotónicaⁱⁱ. Los autores encuentran diferencias significativas al comparar el espectro molecular obtenido en base al principio de Franck-Condon con aquellos espectros obtenidos al tener en cuenta las LICIs y en una primera aproximación sin tener en cuenta las LICIs.

Luego de la visita del Prof. Dr. Nimrod Moiseyev a la FaMAF en marzo de 2015, nos propusimos investigar si los compuestos de fullereno endohédricos cuya importancia ya se explicó en la introducción del capítulo anterior, particularizando con el $Li@C_{60}$, exhiben estas diferencias espectrales. A continuación mostraremos los avances en términos de modelización del problema y las dificultades de tratamiento numérico que encontramos y que dejan abiertas nuevas posibilidades de investigación.

La idea principal para extender los resultados de LICIs en moléculas diatómicas a fullerenos de la forma $X@C_N$ es que si reducimos el fullereno a su

ⁱEl retinal es un cromóforo (parte de una molécula que desencadena un cambio conformacional inducido por luz) acoplado a una proteína (opsina) relacionada a la visión en colores de los animales. El retinal es un compuesto de tipo vitamina A que al isomerizarse en presencia de un fotón genera el paso inicial de la transferencia de electrones en la reacción que concluye en la activación del sistema nervioso y la visión.

ⁱⁱAquí, con la palabra espectro nos referimos al término espectroscópico y no a los autovalores de un operador como en el resto de la tesis.

centro de masa el compuesto endohédrico podría pensarse como una molécula diatómica heteronuclear. Elegimos el caso de $X@C_{60}$ y no $X@C_{80}$ con $X = H, Li, Na$ para hacer uso de la simplicidad numérica de la simetría esférica del C_{60} ya que en ese caso las superficies de energía potencial adiabáticas son funciones de la distancia del átomo X al centro geométrico del fullereno. Elegimos el compuesto endohédrico con litio ya que hay muchos estudios de $H@C_{60}$ y porque la presencia de los estados de tipo zwitteriónico $Li^+@C_{60}^-$ vistos en el capítulo anterior podían generar comportamientos interesantes. Además, comparado con el sodio, el potencial de la Ec. (3.4) de la subsección 3.2.2 del capítulo anterior tiene una forma más simple y depende de un sólo parámetro con una interpretación física directa.

Aunque originalmente pensamos que el compuesto endohédrico presentaría grandes similitudes con las moléculas diatómicas homonucleares consideradas por el grupo de Moiseyev, nuestro sistema resultó ser esencialmente diferente en dos aspectos. En primer lugar, para el caso de moléculas diatómicas homonucleares, gracias a la simetría de las funciones de onda electrónicas, es posible considerar sólo dos curvas de energía potencial para resolver los estados adiabáticos nucleares. Esto quiere decir que la intersección cónica sólo acopla dos estados electrónicos, mientras que para el compuesto endohédrico el acople involucra al menos tres estados electrónicos. En segundo lugar, en el caso estudiado por Moiseyev y coautores, la forma de la matriz del operador dipolar permite construir bloques diagonales y desacoplar los modos de Floquet, lo que posibilita restringirse al espacio de un solo fotón absorbido o emitido. En nuestro sistema la forma de la matriz del operador dipolar dificulta la construcción de bloques diagonales desacoplados y por ende, en principio, la restricción al subespacio de sólo un fotón absorbido o emitido no es una aproximación válida.

Organizamos el capítulo de la siguiente manera. En la sección 4.2 desarrollamos la expresión para el Hamiltoniano molecular adiabático del $Li@C_{60}$ en ausencia de campo, mientras que en la sección 4.3 llegamos a la expresión del Hamiltoniano para el compuesto endohédrico sometido a un láser de luz polarizada lineal. En la sección 4.4 mostramos que eligiendo otras expresiones (razonables y que respetan las simetrías del problema) para el campo eléctrico y la posición del átomo de litio se reobtienen los resultados de la

sección 4.3ⁱⁱⁱ. Finalmente en la sección 4.5 resumimos lo hecho y esbozamos algunas perspectivas a futuro.

4.2. Hamiltoniano adiabático para $Li@C_{60}$ en ausencia de campo

Siguiendo los lineamientos de la sección 3.2.2 del capítulo anterior, el Hamiltoniano para el electrón de valencia del litio encapsulado en una molécula de C_{60} (siempre en unidades atómicas) está dado por

$$H(r, \theta, \varphi; R) = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{1}{2r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{2r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + V_{Li}(\tilde{r}(r, \theta, R)) + V_F(r) , \quad (4.1)$$

donde la posición del electrón de valencia del litio está representada en coordenadas esféricas $\vec{r} = (r, \theta, \varphi)$ cuyo centro de coordenadas está ubicado en el centro geométrico del fullereno. Al igual que en el capítulo anterior r y R denotan la distancia del electrón y del núcleo de litio al centro geométrico del fullereno. Notar que debido a la simetría esférica planteamos el Hamiltoniano para la función de onda reducida (función de onda original multiplicada por r) por lo tanto el elemento de volumen es $dV = dr \sin \theta d\theta d\varphi$ y no $dV = r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi$.

Como el sistema es esféricamente simétrico podemos pensar que el átomo de litio se ubica en el eje z . En ese caso la distancia entre el electrón y el núcleo cargado positivamente está dada por

$$\tilde{r}(r, \theta, R) = |\vec{r} - \vec{R}| = \sqrt{r^2 + R^2 - 2rR \cos \theta} , \quad (4.2)$$

y la interacción del electrón de valencia con el carozo o *core* nuclear (núcleo apantallado por los electrones de la capa $1s^2$), que hemos denotado por

ⁱⁱⁱEsta sección es netamente aclaratoria y su lectura por lo tanto depende de si el lector tiene un particular interés en ahondar sobre la equivalencia entre ambas expresiones para el campo eléctrico, de hecho esta sección surgió a partir de un pedido del Prof. Dr. Nimrod Moiseyev y hemos decidido incluirla aquí sólo por completitud.

$V_{Li}(\tilde{r}(r, \theta, R))$, está dada por

$$V_{Li}(\tilde{r}(r, \theta, R)) = -\frac{1}{\tilde{r}} \left\{ (Z - N_c) + N_c (1 + \alpha \tilde{r}) e^{-2\alpha\tilde{r}} \right\}, \quad (4.3)$$

donde la carga nuclear es $Z = 3$ y el número de electrones en el *core* es $N_c = 2$. El parámetro $\alpha = 1.6559$ describe la carga efectiva del *core* $1s^2$, es decir que este potencial modela estados de la forma $1s^2 nl$.

En esta parte de la tesis decidimos probar otra forma funcional para la interacción con el fullereno, denotada por $V_F(r)$, más suave que el modelo de tipo cascarón y que tiene en cuenta que el efecto del fullereno no es algo totalmente localizado [63]

$$V_F(r) = -U_0 e^{-\left(\frac{r-R_{C_{60}}}{\Delta}\right)^2}, \quad (4.4)$$

donde $R_{C_{60}}$ es el radio promedio del fullereno (promedio de las distancias de los átomos de carbono al centro geométrico del fullereno). Al igual que en el capítulo anterior 2Δ es el ancho asociado al fullereno y U_0 la profundidad efectiva del pozo gaussiano calculado para ajustar la afinidad electrónica del C_{60} . Nosotros tomamos $R_{C_{60}} = 6.507$ (promedio de distancias utilizando las posiciones dadas en la referencia [77]) y $2\Delta = 1.25$ con lo que se obtiene $U_0 = 0.422$. Por más que este modelo arroja resultados muy parecidos al del cascarón esférico el tratamiento numérico de las condiciones de contorno es más simple pues no se debe tener en cuenta la continuidad de la derivada logarítmica en los extremos del pozo del cascarón.

Como el Hamiltoniano de la Ec. (4.1) es invariante ante rotaciones en el eje z sus autoestados electrónicos $\psi_{n,m}(r, \theta, \varphi; R)$ pueden expandirse en la base de las autofunciones normalizadas de la componente z del momento angular \hat{L}_z

$$\psi_{n,m}(r, \theta, \varphi; R) = \Phi_{n,|m|}(r, \theta; R) \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}}, \quad (4.5)$$

donde $n = 1, 2, 3, \dots$, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ y $\Phi_{n,|m|}(r, \theta; R)$ son las autofunciones del Hamiltoniano dado por

$$H^{(|m|)}(r, \theta; R) = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{1}{2r^2} \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - |m|^2 \frac{1}{\sin^2 \theta} \right\} + V_{Li}(\tilde{r}(r, \theta, R)) + V_F(r) . \quad (4.6)$$

Los autovalores $E_{n,|m|}(R)$ asociados a las autofunciones $\Phi_{n,|m|}(r, \theta; R)$ sirven como potenciales en la ecuación de Schrödinger nuclear independiente del tiempo que describe el movimiento roto- vibracional del *core* de litio encapsulado dentro del C_{60} . Notar que como los autovalores dependen de $|m|^2$ entonces aquellos con $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ son degenerados.

El Hamiltoniano nuclear adiabático, en unidades atómicas, está dado por

$$\mathcal{H}_{Li}^{(n,|m|)}(R, \theta_{Li}, \varphi_{Li}) = -\frac{1}{2\mu_{Li/C_{60}}} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\hat{L}^2(\theta_{Li}, \varphi_{Li})}{2\mu_{Li/C_{60}} R^2} + E_{n,|m|}(R) + V_{Li^+-C_{60}}(R) , \quad (4.7)$$

donde $V_{Li^+-C_{60}}(R)$ es la interacción entre el ion de litio y el fullereno (que sería el equivalente a la interacción inter-núcleo en la aproximación adiabática para una molécula) y $\mu_{Li/C_{60}}$ es la masa reducida, definida por $1/\mu_{Li/C_{60}} = 1/m_{Li} + 1/m_{C_{60}}$.

Si conociéramos $E_{n,|m|}(R) + V_{Li^+-C_{60}}(R)$ podríamos resolver el Hamiltoniano nuclear y obtener así los autoestados para el *core* Li^+ . En las siguientes subsecciones mostraremos como calcular $E_{n,|m|}(R)$ y $V_{Li^+-C_{60}}(R)$.

4.2.1. Interacción entre el *core* de litio y el fullereno

En el desarrollo del trabajo que sentó las bases del capítulo anterior fijamos la posición del endoátomo como el mínimo de un potencial de Lennard-Jones con parámetros obtenidos de las referencias [78–80]. En general los parámetros de Lennard-Jones son elegidos a los fines de reproducir alguna medición experimental o cálculos de teoría del funcional densidad o DFT por sus siglas en inglés (*Density Functional Theory*). En lo que sigue mostraremos los ajustes obtenidos de nuestro cálculo de DFT con el programa cp2k [105]. Para los cálculos DFT tomamos como base para los átomos de

carbono DZVP-GTH-PADE con potencial de tipo GTH-PADE-q4 y para el litio DZVP-GTH-PADE con potencial de tipo GTH-PADE-q3. Los átomos de carbono se ubicaron en las posiciones dadas en la referencia [77].

Se calculó la energía para una grilla de puntos espaciales y a partir de eso hicimos dos tipos de ajustes para la interacción $V_{Li+-C_{60}}(R)$ obtenida por DFT: mediante un potencial de tipo Lennard-Jones y otro de tipo Buckingham con cada uno de los átomos de carbono.

La interacción de Lennard-Jones está dada por:

$$V_N(\vec{x}) = \sum_{i=1}^N v_{LJ}(|\vec{x} - \vec{x}_i|) \quad ; \quad v_{LJ}(r) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right), \quad (4.8)$$

donde \vec{x} es la posición del átomo confinado, \vec{x}_i es la posición del i -ésimo átomo de carbono extraídas de la referencia [77] y el par ϵ, σ son los parámetros de Lennard-Jones ajustados para la interacción $Li - C$. Notar que el potencial de Lennard-Jones diverge en la posición de cada átomo.

Los parámetros de Lennard-Jones obtenidos fueron $\epsilon = 4.6527 \times 10^{-3}$ y $\sigma = 3.4759$.

También ajustamos la interacción con un potencial de Buckingham,

$$V_N(\vec{x}) = \sum_{i=1}^N v_{BP}(|\vec{x} - \vec{x}_i|) \quad ; \quad v_{BP}(r) = Ae^{-Br} - \frac{C}{r^6}, \quad (4.9)$$

donde \vec{x} y \vec{x}_i están definidos de la misma manera que para el potencial de Lennard-Jones y A, B, C son los parámetros de Buckingham ajustados para la interacción de $Li - C$.

Para los parámetros de Buckingham obtuvimos $A = 107.9766$, $B = 2.3394$ y $C = 52.4739$.

Los dos ajustes hechos a lo largo del eje x se muestran en la figura 4.1 donde puede verse que el potencial de Lennard-Jones diverge en las posiciones de los átomos de carbono. También puede verse que el potencial de Lennard-Jones sobreestima la barrera de potencial del fullereno que queda mejor representada por el potencial de Buckingham. Sin embargo, el potencial de Buckingham no presenta la impenetrabilidad del núcleo de carbono y

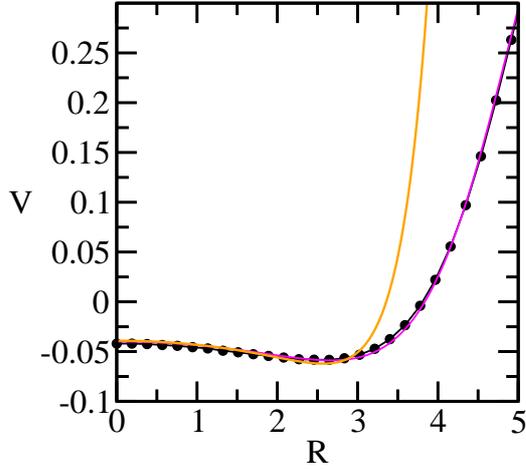


Figura 4.1: Interacciones $Li - C$ obtenidas para $Li@C_{60}$ mediante un ajuste de los cálculos de DFT (curva negra con puntos) por un potencial de Lennard-Jones (curva anaranjada) y uno de Buckingham (curva magenta).

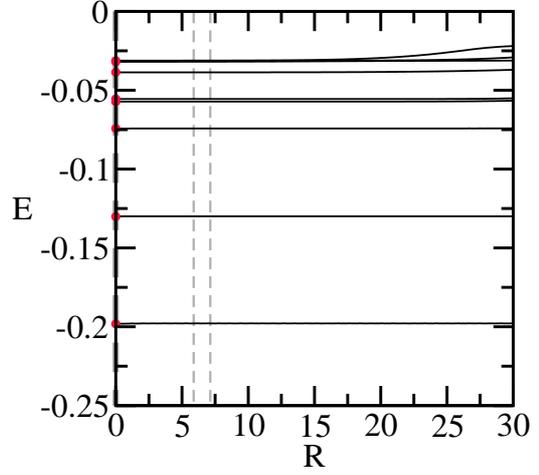
debemos imponer esta condición con una barrera infinita de potencial localizada en algún radio, por ejemplo $R_{C_{60}} = 6.507$ o algún radio menor. Cabe aclarar que si bien los cálculos de DFT se hicieron con átomos neutros en fullerenos neutros sirve como primera aproximación para la interacción de $Li^+ - C$.

Es importante mencionar que en las secciones siguientes pese a que el ajuste obtenido por el potencial de Buckingham es visiblemente mejor hemos aproximado $V_{Li^+-C_{60}}(R)$ con la interacción proveniente del ajuste de Lennard-Jones. Hicimos esto por simplicidad y para poder comparar con los resultados del capítulo anterior y de la literatura, ya que el potencial de Lennard-Jones por sus conveniencias numéricas es mucho más usado que el de Buckingham. Las curvas de potencial para el núcleo en la aproximación adiabática usadas a la hora de resolver efectivamente los estados del Hamiltoniano de la Ec. (4.7) serían, por supuesto, las que mejor ajustan los cálculos de DFT (Buckingham).

4.2.2. Curvas de energía potencial

Con el objetivo de calcular los estados electrónicos que dan lugar a las curvas de energía potencial hicimos cálculos variacionales usando como base funciones de B-Splines para expandir $\Phi_{n,|m|}(r, \theta; R)$

Figura 4.2: Primeros siete niveles de ionización con $m = 0$ para el átomo de litio libre confinado en una cavidad esférica de radio 50 en función de la distancia al origen de coordenadas R . Las energías experimentales se muestran como puntos rojos obtenidos de la referencia [106] y el ancho aproximado del fullereno dado por $[R_{C_{60}} - \Delta, R_{C_{60}} + \Delta]$ está representado por líneas grises cortadas.



$$\Phi_{n,|m|}(r, \theta; R) = \sum_{i,j} c_{i,j}^{[m]} B_{i,k}(r) B_{j,\tilde{k}}(\theta), \quad (4.10)$$

donde se usó la misma notación que en el capítulo anterior, ver Ecs. (3.8), (3.10) y (3.11) de la sección 3.2.2. También usamos funciones B-Spline de orden siete, es decir que $k = \tilde{k} = 7$, definidos en los intervalos $r \in [0, r_{max} = 50]$ y $\theta \in [0, \pi]$. El tamaño de la base fue elegido para obtener los resultados de las energías de ionización experimentales del átomo de litio libre cuando se varía la posición R respecto del origen de coordenadas en el intervalo de interés (esto equivale a resolver el problema de litio confinado en una cavidad esférica de radio 50 variando la posición del litio). Las energías de ionización obtenidas para $m = 0$ con una base de $N = 70$ B-Splines tanto radiales como angulares se muestran en la figura 4.2 junto con las energías exactas (puntos rojos) y el ancho aproximado del fullereno dado por $[R_{C_{60}} - \Delta, R_{C_{60}} + \Delta]$ (líneas grises cortadas). A partir de esta figura podemos inferir que la base empieza a fallar para estados excitados recién para $R \sim 17$, concluimos entonces que la base es muy buena para nuestros propósitos.

Las curvas de energía potencial para el Hamiltoniano de la Ec. (4.6) se muestran en la figura 4.3 donde puede verse que la curva con energía más baja es la asociada a $E_{n=1,|m=0|}(R)$, el primer estado excitado doblemente degenerado es $E_{n=1,|m=\pm 1|}(R)$, y el segundo estado excitado es $E_{n=2,|m=0|}(R)$ que en $R = 0$ es degenerado con $E_{n=1,|m=\pm 1|}(R)$. Notar que para $R = 0$

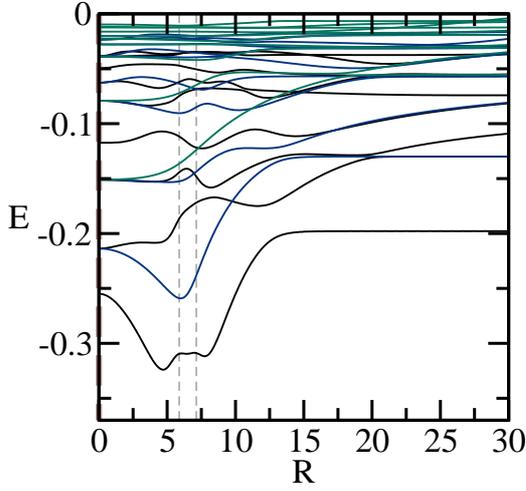


Figura 4.3: Niveles de energía electrónicos para $Li@C_{60}$ en función de R , con $m = 0, 1, 2$ (curvas negras, azules y verdes respectivamente). El ancho aproximado del fullereno dado por $[R_{C_{60}} - \Delta, R_{C_{60}} + \Delta]$ está representado por líneas grises cortadas.

el sistema tiene simetría esférica y por lo tanto $E_{n=1,|m=0|}(R = 0)$ es un estado $2s$ y $E_{n=2,|m=0|}(R = 0)$ y $E_{n=1,|m=\pm 1|}(R = 0)$ son estados $2p$ con $m = 0$ y $m = \pm 1$ respectivamente. En la figura además se muestra el ancho aproximado del fullereno.

El potencial total que vería el núcleo dado por los términos $E_{n,|m|}(R) + V_{Li^+-C_{60}}(R)$ del Hamiltoniano de la Ec. (4.7) y tomando como $V_{Li^+-C_{60}}(R)$ el potencial de Lennard-Jones obtenido en la sección 4.2.1 se muestra en la figura 4.4(a) junto con el potencial de Lennard-Jones y los dos niveles electrónicos más bajos. En la figura 4.4(a) puede verse que en primera aproximación el núcleo se ubicaría en el mínimo de la curva $E_{1,0}(R) + V_{Li^+-C_{60}}(R)$ en $R \sim 3$. Recordar que para los isómeros de C_{80} en el trabajo previo habíamos obtenido que el núcleo se ubica a una distancia ~ 3.5 del centro geométrico del fullereno, como figura en la tabla 3.4 del capítulo anterior. Notar además que hay un segundo mínimo del potencial fuera del fullereno en $r \sim 10$. Como ya se dijo en la sección anterior esta figura se confeccionó con el potencial de Lennard-Jones como una primera aproximación al problema por simplicidad y para poder comparar con los resultados del capítulo anterior y de la literatura.

Con todo esto disponemos de los elementos necesarios para calcular los autoestados nucleares y por lo tanto conocer los estados adiabáticos del compuesto endohédrico como un todo. Para ello hicimos una expansión variacional de la función de onda nuclear (también en funciones de B-Splines) cuyos

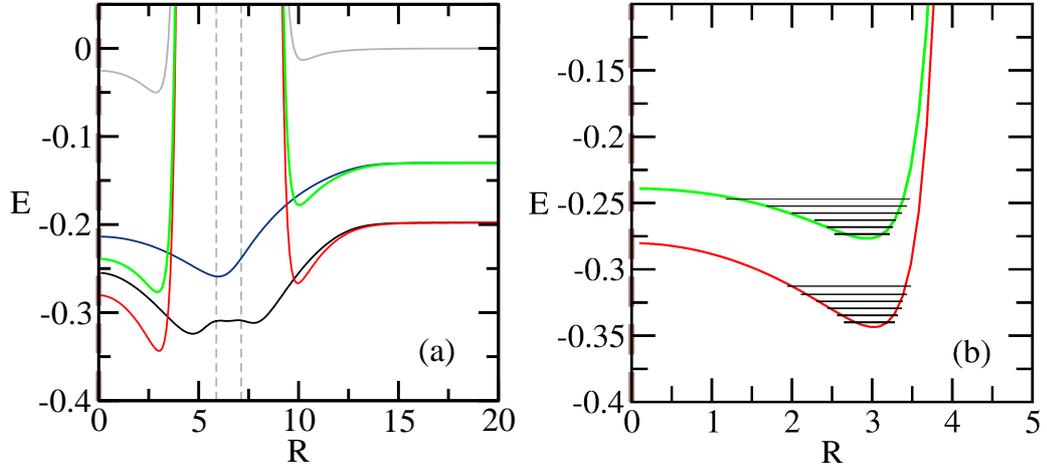


Figura 4.4: (a) Curvas de energía potencial para el núcleo de litio encapsulado en una molécula de C_{60} dadas por $E_{n,|m|}(R) + V_{Li^+-C_{60}}(R)$ y calculadas con el estado electrónico fundamental y primer excitado más una interacción de tipo Lennard-Jones (curva roja y verde respectivamente). Se muestran además los estados electrónicos fundamental (curva negra) y primer excitado (curva azul) y el potencial de Lennard-Jones (curva gris) además del ancho aproximado del fullereno dado por $[R_{C_{60}} - \Delta, R_{C_{60}} + \Delta]$ (líneas grises cortadas). (b) Esquema de niveles adiabáticos asociados a las curvas de energía potencial $E_{1,0}(R) + V_{Li^+-C_{60}}(R)$ y $E_{1,1}(R) + V_{Li^+-C_{60}}(R)$ (curvas roja y verde al igual que en el panel (a)).

resultados no se muestran aquí, sin embargo, siguiendo este procedimiento se obtienen niveles energéticos que pueden representarse sobre las curvas de potencial obtenidas tal y como se esquematiza en la figura 4.4(b). La intersección cónica ocurre cuando las curvas de energía potencial se cruzan y hay por lo tanto un acople entre los modos nucleares y electrónicos.

En la referencia [107] los autores comparan las curvas de energía potencial obtenidas para átomos alcalinos encapsulados por fullerenos usando aproximaciones de la teoría del funcional de la densidad local (LDF de sus siglas en inglés). Muestran que las curvas obtenidas para la interacción $Li^+ - C_{60}$ tienen pocas diferencias con las obtenidas para $Li^+ - C_{60}^-$ pero si difieren respecto de las obtenidas para $Li - C_{60}$, ya que estas últimas presentan un mínimo en $R = 0$. Queremos hacer énfasis en que nuestros cálculos para las curvas $E_{n,|m|}(R) + V_{Li^+-C_{60}}(R)$ usando un método variacional para $E_{n,|m|}(R)$ y aproximando $V_{Li^+-C_{60}}(R)$ por los datos obtenidos de los cálculos DFT para

átomo neutro encapsulado por fullereno neutro y ajustados con un potencial de tipo Lennard-Jones muestran un comportamiento muy similar al de los cálculos DFT para Li^+ encapsulado en un C_{60}^- de la referencia [107].

4.3. Hamiltoniano para $Li@C_{60}$ sometido a un campo láser con polarización lineal

En esta sección veremos como escribir el Hamiltoniano para el compuesto endohédrico inmerso en un campo láser polarizado linealmente siguiendo los trabajos del grupo de Moiseyev [91, 93–95, 108, 109].

4.3.1. Hamiltoniano electrónico

La interacción del electrón de valencia del litio en el compuesto $Li@C_{60}$ con un láser de luz polarizada linealmente está dada por $\vec{r} \cdot \vec{E}$, donde

$$\vec{E} = (E_x = \epsilon_0 \sin \theta_E \cos(\omega t), E_y = 0, E_z = \epsilon_0 \cos \theta_E \cos(\omega t)) \quad (4.11)$$

siendo ω la frecuencia del láser. En lo que sigue despreciamos el efecto de prender y apagar el láser y pensamos que la duración del pulso es lo suficientemente larga como para asumir que la onda es continua. Notar que el ángulo θ_E determina el ángulo entre el eje del compuesto endohédrico (la línea que conecta la posición del núcleo de litio y el centro del C_{60}) que hemos tomado como eje z y el eje de polarización de las ondas del láser. Los parámetros R y θ_E dan los dos grados de libertad necesarios para la existencia de una intersección cónica.

El Hamiltoniano para el electrón de valencia del Li del compuesto endohédrico $Li@C_{60}$ interactuando con luz polarizada linealmente está dado por

$$H^{luz}(r, \theta, \varphi, t; R, \epsilon_0, \omega) = H^{(lm)}(r, \theta, \varphi; R) + \epsilon_0 \hat{d}(\theta_E) \cos(\omega t), \quad (4.12)$$

donde el operador dipolo está definido como

$$\hat{d}(\theta_E) = r \sin \theta \cos \varphi \sin \theta_E + r \cos \theta \cos \theta_E. \quad (4.13)$$

Usando como base las autofunciones de $H(r, \theta, \varphi; R)$ dadas por la Ec. (4.5) entonces la matriz del Hamiltoniano $H^{luz}(r, \theta, \varphi, t; R, \epsilon_0, \omega)$ de la Ec. (4.12) tiene elementos de matriz dados por

$$\begin{aligned} H^{luz}(t; R, \epsilon_0, \omega)_{(n',m'),(n,m)} &= \langle \psi_{n',m'}(r, \theta, R) | H^{luz}(r, \theta, \varphi, t; R, \epsilon_0, \omega) | \psi_{n,m}(r, \theta, R) \rangle_{r,\theta,\varphi} \\ &= E_{n,|m|}(R) \delta_{n',n} \delta_{m',m} + \\ &\quad \epsilon_0 \cos(\omega t) D_{(n',m'),(n,m)}(R, \theta_E), \end{aligned} \quad (4.14)$$

con $\langle \dots \rangle_{r,\theta,\varphi}$ indicando integración sobre $dV = dr \sin \theta d\theta d\varphi$. Los elementos de matriz del operador dipolar son

$$\begin{aligned} D_{(n',m'),(n,m)}(R, \theta_E) &= \langle \psi_{n',m'}(r, \theta, R) | \hat{d}(\theta_E) | \psi_{n,m}(r, \theta, R) \rangle_{r,\theta,\varphi} \\ &= \frac{1}{2} \sin \theta_E \langle \rho \rangle_{(n,m)}^{(n',m')} (\delta_{m',m+1} + \delta_{m',m-1}) + \\ &\quad \cos \theta_E \langle z \rangle_{(n,m)}^{(n',m')} \delta_{m',m}, \end{aligned} \quad (4.15)$$

donde si $\Phi_{n,|m|}(r, \theta, R)$ denotan las autofunciones del Hamiltoniano de la Ec. (4.6) entonces

$$\langle \rho \rangle_{(n,m)}^{(n',m')} = \langle \Phi_{n',|m'|}(r, \theta, R) | r \sin \theta | \Phi_{n,|m|}(r, \theta, R) \rangle, \quad (4.16)$$

y

$$\langle z \rangle_{(n,m)}^{(n',m')} = \langle \Phi_{n',|m'|}(r, \theta, R) | r \cos \theta | \Phi_{n,|m|}(r, \theta, R) \rangle, \quad (4.17)$$

con $\langle \dots \rangle$ indicando integración sobre $dV = dr \sin \theta d\theta$. Notar que $\langle \rho \rangle_{(n,m)}^{(n',m')}$ y $\langle z \rangle_{(n,m)}^{(n',m')}$ son funciones de R , como puede verse en la figura 4.5.

La forma explícita de la matriz D restringida al espacio de las funciones $\Phi_{n,|m|}(r, \theta, R)$ con $n = 1, m = 0$, $n = 1, m = \pm 1$ y $n = 2, m = 0$, es decir tomando únicamente las funciones con energías electrónicas más bajas (ver

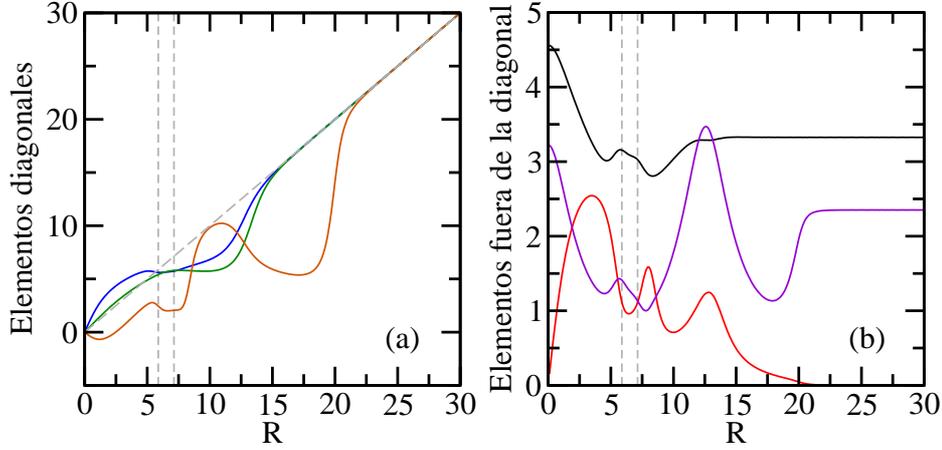


Figura 4.5: Elementos de matriz del operador dipolo en función de R . (a) Elementos diagonales $\langle z \rangle_{(1,0)}^{(1,0)}$ (curva azul), $\langle z \rangle_{(1,1)}^{(1,1)}$ (curva verde) y $\langle z \rangle_{(2,0)}^{(2,0)}$ (curva anaranjada). Notar que la forma asintótica es $\langle z \rangle_{(n,m)}^{(n,m)} = R$ como indica la línea gris oscura cortada. (b) Elementos no diagonales $\langle \rho \rangle_{(1,0)}^{(1,1)}$ (curva negra), $\langle \rho \rangle_{(2,0)}^{(1,1)}$ (curva roja) y $\langle z \rangle_{(1,0)}^{(2,0)}$ (curva violeta). En ambos paneles se muestra el ancho aproximado del fullereno dado por $[R_{C_{60}} - \Delta, R_{C_{60}} + \Delta]$ (líneas grises claras cortadas).

figura 4.3) queda

$$D = \begin{pmatrix} \cos \theta_E \langle z \rangle_{1,0}^{1,0} & \frac{\sin \theta_E}{2} \langle \rho \rangle_{1,1}^{1,0} & \frac{\sin \theta_E}{2} \langle \rho \rangle_{1,1}^{1,0} & \cos \theta_E \langle z \rangle_{2,0}^{1,0} \\ \frac{\sin \theta_E}{2} \langle \rho \rangle_{1,1}^{1,0} & \cos \theta_E \langle z \rangle_{1,1}^{1,1} & 0 & \frac{\sin \theta_E}{2} \langle \rho \rangle_{2,0}^{1,1} \\ \frac{\sin \theta_E}{2} \langle \rho \rangle_{1,1}^{1,0} & 0 & \cos \theta_E \langle z \rangle_{1,1}^{1,1} & \frac{\sin \theta_E}{2} \langle \rho \rangle_{2,0}^{1,1} \\ \cos \theta_E \langle z \rangle_{2,0}^{1,0} & \frac{\sin \theta_E}{2} \langle \rho \rangle_{2,0}^{1,1} & \frac{\sin \theta_E}{2} \langle \rho \rangle_{2,0}^{1,1} & \cos \theta_E \langle z \rangle_{2,0}^{2,0} \end{pmatrix}. \quad (4.18)$$

Los elementos de matriz del operador dipolo en función de R se muestran en la figura 4.5, donde los elementos diagonales pueden verse en la figura 4.5(a) y los elementos no diagonales en la figura 4.5(b). Notar que lejos de la región del fullereno, para $R \gtrsim 20$, los elementos diagonales tienden a R y los no diagonales a una constante.

Si definimos

$$|0g\rangle = \Phi_{n=1,m=0}(r, \theta; R), \quad (4.19)$$

$$|e \pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Phi_{n=1,m=1}(r, \theta; R) \pm \Phi_{n=1,m=-1}(r, \theta; R) \} \quad , \quad (4.20)$$

$$|0e\rangle = \Phi_{n=2,m=0}(r, \theta; R) \quad , \quad (4.21)$$

entonces la matriz D en la base $\{|0g\rangle, |e+\rangle, |0e\rangle, |e-\rangle\}$ tiene la siguiente forma

$$D = \begin{pmatrix} \cos \theta_E \langle z \rangle_{1,0}^{1,0} & \frac{\sin \theta_E}{\sqrt{2}} \langle \rho \rangle_{1,1}^{1,0} & \cos \theta_E \langle z \rangle_{2,0}^{1,0} & 0 \\ \frac{\sin \theta_E}{\sqrt{2}} \langle \rho \rangle_{1,1}^{1,0} & \cos \theta_E \langle z \rangle_{1,1}^{1,1} & \frac{\sin \theta_E}{\sqrt{2}} \langle \rho \rangle_{2,0}^{1,1} & 0 \\ \cos \theta_E \langle z \rangle_{2,0}^{1,0} & \frac{\sin \theta_E}{\sqrt{2}} \langle \rho \rangle_{2,0}^{1,1} & \cos \theta_E \langle z \rangle_{2,0}^{2,0} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cos \theta_E \langle z \rangle_{1,1}^{1,1} \end{pmatrix} . \quad (4.22)$$

Esto significa que los estados con $m = 0$ se acoplan a una combinación lineal específica de los dos estados excitados degenerados con $n = 1, m = \pm 1$ dada por $|e+\rangle$. Al no acoplarse con el estado $|e-\rangle$ la dimensión efectiva del subespacio elegido es 3×3 y está dado por la base $\{|0g\rangle, |e+\rangle, |0e\rangle\}$.

4.3.2. Hamiltoniano molecular

La matriz del Hamiltoniano nuclear para el compuesto endohédrico $Li@C_{60}$ sometido al campo láser en la base $\{|0g\rangle, |e+\rangle, |0e\rangle\}$ está dado por

$$\mathcal{H}(r, t)_{(n',m'),(n,m)} = \mathcal{H}_{Li}^{(n,|m|)}(R, \theta_E, \varphi_{Li}) \delta_{n',n} \delta_{m',m} + \epsilon_0 D_{(n',m'),(n,m)}(R, \theta_E) \cos(\omega t) , \quad (4.23)$$

donde $\mathcal{H}_{Li}^{(n,|m|)}(R, \theta_E, \varphi_{Li})$ es el Hamiltonino adiabático nuclear dado por la Ec. (4.7).

En el marco del formalismo de Floquet^{IV} [110] se obtiene un Hamiltoniano independiente del tiempo. Este abordaje se llama aproximación no adiabática en la representación de estados vestidos (*non-adiabatic dressed picture*

^{IV}Cuando el pulso láser es suficientemente largo la dinámica puede calcularse usando las cuasi-energías de Floquet.

representation). Para ello se toma como base $\{e^{in\omega}|0g\rangle, e^{in\omega}|e+\rangle, e^{in\omega}|0e\rangle\}$ lo que permite escribir la matriz del Hamiltoniano de la siguiente manera

$$\mathcal{H}_{Li@C_{60}/laser}^{no-adiabatico} = \left\{ -\frac{1}{2\mu_{Li/C_{60}}} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\hat{L}^2(\theta_{Li}, \varphi_{Li})}{2\mu_{Li/C_{60}} R^2} + V_{Li+-C_{60}}(R) \right\} \otimes \mathbf{I} + \mathbf{V}^{no-adiabatico}, \quad (4.24)$$

donde $\mathbf{V}^{no-adiabatico}$ es la matriz del potencial e \mathbf{I} es la matriz identidad en el mismo espacio que $\mathbf{V}^{no-adiabatico}$.

Si denotamos por $|e\rangle, |e'\rangle$ alguno de los estados electrónicos $\{|0g\rangle, |e+\rangle, |0e\rangle, |e-\rangle\}$ los elementos de $\mathbf{V}^{no-adiabatico}$ son

$$\mathbf{V}_{n',e';n,e}^{no-adiabatico} = E_e(R)\delta_{e',e} + \omega n \langle e'|e\rangle \delta_{n',n} + \frac{\epsilon_0}{2} \langle e'|D|e\rangle (\delta_{n',n+1} + \delta_{n',n-1}), \quad (4.25)$$

donde n es el número de fotones absorbido por el compuesto endohédrico.

Los elementos de matriz explícitos de $\mathbf{V}^{no-adiabatico}$ son

$$\mathbf{V}^{no-adiabatico} = \begin{pmatrix} \ddots & & & & & & \\ & \mathbf{E} - 2\omega\mathbf{I} & \frac{\epsilon_0}{2}D & 0 & 0 & 0 & \\ & \frac{\epsilon_0}{2}D & \mathbf{E} - \omega\mathbf{I} & \frac{\epsilon_0}{2}D & 0 & 0 & \\ & 0 & \frac{\epsilon_0}{2}D & \mathbf{E} & \frac{\epsilon_0}{2}D & 0 & \\ & 0 & 0 & \frac{\epsilon_0}{2}D & \mathbf{E} + \omega\mathbf{I} & \frac{\epsilon_0}{2}D & \\ & 0 & 0 & 0 & \frac{\epsilon_0}{2}D & \mathbf{E} + 2\omega\mathbf{I} & \\ & & & & & & \ddots \end{pmatrix}. \quad (4.26)$$

donde \mathbf{E} es la matriz diagonal cuyos elementos son las energías de la base electrónica elegida, en nuestro caso

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} E_{0g} & 0 & 0 \\ 0 & E_e & 0 \\ 0 & 0 & E_{0e} \end{pmatrix}. \quad (4.27)$$

La matriz $\mathbf{V}^{no-adiabatico}$ tiene una estructura tridiagonal matricial, con acoplamiento dado por la matriz D restringida al subespacio $\{|0g\rangle, |e+\rangle, |0e\rangle\}$. Si la matriz D tuviera ceros en la diagonal entonces podríamos llevar la matriz $\mathbf{V}^{no-adiabatico}$ a una forma de bloques desacoplados como en la referencia [94]. En nuestro caso la forma obtenida para la matriz D no nos permite construir $\mathbf{V}^{no-adiabatico}$ como bloques diagonales desacoplados. Es importante aclarar que los elementos diagonales no nulos aparecen debido a la paridad no definida de la función de onda electrónica de la Ec. (4.5). Notar que el Hamiltoniano de la Ec. (4.6) no es simétrico respecto al intercambio $\theta \rightarrow \pi - \theta$. Esto implica que la función de onda no tiene paridad definida respecto a la variable θ y por lo tanto no podemos garantizar que al calcular $\langle z \rangle_{(n,m)}^{(n,m)}$ obtengamos valores nulos excepto cuando el *core* de litio se localiza en el centro geométrico del fullereno, como puede verse en la figura 4.5(a).

Para resolver el problema buscamos si había alguna transformación que pudiera llevar la matriz D a tener elementos nulos en la diagonal. También pensamos que si los elementos diagonales fueran pequeños podríamos hacer teoría de perturbaciones incluyendo los elementos de la diagonal como una perturbación y los demás elementos como parte del Hamiltoniano H_0 pero al comparar los elementos diagonales con los no diagonales en la figura 4.5 vemos que los elementos diagonales son comparables (incluso mayores) que los no diagonales.

El Hamiltoniano $\mathcal{H}_{Li@C_{60}/laser}^{no-adiabatico}$ de la Ec. (4.24) con $\mathbf{V}^{no-adiabatico}$ dado por la Ec. (4.26) puede resolverse variacionalmente para la función de onda nuclear (sobre el subespacio de funciones de onda electrónicas elegido) truncando la matriz a una cierta cantidad de fotones n absorbidos (o emitidos). Hicimos esto y buscamos un conjunto de parámetros (ω, ϵ_0) que desacople los modos de Floquet. Tampoco obtuvimos resultados concluyentes, por lo que no los mostramos aquí.

Queremos enfatizar que en los trabajos del grupo de Moiseyev para moléculas diatómicas homonucleares la simetría de las funciones de onda electrónicas permite considerar sólo dos curvas de energía potencial para el núcleo. Esto quiere decir que la intersección cónica sólo acopla dos estados electrónicos y no al menos tres como en nuestro caso (ver Ec. (4.22)). Además, en el caso que ellos analizan la forma de la matriz del operador dipolar permi-

te construir bloques diagonales y desacoplar los modos de Floquet. Es por eso los autores pueden restringirse al espacio de solo un fotón absorbido o emitido.

4.4. Aclaración sobre la forma del campo

Hasta ahora calculamos las funciones de onda electrónicas para el electrón de valencia de un átomo de litio confinado en la cavidad de C_{60} como las soluciones del Hamiltoniano dado por las Ec. (4.1) y (4.6) para cualquier distancia R entre el centro geométrico de la molécula de fullereno y el núcleo de Li . Debido a la simetría del problema consideramos que el átomo de Li se mueve sobre el eje z . La posición del núcleo de litio entonces puede escribirse como $\vec{R}_{Li} = (0, 0, R)$ y al agregar el pulso láser elegimos un campo con componente y nula (ver Ec. (4.11)).

Mostraremos ahora que tomar el campo en una posición genérica y restringir el movimiento del átomo de litio al eje z equivale a tomar un campo en el eje z y dejar que el litio se mueva a lo largo de un eje cualquiera. Además veremos que la matriz D obtenida en ambos casos es igual a la obtenida en la sección anterior. Como ya se dijo esta sección es netamente aclaratoria y su lectura por lo tanto depende de que el lector tenga un particular interés en ahondar sobre la equivalencia entre ambas expresiones para el campo eléctrico.

Comenzaremos considerando un campo de la siguiente forma

$$\vec{E} = (E \sin \theta_E \cos \varphi_E, E \sin \theta_E \sin \varphi_E, E \cos \theta_E), \quad (4.28)$$

como el que se muestra en la figura 4.6.

Mostraremos que hacer una rotación de forma tal que el nuevo campo esté en el eje z es equivalente a lo que hemos hecho hasta ahora. Al hacer esta rotación el átomo de litio pasará a estar localizado en alguna posición genérica, esto quiere decir que

$$\vec{R}_{Li}^R = R_{\hat{n}} \vec{R}_{Li} = R_{\hat{n}}(R\hat{z}). \quad (4.29)$$

Además, la matriz de rotación $R_{\hat{n}}$ asociada a esta operación debe satisfacer

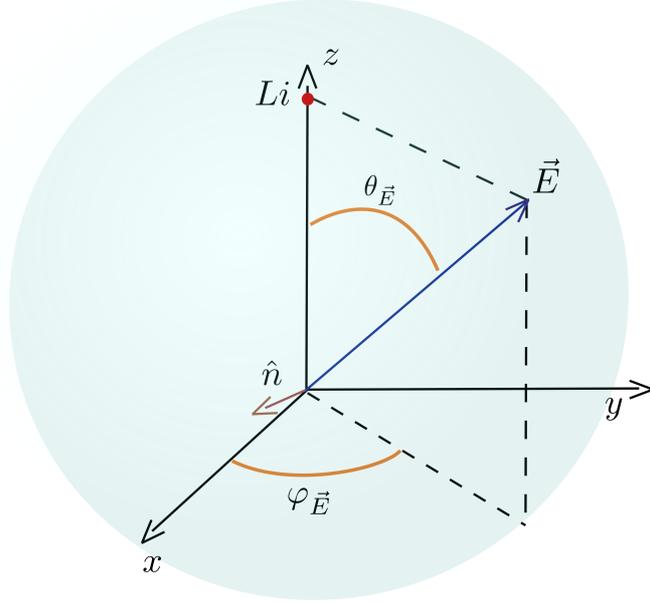


Figura 4.6: Posición del átomo de Li en el fullereno y un campo genérico \vec{E} .

que el campo rotado esté a lo largo del eje z

$$\vec{E}^R = E\hat{z} = R_{\hat{n}}\vec{E}, \quad (4.30)$$

donde el sombrero denota versores (vectores unitarios) y el superíndice R hace referencia al vector rotado. \hat{n} es el versor que define el eje alrededor del cual se hace la rotación que es normal al plano que contiene los vectores \vec{E} y \hat{z}

$$\hat{n} = (\sin \varphi_E, -\cos \varphi_E, 0). \quad (4.31)$$

Una rotación anti-horaria alrededor de este versor en un ángulo α está dada por la siguiente matriz

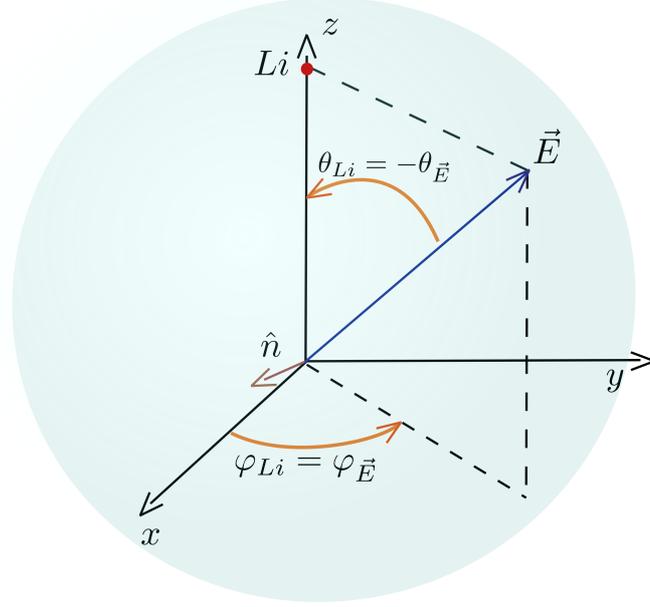


Figura 4.7: Rotación del campo \vec{E} hacia el eje z .

$$R_{\hat{n}}^{\alpha} = \begin{pmatrix} \cos \alpha + \sin^2 \varphi_E (1 - \cos \alpha) & -\sin \varphi_E \cos \varphi_E (1 - \cos \alpha) & -\cos \varphi_E \sin \alpha \\ -\sin \varphi_E \cos \varphi_E (1 - \cos \alpha) & \cos \alpha + \cos^2 \varphi_E (1 - \cos \alpha) & -\sin \varphi_E \sin \alpha \\ \cos \varphi_E \sin \alpha & \sin \varphi_E \sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix}. \quad (4.32)$$

Como la rotación que buscamos lleva el vector \hat{E} a \hat{z} entonces $\alpha = \theta_E$ (ver figura 4.7) y la matriz toma la siguiente forma

$$R_{\hat{n}} = \begin{pmatrix} \cos \theta_E + \sin^2 \varphi_E (1 - \cos \theta_E) & -\sin \varphi_E \cos \varphi_E (1 - \cos \theta_E) & -\cos \varphi_E \sin \theta_E \\ -\sin \varphi_E \cos \varphi_E (1 - \cos \theta_E) & \cos \theta_E + \cos^2 \varphi_E (1 - \cos \theta_E) & -\sin \varphi_E \sin \theta_E \\ \cos \varphi_E \sin \theta_E & \sin \varphi_E \sin \theta_E & \cos \theta_E \end{pmatrix}. \quad (4.33)$$

Si con esta matriz rotamos el vector posición del átomo de litio $R_{\hat{n}} \vec{R}_{Li} = R_{\hat{n}}(R\hat{z})$ obtenemos

$$\vec{R}_{Li}^R = R \begin{pmatrix} -\cos \varphi_E \sin \theta_E \\ -\sin \varphi_E \sin \theta_E \\ \cos \theta_E \end{pmatrix}. \quad (4.34)$$

Los ángulos para el vector posición del litio rotado se relacionan con los ángulos del vector campo inicial de la Ec. 4.28 de la siguiente manera: $\varphi_{Li} = \varphi_E + \pi$ y $\theta_{Li} = \theta_E$. Podemos entonces reemplazar $\theta_E \rightarrow \theta_{Li}$ y $\cos \varphi_E \rightarrow -\cos \varphi_{Li}$, $\sin \varphi_E \rightarrow -\sin \varphi_{Li}$ en la matriz de rotación de la Ec. (4.33)

$$R_{\hat{n}} = \begin{pmatrix} \cos \theta_{Li} + \sin^2 \varphi_{Li}(1 - \cos \theta_{Li}) & -\sin \varphi_{Li} \cos \varphi_{Li}(1 - \cos \theta_{Li}) & \cos \varphi_{Li} \sin \theta_{Li} \\ -\sin \varphi_{Li} \cos \varphi_{Li}(1 - \cos \theta_{Li}) & \cos \theta_{Li} + \cos^2 \varphi_{Li}(1 - \cos \theta_{Li}) & \sin \varphi_{Li} \sin \theta_{Li} \\ -\cos \varphi_{Li} \sin \theta_{Li} & -\sin \varphi_{Li} \sin \theta_{Li} & \cos \theta_{Li} \end{pmatrix}. \quad (4.35)$$

Siguiendo la sección 7 del capítulo 17 de la referencia [27], la transformación para la matriz dipolar D es

$$D_{(n',m'),(n,m)}^R = E \langle \Psi_{n',m'}(r, \theta, \varphi; R) | \{R_{13}x + R_{23}y + R_{33}z\} | \Psi_{n,m}(r, \theta, \varphi; R) \rangle, \quad (4.36)$$

donde (r, θ, φ) denota las coordenadas electrónicas no rotadas, R_{ij} son los elementos de la matriz de rotación $R_{\hat{n}}$ y E es la magnitud del campo $E = \epsilon_0 \cos(\omega t)$.

Usando la forma explícita de los elementos R_{ij} obtenemos

$$D_{(n',m'),(n,m)}^R = \langle \Psi_{n',m'}(r, \theta, \varphi; R) | (\sin \theta_{Li} \cos \varphi_{Li} x + \sin \theta_{Li} \sin \varphi_{Li} y + \cos \theta_{Li} z) | \Psi_{n,m}(r, \theta, \varphi; R) \rangle. \quad (4.37)$$

Teniendo en cuenta la función de onda de la Ec. (4.5) y las expresiones de las Ecs. (4.16) y (4.17) se puede ver que

$$\begin{aligned}
 D_{(n',m'),(n,m)}^R(R, \theta_{Li}, \varphi_{Li}) &= \frac{1}{2} \sin \theta_{Li} \cos \varphi_{Li} \langle \rho \rangle_{(n,m)}^{(n',m')} (\delta_{m',m+1} + \delta_{m',m-1}) \\
 &+ \frac{1}{2i} \sin \theta_{Li} \sin \varphi_{Li} \langle \rho \rangle_{(n,m)}^{(n',m')} (\delta_{m',m+1} - \delta_{m',m-1}) + \\
 &\cos \theta_{Li} \langle z \rangle_{(n,m)}^{(n',m')} \delta_{m',m}, \tag{4.38}
 \end{aligned}$$

donde por simetría podemos tomar $\varphi_{Li} = 0$ y recordando que $\theta_{Li} = \theta_E$ reobtenemos la Ec. (4.15).

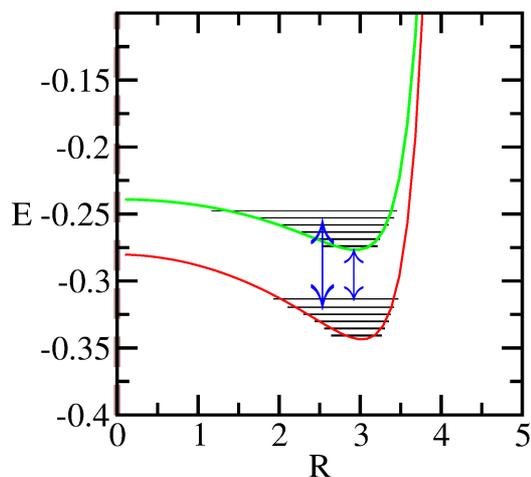
Concluimos que, tal y como esperábamos, la matriz D obtenida es la misma si modelamos el sistema con el átomo de litio en el eje z y un campo con componente y nula que si modelamos el sistema con el átomo de litio en cualquier lado y el eje de polarización del campo en la coordenada z .

4.5. Resumen, conclusiones y perspectivas

Hemos desarrollado las expresiones para el Hamiltoniano molecular del compuesto endohédrico $Li@C_{60}$ en ausencia de campo y para el compuesto sometido a un campo láser de luz polarizada lineal. El objetivo de este trabajo era poder comparar el espectro para el compuesto endohédrico obtenido a partir del principio de Franck-Condon con aquellos espectros obtenidos al tener en cuenta las LICs y en una primera aproximación que no tiene en cuenta las LICs. Sin embargo nos encontramos con ciertas dificultades numéricas que aparecen como consecuencia de que la estructura de bloques del Hamiltoniano $\mathcal{H}_{Li@C_{60}/laser}^{no-adiabatico}$ de la Ec. (4.24) con $\mathbf{V}^{no-adiabatico}$ dado por la Ec. (4.26) no permite aplicar métodos similares a los usados por el grupo de Moiseyev.

Aunque no pudimos llegar a resolver el espectro considerando la intersección cónica, tenemos todos los elementos para calcular los espectros mediante el principio de Franck-Condon o también haciendo una primera aproximación sin tener en cuenta las intersecciones cónicas, ya que el cálculo de estas dos aproximaciones a los espectros (explicados en la referencia [91]) involucra las funciones de onda adiabáticas que se pueden obtener como se explicó al final de la subsección 4.2.2. Vale la pena mencionar que el cálculo de los espectros

Figura 4.8: Transiciones entre los estados adiabáticos de la figura 4.4(b), es decir aquellos estados obtenidos a partir de las curvas de potencial $E_{1,0}(R) + V_{Li^+-C_{60}}(R)$ y $E_{1,1}(R) + V_{Li^+-C_{60}}(R)$ (curvas roja y verde).



moleculares está basado en el cálculo de probabilidades de transición dadas por la regla de oro de Fermi entre los estados asociados a las curvas de energía potencial $E_{n,|m|}(R) + V_{Li^+-C_{60}}(R)$, como se representa en el esquema de la figura 4.8 que completa lo presentado en la figura 4.4.

Podemos afirmar entonces, que los avances obtenidos en lo referido a la modelización del problema, constituyen un primer paso hacia la obtención de los espectros moleculares. Esta línea de investigación continúa abierta y seguiremos trabajando en ella. Una posible perspectiva a futuro además del cálculo de los espectros moleculares es el análisis del efecto de la polarización de la luz (lineal, circular o elíptica) sobre el espectro molecular (ver referencia [94]). Otra, el análisis de la influencia de la presencia de intersecciones cónicas en la dinámica de la función de onda molecular, con posibles alineamientos del eje de la molécula^v con el campo externo, como fue reportado en las referencias [95, 111] para moléculas diatómicas homonucleares. También se puede estudiar el cambio en las fases de Berry (fases topológicas) del sistema molecular al moverse en un contorno cerrado del espacio de configuraciones alrededor de la intersección cónica [111].

Queremos hacer especial énfasis en que, como ya se mencionó en la subsección 4.3.2, si bien originalmente pensamos que el compuesto endohédrico presentaría grandes similitudes con las moléculas diatómicas homonucleares consideradas por el grupo de Moiseyev, resultó ser esencialmente diferente. En

^vLínea entre el núcleo de litio y el centro geométrico del fullereno.

el caso de moléculas diatómicas homonucleares, la simetría de las funciones de onda electrónicas permite considerar sólo dos curvas de energía potencial para el núcleo lo que significa que la intersección cónica acopla solamente dos estados electrónicos, mientras que para el compuesto endohédrico el acople es de al menos tres estados electrónicos. Además, en el caso que analizan Moiseyev y coautores, la forma de la matriz del operador dipolar permite construir bloques diagonales y desacoplar los modos de Floquet. Al lograr desacoplar los modos de Floquet los autores pueden restringirse al espacio de solo un fotón absorbido o emitido, cosa que nosotros no podemos hacer o al menos no de manera directa. Por todo esto, si bien la resolución del sistema endohédrico sometido a un campo láser conlleva algunas dificultades, abre un abanico nuevo de posibilidades sobre las que seguimos investigando.

CAPÍTULO 5

Huellas de las interacciones de corto y largo alcance en las entropías de entrelazamiento de moléculas de Wigner de dos partículas confinadas en trampas cuánticas bidimensionales

A dilute system of electrons interacting through long-range Coulomb forces has been predicted to form a periodic solid known as a Wigner crystal.

En *abstract* de la referencia [112].

En este capítulo estudiamos las ocupaciones y distintas entropías del estado fundamental de dos partículas en trampas armónicas anisotrópicas. Para ello presentamos un método que permite calcular el espectro y distintas entropías en el límite de interacción fuerte para distintos potenciales de corto y largo alcance. Encontramos que, en el caso de interacciones de largo alcance, las entropías de von Neumann, min-entropy y la familia de entropías de Rényi son finitas para trampas anisotrópicas y divergen logarítmicamente cuando la trampa es isotrópica. En el caso de corto alcance obtuvimos que las entropías divergen para cualquier valor del parámetro de anisotropía e interpretamos estas divergencias

de forma cualitativa en base al principio de incertidumbre de Heisenberg. También mostramos que cuando la matriz densidad reducida de una partícula tiene soporte finito las entropías de Rényi presentan un comportamiento no analítico.

5.1. Introducción a las moléculas de Wigner y motivación

En los últimos años, la física de sistemas de partículas confinadas ha atraído el interés de investigadores de diferentes áreas que trabajan tanto en el campo teórico como el experimental [113, 114]. También ha cobrado gran importancia el estudio cualitativo y cuantitativo de las medidas de entrelazamiento y entropías cuánticas [4, 115, 116]. En este capítulo nos enfocaremos en uno de los tantos sistemas que pueden abordarse mediante la física de sistemas confinados: las moléculas de Wigner, que constituyen el análogo finito de los cristales de Wigner¹.

En el año 1987 fue reportada la observación experimental de la primera cadena colineal de iones por el grupo de D. Wineland [114]. Desde entonces, la capacidad para confinar, controlar y manipular sistemas de partículas cuánticas ha aumentado sostenidamente. Todo esto significó una revalorización de los cristales de Wigner y su análogo finito, las moléculas de Wigner [121], que se constituyeron como sistemas claves para testear los conceptos y rasgos de la mecánica cuántica que ya se estaban aplicando a sistemas confinados así como para descubrir y explicar nuevas características [122].

Las trampas de iones no son los únicos sistemas que permiten la formación de entes como las moléculas de Wigner [122]. En general, la observación experimental de sistemas fuertemente correlacionados en puntos cuánticos se ha convertido en foco de enorme interés [123]. Las moléculas de Wigner

¹Los cristales de Wigner son cristales electrónicos que se forman cuando la energía potencial domina sobre la cinética para densidades electrónicas bajas. Fueron predichas por E. Wigner en el año 1934 [113] y observadas experimentalmente por primera vez en el año 1979 en una monocapa de electrones en la superficie de helio líquido [117]. También fueron observados en heteroestructuras semiconductoras en ausencia y presencia de campo magnético débil o fuerte (régimen Hall fraccionario) y esperan observarse en el régimen Hall del grafeno [118–120].

también han sido observadas en heteroestructuras semiconductoras bidimensionales [124, 125], puntos cuánticos semiconductores [126], hilos cuánticos unidimensionales (*quantum wires*) [127–130], en estados cristalinos de plasmas complejos (*dusty plasmas o complex plasmas*) [131] y recientemente en nanotubos de carbono [112]. Nos interesa particularmente que en el año 2013 se observaron moléculas de Wigner de dos electrones en nanotubos de carbono [132].

Varios estudios teóricos [133–140] han demostrado que la física de estos sistemas con dimensión reducida usualmente no dependen de la forma funcional del confinamiento sino de las simetrías de la misma y la magnitud de confinamiento [141]. En general, para puntos cuánticos pequeños que contienen pocas partículas el potencial puede ser aproximado por una parábola [123]. Es por eso que en este capítulo usaremos un modelo basado en el confinamiento armónico y representaremos distintas situaciones físicas mediante diferentes potenciales de interacción entre partículas.

Al igual que los cristales de Wigner las moléculas de Wigner aparecen cuando la interacción entre partículas es mucho mayor que la energía cinética. Por eso, la temperatura del sistema [122] y la densidad de partículas son variables cruciales [142]. La localización de Wigner se espera para bajas densidades o interacciones fuertes y ha sido ampliamente estudiada para partículas que interactúan vía potenciales de largo alcance [133–140] con poca atención a los potenciales de corto alcance.

Los ejemplos más sobresalientes de modelos exactamente solubles para partículas confinadas, como el de Calogero y Moshinsky, y cuasi-solubles, como el de Hook (con solución exacta solo para ciertos valores de los parámetros del Hamiltoniano [143, 144]), permiten (entre varias otras cosas) el cálculo exacto de las entropías de información cuántica [4, 115, 145–150]. El modelo de Calogero, que se tratará en mayor detalle en el capítulo 6, es considerado de gran importancia en física de la materia condensada. Su estudio ha experimentado varios resurgimientos [151, 152] como el descubrimiento de una relación explícita entre el modelo de Calogero y el efecto hall cuántico fraccionario [153] y la estadística fraccionaria [154].

Motivados por todo esto, consideramos entonces un confinamiento armónico anisotrópico y calculamos una expresión exacta para los números de

ocupación u ocupaciones del estado fundamental bidimensional en el límite de interacción fuerte para dos partículas que interactúan vía diferentes potenciales que dependen de la distancia entre las partículas.

Los orbitales naturales exactos son obtenidos de la descomposición de Schmidt de la función de onda del estado fundamental, siempre en el límite de interacción fuerte y a partir de esas ocupaciones evaluamos varias entropías de información cuántica como la entropía de von Neumann y las entropías de Rényi en forma cerrada. El método que presentamos en este capítulo es una generalización de la estrategia desarrollada en las referencias [116, 148, 155, 156] para ciertos tipos de potenciales de interacción entre partículas a cualquier tipo de interacción que dependa únicamente de la distancia entre partículas. En las referencias [116, 155, 156] se tratan sistemas unidimensionales de dos partículas con interacción de tipo Coulombiana y de potencia inversa. En tanto los orbitales naturales y las ocupaciones de puntos cuánticos con forma elíptica se obtuvieron numéricamente en la referencia [148]. Nosotros encontramos la expresión analítica de los orbitales naturales, los números de ocupación, y las entropías lineal, de von Neuman, min-entropy, max-entropy y la familia de entropías de Rényi en el límite de interacción fuerte para dos partículas confinadas que interactúan mediante cualquier potencial que dependa de la distancia entre partículas.

Nuestro propósito principal es determinar la influencia de la anisotropía y del tipo de interacción interpartícula sobre las entropías lineal, de von Neumann, min-entropy, max-entropy y la familia de entropías de Rényi. Tenemos particular interés en determinar cuáles son las diferencias que aparecen al considerar interacciones de corto alcance respecto a las de largo alcance, ya que para estas últimas la formación de moléculas de Wigner ha sido descrita en gran detalle [133, 134, 137]. Con este objetivo, estudiamos dos tipos de potencial de interacción entre las partículas para cada uno de los rangos de potencial considerados, siempre incluyendo un potencial que puede ser exactamente soluble. En el caso de potenciales de largo alcance, consideramos los potenciales de potencia inversa y potencial logarítmico inverso. Para el caso de corto alcance, resolvimos el potencial de potencia inversa apantallada y una barrera Gaussiana. Es importante enfatizar que la interacción de tipo potencia inversa se usa para modelar puntos cuánticos [126] y trampas

de iones [114]. Para estos sistemas el régimen de interacción fuerte puede ser logrado experimentalmente mediante una interacción entre partículas de gran magnitud o una energía de confinamiento débil. También vale aclarar que para el potencial de potencia inversa cuadrática se obtiene el modelo de Calogero y que el potencial Coulombiano apantallado provee de un modelo muy simple para iones en plasmas [87].

El método que desarrollamos puede también aplicarse a otros sistemas como el modelo de Moshinsky de dos partículas y el N-armonio [147, 149], proveyendo de un marco sistemático para abordar este tipo de problemas. Además, todos los modelos mencionados, así como otros modelos exactamente solubles, pueden ser usados para alcanzar un entendimiento más acabado del significado físico de la matriz densidad reducida de una partícula, sus orbitales naturales y respectivas ocupaciones. También pueden ayudar a arrojar un poco de luz sobre cómo tratar con funcionales de la matriz densidad de una partícula en miras a mejorar la generalización de la teoría del funcional densidad a matrices densidad reducidas [157].

En la sección 5.2 damos algunas definiciones de las entropías a partir de las cuales se definen distintos cuantificadores de información cuántica y en la sección 5.3 discutimos el modelo. En las secciones 5.4 y 5.5 presentamos la derivación de las ocupaciones y orbitales naturales analíticos para dos partículas interactuantes en una trampa armónica anisotrópica bidimensional respectivamente y en la sección 5.6 calculamos las entropías. Los resultados para potenciales de interacción de largo y corto alcance se muestran en las secciones 5.7 y 5.8 respectivamente. Las conclusiones, junto con un resumen de los resultados principales aparecen en la sección 5.9. Finalmente, la generalización a dimensiones mayores que dos de las ocupaciones y entropías las mostramos a modo de apéndice en la sección 5.10. Todo lo desarrollado en este capítulo, junto con los resultados que aquí presentamos, se basan en lo publicado en la referencia [3].

5.2. Preliminares sobre entropías de información cuántica

El contenido de información de una partición o porción de un sistema cuántico puede ser estudiado analizando diferentes entropías definidas en términos de la matriz densidad reducida del sistema. Como estamos interesados en los orbitales naturales la partición debe ser hecha separando el sistema por partículas.

La matriz densidad reducida de una partícula para un sistema de dos partículas sin spin con función de onda total $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, donde \vec{r}_1, \vec{r}_2 son los vectores posición de las partículas, puede construirse trazando (ver figura 5.1) sobre una de las partículas

$$\rho(\vec{r}_1, \vec{r}'_1) = \int \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \Psi(\vec{r}'_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2. \quad (5.1)$$

Las ocupaciones de los orbitales naturales asociados a esa matriz densidad reducida se obtienen a partir de la siguiente ecuación integral

$$\int \rho(\vec{r}_1, \vec{r}'_1) \phi_i(\vec{r}'_1) d\vec{r}'_1 = \Lambda_i \phi_i(\vec{r}_1), \quad (5.2)$$

donde las autofunciones $\phi_i(\vec{r}_1)$ son los orbitales naturales y los autovalores Λ_i las ocupaciones correspondientes. Para una discusión detallada en torno a la definición y significado de la matriz densidad reducida de una partícula, sus orbitales naturales y ocupaciones asociadas, véase las referencias [157, 158]¹¹. Las ocupaciones y orbitales naturales se definen normalizándolos de forma tal

¹¹Al hacer la descripción de un sistema de N partículas indistinguibles uno puede hacerlo usando el formalismo de la función de onda y resolver la ecuación de Schrödinger o bien desde el formalismo de la matriz densidad y resolver la ecuación de evolución. La matriz densidad es muy usada cuando se tratan problemas que involucran ensembles ya que provee la probabilidad de cada estado en forma más o menos directa. Haciendo una gran simplificación podemos pensar que la matriz densidad es una generalización de la densidad de probabilidad en forma de probabilidad conjunta, en particular si a la matriz densidad $\rho(x, x')$ se la evalúa en $x = x'$ se obtiene la densidad de probabilidad. Además, la descripción en orbitales naturales y ocupaciones da lugar a una generalización del método de Hartree-Fock, es decir la descripción de un orbital de N partículas indistinguibles mediante orbitales monoeléctronicos más “intuitivos”. Apuntando a esa descripción es que se traza sobre $N - 1$ partículas y se calculan los autoestados de este nuevo operador de una partícula que “ve” a las otras en forma efectiva, como se esquematiza en la figura 5.1.

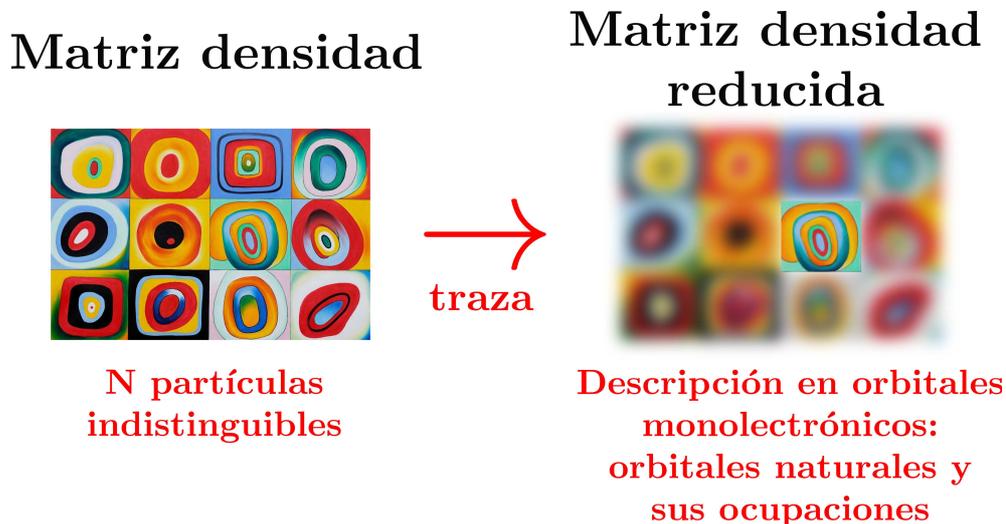


Figura 5.1: Al trazar sobre $N - 1$ partículas en la matriz densidad de N partículas indistinguibles, se obtiene la matriz densidad reducida a partir de la cual pueden calcularse los orbitales naturales y sus ocupaciones. Estos nuevos orbitales y sus ocupaciones proveen de una descripción más intuitiva del problema ya que en lugar de considerar un orbital de N partículas se consideran orbitales monoeléctricos. Este esquema se confeccionó en base a la obra “*Estudio de color. Cuadrados con círculos concéntricos.*” de V. Kandinsky (1913).

de obtener el número de partículas total del sistema. Sin embargo, es posible normalizar todo a la unidad e identificar los autovalores y autovectores de la matriz densidad reducida definidos de esta manera con los orbitales naturales y sus ocupaciones ya que la única diferencia radica en una constante de multiplicación.

El entrelazamiento puede ser cuantificado mediante funciones que se definen en base a diferentes entropías. Las entropías de Rényi son una familia de estas entropías definidas por

$$S^\alpha = \frac{1}{1 - \alpha} \log_2 \text{Tr } \rho^\alpha = \frac{1}{1 - \alpha} \log_2 \left(\sum_i \Lambda_i^\alpha \right), \quad (5.3)$$

muy usadas en sistemas de muchos cuerpos o extendidos [159–161].

Algunos valores especiales del parámetro α permite recuperar otras entropías como, por ejemplo, las entropías máxima y mínima que denotaremos por su nombre en inglés (min- y max-entropy) y que se obtienen tomando

el límite $\alpha \rightarrow \infty$ y $\alpha \rightarrow 0$, respectivamente. La min-entropy sirve como una cota inferior para toda la familia de entropías. La entropía de Hartley o max-entropy, $S^0 = \log_2 R$, sólo depende el rango de Schmidt R del espectro y da lugar a una medida del entrelazamiento bipartito que sirve como criterio para una representación clásica eficiente del estado[162]. La distribución del espectro de la matriz densidad reducida puede ser analizada en mayor profundidad si se calculan las entropías de Rényi para varios valores del parámetro α ya que de esta forma se le da distintos pesos a las ocupaciones [4].

La entropía de von Neumann puede ser recuperada de las entropías de Rényi en el límite $\alpha \rightarrow 1$. Su uso para estudiar entrelazamiento en sistemas de variable continua y modelos de spin [161, 163, 164] está muy extendido y se define como

$$S_{vN} = -\text{Tr}(\rho \log_2 \rho) = -\sum_i \Lambda_i \log_2 \Lambda_i. \quad (5.4)$$

Finalmente, algunos autores consideran la entropía lineal

$$S_L = 1 - \text{Tr} \rho^2 = 1 - \sum_i \Lambda_i^2, \quad (5.5)$$

ya que en sistemas de variables continuas el cálculo de $\text{Tr} \rho^2$ se reduce a una simple integral que puede resolverse con un esfuerzo computacional relativamente bajo.

Es importante aclarar que a lo largo de la tesis estudiamos únicamente las entropías definidas en base a la matriz densidad reducida de una partícula del sistemaⁱⁱⁱ. Estas entropías nos dan una noción, por ejemplo, de cuánto podemos describir a una de las partículas sin tener en cuenta la otra. Este es uno de los aspectos del entrelazamiento (traducción aceptada para el término *entanglement*). El entrelazamiento puede ser cuantificado mediante distintas medidas de entrelazamiento, que son funciones de las entropías definidas de forma tal de anularse para estados separables (ausencia de entrelazamiento). En particular, la definición de las medidas de entrelazamiento debe tener en cuenta el entrelazamiento debido a la simetría de la función de onda [145, 165].

ⁱⁱⁱTambién trabajamos siempre con estados puros.

5.3. Sistemas bidimensionales de dos partículas confinadas

La búsqueda de interpretaciones y predicciones relacionadas con los experimentos en trampas de átomos fríos o puntos cuánticos han reavivado el interés por algunos conceptos de la física de sistemas de partículas confinadas [124–130]. En general, los modelos para estos sistemas contienen dos contribuciones a la energía potencial: uno dado por el potencial de la trampa y el otro por la interacción entre partículas. Dado que para puntos cuánticos pequeños con pocos electrones el potencial de la trampa puede ser aproximado por un potencial armónico [123] nos enfocamos en dos partículas interactuantes en una trampa armónica anisotrópica bidimensional e implementamos un método para obtener el espectro de la matriz densidad reducida de una partícula en el límite de interacción fuerte para un potencial arbitrario. Este método es una generalización de lo presentado por Kościk y coautores (ver referencias [116, 148]) y Cavaliere y coautores (véase por ejemplo referencia [137]).

El Hamiltoniano para dos partículas en una trampa anisotrópica, en unidades atómicas, es

$$H = -\frac{1}{2} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \frac{1}{2} \{ (x_1^2 + x_2^2) + \varepsilon^2 (y_1^2 + y_2^2) \} + gV (r_{12}; \{\gamma_i\}) , \quad (5.6)$$

donde la frecuencia de la trampa se tomó igual a la unidad, $\varepsilon > 1$ es el parámetro de anisotropía, $V (r_{12}; \{\gamma_i\})$ denota el potencial de interacción como función de la distancia entre partículas r_{12} y algún conjunto de parámetros $\{\gamma_i\}$ y g es el cociente entre la interacción y la energía de confinamiento (energía del modo fundamental de la trampa). Notar que las unidades de g varían según la forma funcional de $V (r_{12}; \{\gamma_i\})$ de manera tal que el término $gV (r_{12}; \{\gamma_i\})$ tenga unidades de energía.

Considerando las coordenadas de las variables del centro de masa $\vec{R} = \frac{1}{2}(\vec{r}_1 + \vec{r}_2) = (X, Y)$ y relativa $\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1 = (x, y)$ el Hamiltoniano de la Ec. (5.6) puede escribirse como $H = H^R + H^r$, donde

$$H^R = -\frac{1}{4}\nabla_R^2 + (X^2 + \varepsilon^2 Y^2) , \quad (5.7)$$

$$H^r = -\nabla_r^2 + V^{ef}(x, y; \varepsilon, \{\gamma_i\}) , \quad (5.8)$$

y V^{ef} es el potencial efectivo del Hamiltoniano relativo dado por

$$V^{ef}(x, y; \varepsilon, \{\gamma_i\}) = \frac{1}{4}(x^2 + \varepsilon^2 y^2) + gV(\sqrt{x^2 + y^2}; \{\gamma_i\}) . \quad (5.9)$$

La función de onda total es entonces el producto de una función de onda del centro de masa y otra relativa

$$\Psi(x, y, X, Y) = \psi^R(X, Y)\psi^r(x, y) , \quad (5.10)$$

por esto, la ecuación de Schrödinger se separa en dos ecuaciones

$$H^R\psi^R(\vec{R}) = E^R\psi^R(\vec{R}) , \quad (5.11)$$

$$H^r\psi^r(\vec{r}) = E^r\psi^r(\vec{r}) . \quad (5.12)$$

La solución de la ecuación del centro de masa (Ec. (5.11)) son las autofunciones del oscilador armónico,

$$\psi_{n,m}^R(\vec{R}) = e^{-X^2} H_n(\sqrt{2}X) e^{-\varepsilon Y^2} H_m(\sqrt{2\varepsilon}Y) , \quad (5.13)$$

con energías

$$E_{n,m}^R = \left(n + \frac{1}{2}\right) + \varepsilon \left(m + \frac{1}{2}\right) , \quad (5.14)$$

que son invariantes ante el intercambio de partículas.

El Hamiltoniano relativo tiene un potencial efectivo que en principio debe ser analizado para cada caso particular. Sin embargo, en la próxima sección presentaremos un método para obtener los números de ocupación en el límite de interacción fuerte para potenciales genéricos que cumplan solamente ciertas condiciones simples.

5.4. Derivación de las ocupaciones exactas

La función de onda relativa puede ser obtenida resolviendo la ecuación de Schrödinger en el límite de interacción fuerte $g \gg 1$ en el marco de la aproximación armónica [166, 167]. En esta aproximación uno tiene que encontrar el mínimo del potencial efectivo definido en la Ec. (5.9) y luego reemplazar este potencial por su expansión de Taylor de orden dos alrededor del mínimo, que satisface $\nabla V^{ef}(x, y; \varepsilon, \{\gamma_i\}) = 0$. Si el potencial es repulsivo, decrece monótonamente y $V(r; \{\gamma_i\}) \rightarrow 0$ para $r \rightarrow \infty$ con $\varepsilon > 1$, entonces, el mínimo yace sobre el eje x (la ordenada del mínimo es nula) y puede ser escrito

$$\vec{r}_{min} = (\pm x_0, 0) \quad \text{con } x_0 > 0 \text{ dado por } \frac{1}{2g} = - \left(\frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \right) \Big|_{x_0}. \quad (5.15)$$

Llegados a este punto es importante notar que cuando las partículas están confinadas en una trampa isotrópica, es decir para $\varepsilon = 1$, los mínimos degeneran en un círculo de radio x_0 .

La aproximación armónica provee de un Hamiltoniano de osciladores desacoplados

$$H_{HA}^r = -\nabla_r^2 + \frac{1}{2} \left\{ \omega_x^2 (x - x_0)^2 + \frac{1}{2} (\varepsilon^2 - 1) y^2 \right\}, \quad (5.16)$$

con una frecuencia asociada a la coordenada x dada por

$$\omega_x^2 = \frac{1}{2} + g \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r^2} \right) \Big|_{x_0}. \quad (5.17)$$

Considerando la Ec. (5.15) las frecuencias pueden ser reescritas como

$$\omega_x^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\frac{\partial^2 V}{\partial r^2} \Big|_{x_0}}{-\frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \Big|_{x_0}} \right). \quad (5.18)$$

donde la dependencia respecto de los parámetros g y $\{\gamma_i\}$ está incluida en forma explícita en $x_0 = x_0(g, \{\gamma_i\})$.

Las soluciones de la ecuación de Schrödinger correspondiente son

$$\psi_{\tilde{n}, \tilde{m}}^r(\vec{r}) = e^{-\frac{\omega_x}{\sqrt{2}} \frac{(x-x_0)^2}{2}} H_{\tilde{n}} \left(\sqrt{\frac{\omega_x}{\sqrt{2}}} (x-x_0) \right) e^{-\frac{\sqrt{\varepsilon^2-1}}{4} y^2} H_{\tilde{m}} \left(\left(\frac{\varepsilon^2-1}{4} \right)^{1/4} y \right), \quad (5.19)$$

con energías

$$E_{\tilde{n}, \tilde{m}}^r = \sqrt{2}\omega_x \left(\tilde{n} + \frac{1}{2} \right) + \sqrt{\varepsilon^2-1} \left(\tilde{m} + \frac{1}{2} \right). \quad (5.20)$$

Usando las Ecs. (5.13) y (5.19) con $n = m = \tilde{n} = \tilde{m} = 0$ en la Ec. (5.10) se obtiene la función de onda totalmente simétrica del estado fundamental

$$\Psi^{GS}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = C e^{-\varepsilon \frac{(y_1+y_2)^2}{4}} e^{-\frac{\sqrt{\varepsilon^2-1}(y_2-y_1)^2}{4}} e^{-\frac{(x_1+x_2)^2}{4}} \left\{ e^{-\frac{\omega_x}{\sqrt{2}} \frac{(x_2-x_1-x_0)^2}{2}} + e^{-\frac{\omega_x}{\sqrt{2}} \frac{(x_2-x_1+x_0)^2}{2}} \right\}, \quad (5.21)$$

donde C es la constante de normalización dada por

$$C = \left(\frac{\sqrt{\omega_x}}{2^{\frac{3}{4}} \pi \left(1 + e^{-\frac{x_0^2 \omega_x}{\sqrt{2}}} \right)} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\sqrt{\varepsilon \sqrt{\varepsilon^2-1}}}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (5.22)$$

La función de onda total, Ec. (5.21), es separable en las coordenadas x e y como $\Psi^{GS}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_x(x_1, x_2)\psi_y(y_1, y_2)$ con

$$\psi_x(x_1, x_2) = C_x \left\{ q \left(x_1 - \frac{x_0}{2}, x_2 + \frac{x_0}{2} \right) + q \left(x_1 + \frac{x_0}{2}, x_2 - \frac{x_0}{2} \right) \right\}, \quad (5.23)$$

donde

$$q(u, v) = e^{-\frac{1}{4}(1+\sqrt{2}\omega_x)(u^2+v^2) - \frac{1}{2}(1-\sqrt{2}\omega_x)uv}, \quad (5.24)$$

y

$$\psi_y(y_1, y_2) = C_y e^{-\frac{\varepsilon+\sqrt{\varepsilon^2-1}}{4}(y_1^2+y_2^2) - \frac{\varepsilon-\sqrt{\varepsilon^2-1}}{2}y_1y_2}, \quad (5.25)$$

donde C_x y C_y son el primer y segundo factor de la Ec. (5.22) respectivamente.

Como nosotros estamos interesados en las ocupaciones de los orbitales naturales debemos resolver la ecuación integral (5.2) con la matriz densidad reducida de una partícula obtenida a partir del estado fundamental totalmente simétrico $\Psi^{GS}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ de la Ec. (5.21). El esfuerzo de cálculo puede ser reducido significativamente si se tiene en cuenta que el kernel iterado (ρ) de un kernel simétrico (Ψ^{GS}) tiene las mismas autofunciones que el kernel y que los autovalores del kernel iterado son los autovalores del kernel al cuadrado [168]. Esto quiere decir que en lugar de resolver directamente la Ec. (5.2) uno puede resolver la siguiente ecuación

$$\int \Psi^{GS}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \phi_i(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 = \Lambda_i \phi_i(\vec{r}_1), \quad (5.26)$$

con $\Lambda_i = \lambda_i^2$ (véase Ec. (5.2)).

Resolver el problema de autovalores definido por la Ec. (5.26) es equivalente a encontrar la descomposición de Schmidt de las funciones $\psi_x(x_1, x_2)$ y $\psi_y(y_1, y_2)$. Y con este objetivo nos valdremos de la fórmula de Mehler [169],

$$e^{-(u^2+v^2)\frac{y^2}{1-y^2}+uv\frac{2y}{1-y^2}} = \sum_l^\infty \sqrt{1-y^2} \left(\frac{y}{2}\right) \frac{H_l(u)H_l(v)}{l!}, \quad (5.27)$$

para escribir la descomposición de Schmidt,

$$\psi(u, v) = \sum_l^\infty \lambda_l \phi_l(u) \phi_l(v), \quad (5.28)$$

de las Ecs. (5.24) y (5.25), a las cuales se puede aplicar la fórmula de Mehler en forma directa. Al hacer esto obtenemos las ocupaciones en el límite de interacción fuerte $g \gg 1$ (ver la sección 5.5 para un cálculo detallado de los orbitales naturales)

$$\Lambda_{l,\tilde{l}} = \Lambda_l^x \Lambda_{\tilde{l}}^y, \quad (5.29)$$

donde

$$\Lambda_l^x = \frac{(1 - \zeta(\omega_x))}{2 \left(1 + e^{-\frac{x_0^2 \omega_x}{\sqrt{2}}}\right)} \zeta(\omega_x)^l, \quad \zeta(\omega_x) = \left(\frac{(2\omega_x^2)^{\frac{1}{4}} - 1}{(2\omega_x^2)^{\frac{1}{4}} + 1} \right)^2, \quad (5.30)$$

y

$$\Lambda_l^y = (1 - \xi(\varepsilon)) \xi(\varepsilon)^l, \quad \xi(\varepsilon) = \left(\frac{(\varepsilon^2 - 1)^{\frac{1}{4}} - \sqrt{\varepsilon}}{(\varepsilon^2 - 1)^{\frac{1}{4}} + \sqrt{\varepsilon}} \right)^2. \quad (5.31)$$

Cada una de las ocupaciones es doblemente degenerada debido a la simetría de intercambio de partículas en $\psi_x(x_1, x_2)$. De la Ec. (5.15) vemos que la abscisa del mínimo x_0 aumenta cuando g aumenta. Por lo tanto, para magnitudes de interacción lo suficientemente grandes las partículas se localizan en mínimos suficientemente separados $\vec{r}_{min} = (\pm x_0, 0)$ y el solapamiento entre $q(x_1 - \frac{x_0}{2}, x_2 + \frac{x_0}{2})$ y $q(x_1 + \frac{x_0}{2}, x_2 - \frac{x_0}{2})$ se anula. Gracias a esto el intercambio de partículas tiene su correlato en el intercambio de los mínimos dando lugar a la simetría a partir de la cual surge la doble degeneración de las ocupaciones (ver la siguiente sección para más detalles sobre esto).

Para calcular las entropías de información necesitamos el comportamiento y valores límites de $\zeta(\omega_x)$ y $\xi(\varepsilon)$. Por esto es importante notar que para $\omega_x > 0$ $\zeta(\omega_x)$ está siempre por debajo de la unidad y que $\zeta(\omega_x) \rightarrow 1$ cuando $\omega_x \rightarrow \infty$. Además, para $\varepsilon > 1$ $\xi(\varepsilon)$ está siempre acotado por uno y $\xi(\varepsilon) \rightarrow 1$ para $\varepsilon \rightarrow 1^+$. Todo esto indica que debemos ser especialmente cuidadosos en el caso de confinamiento isotrópico (ver Ec. (5.31)). Cuando el parámetro de anisotropía es grande $\varepsilon \gg 1$ se tiene que $\xi(\varepsilon) \rightarrow 0$ y por lo tanto las ocupaciones alcanzan el valor asintótico del modelo unidimensional Λ_l^x .

5.5. Orbitales naturales analíticos

En la sección anterior mostramos cómo calcular analíticamente los números de ocupación de los orbitales naturales para el estado fundamental totalmente simétrico de dos partículas en una trampa armónica anisotrópica. En

esta breve sección, antes de pasar al cálculo de las entropías, mostraremos la forma funcional de los orbitales naturales.

A partir de la fórmula de Mehler Ec. (5.27) encontramos la descomposición de Schmidt de la expresión de la Ec. (5.24). Con esto la Ec. (5.23) puede ser reescrita como

$$\psi_x(x_1, x_2) = \sum_l^\infty \lambda_l \left\{ \varphi_l \left(x_1 - \frac{x_0}{2} \right) \varphi_l \left(x_2 + \frac{x_0}{2} \right) + \varphi_l \left(x_1 + \frac{x_0}{2} \right) \varphi_l \left(x_2 - \frac{x_0}{2} \right) \right\}, \quad (5.32)$$

donde φ_l denota a los estados del oscilador armónico,

$$\varphi_l(u) = \frac{(\sqrt{2}\omega_x)^{\frac{1}{8}}}{\pi^{\frac{1}{4}}\sqrt{2^l l!}} e^{-\frac{\sqrt{2}\omega_x u^2}{2}} H_l \left(\left(\sqrt{2}\omega_x \right)^{\frac{1}{4}} u \right). \quad (5.33)$$

Definiendo

$$\phi_l^+(u) = \frac{\varphi_l \left(u + \frac{x_0}{2} \right) + \varphi_l \left(u - \frac{x_0}{2} \right)}{\sqrt{2}} \quad \text{y} \quad \phi_l^-(u) = \frac{\varphi_l \left(u - \frac{x_0}{2} \right) - \varphi_l \left(u + \frac{x_0}{2} \right)}{\sqrt{2}}, \quad (5.34)$$

la Ec. (5.32) toma la siguiente forma

$$\psi_x(x_1, x_2) = \sum_l^\infty \lambda_l \{ \phi_l^+(x_1) \phi_l^+(x_2) - \phi_l^-(x_1) \phi_l^-(x_2) \}. \quad (5.35)$$

Es importante notar que $\langle \phi_l^+(u) | \phi_l^-(u) \rangle = 0$ es siempre válido pero $\langle \phi_l^+(u) | \phi_l^+(u) \rangle = \delta_{l,\bar{l}}$ y $\langle \phi_l^-(u) | \phi_l^-(u) \rangle = \delta_{l,\bar{l}}$ sólo cuando el solapamiento $\langle \varphi_l \left(u - \frac{x_0}{2} \right) | \varphi_{\bar{l}} \left(u + \frac{x_0}{2} \right) \rangle = 0$. Este solapamiento disminuye a medida que x_0 aumenta y se anula para $x_0 \rightarrow \infty$. Todo esto significa que la Ec. (5.35) es la descomposición de Schmidt de la función de onda dada en la Ec. (5.23) a partir de algún valor de la magnitud de interacción lo suficientemente grande como para garantizar que los mínimos con abscisas $\pm x_0$ estén lo suficientemente alejados entre sí y por lo tanto se cumpla la condición $\langle \varphi_l \left(u - \frac{x_0}{2} \right) | \varphi_{\bar{l}} \left(u + \frac{x_0}{2} \right) \rangle = 0$. Cabe destacar que esta condición es la

responsable de la degeneración de spin a través de la cual se identifican experimentalmente las moléculas de Wigner, ya que de esta manera se suprime la interacción de intercambio [137].

Más aún, de las Ecs. (5.2) y (5.26), y el teorema allí mencionado para iteraciones de kernels simétricos, la Ec. (5.35) es la descomposición de Schmidt de la matriz densidad reducida de una partícula.

De la Ec. (5.35) se puede ver que cada ocupación $\Lambda_l = \lambda_l^2$ es doblemente degenerada con dos orbitales naturales asociados dados por $\phi_l^+(u)$ y $\phi_l^-(u)$. La normalización entonces está dada por $\sum_l \Lambda_l = 1/2$.

Debido a la separabilidad de la función de onda, los orbitales naturales son el producto de un orbital natural asociado a $\psi_x(x_1, x_2)$ (justamente $\phi_l^+(u)$ y $\phi_l^-(u)$) y un orbital natural asociado a $\psi_y(y_1, y_2)$ con la siguiente forma

$$\vartheta_m(v) = \frac{(\varepsilon\sqrt{\varepsilon^2 - 1})^{\frac{1}{8}}}{\pi^{\frac{1}{4}}\sqrt{2^m m!}} e^{-\frac{\sqrt{\varepsilon\sqrt{\varepsilon^2 - 1}} v^2}{2}} H_m\left(\sqrt{\varepsilon\sqrt{\varepsilon^2 - 1}} v\right). \quad (5.36)$$

Ahora que ya tenemos los orbitales naturales y sus ocupaciones en forma analítica calcularemos las diferentes entropías de información.

5.6. Entropías en el límite de interacción fuerte

Una vez que hemos obtenido los números de ocupación u ocupaciones podemos calcular las entropías cuánticas. Como estos cálculos involucran series geométricas en $\zeta(\omega_x)$ y $\xi(\varepsilon)$ los valores límites deben ser tenidos en cuenta con sumo cuidado.

Empezaremos entonces con las entropías de Rényi definidas por la Ec. (5.3). Es fácil mostrar que debido a la separabilidad de la función de onda, las entropías de Rényi en el límite de interacción fuerte se componen de dos términos: uno asociado a $\psi_x(x_1, x_2)$ y otro a $\psi_y(y_1, y_2)$. Es decir que

$$S^\alpha = S_x^\alpha(\omega_x) + S_y^\alpha(\varepsilon), \quad (5.37)$$

donde

$$S_x^\alpha(\omega_x) = \frac{1}{1-\alpha} \log_2 \left(\frac{(1-\zeta(\omega_x))^\alpha}{(1-\zeta(\omega_x)^\alpha)} \right) + 1, \quad (5.38)$$

y

$$S_y^\alpha(\varepsilon) = \frac{1}{1-\alpha} \log_2 \left(\frac{(1-\xi(\varepsilon))^\alpha}{(1-\xi(\varepsilon)^\alpha)} \right). \quad (5.39)$$

Nuevamente, debido a la separabilidad de la función de onda, podemos escribir la entropía de von Neumann (Ec. (5.4)) bidimensional como

$$S_{vN} = S_x^1(\omega_x) + S_y^1(\varepsilon), \quad (5.40)$$

donde cada uno de los términos de la suma tiene la forma de una entropía de von Neumann unidimensional [116], *i.e.*

$$S_x^1(\omega_x) = -\frac{\log_2 \left((1-\zeta(\omega_x))^{(1-\zeta(\omega_x))} \zeta(\omega_x)^{\zeta(\omega_x)} \right)}{(1-\zeta(\omega_x))} + 1, \quad (5.41)$$

$$S_y^1(\varepsilon) = -\frac{\log_2 \left((1-\xi(\varepsilon))^{(1-\xi(\varepsilon))} \xi(\varepsilon)^{\xi(\varepsilon)} \right)}{(1-\xi(\varepsilon))}. \quad (5.42)$$

El supraíndice indica que la entropía de von Neumann puede ser obtenida como un caso límite de la familia de entropías de Rényi con $\alpha \rightarrow 1$.

Como dijimos en la sección 5.2 la min-entropy S^∞ se obtiene tomando $\alpha \rightarrow \infty$ en las entropías de Rényi. Por lo obtenido en las Ecs. (5.38) y (5.39) la min-entropy también puede escribirse como una suma de dos términos:

$$S^\infty = \lim_{\alpha \rightarrow \infty} (S_x^\alpha(\omega_x) + S_y^\alpha(\varepsilon)) = \lim_{\alpha \rightarrow \infty} S_x^\alpha(\omega_x) + \lim_{\alpha \rightarrow \infty} S_y^\alpha(\varepsilon) = S_x^\infty(\omega_x) + S_y^\infty(\varepsilon). \quad (5.43)$$

La entropía de Hartley o max-entropy también se obtiene como un caso límite de la familia de entropías de Rényi con $\alpha \rightarrow 0$. Esta entropía tiene valores finitos solo cuando la matriz densidad reducida de una partícula tiene soporte finito.

La entropía lineal, definida por la Ec. (5.5), para el caso bidimensional

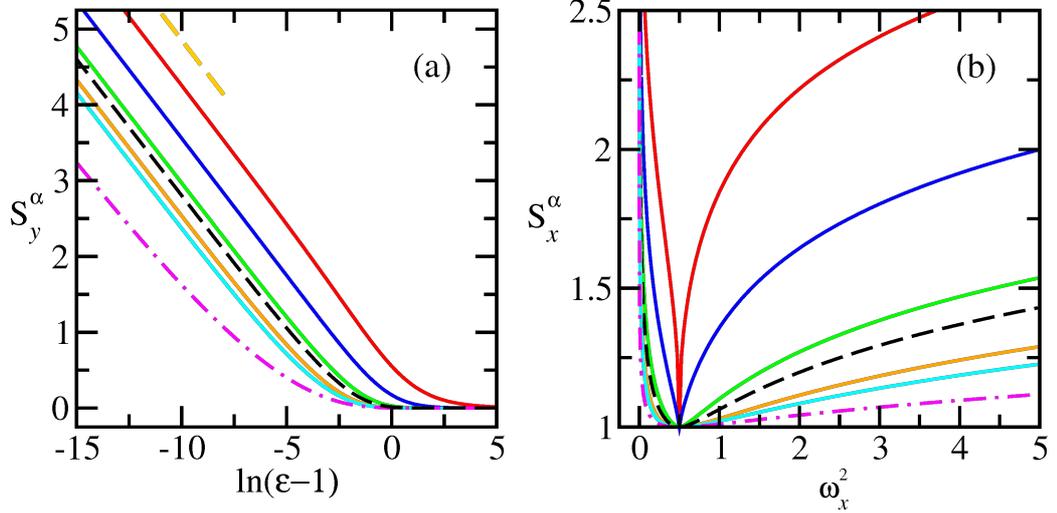


Figura 5.2: Ambos términos de la entropía bidimensional de von Neumann (línea negra cortada), min-entropy (línea magenta cortada con puntos) y entropías de Rényi con $\alpha = 0.2, 0.4, 0.8, 1.5, 2$ (líneas roja, azul, verde, anaranjada y cian respectivamente). (a) S_y en función del parámetro de anisotropía ϵ . (b) Entropías unidimensionales S_x en función del cuadrado de la frecuencia ω_x^2 .

aquí tratado da

$$S_L = 1 - \frac{1}{2} \frac{1 - \zeta(\omega_x)}{1 + \zeta(\omega_x)} \frac{1 - \xi(\epsilon)}{1 + \xi(\epsilon)}. \quad (5.44)$$

Como para el modelo isotrópico $\epsilon \rightarrow 1^+$ se tenía que $\xi(\epsilon) \rightarrow 1$ entonces en el caso isotrópico la entropía lineal tiende a uno mientras que para cualquier otro valor de ϵ la entropía lineal permanece por debajo de uno.

Los resultados hasta ahora presentados pueden generalizarse a dimensión D considerando $D - 1$ parámetros de anisotropía (véase a este respecto la sección 5.10). En dimensión D las entropías de von Neumann y de Rényi están formadas por sumas de D términos cada uno de los cuales está asociado a una coordenada cartesiana. De la misma manera que ocurre en dimensión dos el término de la entropía en x depende de los parámetros del potencial de interacción a través de ω_x y cada uno de los términos restantes dependen solamente de uno de los $D - 1$ parámetros de anisotropía.

Los dos términos de las entropías bidimensionales de von Neumann, min-entropy y de Rényi con $\alpha = 0.2, 0.4, 0.8, 1.5, 2$ se muestran en la figura

5.2. Primero discutiremos el comportamiento de las entropías respecto de la anisotropía de la trampa y en un segundo paso analizaremos la influencia de la interacción entre partículas.

Como puede apreciarse en la figura 5.2(a), para el modelo isotrópico ($\varepsilon \rightarrow 1^+$) las entropías $S_y^\alpha(\varepsilon)$ divergen logarítmicamente mientras que para cualquier otro valor de ε estas entropías adoptan valores finitos. Calculando la primera derivada de la Ec. (5.42) es fácil ver que

$$S_{vN} \sim -\frac{\ln(\varepsilon - 1)}{\ln 16} \quad \text{for } \varepsilon \sim 1^+. \quad (5.45)$$

Este término dominante asintótico está representado en la figura como una línea amarilla cortada que expone la divergencia logarítmica de la entropía de von Neumann. De hecho, para $\varepsilon \rightarrow 1^+$ tanto las entropías de Rényi como la min-entropy muestran el mismo comportamiento que la entropía de von Neumann. La figura también muestra que para trampas con anisotropías fuertes $S_y^\alpha(\varepsilon)$ se anula. Esto quiere decir que para $\varepsilon \gg 1$ se recupera el problema unidimensional y las entropías de von Neumann, Rényi y min-entropy alcanzan los valores unidimensionales $S_x^\alpha(\omega_x)$.

El comportamiento de las entropías asociadas a la coordenada x y denotadas por $S_x^\alpha(\omega_x)$ se muestran en la figura 5.2(b) en función de la frecuencia. En esta figura se puede ver que las entropías son funciones decrecientes de la frecuencia para $0 < \omega_x^2 < 1/2$ y funciones crecientes de la frecuencia para $\omega_x^2 > 1/2$. Más aún, las entropías divergen logarítmicamente para frecuencias grandes y también para $\omega_x \rightarrow 0$ ya que en estos límites se tiene que $\zeta(\omega_x) \rightarrow 1$.

La entropía de un dado sistema se calcula a partir de la frecuencia ω_x obtenida mediante la aproximación armónica, Ec. (5.18). Si la frecuencia se mantiene finita cuando el parámetro de interacción es grande $g \gg 1$ entonces las entropías de von Neumann, min-entropy y la familia de entropías de Rényi son finitas para el modelo anisotrópico y divergen logarítmicamente para el modelo isotrópico. En el caso anisotrópico las partículas cristalizan alrededor de los dos mínimos clásicos del potencial efectivo del Hamiltoniano relativo dando lugar a la formación de una molécula de Wigner. En el caso isotrópico los mínimos degeneran a un círculo. Por esto las partículas ya no están

localizadas alrededor de mínimos discretos y esta pérdida de información es reflejada en la divergencia de las entropías.

Por otro lado, si la frecuencia obtenida aumenta monótonamente para interacciones grandes las entropías de von Neumann, min-entropy y la familia de entropías de Rényi divergen logarítmicamente para cualquier valor del parámetro de anisotropía. Es por esto que el comportamiento del sistema está definido por la entropía unidimensional $S_x^\alpha(\omega_x)$ [3].

Todo este análisis puede ser entendido en forma cualitativa sobre la base del principio de incertidumbre de Heisenberg. El ancho del paquete de onda Gaussiano en la coordenada relativa denotado por $\psi^r(\vec{r})$ (obtenido con el estado fundamental dado por la Ec. (5.19) en la Ec. (5.21)) tiende a cero cuando la frecuencia aumenta. La incerteza en la posición y el momento asociados a la variable relativa están dados por $\Delta x_{HA}^r = \sqrt{\langle (x_2 - x_1)^2 \rangle - \langle x_2 - x_1 \rangle^2} = 2^{\frac{1}{4}}/\sqrt{\omega_x}$ y $\Delta p_{HA}^r = \sqrt{\omega_x}/2^{\frac{5}{4}}$. Entonces si $\omega_x \rightarrow 0$ se tiene que $\Delta x_{HA}^r \rightarrow \infty$ y para $\omega_x \rightarrow \infty$ es fácil ver que $\Delta p_{HA}^r \rightarrow \infty$. La entropía de la molécula de Wigner diverge para $\omega_x \rightarrow \infty$ porque la posición queda determinada completamente y en consecuencia, la incerteza en el momento diverge. Nos referiremos a este límite como *crystalización fuerte*. El caso $\omega_x \rightarrow 0$ conlleva un estado con momento bien definido y por lo tanto no tenemos conocimiento acerca de la posición. En ambos casos la divergencia ya sea en la incerteza del momento o de la posición generan la divergencia en las entropías [3].

La divergencia en la entropía asociada a la coordenada y también puede ser explicada en forma similar: cuando la trampa es isotrópica los mínimos degeneran en un círculo y por lo tanto las partículas no están localizadas en posiciones angulares definidas sino en estados con momento angular definido.

Para $\omega_x^2 = 1/2$ las entropías adoptan su valor mínimo igual a uno. Alrededor de este punto las entropías de von Neumann, min-entropy y de Rényi con $\alpha > 1$ presentan un comportamiento analítico mientras que las entropías de Rényi con $\alpha < 1$ muestran un comportamiento no analítico. La entropía de von Neumann y las entropías de Rényi con $\alpha = 0.4, 0.5, 0.6$ y sus derivadas primeras en un intervalo alrededor del punto $\omega_x^2 = 1/2$ se muestran en la figura 5.3(a) y (b) respectivamente. En la figura se puede ver que en el punto $\omega_x^2 = 1/2$ las entropías de Rényi tiene derivada infinita para $\alpha = 0.4$, derivada discontinua para $\alpha = 0.5$ y primera derivada continua pero con segunda

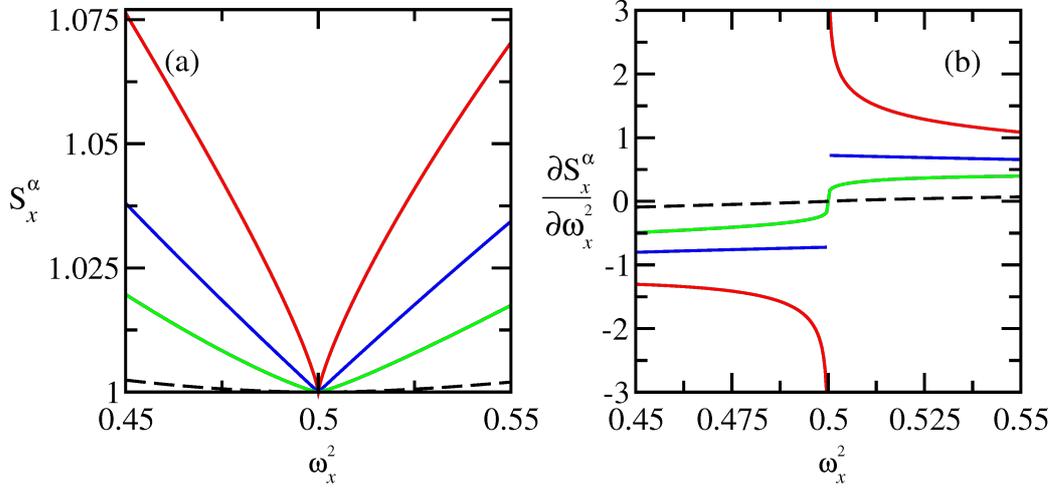


Figura 5.3: (a) Términos de la entropía asociados a la coordenada x , $S_x^\alpha(\omega_x)$ y (b) sus derivadas alrededor del punto $\omega_x^2 = 1/2$. Se muestran la entropía de von Neumann (línea negra cortada) y entropías de Rényi con $\alpha = 0.4, 0.5, 0.6$ (líneas roja, azul y verde respectivamente).

derivada infinita para $\alpha = 0.6$ mientras que la entropía de von Neumann ($\alpha \rightarrow +1$) es siempre una función analítica de la frecuencia.

Estudios recientes de Amico y colaboradores en cadenas de spin $1/2$ muestran las implicancias físicas de las propiedades no monótonas de las entropías de Rényi en sistemas de muchos cuerpos con orden topológico asociadas a un truncamiento del soporte de la matriz densidad reducida [170–172]. En la referencia [115] nuestro grupo de trabajo mostró que el modelo de Calogero unidimensional tiene un número finito de ocupaciones no nulas para un conjunto discreto de valores del parámetro de interacción entre las partículas y en la referencia [4] demostramos que para esos valores particulares de la interacción las entropías de Rényi tienen un comportamiento no analítico.

En resumen, el comportamiento no analítico de las entropías de Rényi expone aquellos valores de parámetros del Hamiltoniano para los cuales el soporte de la matriz densidad reducida es finito [3]. En el caso que estamos tratando en este capítulo, si se toma $\omega_x^2 = 1/2$ en la Ec. (5.24) es fácil ver que para esa particular elección de frecuencia hay únicamente dos ocupaciones no nulas: Λ_0^x asociadas a los dos orbitales naturales funciones de la coordenada

x más bajos (ver sección 5.10)^{IV}.

Llegado este punto, es importante hacer la siguiente aclaración. Notar que para $\omega_x^2 = 1/2$ las entropías adoptan su valor mínimo igual a uno y el estado es separable, como puede verse en las Ecs. (5.23) y (5.24). Como mencionamos en la sección 5.2, las medidas de entrelazamiento se definen de forma tal que se anulen para estados separables. Por lo tanto, una medida de entrelazamiento definida en base a las entropías de Rényi o de von Neumann debe anularse en $\omega_x^2 = 1/2$, requisito que se consigue restando una unidad a las definiciones dadas por las Ecs. (5.3) y (5.4) [165]. Además, en caso de querer definir una medida de entrelazamiento basada en la entropía lineal de la Ec. (5.5), deberíamos multiplicar por dos el segundo término de esa ecuación [145]. Estas redefiniciones justamente excluyen el entrelazamiento debido a la simetría de la función de onda, ya que la aparición de la unidad en las Ecs. (5.38) y (5.41) así como del factor 1/2 en el segundo término de la Ec. (5.44) se produce al tener en cuenta que todas las ocupaciones son doblemente degeneradas como consecuencia de la simetría de intercambio entre partículas en $\psi_x(x_1, x_2)$ (ver nuevamente las Ecs. (5.23) y (5.24)).

En las secciones que siguen aplicaremos nuestros resultados para estudiar el comportamiento de las ocupaciones y las diferentes entropías, siempre en el límite de interacción fuerte, para dos grupos de potenciales separados en interacciones de largo y corto alcance. Dado que ya hemos analizado en detalle el aporte del término $S_y^\alpha(\varepsilon)$ de ahora en más sólo calcularemos la entropía unidimensional $S_x^\alpha(\omega_x)$.

5.7. Potenciales de interacción de largo alcance

Con el objetivo de ejemplificar nuestros resultados en esta sección consideraremos dos potenciales de largo alcance: la interacción de potencia inversa y la interacción logarítmica inversa.

^{IV}Una manera de interpretar esto es que para cualquier frecuencia que cumpla $\omega_x^2 \neq 1/2$ la función de onda esta “desparramada” en todos los orbitales naturales (infinitos orbitales naturales cuyos pesos, dados por las ocupaciones, son cercanos a cero pero no nulos) y cuando $\omega_x^2 = 1/2$ la función de onda se “localiza” en dos orbitales. Notar que la palabra localización hace referencia a una localización en estados y no a una localización espacial.

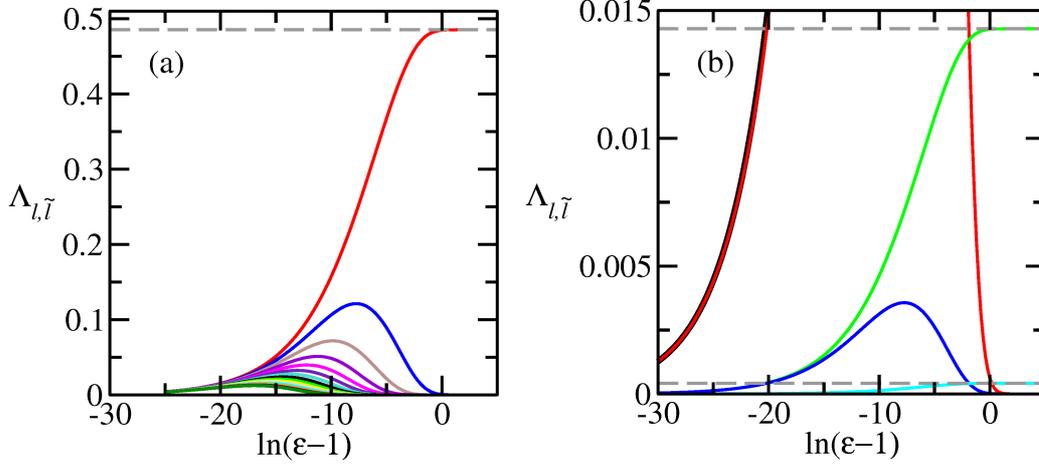


Figura 5.4: Ocupaciones en función de $\ln(\epsilon - 1)$ (ver Ec. (5.29)) obtenidas en el límite de interacción fuerte $g \gg 1$. (a) $\Lambda_{l, \tilde{l}}$ con $l = 0$ y $\tilde{l} = 0, 1, 2, \dots, 20$ de arriba a abajo (b) $\Lambda_{0,0}$, $\Lambda_{0,1}$, $\Lambda_{1,0}$, $\Lambda_{1,1}$ y $\Lambda_{2,0}$ en líneas negra, roja, verde, azul y cian. Los valores asintóticos unidimensionales se muestran como líneas grises cortadas [116].

5.7.1. Interacción de potencia inversa

El potencial de potencia inversa está dado por

$$V^{pi}(r; \beta) = \frac{1}{r^{2\beta}}. \quad (5.46)$$

Para este potencial, de las Ecs. (5.15) y (5.18), se pueden obtener en forma exacta tanto x_0 como ω_x

$$x_0 = (4g\beta)^{\frac{1}{2(\beta+1)}} \quad \text{y} \quad \omega_x^2 = \beta + 1. \quad (5.47)$$

Cuando la magnitud de interacción g aumenta x_0 aumenta pero la frecuencia se mantiene constante. Recordar que para $\beta = \frac{1}{2}, 1$ se obtienen los modelos de Hook y Calogero respectivamente.

Mostraremos los resultados de este potencial concentrándonos en el modelo de Calogero, $\beta = 1$. Las ocupaciones en el límite de interacción fuerte $g \gg 1$ definidas en la Ec. (5.29) se muestran en la figura 5.4 como funciones de $\ln(\epsilon - 1)$ junto con las ocupaciones asintóticas unidimensionales obtenidas de la Ec. (5.30). Estas últimas presentan gran acuerdo con los valores reportados en la referencia [116]. La figura muestra que para $\epsilon \rightarrow 1^+$ (modelo

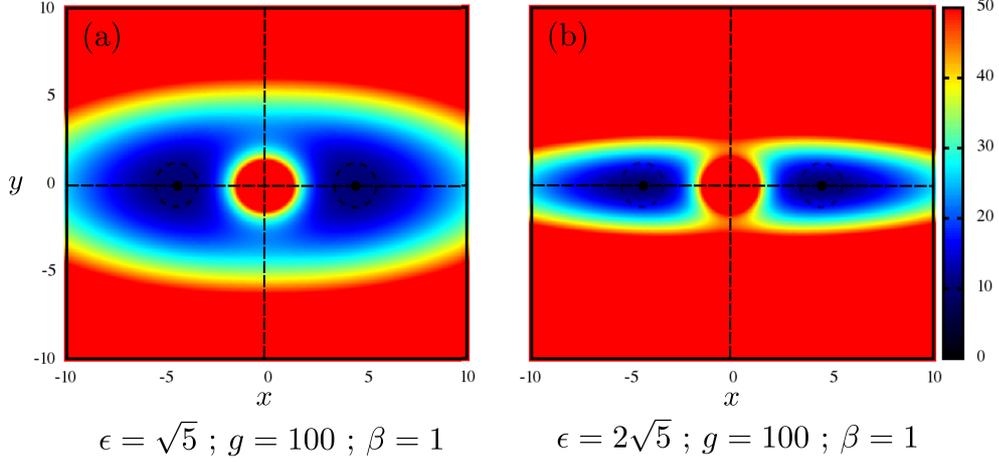


Figura 5.5: Potencial efectivo del Hamiltoniano relativo dado por la Ec. (5.9) en función de las coordenadas relativas. (a) $\epsilon = \sqrt{5}$, $g = 100$ y $\beta = 1$. (b) $\epsilon = 2\sqrt{5}$, $g = 100$ y $\beta = 1$.

isotrópico) las ocupaciones tienden a cero pero su suma es constante e igual a $1/2$ debido a la doble degeneración ya mencionada [148]. Cuando la anisotropía aumenta, todas las ocupaciones $\Lambda_{l,\tilde{l}}$ con $\tilde{l} \neq 0$ presentan un máximo local. A l fijo los valores del parámetro de anisotropía asociados al máximo de las ocupaciones decrecen cuando \tilde{l} aumenta mientras que para valores fijos de \tilde{l} el valor del parámetro de anisotropía del máximo es el mismo para cada l (esto último no puede verse en la figura debido a la escala).

Para $\epsilon \gg 1$ el Hamiltoniano se reduce a un oscilador unidimensional y las ocupaciones $\Lambda_{l,0}$ alcanzan los valores asintóticos del modelo unidimensional. En la figura 5.4 se puede ver que para valores de ϵ cercanos a $\epsilon_c = \sqrt{5}$ las ocupaciones con $\tilde{l} = 0$ se estabilizan en los valores unidimensionales mientras que aquellas con $\tilde{l} \neq 0$ saturan en valores cerca de cero. Esta característica puede explicarse teniendo en cuenta que para $\epsilon = \epsilon_c$ el Hamiltoniano relativo de la Ec. (5.16) se reduce a un oscilador armónico en coordenadas polares alrededor de cada mínimo. Esto quiere decir que para $\epsilon = \epsilon_c$ el potencial efectivo del Hamiltoniano relativo (Ec. (5.9)) es isotrópico en una pequeña región circular alrededor de sus mínimos como puede verse en la figura 5.5(a) comparado con el mismo potencial para $\epsilon = 2\sqrt{5}$ de la figura 5.5(b), que no es isotrópico alrededor de los mínimos.

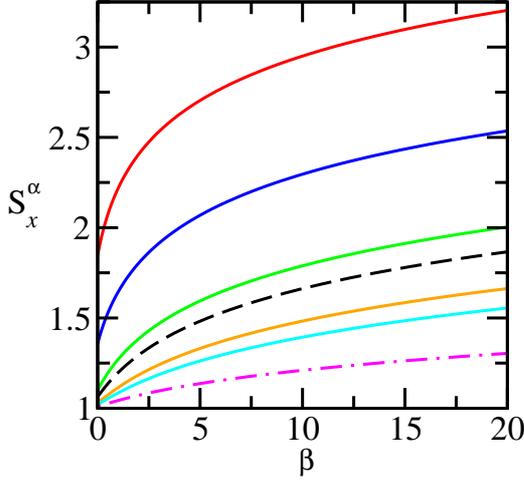


Figura 5.6: Términos unidimensionales de las entropías S_x^α obtenidos en el límite de interacción fuerte $g \gg 1$ en función del exponente de la interacción entre las partículas β . Se muestran las entropías de von Neumann (línea negra cortada), min-entropy (línea magenta de puntos y rayas) y entropías de Rényi con $\alpha = 0.2, 0.4, 0.8, 1.5, 2$ (línea roja, azul, verde, anaranjada y cyan).

En general, para un valor arbitrario del parámetro β , el régimen unidimensional se alcanza para el valor $\varepsilon_c = \sqrt{2(\beta+1)} + 1$. Para $\varepsilon > \varepsilon_c$, la ocupación más grande Λ_{00} toma un valor ~ 0.4853 mientras que la suma de todas las ocupaciones restantes es solo ~ 0.0147 . Esto significa que los dos orbitales naturales asociados a este autovalor son los únicos dos ocupados y la contribución de los otros orbitales naturales es despreciable. Por todo esto la forma funcional de la función de onda espacial es muy similar a la de los orbitales naturales más bajos asociados a las ocupaciones más grandes y doblemente degeneradas [148].

Como ya se mencionó, la dependencia del parámetro β está presente de forma implícita en el término $S_x^\alpha(\omega_x)$ de la entropía. El ancho del paquete de onda Gaussiano en la coordenada relativa es finito $\Delta x_{HA}^r = 2^{\frac{1}{4}}/(\beta+1)^{\frac{1}{4}}$ y por lo tanto las entropías de von Neumann, min-entropy y las entropías de Rényi son finitas. La entropía de Hartley o max-entropy diverge ya que el soporte de la matriz densidad reducida de una partícula es finito. Notar que en el límite $\beta \rightarrow \infty$ las entropías divergen logarítmicamente debido a la divergencia de la incerteza del momento asociado a la variable relativa. Esta divergencia puede apreciarse en la figura 5.6 donde se muestran las entropías de von Neumann, min-entropy y las entropías de Rényi en función del parámetro β . En esta figura también se puede ver que la entropía de Rényi aumenta si los valores de α son cada vez más pequeños y que la entropía de von Neumann es un caso límite de las entropías de Rényi con $\alpha \rightarrow 1$.

Para finalizar esta sección es importante mencionar que al tomar el límite $\beta \rightarrow 0$ en las entropías no se recupera el resultado que se obtiene para las entropías de un sistema con confinamiento armónico e interacción constante (Ec. (5.46) con $\beta = 0$). Esto se debe a que este límite no conmuta con el límite de interacción fuerte.

5.7.2. Interacción de tipo inversa del logaritmo

El potencial para interacción de tipo inversa del logaritmo es

$$V^{il}(r) = \frac{1}{\ln(r+1)}. \quad (5.48)$$

En este caso x_0 y ω_x satisfacen las siguientes ecuaciones

$$2g = x_0(x_0 + 1) \ln^2(x_0 + 1) \quad \text{y} \quad \omega_x^2 = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \left(\frac{\frac{2}{\ln(x_0+1)} + 1}{\frac{1}{x_0} + 1} \right) \right\}. \quad (5.49)$$

Para magnitudes de interacción grande x_0 aumenta cuando g aumenta como puede apreciarse en la figura 5.7(a) en consecuencia la frecuencia tiende a uno. Todo esto indica que para $g \gg 1$ las entropías unidimensionales de von Neumann y de Rényi con $\alpha > 0$ toman valores finitos como se muestra en la figura 5.7(b). En esta figura se han graficado las entropías unidimensionales en el límite de interacción fuerte S_x^α como función de α junto con la min-entropy que se ve como una línea magenta de puntos y rayas. Una vez más las entropías de von Neumann, min-entropy y la familia de entropías de Rényi son finitas y la entropía de Hartley o max-entropy diverge (ver el límite $\alpha \rightarrow 0$ en la figura 5.7(b)). En relación a esto el mismo análisis realizado para el caso de la interacción de potencia inversa puede aplicarse a la interacción inversa logarítmica.

5.8. Potenciales de interacción de corto alcance

En esta sección consideraremos dos partículas en una trampa bidimensional anisotrópica que interactúan vía dos potenciales de corto alcance diferen-

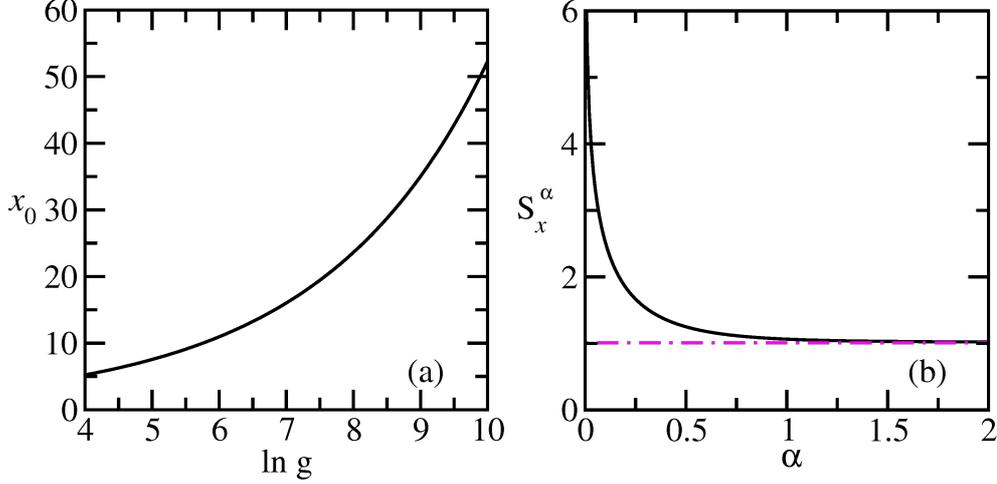


Figura 5.7: (a) Abscisa del mínimo del potencial efectivo de la Eq. (5.9) para dos partículas que interactúan mediante un potencial de tipo inversa del logaritmo en función de la magnitud de la interacción entre partículas g . (b) Entropías unidimensionales en el límite de interacción fuerte S_x^α como funciones de α . Notar que la entropía de Rényi diverge para $\alpha \rightarrow 0^+$ (max-entropy) mientras que el límite finito $\alpha \rightarrow \infty$ (min-entropy) se muestra como una línea magenta de puntos y rayas.

tes: el potencial de potencia inversa apantallada y una interacción Gaussiana repulsiva.

5.8.1. Interacción de potencia inversa apantallada

Para la interacción de potencia inversa apantallada el potencial es

$$V^{pia}(r; \{\beta, \gamma\}) = \frac{e^{-\gamma r}}{r^{2\beta}}, \quad (5.50)$$

donde $1/\gamma$ es la distancia de corte. Al aumentar el parámetro γ la distancia de corte disminuye como puede apreciarse en la figuras 5.8 donde se muestra este potencial en función de r para $\beta = 1$ y $\gamma = 0, 1/5, 1/2, 1, 2, 5$. El efecto de la distancia de corte sobre el potencial efectivo del Hamiltoniano relativo (ver Ec. (5.9)) se muestra en la figura 5.9. En esta figura se comparan los potenciales efectivos para el caso de potencia inversa con $\beta = 1$, $\varepsilon = 1.25$ y $g = 5$ y potencia inversa apantallada con $\beta = 1$, $\varepsilon = 1.25$, $g = 5$ y $\gamma = 1$ (figura 5.9(a) y (b) respectivamente).

Figura 5.8: Potencial de interacción de tipo potencia inversa apantallada (Ec. (5.50)) en función de r para $\beta = 1$ y $\gamma = 0, 1/5, 1/2, 1, 2, 5$ en líneas negra, roja, verde, azul, magenta y gris respectivamente. Notar como al aumentar γ la distancia de corte disminuye.

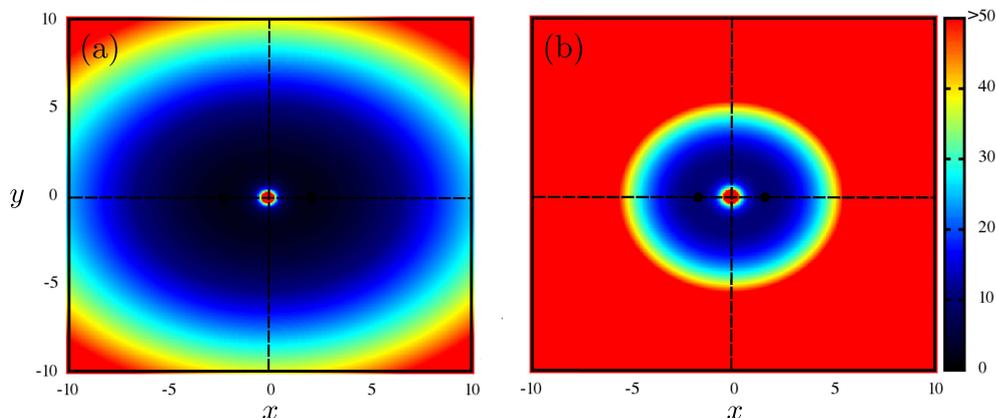
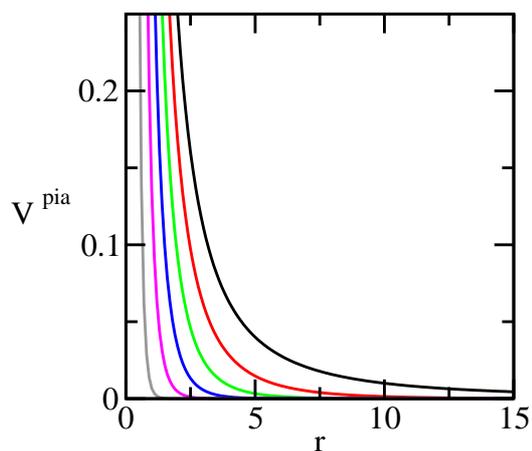


Figura 5.9: Potencial efectivo del Hamiltoniano relativo dado por la Ec. (5.9) para interacción de tipo potencia inversa apantallada con $\beta = 1$, $\varepsilon = 1.25$, $g = 5$ y (a) $\gamma = 0$ (b) $\gamma = 1$. Los mínimos del potencial efectivo se muestran como puntos negros.

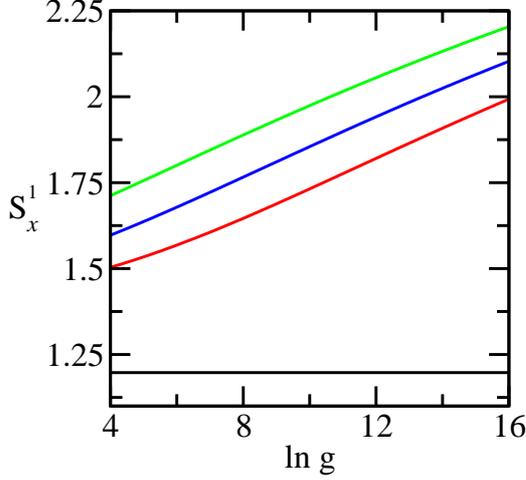


Figura 5.10: Entropía de von Neumann unidimensional S_x^1 en función del parámetro de interacción g con $\beta = 1$ y $\gamma = 0, 1/2, 1, 2$ (desde la curva inferior a la superior con líneas negra, roja, azul y verde respectivamente).

Para este tipo de interacción entre partículas x_0 y ω_x están dadas por

$$2g = \frac{e^{\gamma x_0} x_0^{2(1+\beta)}}{2\beta + \gamma x_0} \quad \text{y} \quad \omega_x^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{2\beta}{2\beta + \gamma x_0} + 2\beta + \gamma x_0 \right). \quad (5.51)$$

Notar que al tomar $\gamma = 0$ se recuperan los mínimos y las frecuencias obtenidas para el potencial de potencia inversa y que para $\beta = 0$ la interacción decae exponencialmente. Para magnitudes de interacción grande $g \gg 1$ los mínimos y la frecuencia aumentan monótonamente con g y por lo tanto la entropía de von Neumann y la familia de entropías de Rényi divergen logarítmicamente. Como explicamos en la sección 5.6 la divergencia de las entropías puede explicarse como consecuencia de la divergencia en la incerteza en el momento asociado a la variable relativa $\Delta p_{HA}^r = \sqrt{\omega_x}/2^{\frac{5}{4}}$ cuando $\omega_x \rightarrow \infty$. De hecho, cuanto más grande es el parámetro γ más grande es la frecuencia y por ende mayor la entropía, como se ve en la figura 5.10 donde se ha graficado la entropía unidimensional de von Neumann en función de la magnitud de interacción para $\beta = 1$ y $\gamma = 0, 1/2, 1, 2$.

5.8.2. Interacción Gaussiana repulsiva

En esta subsección consideramos el potencial de interacción Gaussiano

$$V^{gr}(r; \sigma) = e^{-\frac{r^2}{2\sigma^2}}, \quad (5.52)$$

donde $\sqrt{2}\sigma$ es la longitud característica del potencial. En este caso x_0 y ω_x pueden calcularse exactamente

$$x_0 = \sigma \sqrt{2 \ln \left(\frac{2g}{\sigma^2} \right)} \quad \text{y} \quad \omega_x^2 = \frac{1}{2} \frac{x_0^2}{\sigma^2} = \sqrt{\ln \left(\frac{2g}{\sigma^2} \right)} \quad \text{con} \quad g \geq \frac{\sigma^2}{2}. \quad (5.53)$$

Ambos son funciones crecientes del parámetro de interacción g . Por esto las entropías unidimensionales de von Neumann y de Rényi divergen logarítmicamente en el límite de interacción fuerte. Interpretamos esta divergencia de la misma manera que para el potencial de potencia inversa apantallada.

Al igual que para el caso de potencia inversa es importante notar que aún con la normalización adecuada el límite $\sigma \rightarrow 0$ no reproduce los resultados para las entropías de una interacción de tipo delta, ya que este límite no conmuta con el límite de interacción fuerte. Más aún, la entropía de von Neumann para interacción de tipo delta de Dirac es finita, como puede verse a partir de los estados dados en la referencia [173].

Partiendo de la Ec. (5.53) es fácil ver que para $g = g_c$ con

$$g_c = \frac{\sigma^2 e^{\frac{1}{2}}}{2}, \quad (5.54)$$

$x_0 = \sigma$ y $\omega_x^2 = \frac{1}{2}$, por lo tanto, como se explicó en la sección 5.4 todas las ocupaciones se anulan excepto dos de ellas (las más grandes). La matriz densidad reducida de una partícula tiene entonces soporte finito y las entropías de Rényi con $\alpha < 1$ tienen un comportamiento no analítico. La entropía de von Neumann y las entropías de Rényi con $\alpha > 1$ tienen un mínimo en $g = g_c$.

El comportamiento de las ocupaciones doblemente degeneradas dadas por la Ec. (5.30) con $l = 0, 1$ para el caso $\sigma = 10$ se muestra en la figura 5.11 junto con el valor de g_c como una línea gris cortada. Las primeras dos ocupaciones Λ_0^x (figura 5.11(a)) alcanzan el valor máximo $1/2$ para $g = g_c$ valor al cual todas las demás ocupaciones se anulan como puede apreciarse para Λ_1^x en la figura 5.11(b).

Resumiendo, encontramos que dos partículas confinadas en una trampa con interacción Gaussiana repulsiva entre ellas tienen una matriz densidad reducida de una partícula con soporte infinito (infinitas ocupaciones no nu-

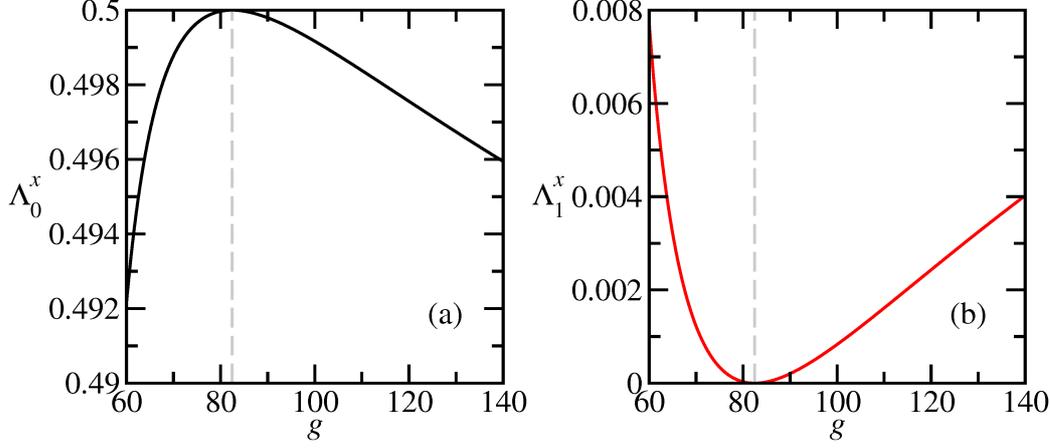


Figura 5.11: Ocupaciones unidimensionales Λ_l^x (Ec. (5.30)) para $\sigma = 10$ con (a) $l = 0$ y (b) $l = 1$. El valor g_c se muestra como una línea gris cortada.

las) para todas las magnitudes de interacción salvo para $g = g_c$ valor en el cual todas las ocupaciones se anulan excepto dos (las más grandes) y el soporte de la matriz densidad reducida es finito [3]. Sin embargo, es importante notar que la ocupación mas grande $\Lambda_0^x \gtrsim 0.49$ en todo el rango de valores de g considerados y que la suma de todas las ocupaciones restantes es $\lesssim 0.01$ (recordar que todas las ocupaciones son doblemente degeneradas, teniendo esto en cuenta la suma de todas las ocupaciones es igual a la unidad). Entonces, en un intervalo alrededor de g_c la principal contribución a la expansión de la función de onda espacial (véase Ec. (5.35)) es la de los dos orbitales naturales asociados a Λ_0^x .

5.9. Resumen, conclusiones y perspectivas

Nuestros cálculos nos permitieron obtener expresiones analíticas en el límite de interacción fuerte para las ocupaciones y entropías de información cuántica del estado fundamental de una molécula de Wigner de dos partículas en una trampa armónica bidimensional anisotrópica. Nuestros resultados nos llevan a la conclusión principal de que es posible determinar la influencia de la anisotropía de la trampa y del rango de la interacción entre partículas analizando diferentes entropías a partir de las cuales se pueden definir

cuantificadores de entrelazamiento.

La función de onda fue calculada en el marco de la aproximación armónica para grandes magnitudes de interacción entre partículas y una vez que obtuvimos el estado fundamental calculamos las ocupaciones partiendo de la descomposición de Schmidt de la matriz densidad reducida. Obtuvimos ocupaciones doblemente degeneradas, característica que relacionamos con la equivalencia entre el intercambio de partículas en la función de onda y el intercambio entre dos mínimos del potencial efectivo en el Hamiltoniano relativo. Las entropías lineal, de von Neumann, min-entropy, max-entropy y la familia de entropías de Rényi se calcularon en forma exacta a partir de las ocupaciones en función de los parámetros de anisotropía y los parámetros del potencial de interacción.

Encontramos que debido a la separabilidad de la función de onda en coordenadas cartesianas, las entropías de von Neumann, min-entropy, max-entropy y las entropías de Rényi están compuestas por una suma de términos asociados a cada coordenada. Además, que en el caso bidimensional, uno de esos términos depende del parámetro de anisotropía y el otro está asociado al potencial de interacción. Este último término es justamente la entropía del problema unidimensional. En consecuencia, el comportamiento de las entropías respecto al parámetro de anisotropía puede ser analizado sin considerar el potencial de interacción y la dependencia respecto al potencial de interacción queda completamente definida por la frecuencia obtenida mediante la aproximación armónica del problema unidimensional. Más aún, en la sección 5.10 generalizamos estos resultados a dimensiones mayores que dos.

Mostramos que, cuando la frecuencia permanece finita para interacciones fuertes, las entropías de von Neumann, min-entropy y la familia de entropías de Rényi adoptan valores finitos para el modelo anisotrópico y diverge logarítmicamente cuando la trampa es isotrópica. La divergencia de las entropías en el caso isotrópico puede ser entendido sobre la base del principio de incertidumbre de Heisenberg. En el caso anisotrópico las partículas se localizan en los mínimos clásicos del potencial efectivo del Hamiltoniano relativo formando una molécula de Wigner. En el modelo isotrópico esos mínimos degeneran en un círculo por lo tanto no podemos saber dónde se localizan las partículas y esta pérdida de información sobre el sistema se ve reflejada en la

divergencia de las entropías. Si la frecuencia aumenta monótonamente para interacciones grandes, entonces las entropías de von Neumann, min-entropy y la familia de entropías de Rényi divergen logarítmicamente para cualquier parámetro de anisotropía. Por esto concluimos que la influencia del potencial de interacción está presente solamente en la entropía unidimensional.

Para analizar la influencia del alcance del potencial sobre las entropías agrupamos las interacciones en potenciales de corto y largo alcance y mostramos las diferencias en los resultados obtenidos para cada grupo. Para los potenciales de interacción de largo alcance las frecuencias se mantienen finitas en el límite de interacción fuerte y por lo tanto las entropías de von Neumann, min-entropy, max-entropy y la familia de entropías de Rényi son finitas. Para los potenciales de corto alcance las frecuencias aumentan monótonamente en función de la magnitud de interacción y por ende las entropías de von Neumann y de Rényi divergen en el límite de interacción fuerte. La divergencia de las entropías es una consecuencia de la divergencia en la incerteza del momento para frecuencias grandes. Llegado este punto concluimos que las entropías de von Neumann, min-entropy y entropías de Rényi unidimensionales para el caso de interacción de tipo potencia inversa, divergen logarítmicamente cuando la potencia de la interacción aumenta ya que en este límite la interacción entre las partículas tiende a una interacción de corto alcance (ver Ecs. (5.38) y (5.41)).

Así mismo, demostramos que cuando la frecuencia asociada al potencial de interacción satisface $\omega_x^2 = 1/2$ las entropías adoptan su valor mínimo igual a uno. De hecho, las entropías de von Neumann, min-entropy y entropías de Rényi con $\alpha > 1$ presentan comportamientos analítico alrededor de ese punto, mientras que las entropías de Rényi con $\alpha < 1$ muestran un comportamiento no analítico que expone el soporte finito de la matriz densidad reducida. Para esta frecuencia particular se anulan todas las ocupaciones excepto las dos ocupaciones más grandes (degeneradas). Un comportamiento similar fue reportado recientemente por Amico y colaboradores para cadenas de spin 1/2 [170–172] y por nosotros para el modelo de Calogero [4]. En este contexto, encontramos que dos partículas confinadas que interactúan mediante un potencial Gaussiano repulsivo tienen una matriz densidad reducida con soporte infinito (infinitas ocupaciones no nulas) para todos los parámetros del

Hamiltoniano excepto para aquellos valores para los cuales se tiene $\omega_x^2 = 1/2$ ya que para estos últimos valores todas las ocupaciones se anulan excepto dos y por lo tanto la matriz densidad reducida tiene soporte finito.

En “Ausencia de moléculas de Wigner en sistemas unidimensionales de pocos fermiones con interacciones de corto alcance” Wang y coautores [174] consideran tres tipos de interacción. Una interacción de tipo delta de Dirac (que llaman corto alcance en lugar de rango cero), interacción Coulombiana y un potencial de tipo Yukawa. Al comparar los tres potenciales para magnitudes de interacción equivalentes deducen que en el caso de la delta no se forma una molécula de Wigner. Consideramos que se debe ser cuidadoso en esta interpretación, ya que la molécula de Wigner se forma para interacciones fuertes y cuán fuerte debe ser esa interacción, depende justamente del potencial considerado. En otras palabras, el ingreso al régimen de Wigner depende de la interacción entre partículas y por lo tanto comparar distintos potenciales a interacciones equivalentes no significa que para interacciones lo suficientemente fuertes los sistemas no alcancen el régimen de Wigner. Concluimos entonces que sus resultados no entran en contradicción con lo desarrollado en este capítulo.

Hay un trabajo reciente del grupo de Toranzo, Plastino y Dehesa sobre dos partículas que interactúan en forma Coulombiana confinadas a una esfera de dimensión $D - 1$ en el que se analiza la dependencia de las entropías respecto al radio del sistema y la dimensión espacial [175]. Por esto, como perspectiva a futuro sería interesante tomar como punto de partida nuestros resultados para la generalización a dimensiones mayores que dos (sección 5.10) y estudiar los efectos de la dimensionalidad y la magnitud de interacción sobre las entropías de dos partículas confinadas que interactúan mediante algún potencial que depende solo de la distancia entre partículas.

Para finalizar, el espectro posible de interacciones entre partículas se completa con el análisis de potenciales de soporte compacto y de rango cero. A este respecto dedicamos el capítulo 7.

5.10. Apéndice: Generalización a dimensiones mayores que dos

Si bien todos los cálculos que hemos presentado en este capítulo corresponden a dimensión dos, la generalización a tres dimensiones o más es directa. En esta sección mostraremos la generalización de las fórmulas que obtuvimos para las ocupaciones y entropías en las secciones 5.6 y 5.5 a dimensión D . Para ello consideramos un sistema compuesto de dos partículas en una trampa armónica anisotrópica de dimensión D que interactúan mediante algún potencial que depende de la distancia entre las partículas. El Hamiltoniano para este sistema es

$$H = -\frac{1}{2} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \frac{1}{2} \left\{ (x_{11}^2 + x_{12}^2) + \sum_{i=2}^D \varepsilon_{i-1}^2 (x_{i1}^2 + x_{i2}^2) \right\} + gV(r_{12}; \{\gamma_i\}) , \quad (5.55)$$

con $\varepsilon_{D-1} > \varepsilon_{D-2} > \dots > \varepsilon_1$ y x_{ij} denotando la i -ésima coordenada de la partícula j . Siguiendo el mismo procedimiento de la sección 5.4 se puede separar el Hamiltoniano en una parte asociada al centro de masa y otra a la variable relativa. El Hamiltoniano en la variable relativa tiene un potencial efectivo cuyos mínimos satisfacen nuevamente la Ec. (5.15). En dimensión D los mínimos del potencial cuando la trampa es isotrópica yacen en un cascarón esférico D -dimensional de radio x_0 (ver Ec. (5.15)).

La ocupaciones son

$$\Lambda_{l_1, l_2, \dots, l_D} = \Lambda_{l_1}^x \prod_{i=2}^D \Lambda_{l_i}^y , \quad (5.56)$$

donde $\Lambda_{l_1}^x$ son iguales que en la Ec. (5.30) y $\Lambda_{l_i}^y$ iguales que en la Ec. (5.31) con $\varepsilon \mapsto \varepsilon_i$.

La entropía lineal es

$$S_L^D = 1 - \frac{1}{2} \frac{1 - \zeta(\omega_x)}{1 + \zeta(\omega_x)} \prod_{i=2}^D \frac{1 - \xi(\varepsilon_{i-1})}{1 + \xi(\varepsilon_{i-1})} , \quad (5.57)$$

con $\zeta(\omega_x)$ y $\xi(\varepsilon)$ como en las Ecs. (5.30) y (5.31) respectivamente.

Finalmente, la entropía de von Neumann y la familia de entropías de Rényi están dadas por

$$S_D^\alpha = S_x^\alpha(\omega_x) + \sum_{i=2}^D S_y^\alpha(\varepsilon_{i-1}), \quad (5.58)$$

donde $S_x^\alpha(\omega_x)$ y $S_y^\alpha(\varepsilon)$ son como en las Ecs. (5.38) y (5.39) respectivamente para las entropías de Rényi y como en las Ecs. (5.41) y (5.42) respectivamente para la entropía de von Neumann.

A continuación analizaremos en detalle el comportamiento de las entropías unidimensionales $S_x^\alpha(\omega_x)$ obtenidas para interacciones entre partículas de largo y corto alcance.

CAPÍTULO 6

Detección de *crossover* dimensional y truncamiento del espacio de Hilbert mediante entropías de entrelazamiento en el modelo de Calogero

The publicity of the Nobel Prize has made clear that the research work connected with the Quantum Hall Effect was so successful because a tremendous large number of institutions and individuals supported this activity.

Klaus von Klitzing (1943-presente)

En este capítulo estudiamos el contenido de información del modelo de Calogero para dos partículas en una y dos dimensiones, calculando las entropías de Rényi y von Neumann. Encontramos que las entropías del modelo en una dimensión son no monótonas y finitas en el límite de interacción fuerte. La entropía de von Neumann para el modelo en dos dimensiones con confinamiento isotrópico es una función monótonamente creciente de la magnitud de interacción, que diverge logarítmicamente en el límite de interacción fuerte. En el marco de la aproximación armónica mostramos que al aumentar la anisotropía el sistema bidimen-

sional eventualmente alcanza el comportamiento unidimensional (*crossover* de dimensión dos a uno). Demostramos además que las entropías de Rényi permiten resaltar la estructura del espectro de la matriz densidad reducida y detectar aquellos valores del parámetro de interacción para los cuales el espacio de Hilbert es finito y por ende también lo es el espectro de la matriz densidad reducida.

6.1. Introducción al modelo de Calogero y motivación

Los modelos de muchas partículas interactuantes en variables continuas han recibido gran atención en los últimos tiempos por parte de la comunidad científica interesada en la información cuántica y en los fundamentos de la mecánica cuántica [176, 177]. Esto se debe principalmente a que estos modelos presentan algunas características físicas inesperadas y a que permiten un abordaje analítico relativamente simple, proveyendo soluciones exactas en las cuales apoyarse para evaluar soluciones aproximadas o ahondar en el significado físico de varios conceptos ampliamente utilizados en el área de información cuántica [157].

Entre las propiedades físicas inesperadas que estos modelos poseen puede mencionarse la similitud en el régimen apropiado entre los números de ocupación de sistemas formados por bosones o fermiones [115]. Cabe aclarar que los orbitales naturales y sus números de ocupación hacen referencia a los autovectores y autovalores de la matriz densidad reducida que puede construirse a partir del estado cuántico del sistema. Como se explicó en la sección 5.2 del capítulo anterior, al trazar sobre las variables de $N - p$ partículas en la matriz densidad asociada a un sistema cuántico de N partículas se obtiene otra matriz. Esta matriz, denominada matriz densidad reducida de p partículas, describe el estado cuántico de un subconjunto de P partículas y permite estudiar varias magnitudes físicas como los orbitales naturales y sus respectivas ocupaciones. En esa misma sección explicamos que las ocupaciones o números de ocupación y orbitales naturales son los autovalores y autoestados de la matriz densidad reducida de una partícula.

Las situaciones en las que es posible obtener en forma exacta las matrices densidad reducida de p partículas [115, 147, 149, 178, 179] son menos frecuentes que aquellas en las que el espectro exacto o los autoestados están disponibles. Además, la obtención de la matriz densidad reducida no siempre puede hacerse en forma analítica, aún cuando el modelo es exactamente soluble, como bien ejemplifican el modelo de Moshinsky [180], el de Calogero [181, 182] y el de Calogero-Sutherland [183].

Estudiaremos aquí en forma exclusiva el modelo de Calogero cuyo estudio ha experimentado varios resurgimientos puesto que está relacionado con otros sistemas o problemas físicos. En lo que sigue haremos un breve resumen al respecto, para luego explicar qué preguntas motivan nuestro trabajo.

En 1971, a menos de un año de que Calogero publicara el trabajo en el que presenta el modelo original [182], Sutherland mostró la correspondencia entre la distribución de probabilidad del estado fundamental para el modelo de N partículas y la probabilidad conjunta para ensembles aleatorios [183]. Esta correspondencia puede además ser extendida a las funciones de respuesta o las correlaciones en la densidad de estados de un sistema cuántico caótico [184, 185]. En el año 1992, los trabajos de Azuma e Iso [153] retoman el modelo de Calogero como instrumento para explicar el efecto Hall cuántico fraccionario sobre la base de cuasipartículas denominadas *anyones*¹. Estas partículas no son ni bosones ni fermiones y obedecen a las llamadas estadísticas fraccionarias y a una generalización del principio de exclusión de Pauli [154]. Es por eso que cuando se habla de bosones o fermiones en el marco del modelo de Calogero en dos dimensiones, se está haciendo referencia a la simetría de la función de onda.

Estos hallazgos motivaron a su vez nuevos descubrimientos, como la relación entre el modelo de Calogero y los sistemas de redes de tipo Haldane-Shastry [151, 152]. El paso clave en la demostración de estas relaciones consistió en tomar el límite de interacción fuerte que funciona cuando las par-

¹Ante el intercambio de partículas la función de onda para anyones no es ni totalmente simétrica ni totalmente antisimétrica, sino que se genera una fase global. En otras palabras, el grupo de permutaciones en dos dimensiones deja más posibilidades a las partículas y da lugar a las llamadas estadísticas fraccionarias y generalizaciones del principio de exclusión de Pauli. Por este motivo el parámetro de interacción entre partículas es llamado “parámetro estadístico”.

tículas tienen posiciones de equilibrio clásicas bien definidas como es el caso del modelo de Calogero de una dimensión con o sin condiciones de contorno periódicas. Avances más recientes en la obtención de matrices densidad reducida de p partículas en forma exacta [115, 179, 186] han permitido un mayor entendimiento sobre el comportamiento de los números de ocupación de los sistemas de fermiones y las generalizaciones del principio de exclusión de Pauli [187, 188]. A su vez, la cantidad de números de ocupación no nulos y la rapidez con la que se vuelven despreciables funcionan como excelentes cuantificadores de la calidad de la aproximación obtenida con métodos de expansiones en bases finitas de funciones. Si bien es imposible determinar *a priori* cuántas ocupaciones se anularán, en general la presencia de cúspides de Coulomb (*Coulomb cusps*) está asociada a la obtención de infinitas ocupaciones no nulas [189]. Es por esta razón que para sistemas de fermiones se espera un conjunto infinito de ocupaciones no nulas.

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto es una característica inesperada del modelo que al calcular en forma exacta la matriz densidad reducida de p partículas para el modelo de Calogero unidimensional nuestro grupo de trabajo encontrara un conjunto finito de ocupaciones no nulas asociadas a un conjunto discreto de valores del parámetro de interacción tanto para el caso de bosones como el de fermiones [115]. Esto equivale a decir que para ciertos valores del parámetro de interacción la matriz densidad reducida de p partículas es una matriz finita cuya dimensión depende de p , N , el parámetro de interacción y de si las partículas son fermiones o bosones. También se mostró que para cualquier p y N , ya sea para bosones o fermiones, la entropía de von Neumann es una función no monótona del parámetro de interacción que presenta un máximo para algún valor finito de la magnitud de interacción. Este último resultado también puede considerarse como inesperado si tenemos en cuenta que numerosos trabajos muestran que las distintas entropías obtenidas a partir de matrices densidad reducidas de p partículas asociadas a la función de onda del estado fundamental para problemas de dos y tres dimensiones son funciones monótonas de la magnitud de interacción entre las partículas [145, 163]. Puede mencionarse por ejemplo, las entropías de los estados líquidos de Laughlin del efecto Hall cuántico fraccionario estudiadas

en los trabajos de Zeng *et al.* [190], Iblisdir *et al.* [191] y Haque *et al.* [192].¹¹

Partiendo de todos estos avances previos, sobre todo del resultado de que la matriz densidad reducida para el modelo unidimensional tiene soporte finito para ciertos valores del parámetro de interacción, nos preguntamos qué ocurre en todos los demás valores para los cuales no conocemos la expresión exacta de la matriz densidad reducida. También nos preguntamos si esta característica era única para el caso unidimensional o si además podía observarse en otras dimensiones. El objetivo de este capítulo es, entonces, estudiar algunas entropías como funciones de la magnitud de interacción entre partículas para el modelo de Calogero en una y dos dimensiones, considerando el parámetro de interacción en forma continua.

Aplicaremos todo lo desarrollado en el capítulo 5 para mostrar que el modelo en una dimensión tiene siempre una entropía finita mientras que en dos o más dimensiones se observa un comportamiento divergente en el límite de interacción fuerte. También veremos, al igual que en el capítulo anterior, que la entropía para el modelo bidimensional anisotrópico se comporta como si el sistema fuera unidimensional o bidimensional dependiendo del valor del parámetro de anisotropía y de la magnitud de interacción. Caracterizaremos además este cambio en el comportamiento bidimensional como un *crossover* dimensional.

Mostraremos además que las entropías de Rényi son capaces de detectar aquellos valores de los parámetros del Hamiltoniano (en este caso valores de la magnitud de interacción) para los cuales el espacio de Hilbert del sistema es finito, es decir, que el sistema tiene soluciones exactas finitas y la matriz densidad reducida tiene soporte compacto. En este sentido ahondaremos sobre lo ya expuesto en el capítulo anterior.

Todo lo desarrollado en este capítulo así como los resultados que aquí mostramos se basan en lo que publicamos en la referencia [4]. Organizamos el capítulo de la siguiente manera. En la sección 6.2 presentamos algunos resultados básicos para el modelo de Calogero, mientras que en la sección 6.3

¹¹Notar que la función de onda de Laughlin para n partículas y factor o fracción de llenado (*filling factor*) $1/m$ tiene exactamente la misma forma que la función de onda del estado fundamental para el modelo de Calogero unidimensional de n partículas con magnitud de interacción $m(m-1)$. Sin embargo, las particiones que determinan entre qué subsistemas se calculan las entropías no son equivalentes.

describiremos el método numérico utilizado para la obtención de resultados. En la sección 6.4 calculamos el espectro y la entropía de von Neumann para la matriz densidad reducida de una partícula en una dimensión. La sección 6.5 está dedicada a las entropías de Rényi. En la sección 6.6 estudiamos el caso isotrópico bidimensional mientras que en la sección 6.7 tratamos el caso anisotrópico en el límite de interacción fuerte particularizando el método de la sección 5.6 del capítulo anterior al potencial del modelo de Calogero. En la sección 6.8 analizamos el *crossover* dimensional, y, para finalizar, en la sección 6.9 discutimos nuestros resultados y presentamos algunas conclusiones. Si el lector desea repasar las definiciones de las entropías, matriz densidad reducida de una partícula y los orbitales naturales con sus respectivas ocupaciones asociados es recomendable una relectura de la sección 5.2 del capítulo anterior.

6.2. Estado fundamental del modelo de Calogero para dos partículas

El Hamiltoniano de Calogero para dos partículas en dimension D [181] puede escribirse como

$$H = h(1) + h(2) + \nu(\nu - 1) \frac{1}{r_{12}^2}, \quad (6.1)$$

donde $\vec{r}_{12} = \vec{x}_1 - \vec{x}_2$ denota la distancia entre las partículas, \vec{x}_1 y \vec{x}_2 son las posiciones de las partículas y $\nu(\nu - 1)$ es la magnitud de interacción como fue presentada por Sutherland [183]. La ecuación anterior involucra dos Hamiltonianos armónicos de una partícula,

$$h(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} r_i^2; \quad i = 1, 2, \quad (6.2)$$

en unidades atómicas ($\hbar = 1$, $m = 1$ y $\omega = 1$) que como ya se dijo son las utilizadas a lo largo de toda la tesis.

6.2.1. Caso unidimensional

Para dos bosones la función de onda totalmente simétrica del estado fundamental y la correspondiente energía están dadas por

$$\psi_0^b(x_1, x_2) = C_{1,\nu}^b \Delta_\nu e^{-\frac{1}{2}(x_1^2+x_2^2)}; \quad E = (\nu + 1), \quad (6.3)$$

donde Δ_ν es el factor de Jastrow

$$\Delta_\nu = |x_1 - x_2|^\nu. \quad (6.4)$$

Para dos fermiones sin spin se tiene la función de onda totalmente antisimétrica

$$\psi_0^f(x_1, x_2) = C_{1,\nu}^f \text{sign}(x_1 - x_2) \Delta_\nu e^{-\frac{1}{2}(x_1^2+x_2^2)}, \quad (6.5)$$

donde $C_{1,\nu}^b$ y $C_{1,\nu}^f$ son constantes de normalización [193].

En la referencia [115] nuestro grupo de trabajo mostró que para la función de onda bosónica (fermiónica) con $\nu = 2n$ ($\nu = 2n + 1$), $n \in \mathbb{N}$, el valor absoluto en la Ec. (6.4) (Ec. (6.5)) puede ser ignorado, y las únicas integrales requeridas para encontrar la matriz densidad reducida de una partícula son integrales Gaussianas con potencias pares (impares) del factor de Jastrow. Más aún, la matriz densidad reducida de una partícula se convierte entonces en una función Gaussiana multiplicada por una expresión polinómica de (x, y) . En estos casos, la expresión general de $\rho_N^{(p)}$ (cuya obtención es bastante engorrosa) puede ser escrita como una suma finita de funciones de Hermite.

6.2.2. Dos o más dimensiones

Para dimensiones mayores que dos las funciones de onda exacta para el estado fundamental de dos bosones

$$\Psi_0^b = C_{D,\nu}^b |\vec{x}_1 - \vec{x}_2|^{\mu_b} e^{-\frac{1}{2}(r_1^2+r_2^2)}, \quad (6.6)$$

o fermiones

$$\Psi_0^f = C_{D,\nu}^f |\vec{x}_1 - \vec{x}_2|^{\mu_f} \psi_S e^{-\frac{1}{2}(r_1^2+r_2^2)}, \quad (6.7)$$

son bastante similares a las del modelo en una dimensión [194]. En las Ecs. (6.6) y (6.7) los exponentes μ_b y μ_f son funciones de la magnitud de interacción y la dimensión D y ψ_S es uno de los determinantes de Slater 2×2 que son las funciones de onda del estado fundamental de $N = 2$ fermiones no interactuantes [194].

Al igual que en el caso unidimensional, la función de onda exacta del estado fundamental de bosones y fermiones no puede ser obtenida para el mismo conjunto de parámetros puesto que

$$\mu_b = \frac{1}{2} \left(\sqrt{(D-2)^2 + 4\nu(\nu-1)} - (D-2) \right), \quad (6.8)$$

y

$$\mu_f = \frac{1}{2} \left(\sqrt{D^2 + 4\nu(\nu-1)} - D \right), \quad (6.9)$$

son números enteros para valores distintos de ν . El factor ψ_S asegura que la función de onda de la Ec. (6.7) sea totalmente antisimétrica respecto al intercambio de partículas. Para $D = 2$ hay dos determinantes que cumplen esta condición. Ambos son linealmente independientes y pueden ser elegidos de forma tal que sean autofunciones del operador de momento angular

$$\psi_S^\pm = \begin{cases} (x_1 - x_2) + i(y_1 - y_2) \\ (x_1 - x_2) - i(y_1 - y_2) \end{cases} \quad L_z \psi_S^\pm = \pm \psi_S^\pm. \quad (6.10)$$

La función de onda del estado fundamental puede ser construida utilizando distintas combinaciones lineales de ψ_S^\pm pero esto no implica que la matriz densidad reducida correspondiente tenga la misma entropía como veremos en las próximas secciones.

6.3. El método variacional

El caso unidimensional fue analizado exhaustivamente en la referencia [115] para aquellos valores de ν que permiten el cálculo exacto de la matriz densidad reducida de p partículas y sus autovalores, es decir para $\nu = 2n$ en el caso de bosones y $\nu = 2n + 1$ en el caso de fermiones donde n es un número natural. En este capítulo consideramos entonces a ν como una va-

riable continua y calculamos los autovalores de la matriz densidad reducida de una partícula utilizando el método variacional de Ritz, que ya fue explicado en los capítulos anteriores. Luego, a partir de los autovalores obtenidos numéricamente calcularemos diferentes entropías (ver sección 5.2).

La elección natural para la base son los autoestados del oscilador armónico que ya fueron usados para obtener los autovalores exactos y finitos de la matriz densidad reducida de una partícula para valores enteros de ν

$$\phi_n(x) = \frac{e^{-\frac{1}{2}x^2} H_n(x)}{\sqrt{2^n n! \pi^{\frac{1}{2}}}}, \quad (6.11)$$

donde $H_n(x)$ son los polinomios de Hermite. La manera en la que este método variacional puede usarse para calcular el espectro aproximado para una matriz densidad reducida ha sido descrito en las referencias [163, 189, 195] y por lo tanto aquí mostraremos únicamente los elementos de matriz de la matriz densidad reducida en la base elegida.

Si expresamos la matriz densidad reducida de una partícula de la siguiente manera

$$\rho(\vec{x}_1; \vec{x}_2) = \int \Psi^*(\vec{x}_1, \vec{z}) \Psi(\vec{x}_2, \vec{z}) d\vec{z}, \quad (6.12)$$

entonces sus elementos de matriz son

$$[\rho(\vec{x}_1; \vec{x}_2)]_{n,m} = \int \varphi_n(\vec{x}_1) \left\{ \int \rho(\vec{x}_1; \vec{x}_2) \varphi_m(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 \right\} d\vec{x}_1, \quad (6.13)$$

donde $\varphi_n(\vec{x}_1)$ denota un elemento de la base en un espacio de la misma dimensión que \vec{x}_1 . Esto quiere decir un producto de funciones como las de la Ec. (6.11) cada una asociada a una coordenada del vector \vec{x}_1 . Si la dimensión de \vec{x}_1 es uno entonces la base coincide con la definición dada por la Ec. (6.11) y si es dos la base $\{\varphi_n(\vec{x}_1)\}$ está dada por todos los productos de la forma $\phi_i(x_1) \phi_j(y_1)$.

Cuando el kernel es totalmente simétrico o antisimétrico vale el teorema enunciado en la sección 5.4 del capítulo anterior y por lo tanto podemos reducir el esfuerzo de cálculo haciendo una expansión variacional sobre el

estado y no sobre la matriz densidad. En este caso los elementos de matriz del estado están dados por

$$[\Psi(\vec{x}_1; \vec{x}_2)]_{n,m} = \int \varphi_n(\vec{x}_1) \left\{ \int \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \varphi_m(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 \right\} d\vec{x}_1. \quad (6.14)$$

Como los estados de las Ecs. (6.3) y (6.5) son totalmente simétricos o antisimétricos todos los cálculos (tanto bosones como fermiones) para el caso unidimensional de la sección 6.4 se hicieron con expansiones variacionales del estado fundamental. Para el caso bidimensional se hicieron expansiones del estado fundamental de bosones dado por la Ec. (6.6) y expansiones de la matriz densidad reducida construida a partir de los estados para fermiones dados por las Ecs. (6.7) y (6.10) ya que estos estados son en general complejos. Para hacer la expansión variacional de la matriz densidad reducida los elementos de matriz de la misma se obtuvieron partiendo del estado fundamental conocido de forma exacta y usando la integración numérica de la Ec. (6.12) en la Ec. (6.13).

6.4. Ocupaciones y entropía de von Neumann para el caso unidimensional

Los autovalores de la matriz densidad reducida de una partícula calculados utilizando el método variacional para el modelo unidimensional de bosones y fermiones se muestran en un gráfico log-log en la figura 6.1. La característica sobresaliente de ambos conjuntos de curvas es que la mayoría de los autovalores decrecen de forma abrupta a cero en los valores enteros del parámetro ν .

En el caso fermiónico, puesto que todos los autovalores están doblemente degenerados [196], sólo hay cuatro autovalores (los más grandes) que nunca se anulan. Para $\nu = 2n + 1$, sólo hay $2n + 2$ autovalores distintos de cero [115]. El error numérico de los autovalores variacionales para valores enteros de ν es $O(\epsilon_m)$, donde $\epsilon_m \approx 2 \times 10^{-15}$ es la precisión de la máquina.

Tanto para bosones como para fermiones las ocupaciones muestran dos

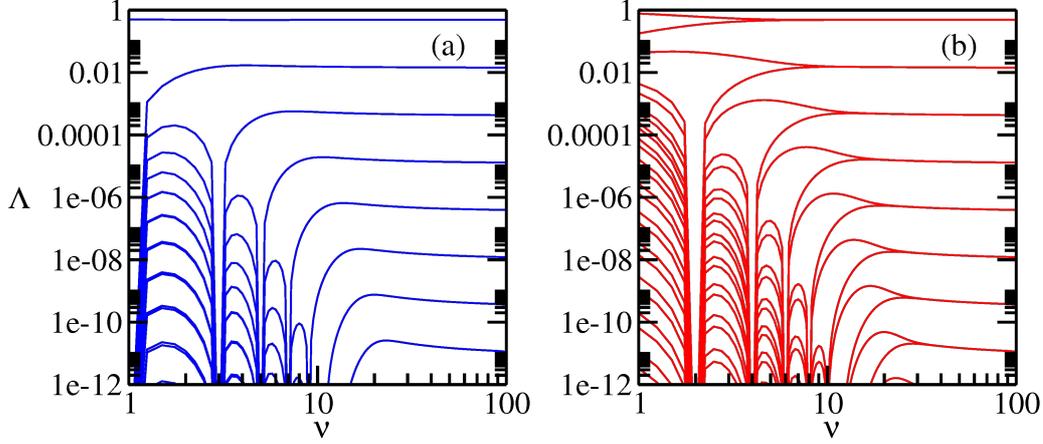


Figura 6.1: Ocupaciones obtenidas variacionalmente usando una base de 50 funciones de una partícula (ver Ec. (6.11)) para el estado fundamental del modelo de Calogero unidimensional de (a) fermiones y (b) bosones. Las caídas abruptas a cero de los autovalores para valores enteros del parámetro de interacción (impares en el caso de fermiones y pares en el caso de bosones) indican que el número de ocupaciones no nulas para dichos valores es finito. En (a) cada autovalor es doblemente degenerado.

regímenes bien definidos. En uno de los regímenes una dada ocupación se anula para un cierto valor de la interacción y en el otro régimen las ocupaciones son independientes de ν . Este último régimen corresponde a aquellos valores del parámetro de interacción a partir de los cuales se cumple la aproximación armónica en donde la forma de las ocupaciones está dada por una ley de potencias (Ec. (5.30) de la sección 5.4 del capítulo anterior). Como puede verse en la figura 6.2(a), para valores grandes del parámetro de interacción $\nu(\nu - 1)$ las ocupaciones de fermiones y bosones tienen el mismo valor asintótico dado por la Ec. (5.30) de la sección 5.4 del capítulo 5. Esto se debe a que en el régimen de interacción fuerte las interacciones de intercambio se suprimen (ver sección 5.5 del capítulo anterior). Como consecuencia, la entropía de von Neumann para ambas estadísticas resulta ser la misma en el límite de interacción fuerte como se ve en la figura 6.2(b). En este límite la entropía de von Neumann converge a un valor finito que puede ser calculado analíticamente a partir de la Ec. (5.41) de la sección 5.6 del capítulo anterior.

La entropía de von Neumann alcanza un valor máximo alrededor de $\nu = 5$

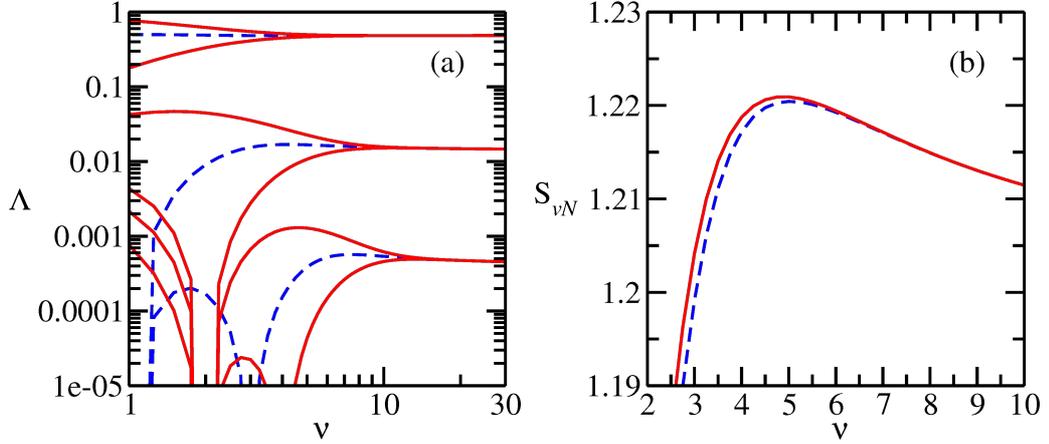


Figura 6.2: (a) Ocupaciones más grandes para bosones (línea roja) y fermiones (línea azul cortada) y (b) entropía de von Neumann para el estado fundamental del modelo de Calogero unidimensional para dos bosones (línea roja) y fermiones (línea azul cortada). Todos los valores se obtuvieron mediante el método variacional usando una base de 50 funciones de una partícula (ver Ec. (6.11)). Notar que las ocupaciones para bosones y fermiones se vuelven degeneradas en el límite de interacción fuerte.

para ambos casos [4], característica que puede apreciarse en la figura 6.2(b). La aparición de un máximo en la entropía de von Neumann es una propiedad inesperada ya que en general se ha observado un comportamiento no monótono en un cuantificador de contenido de información cuando hay cambios en la analiticidad de la energía del estado fundamental, como sucede en una transición de fase cuántica [197]. Este comportamiento también puede ser consecuencia de cambios en el peso relativo entre estados con diferente entrelazamiento como sucede cuando la temperatura varía en algunas mezclas térmicas (*thermal mixes*) [198]. La energía del estado fundamental y las funciones de onda totalmente simétricas o antisimétricas de las Eqs. (6.3) y (6.5) son analíticas con respecto al parámetro ν . Este máximo también podría aparecer si las ocupaciones fueran no analíticas para este valor del parámetro de interacción, sin embargo, las ocupaciones son de hecho analíticas con respecto al parámetro ν , aún para aquellos valores en los que la matriz densidad reducida de una partícula tiene soporte finito. Esto puede garantizarse a partir de un análisis mediante técnicas de tipo escaleo finito (*finite size scaling*) muy

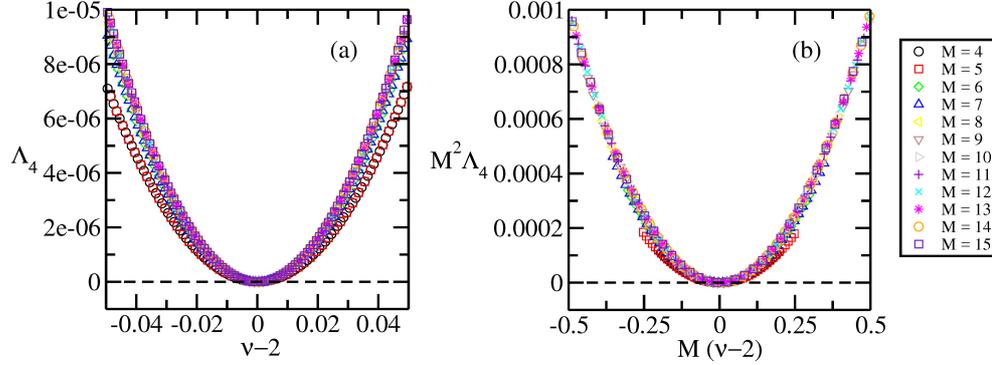


Figura 6.3: (a) Cuarta mayor ocupación para el caso bosónico calculada variacionalmente para diferentes tamaños de base M . (b) Colapso de los datos luego de un análisis de tipo escaleo finito. En intervalo del parámetro de interacción tenido en cuenta está centrado alrededor de $\nu = 2$ que es el primer valor para el cual esta ocupación se anula.

utilizadas para evaluar el comportamiento analítico de diferentes autovalores cerca del umbral de ionización para sistemas cuasi-atómicos [199].

La primera ocupación que se anula en $\nu = 2$ para el caso de bosones (cuarta ocupación si se indiza con valores descendente) se muestran en la figura 6.3(a) calculada para varios tamaños de base denotados por M . Como es de esperar, los resultados dependen del tamaño de la base pero como puede verse en la figura 6.3(b) los datos colapsan en una única curva al realizar una transformación de escaleo finito. Este colapso es consistente con la analiticidad del autovalor respecto del parámetro ν . Si bien no lo mostramos aquí, obtuvimos la misma dependencia cuadrática cuando analizamos otras ocupaciones en la vecindad de los puntos donde los autovalores se anulan tanto para bosones como para fermiones.

6.5. Entropía de Rényi y soporte finito de la matriz densidad reducida

El comportamiento suave de la entropía de von Neumann no pone de manifiesto la estructura de la matriz densidad reducida de una partícula como función del parámetro de interacción ν . Aquellos valores discretos de ν para

los cuales el espacio de Hilbert en el que se describe el sistema es finito y por lo tanto la matriz densidad reducida de una partícula tiene sólo un conjunto finito de autovalores no nulos no tienen asociado ninguna particularidad en la entropía de von Neumann que los exponga o resalte. Este comportamiento suave es una consecuencia de la analiticidad de los autovalores respecto a ν .

Sin embargo, la estructura del espectro puede ser puesta en evidencia por la entropía de Rényi definida en la Ec. (5.3) de la sección 5.2 del capítulo anterior ya que la familia de entropías de Rényi permite explorar distintas regiones del espectro pues al cambiar α es posible modificar los pesos de los distintos autovalores de la matriz densidad reducida.

Como mostramos en la sección anterior, los autovalores de la matriz densidad reducida de una partícula son funciones analíticas de ν . En esta sección mostraremos para el caso de bosones (el caso de fermiones es similar) que aunque las ocupaciones son analíticas en la vecindad de los valores $\nu_n = 2n$ donde la matriz densidad reducida tiene solo $2n + 1$ ocupaciones no nulas la entropía de Rényi es una función no analítica de ν .

Es importante destacar que para llegar a los resultados detallados a continuación la única hipótesis en la que nos basamos es la analiticidad de las ocupaciones en las cercanías de los puntos discretos para los cuales el espectro de la matriz densidad reducida es finito. Esto está garantizado por el anterior análisis con técnicas de escaleo finito. El desarrollo que aquí presentamos es válido para cualquier sistema que cumpla esa hipótesis. Asumimos entonces que

$$\Lambda_i(\nu) \sim \begin{cases} \Lambda_i(\nu_n) + \Lambda_i^{(1)}(\nu - \nu_n) & \text{si } i \leq 2n + 1 \\ \Lambda_i^{(2)}(\nu - \nu_n)^{2k_{i,n}} & \text{si } i > 2n + 1, \end{cases} \quad \text{para } \nu \rightarrow \nu_n \quad (6.15)$$

donde $\Lambda_i^{(1)}, \Lambda_i^{(2)}$ son constantes y $k_{i,n} \geq 1$ es un entero. Con esto la definición de la entropía de Rényi dada por la Ec. (5.3) de la sección 5.2 del capítulo anterior puede ser reescrita como

$$\begin{aligned}
S^\alpha(\nu) &= \frac{1}{1-\alpha} \log_2 \left(\sum_{i=1}^{2n+1} \Lambda_i^\alpha(\nu) + \sum_{i=2n+2}^{\infty} \Lambda_i^\alpha(\nu) \right) \\
&= \frac{1}{1-\alpha} \left(\log_2 \left(\sum_{i=1}^{2n+1} \Lambda_i^\alpha(\nu) \right) + \log_2 \left(1 + \frac{\sum_{i=2n+2}^{\infty} \Lambda_i^\alpha(\nu)}{\sum_{i=1}^{2n+1} \Lambda_i^\alpha(\nu)} \right) \right) \\
&\underset{\nu \rightarrow \nu_n}{\sim} \frac{1}{1-\alpha} \left(\log_2 \left(\sum_{i=1}^{2n+1} \Lambda_i^\alpha(\nu) \right) + \frac{\sum_{i=2n+2}^{\infty} \Lambda_i^\alpha(\nu)}{\ln 2 \sum_{i=1}^{2n+1} \Lambda_i^\alpha(\nu)} \right) \\
&= S_n^\alpha(\nu) + s_n^\alpha(\nu). \tag{6.16}
\end{aligned}$$

Notar que $S_n^\alpha(\nu_n) = S^\alpha(\nu_n)$ y $s_n^\alpha(\nu_n) = 0$. Con todo esto es posible evaluar la derivada de la entropía de Rényi en $\nu = \nu_n$

$$\begin{aligned}
\left. \frac{\partial S^\alpha(\nu)}{\partial \nu} \right|_{\nu=\nu_n} &= \left. \frac{\partial S_n^\alpha(\nu)}{\partial \nu} \right|_{\nu=\nu_n} + \frac{\alpha}{\ln 2 (1-\alpha)} \left(\frac{\sum_{i=2n+2}^{\infty} \Lambda_i^{\alpha-1}(\nu) \partial_\nu \Lambda_i(\nu)}{\sum_{i=1}^{2n+1} \Lambda_i^\alpha(\nu)} \right. \\
&\quad \left. - \frac{\sum_{i=2n+2}^{\infty} \Lambda_i^\alpha(\nu) \sum_{i=1}^{2n+1} \Lambda_i^{\alpha-1}(\nu) \partial_\nu \Lambda_i(\nu)}{\left(\sum_{i=1}^{2n+1} \Lambda_i^\alpha(\nu) \right)^2} \right)_{\nu=\nu_n}. \tag{6.17}
\end{aligned}$$

El primer término de la Ec. (6.17) es una constante bien definida y el tercero es cero. Como consecuencia de esto la derivada está dominada por el segundo término. Usando la expansión analítica de los autovalores dada por la Ec. (6.15) y asumiendo que k_m es el valor mínimo de $k_{i,n}$ el comportamiento asintótico dominante de s_n^α es

$$s_n^\alpha(\nu) \underset{\nu \rightarrow \nu_n}{\sim} C_n ((\nu - \nu_n)^{2k_m})^\alpha = C_n |\nu - \nu_n|^{\delta k_m}, \tag{6.18}$$

donde $\delta = 2\alpha$. Esto implica que

$$\frac{\partial S_n^\alpha(\nu)}{\partial \nu} \underset{\nu \rightarrow \nu_n}{\sim} \delta k_m C_n |\nu - \nu_n|^{\delta k_m - 1} \text{sign}(\nu - \nu_n). \quad (6.19)$$

Esta ecuación tiene como resultado que

$$\left. \frac{\partial S^\alpha(\nu)}{\partial \nu} \right|_{\nu=\nu_n} = \begin{cases} \left. \begin{array}{l} -\text{sign}(C_n) \times \infty \quad \text{for } \nu \rightarrow \nu_n^- \\ \text{sign}(C_n) \times \infty \quad \text{for } \nu \rightarrow \nu_n^+ \end{array} \right\} & \text{si } k_m \delta < 1 \\ \left. \begin{array}{l} \partial_\nu S_n^\alpha(\nu_n) - C \quad \text{for } \nu \rightarrow \nu_n^- \\ \partial_\nu S_n^\alpha(\nu_n) + C \quad \text{for } \nu \rightarrow \nu_n^+ \end{array} \right\} & \text{si } k_m \delta = 1 \\ \partial_\nu S_n^\alpha(\nu_n) & \text{si } k_m \delta \geq 1. \end{cases} \quad (6.20)$$

Por más que la derivada de S^α es continua para $\delta \geq 1$ es fácil ver que por la forma asintóticas de los autovalores Eq. (6.15) la segunda derivada de la entropía diverge para $1 < k_m \delta < 2$ pero es analítica para $k_m \delta = 2$. Esto quiere decir que el *kink* presente en $k_m \delta = 1$ se hace cada vez más suave hasta desaparecer en $k_m \delta = 2$.

La evidencia numérica acumulada indica que en el caso del modelo de Calogero unidimensional $k_m = 1$ para todos los valores de i y n (ver análisis de escaleo finito al final de la sección anterior). La entropía de Rényi presenta entonces puntos críticos con derivadas infinitas para $\alpha < 1/2$ y un *kink* para $\alpha = 1/2$ que va desapareciendo en forma continua a medida que α aumenta hasta que α toma el valor de la unidad [4]. Por esto, la entropía de von Neumann, que puede ser obtenida con $\alpha \rightarrow 1$ es una función analítica de ν .

El comportamiento no analítico de las entropías de Rényi predichas por la Ec. (6.20) es una consecuencia de haber asumido la analiticidad de los autovalores expresado en la Ec. (6.15). Esta interesante propiedad puede reconocerse con facilidad para $\nu = 2$ en la figura 6.4(a) donde se muestran las entropías de Rényi obtenidas variacionalmente en función del parámetro de interacción para varios valores de α para el modelo de Calogero unidimensional para bosones. Esta figura también muestra las entropías de Rényi exactas para aquellos valores de ν para los que la matriz densidad reducida tiene soporte finito, es decir para $\nu = 2n$. Vale la pena destacar que, como vimos en el capítulo 5, las entropías de Rényi son funciones decrecientes de α por lo tanto la curva superior de la figura corresponde al valor más pequeño

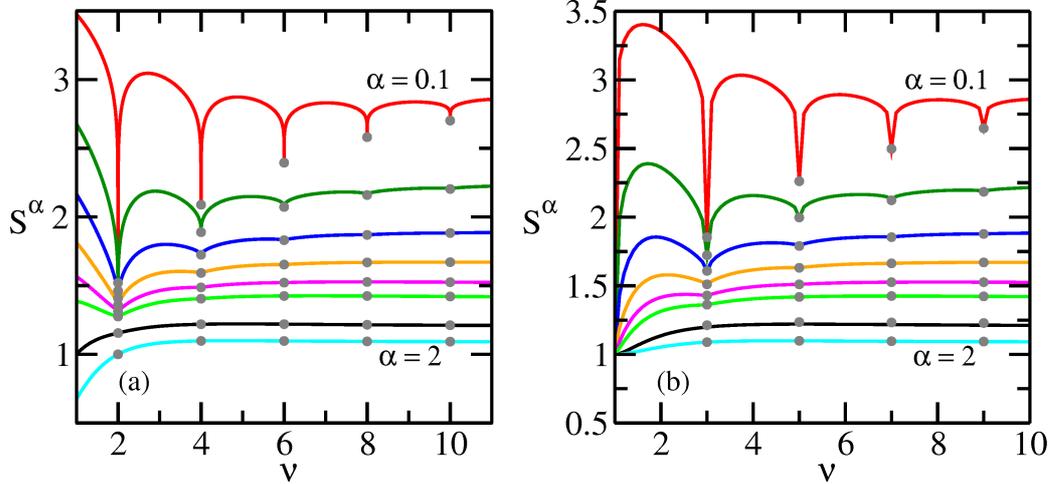


Figura 6.4: Entropía de von Neumann unidimensional (línea negra) y entropías de Rényi con $\alpha = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 2$ en función del parámetro de interacción ν (líneas roja, verde oscuro, azul, anaranjada, verde claro y cian respectivamente). (a) Para el caso de bosones. (b) Para fermiones. Los valores exactos de las entropías para $\nu = 2n$ o $\nu = 2n + 1$ se muestran como puntos grises para el caso de bosones y fermiones respectivamente.

elegido para α mientras que la curva inferior corresponde al valor más grande. Además todas estas curvas tienen como límite inferior la min-entropía S_x^∞ (ver la Ec. (5.43) de la sección 5.6 del capítulo anterior).

Para el caso de fermiones las cuentas son similares y no las repetiremos. Como se puede ver en la figura 6.4(b) el gráfico obtenido es muy similar al de bosones siendo la única diferencia que los comportamientos no analíticos en lugar de presentarse en los valores $\nu = 2n$ se presentan en los valores en $\nu = 2n + 1$. Cabe aclarar que en la confección de la figura 6.4(b) se tuvieron en cuenta menos valores del parámetro ν y por eso las curvas pueden verse menos suaves comparado a las curvas de la figura 6.4(a). Como esta figura sólo se presenta por completitud y a fines de una comparación visual entre los casos bosónico y fermiónico creemos que la cantidad de puntos usados es suficiente para este fin.

La entropía de Rényi y su primera derivada en función del parámetro de interacción en un intervalo alrededor de $\nu = 4$ para $\alpha = 0.4, 0.5, 0.6$ se muestran en la figura 6.5 donde puede apreciarse que la entropía de Rényi

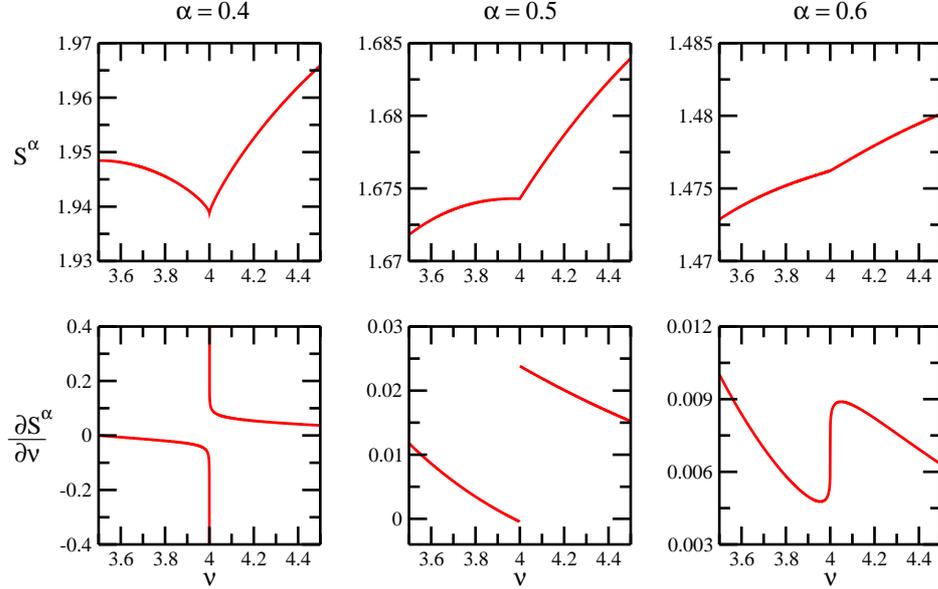


Figura 6.5: Entropía de Rényi unidimensional para el caso de bosones (fila superior) y sus derivadas (fila inferior) en función del parámetro de interacción en un entorno de $\nu = 4$ para $\alpha = 0.4, 0.5, 0.6$ de izquierda a derecha.

presenta un punto crítico con derivada infinita para $\alpha = 0.4$, un *kink* con derivada discontinua para $\alpha = 1/2$ y una derivada continua para $\alpha = 0.6$ con derivada segunda infinita.

En resumen, las entropías de Rényi son capaces de dejar expuestos aquellos valores de ν para los que la matriz densidad reducida de una partícula tiene soporte finito. Un comportamiento similar fue observado por Amico y colaboradores para cadenas de spin $1/2$ [162, 170–172].

6.6. Ocupaciones y entropía de von Neumann para el caso bidimensional

La función de onda del modelo de Calogero para sistemas de dos partículas en dos dimensiones se conoce en forma exacta para todos los valores de ν y están dadas por las Ecs. (6.6) y (6.7) [194]. Con esto las ocupaciones y las entropías definidas en base a esas ocupaciones se calcularon variacionalmente con el método de Ritz, como se explicó en la sección 6.3.

El comportamiento de la entropía de von Neumann está representado en la figura 6.6(a) para el caso bosónico y el caso de fermiónico, notar que el eje de las ordenadas de la figura está en escala logarítmica. En esta figura, la línea roja corresponde al caso de bosones y las líneas discontinuas al de fermiones. La línea verde discontinua corresponde a $\psi_S = \psi_S^+ = (x_1 - x_2) + i(y_1 - y_2)$ mientras que la línea azul discontinua corresponde a $\psi_S = \psi_S^x = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_S^+ + \psi_S^-)$. Las curvas obtenidas permiten ver que los tres conjuntos de datos son consistentes con una divergencia logarítmica de la entropía de von Neumann cuando el parámetro ν aumenta.

Usando la definición anterior de ψ_S^x y definiendo $\psi_S^y = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_S^+ - \psi_S^-)$ uno puede construir la función del estado fundamental fermiónico Ψ_0^{f+} , Ψ_0^{f-} , Ψ_0^{fx} y Ψ_0^{fy} sustituyendo ψ_S^+ , ψ_S^- , ψ_S^x y ψ_S^y en la Ec. (6.7). Una vez hecho eso es posible demostrar que

$$\begin{aligned} |\Psi_0^b [\nu(\nu - 1) + 1]|^2 &= \left| \Psi_0^{f\pm} [\nu(\nu - 1)] \right|^2 & (6.21) \\ &= \frac{1}{2} \left| \Psi_0^{fx} [\nu(\nu - 1)] \right|^2 + \frac{1}{2} \left| \Psi_0^{fy} [\nu(\nu - 1)] \right|^2, \end{aligned}$$

donde el argumento entre corchetes es la magnitud de interacción de la Ec. (6.1) para la cuál la función de onda del estado fundamental debe ser calculada [4].

Los primeros dos términos en la igualdad obtenida aseguran que para valores suficientemente grandes de ν las entropías de von Neumann de bosones y fermiones tienen la misma forma asintótica si los estados correspondientes son autofunciones de L_z . No hemos encontrado hasta ahora una manera de traducir la relación entre los módulos cuadrados de las funciones de onda de la Ec. (6.21) a una relación entre las ocupaciones.

La disponibilidad de las funciones de onda degeneradas del estado fundamental fermiónico permite estudiar la entropía de von Neumann para diferentes combinaciones lineales de estados ortogonales. Estudiamos la entropía de von Neumann de diferentes funciones de onda del estado fundamental obtenidas mediante el reemplazo de ψ_S en la Ec. (6.7) por la siguiente expresión

$$\psi_{lc}(\beta) = \beta \psi_S^+ + \sqrt{1 - \beta^2} \psi_S^-, \quad \beta \in [0, 1]. \quad (6.22)$$

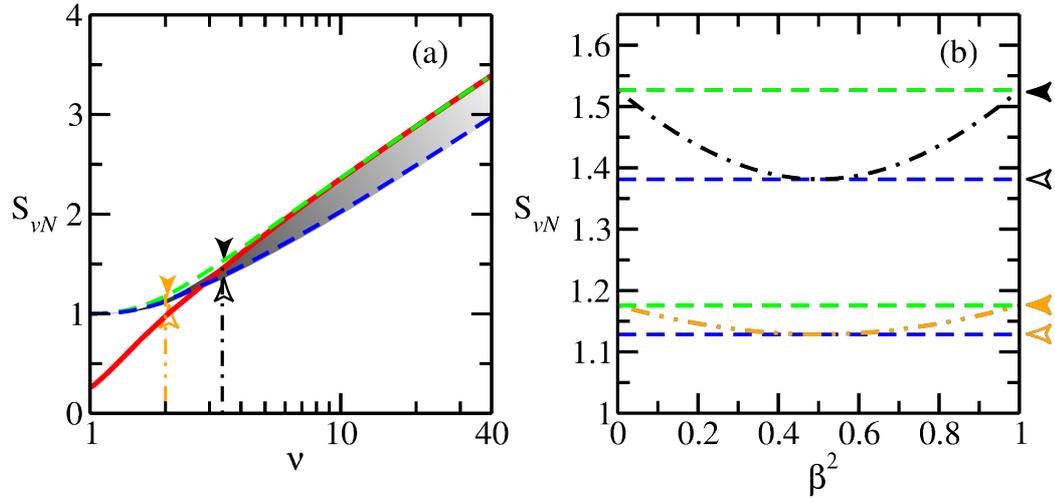


Figura 6.6: (a) Entropía de von Neumann como función de la magnitud de interacción ν para las funciones de onda fermiónicas invariantes ante rotaciones ψ_S^+ (línea verde cortada) y para la función de onda fermionica construida con $\psi_S^x = (x_1 - x_2)$ (línea azul cortada). Notar la divergencia logarítmica en el límite de interacción fuerte. Un punto en el área gris es un par (ν, S_{vN}) que puede ser obtenido con una elección particular de la combinación lineal de la Ec. (6.22) y que queda definido por el parámetro β . La entropía de von Neumann para el estado fundamental de bosones (línea roja) y el estado fundamental invariante ante rotaciones de fermiones (línea verde cortada) tiene la misma forma asintótica. (b) Entropía de von Neumann para el estado fundamental fermionico construido con $\psi_{lc}(\beta)$ en función del parámetro β^2 para dos valores del parámetro de interacción $\nu = 2$ (línea anaranjada cortada) y $\nu = (1 + \sqrt{33})/2$ (línea negra cortada). Las líneas horizontales corresponden a las entropías de von Neumann de ψ_S^+ , ψ_S^x . Notar que al cambiar el parámetro β se van recorriendo puntos (ν, S_{vN}) en la región sombreada del gráfico (a).

Las entropías de von Neumann de los estados $\psi_{lc}(\beta)$, ψ_S^x y Ψ_0^b son mostrados en la figura 6.6 donde se puede ver que las entropías de von Neumann para todos los estados definidos por la Ec. (6.22) divergen logarítmicamente en el límite de interacción fuerte. Para un valor dado de ν las entropías de ψ_S^\pm ($\beta = 0$ y $\beta = 1$ en $\psi_{lc}(\beta)$) son máximas mientras que las de $\psi_S^{x,y}$ ($\beta = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}$) son mínimas. La región sombreada en la figura 6.6(a) corresponde a todos los otros valores de $S_{vN}[\psi_{lc}(\beta)]$ variando β . Además, en el límite de interacción fuerte las entropías de los estados fundamentales fermiónicos construidos con ψ_S^\pm y el estado fundamental de bosones son asintóticamente iguales como se puede ver en la figura 6.6(a)).

En la figura 6.6(b) se muestra el comportamiento de la entropía de von Neumann calculada para el estado fundamental construido usando la Ec. (6.22) en función de β^2 para $\nu = 2$ (numérica) y $\mu_f = 2 \Rightarrow \nu = (1 + \sqrt{33})/2$ (exacta). En la figura se puede apreciar que las entropías asociadas a ψ_S^\pm son máximas y las de $\psi_S^{x,y}$ son mínimas (líneas horizontales verdes y azules respectivamente).

La entropía lineal muestra un comportamiento diferente ya que converge monótonamente a la unidad en el límite de interacción fuerte. Este comportamiento ha sido reportado previamente por numerosos sistemas y ha sido asociado a la naturaleza competitiva de los potenciales del Hamiltoniano [145, 148]. En nuestro modelo el término armónico en las Ecs. (6.1) y (6.2) mantiene a las partículas cerca del origen de las coordenadas y el término repulsivo intenta mantenerlas lo más lejos posible en especial cuando $\nu \rightarrow \infty$.

Las divergencias logarítmicas son siempre difíciles de encontrar basándose solo en información numérica. La razón de esto es que es bastante difícil estudiar valores grandes de ν pues el número de funciones de base requeridas para poner en evidencia la divergencia logarítmica aumenta como ν^2 . Nosotros fuimos capaces de obtener la entropía de von Neumann hasta $\nu = 80$. Para respaldar la divergencia logarítmica mostrada en la figura 6.6 haremos a continuación una aproximación analítica del problema en dos dimensiones basada en los resultados desarrollados en las secciones 5.4 y 5.6 del capítulo anterior.

6.7. Desarrollo analítico del modelo de Calogero bidimensional anisotrópico en el límite de interacción fuerte

En esta sección particularizaremos los resultados obtenidos en el capítulo 5 en el marco de la aproximación armónica [116, 148, 166, 167] para el modelo de Calogero. Para ello consideraremos el Hamiltoniano de Calogero bidimensional anisotrópico

$$H = -\frac{1}{2} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \frac{1}{2} \{ (x_1^2 + x_2^2) + \varepsilon^2 (y_1^2 + y_2^2) \} + \frac{\nu(\nu-1)}{r_{12}^2}. \quad (6.23)$$

Al igual que en la sección 5.4 del capítulo anterior consideramos las coordenadas del centro de masa $\vec{R} = \frac{1}{2}(\vec{x}_1 + \vec{x}_2) = (X, Y)$ y relativas $\vec{r} = \vec{x}_2 - \vec{x}_1 = (x, y)$. Entonces, el Hamiltoniano puede escribirse como $H = H^R + H^r$ con

$$H^R = -\frac{1}{4} \nabla_R^2 + (X^2 + \varepsilon^2 Y^2), \quad (6.24)$$

$$H^r = -\nabla_r^2 + \frac{1}{4} (x^2 + \varepsilon^2 y^2) + \frac{\nu(\nu-1)}{(x^2 + y^2)}. \quad (6.25)$$

Como se explicó en la sección 5.3 del capítulo anterior la función de onda es el producto de una función asociada al centro de masa y otra asociado a la variable relativa $\Psi(X, Y, x, y) = \psi^R(X, Y) \psi^r(x, y)$ ver Ecs. (5.11), (5.12), (5.13) y (5.14).

El valor absoluto de las abscisas de los mínimos del potencial efectivo del Hamiltoniano relativo (Ec. (5.15) de la sección 5.4 del capítulo anterior) es $x_0 = \sqrt{2} (\nu(\nu-1))^{\frac{1}{4}}$ (Ec. (5.47) de la subsección 5.7.1 del capítulo anterior con $\beta = 1$). De hecho, todos los resultados del capítulo anterior son válidos con $g \mapsto \nu(\nu-1)$ y $\omega_x = 2$. De las Ecs. (5.29), (5.30) y (5.31) de la sección 5.4 del capítulo anterior las ocupaciones en el límite de interacción fuerte tienen la siguiente forma

$$\Lambda_{l,\tilde{l}} = 2 \left(3\sqrt{2} - 4 \right) (1 - \xi(\varepsilon)) \xi(\varepsilon)^l \left(17 - 12\sqrt{2} \right)^{\tilde{l}}, \quad (6.26)$$

donde $\xi(\varepsilon)$ está dada por la Ec. (5.31) de la sección 5.4 del capítulo anterior.

La entropía lineal de la Ec. (5.44) de la sección 5.6 del capítulo anterior queda

$$S_L = 1 - \left(\frac{3\sqrt{2} - 4}{9 - 6\sqrt{2}} \right) \frac{1 - \xi(\varepsilon)}{1 + \xi(\varepsilon)}. \quad (6.27)$$

Partiendo de las Ecs. (5.40), (5.41) y (5.42) de la sección 5.6 del capítulo anterior la entropía de von Neumann para este modelo es

$$S_{vN} = 1.197371889 - \frac{\log_2 \left((1 - \xi(\varepsilon))^{(1 - \xi(\varepsilon))} \xi(\varepsilon)^{\xi(\varepsilon)} \right)}{(1 - \xi(\varepsilon))}. \quad (6.28)$$

Y de las Ecs. (5.37), (5.38) y (5.39) de la sección 5.6 del capítulo anterior la entropía de Rényi en el límite de interacción fuerte es

$$S^\alpha = \frac{1}{1 - \alpha} \log_2 \left(\frac{(6\sqrt{2} - 8)^\alpha}{(1 - (17 - 12\sqrt{2})^\alpha)} \right) + 1 + \frac{1}{1 - \alpha} \log_2 \left(\frac{(1 - \xi(\varepsilon))^\alpha}{(1 - \xi(\varepsilon)^\alpha)} \right). \quad (6.29)$$

Como dijimos en el capítulo 5, el modelo isotrópico puede recuperarse tomando $\varepsilon \rightarrow 1^+$. En este límite $\xi(\varepsilon) \rightarrow 1$ todos los autovalores tienden a cero y la entropía de von Neumann diverge logarítmicamente mientras que la entropía lineal tiende a uno. Para parámetros de anisotropía grandes $\varepsilon \gg 1$ se recupera el problema unidimensional ya que $\xi(\varepsilon) \rightarrow 0$ y por ende $S_{le} \rightarrow 1 - \frac{\sqrt{2}}{3}$ y $S_{vN} \rightarrow 1.197371889$. La entropía de Rényi muestra el mismo comportamiento que la entropía de von Neumann: diverge para $\varepsilon \rightarrow 1^+$ y para $\varepsilon \gg 1$ alcanza el valor unidimensional $\frac{1}{1 - \alpha} \log_2 \left(\frac{(6\sqrt{2} - 8)^\alpha}{(1 - (17 - 12\sqrt{2})^\alpha)} \right) + 1$ [4].

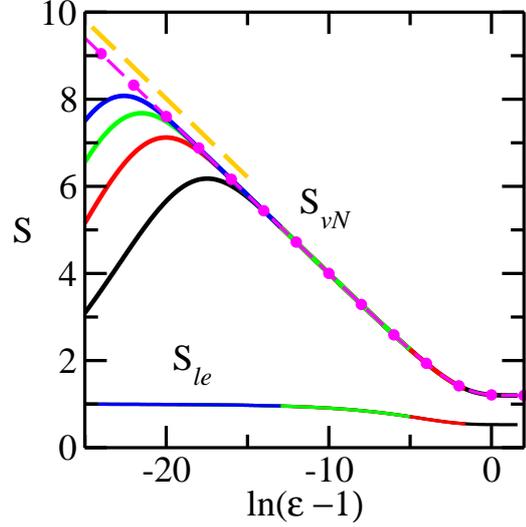
Finalmente, la min-entropy tiene la siguiente forma

$$S_x^\infty = \lim_{\alpha \rightarrow \infty} S_x^\alpha = \log_2 \left(1 + \frac{3}{2\sqrt{2}} \right). \quad (6.30)$$

6.8. *Crossover* de dimensión dos a uno

Las entropías unidimensionales en el límite de interacción fuerte se pueden recuperar a partir de los resultados para el modelo bidimensional. Podemos

Figura 6.7: Entropía de von Neumann y entropía lineal como funciones del parámetro de anisotropía ε en el límite de interacción fuerte calculadas con la expresión exacta (línea magenta de puntos y rayas) y truncando la suma de la definición dada por la Ec. (5.4) de la sección 5.2 del capítulo anterior (líneas continuas). El número de ocupaciones incluidas en la suma es de 50, 100, 150 y 200 (líneas continuas negra, roja, verde y azul respectivamente). El término asintótico de la entropía de von Neumann exacta se muestra como una línea cortada amarilla.



preguntarnos entonces qué marcas deja el *crossover* dimensional de dimensión dos a uno en la entropía de von Neumann y si esto también se puede observar para valores finitos del parámetro de interacción ν .

La entropía de von Neumann de la Ec. (6.28) obtenida en el marco de la aproximación armónica para el modelo bidimensional anisotrópico se muestra como una línea de puntos y rayas magenta en la figura 6.7 que recuerda a la figura 5.2 de la sección 5.6 del capítulo anterior. En la figura se puede ver que la entropía alcanza el límite unidimensional para $\varepsilon \gtrsim 2$ (correspondiente al $\varepsilon_c = \sqrt{2(\beta + 1)} + 1$ con $\beta = 1$ de la subsección 5.7.1 del capítulo anterior). La entropía diverge en el caso isotrópico y se mantiene finita para cualquier valor del parámetro de anisotropía $\varepsilon > 1$.

Como ya mostramos en la sección 5.6 del capítulo anterior al calcular la derivada primera de la Ec. (5.42) es fácil ver que

$$S_{vN} \sim -\frac{\log(\varepsilon - 1)}{\log 16} \quad \text{for } \varepsilon \sim 1^+. \quad (6.31)$$

Este comportamiento asintótico que se muestra en la figura 6.7 como una línea cortada amarilla que hace evidente la divergencia de la entropía de von Neumann para $\varepsilon \rightarrow 1^+$.

Las entropías obtenidas sumando la contribución de una cantidad finita de ocupaciones (Eq.(6.26)) en la definición dada por la Ec. (5.4) de la sección 5.2 del capítulo anterior también se muestran en la figura 6.7 como

líneas continuas. Como se ve en la figura, no importa cuántas ocupaciones se tengan en cuenta en la suma siempre hay un valor de ε para el cual la entropía de von Neumann alcanza un máximo y luego decae para parámetros de anisotropía menores. Esto quiere decir que mientras más isotrópico es el sistema más orbitales naturales son necesarios para una correcta descripción del problema y esto es justamente lo que hace difícil demostrar numéricamente la divergencia logarítmica. El abordaje numérico siempre provee de un número finito de ocupaciones para calcular la entropía y para $\varepsilon \rightarrow 1^+$ necesitamos una cantidad creciente de ocupaciones para lograr una buena aproximación de la entropía [4].

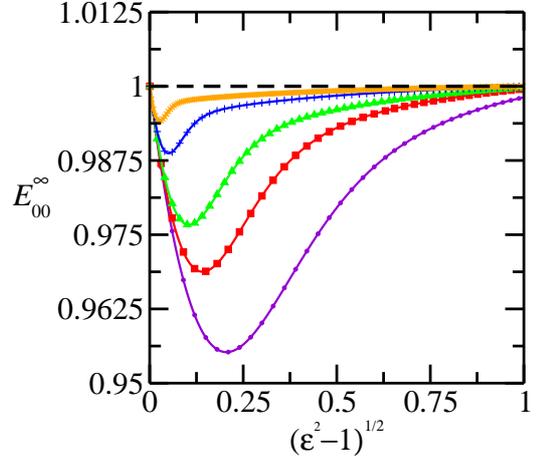
A continuación compararemos los resultados obtenidos en el límite de interacción fuerte mediante la aproximación armónica con lo obtenido para interacciones finitas. En la sección 6.6 vimos que la entropía de von Neumann de la figura 6.6(a) aumenta logarítmicamente y en la sección 6.7, en base a los resultados del capítulo anterior, mostramos que la entropía exacta en el límite de interacción fuerte para $\varepsilon \rightarrow 1^+$ realmente diverge logarítmicamente apoyando lo inferido numéricamente. Para evaluar qué ocurre para magnitudes de interacción intermedias estudiamos los autovalores del Hamiltoniano relativo dado por la Ec. (6.25). De la Ec. (5.20) de la sección 5.4 del capítulo anterior vemos que los autovalores del Hamiltoniano relativo en el límite de interacción fuerte dependen en forma no analítica del parámetro de anisotropía. Compararemos la energía del estado fundamental obtenida mediante la aproximación armónica (que denotaremos como $E_{00}^r(\varepsilon)$) a la obtenida variacionalmente para valores de ν finitos y diferentes parámetros de anisotropía ε (que denotaremos por $E_{00}^{var}(\nu, \varepsilon)$). Para ello definimos E_{00}^∞ como

$$E_{00}^\infty(\nu, \varepsilon) = \frac{E_{00}^{var}(\nu, \varepsilon)}{E_{00}^r(\varepsilon) - 1}. \quad (6.32)$$

E_{00}^∞ nos da una idea de cuan diferentes son las energías variacionales a las del límite de interacción fuerte. Cuando las energías variacionales se comporten de la misma manera que las obtenidas en el marco de la aproximación armónica esta cantidad será igual a la unidad.

En la figura 6.8 se puede ver el comportamiento de $E_{00}^\infty(\nu, \varepsilon)$ en función de ε para varios valores de ν . La figura muestra que el comportamiento obtenido

Figura 6.8: Relación entre la energía del estado fundamental del Hamiltoniano relativo obtenida variacionalmente y en el límite de interacción fuerte definida en la Ec. (6.32). Por como se eligió el eje de las abscisas el límite de interacción fuerte corresponde a la unidad indicada como una línea negra cortada. Las energías variacionales fueron calculadas con $\nu(\nu - 1) = 20, 50, 100, 500, 2000$ y se ven en las curvas de colores desde abajo hacia arriba.



por la aproximación armónica siempre se alcanza, sin embargo, cuánto más chico es ν se necesita un valor de ε cada vez mayor. Como vimos en el capítulo 5 y en la sección 6.7, el comportamiento unidimensional se alcanza para $\varepsilon \gtrsim 2$. Por esto concluimos que no importa cuán pequeño sea el parámetro de interacción un sistema bidimensional lo suficientemente anisotrópico se comporta como un sistema unidimensional. Esto quiere decir que un sistema bidimensional anisotrópico presenta un *crossover* de dimensión dos a uno ya que se comporta como bidimensional o unidimensional dependiendo de la relación entre los parámetros ν y ε .

6.9. Resumen, conclusiones y perspectivas

Estudiamos las entropías de von Neumann y Rényi para el modelo de Calogero de dos partículas en una y dos dimensiones. Encontramos que la entropía de von Neumann en el modelo bidimensional con confinamiento isotrópico es una función monótonamente creciente de la magnitud de interacción que diverge logarítmicamente en el límite de interacción fuerte pero se mantiene finita tanto en el caso anisotrópico como para el modelo unidimensional. Demostramos también que para valores grandes del parámetro de anisotropía el sistema bidimensional presenta el mismo comportamiento que el modelo unidimensional. Además, en el marco de la aproximación armónica, mostramos el *crossover* dimensional de dos a una dimensión y que la divergencia en la entropía de von Neumann ocurre sólo en el caso isotrópico.

La divergencia logarítmica de la entropía de von Neumann en el modelo de Calogero bidimensional era esperable, ya que la entropía de von Neumann de la función de onda de Laughlin diverge para factores de llenado (*filling factor*) decrecientes [191]. Más aún, los resultados obtenidos para sistemas tridimensionales de tipo atómicos apoyan la hipótesis de que si la energía fundamental es una función analítica y monótona respecto a alguno de los parámetros de interacción la entropía de von Neumann también lo será [145]. Siguiendo este razonamiento, podría llamar la atención el modelo unidimensional cuya energía del estado fundamental es creciente respecto al parámetro de interacción (ver Ec. 6.3) y a su vez presenta una entropía no monótona.

También encontramos que las entropías de Rényi exponen o resaltan aquellos valores del parámetro de interacción para los cuales la matriz densidad reducida tiene soporte finito. Todo esto está de acuerdo con el comportamiento no analítico de las entropías de Rényi en cadenas de spin 1/2 reportado recientemente por el grupo de Amico para valores críticos de los parámetros del Hamiltoniano [162, 170–172] relacionado a la restricción del problema a un espacio de Hilbert más pequeño o truncado. En una línea similar a la desarrollada por Amico en sus trabajos sobre cadenas de spines, nosotros mostramos en sistemas de variables continuas que las entropías de Rényi para valores pequeños de α tienen un comportamiento no monótono y no analítico en un intervalo alrededor de los valores del parámetro de interacción donde el soporte de la matriz densidad reducida es finito. Nos gustaría enfatizar que lo demostrado en la sección 6.5 respecto al comportamiento no analítico de la entropía de Rényi es completamente general ya que es válido en cualquier caso en el cual las ocupaciones sean analíticas respecto del parámetro elegido. Además, la única característica propia del modelo de Calógero que tuvimos en cuenta en esa deducción es que este modelo permite conocer los valores del parámetro de interacción para los cuales la matriz densidad reducida tiene un espectro finito y para los que contamos con el número de ocupaciones no nulas en forma exacta.

Concluimos que la familia de entropías de Rényi se constituyen como una herramienta fundamental para detectar aquellos valores de los parámetros de un sistema para los cuales el mismo posee un número finito de ocupaciones.

A lo largo de todo este capítulo, nos hemos referido a fermiones y bo-

sones. Como ya dijimos en la introducción, en el caso unidimensional las partículas son bosones o fermiones pero en el caso bidimensional el grupo de permutaciones permite la aparición de *anyones*, que no son bosones ni fermiones. Por ello no está de más repetir que en dimensión dos asociamos el término fermiones a las funciones de onda totalmente antisimétricas y el término bosones a las funciones de onda totalmente simétricas.

Los resultados para el modelo bidimensional fermiónico presentan una interesante particularidad que es consecuencia de la doble degeneración del estado fundamental dado por las Ecs. (6.7) y (6.10). Cualquier función en el espacio expandido por combinaciones lineales de estos estados da lugar a un estado fundamental con un valor diferente de la entropía de von Neumann. Al explorar los valores de las entropías de von Neumann asociadas a cada uno de estos estados fundamentales encontramos que el estado fermiónico cuya entropía de von Neumann tiene el mismo comportamiento que la entropía de von Neumann obtenida para el estado fundamental de bosones es aquel estado que también es autoestado del momento angular. Más aún, la entropía de von Neumann para esos autoestados del momento angular es la cota superior de las entropías asociadas al conjunto de estados definidos por las combinaciones lineales dadas por la Ec. (6.22). Creemos que éste puede ser un ejemplo particular de un resultado general sobre la entropía de von Neumann asociada a estados degenerados. Suponemos que estados que presentan más simetrías, como aquellos estados fermiónicos construidos a partir de ψ_S^\pm con respecto a aquellos construidos a partir de $\psi_S^{x,y}$, siempre tendrán una entropía de von Neumann mayor respecto a los estados con menos simetrías, sin importar el número de partículas y características particulares del Hamiltoniano. Formulado de una manera más precisa, si \mathcal{O} es un observable que conmuta con el Hamiltoniano $[H, \mathcal{O}] = 0$ y $\psi_{k,l}$ con $l = 1, \dots, L$ son autofunciones degeneradas del Hamiltoniano

$$H\psi_{k,l} = E_k\psi_{k,l}, \quad (6.33)$$

y autofunciones de

$$\mathcal{O}\psi_{k,l} = \theta_l\psi_{k,l}, \quad (6.34)$$

Capítulo 6. Detección de crossover dimensional y truncamiento del espacio de Hilbert mediante entropías de entrelazamiento en el modelo de Calogero

entonces $S_{vN}[\psi_{k,1}] = \dots = S_{vN}[\psi_{k,L}]$ y además es un máximo sobre $S_{vN}[\psi]$ con $\psi \in \mathcal{B} = \text{span}\{\psi_{k,l}\}$. Más aún, los estados para los cuales se obtienen mínimos de la entropía corresponden al conjunto con combinaciones de igual peso

$$\psi_{min} = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{l=1}^L e^{i\varphi_l} \psi_{k,l}. \quad (6.35)$$

Las proposiciones hasta aquí planteadas son válidas para todos los sistemas que analizamos en este capítulo utilizando métodos numéricos y nos impulsa a continuar trabajando en una prueba formal de las mismas.

Capítulo 6. Detección de crossover dimensional y truncamiento del espacio de Hilbert mediante entropías de entrelazamiento en el modelo de Calogero

CAPÍTULO 7

Entropías de dos esferas cuánticas rígidas no interactuantes confinadas armónicamente

In order to minimize their mutual repulsion, the bosons are prevented from occupying the same position in space. This mimics the Pauli exclusion principle for fermions, causing the bosonic particles to exhibit fermionic properties.

En *abstract* de la referencia [200].

En este capítulo estudiamos las entropías lineal y de von Neumann para partículas que interactúan mediante un potencial de soporte compacto, en concreto, para interacciones de tipo *hard core* o barrera infinita. Matemáticamente esto completa el estudio de los posibles tipos de potencial de interacción entre partículas que se comenzó en los capítulos 5 y 6 contemplando los casos de interacciones de corto y largo alcance. Físicamente, el estudio de esferas rígidas confinadas en potenciales armónicos puede aportar a un entendimiento más profundo de las propiedades de gases bosónicos unidimensionales que han sido observados experimentalmente desde el año 2004 [201, 202]. Sobre esta línea de investigación estamos trabajando actualmente, este capítulo

muestra los principales resultados obtenidos hasta ahora y presenta las perspectivas a futuro como cierre de los capítulos 5 y 6.

7.1. Introducción al problema de esferas cuánticas rígidas y motivación

Los capítulos 5 y 6 presentan nuestros estudios sobre distintas entropías para dos sistemas de dos partículas confinadas: las moléculas de Wigner análogo en tamaño finito de los cristales de Wigner y el modelo de Calogero que ha permitido explicar el efecto hall cuántico fraccionario basándose en la existencia de cuasipartículas llamadas anyones. Ambos sistemas han sido observados experimentalmente y exhiben correlaciones fuertes. En este capítulo nos concentraremos en otro modelo útil para sistemas de partículas confinadas fuertemente correlacionadas: el modelo de esferas rígidas no interactuantes, base del gas de Tonks–Girardeau.

El modelo de Tonks–Girardeau considera un gas de bosones confinados en una dimensión en el cual las partículas no pueden pasar una a través de la otra y por lo tanto no pueden intercambiar lugares; las partículas son impenetrables y no pueden atravesarse. Esto tiene como consecuencia que el estado de una de las partículas esté fuertemente correlacionado con el de sus vecinos. En el año 1960 Girardeau demostró que para un sistema con estas características hay una correspondencia uno a uno o mapeo exacto a un sistema de fermiones sin spin completamente no interactuantes [203]. Para minimizar la repulsión mutua, los bosones son restringidos a un arreglo espacial definido. Esto imita una especie de principio de exclusión de Pauli generando que algunas de las propiedades de este sistema de bosones sean parecidas a las propiedades del sistema de fermiones, por ejemplo el espectro de energía es el mismo. Lo anterior llevó a la formulación de la noción de “fermionización” de bosones. Sin embargo, las consecuencias del principio de exclusión de Pauli son más profundas que la localización espacial y por eso algunas propiedades son diferentes, por ejemplo las partículas en un gas de Tonks–Girardeau pueden ocupar estados con el mismo momento, dando

lugar a una distribución de momentos muy diferente a la de un sistema de fermiones.

Sistemas de este tipo no fueron observados experimentalmente hasta cuarenta años después de su propuesta teórica. En el año 2004, el grupo de I. Bloch presentó la preparación de una red óptica bidimensional de átomos ultrafríos de rubidio en la cual el agregado de un tercer potencial de confinamiento permite alcanzar el régimen de Tonks–Girardeau [200]. Luego de este avance varios grupos experimentales reportaron observaciones de gases de bosones fermionizados [204, 205].

Desde un punto de vista teórico, a partir de todos los resultados de las entropías calculadas a partir de los estados fundamentales de dos partículas confinadas que interactúan mediante potenciales de largo y corto alcance (capítulo 5) podemos preguntarnos qué ocurre con las entropías para el caso de un potencial de soporte compacto como las interacciones de tipo *hard core* o barrera infinita. La pregunta que guía este trabajo podría formularse de la siguiente manera: ¿qué diferencias exhiben las entropías para interacciones de tipo *hard core* respecto de las halladas para interacciones de corto alcance?

Uno podría estar tentado a obtener un potencial de tipo barrera infinita como límite de algún potencial de interacción repulsiva (como por ejemplo el potencial $g e^{-\left(\frac{r}{\Delta}\right)^P}$ con $g \rightarrow \infty$ y $P \rightarrow \infty$ [63]) y aplicar las expresiones desarrolladas para las distintas entropías en el capítulo 5. Sin embargo, la función de onda obtenida en el marco de la aproximación armónica no cumple con las condiciones de contorno adecuadas y además, como vimos en ese mismo capítulo, el límite de la aproximación armónica no conmuta con límites tomados sobre los parámetros del potencial de interacción.

Desde un punto de vista relativo a aplicaciones, estudiar esferas rígidas confinadas en potenciales armónicos puede aportar a un entendimiento más profundo de las propiedades de los gases bosónicos unidimensionales observados experimentalmente desde el año 2004 [201, 202]. Además, el estudio de las entropías y diferentes funciones de correlación en sistemas fuertemente correlacionados siempre constituye un aporte a la comprensión de sistemas de muchas partículas.

Motivados por todo esto nos propusimos estudiar entonces, con todas las técnicas desarrolladas en los capítulos 5 y 6, las entropías para dos esferas

rígidas no interactuantes confinadas en una trampa harmónica unidimensional teniendo en cuenta el caso de partículas distinguibles e indistinguibles. Nuestra investigación sobre estos temas todavía está en curso y por lo tanto este capítulo está presentado, al igual que el capítulo 4, como una perspectiva a futuro de todo el trabajo desarrollado en esta tesis.

Organizamos el capítulo de la siguiente manera. En la sección 7.2 presentamos la función de onda obtenida para dos esferas rígidas distinguibles e indistinguibles confinadas en una trampa harmónica unidimensional mientras que en la sección 7.3 mostramos las entropías lineal y de von Neumann obtenidas para esos estados. Finalmente, las conclusiones y perspectivas a futuro figuran en la sección 7.4.

7.2. Obtención de la función de onda

El Hamiltoniano para dos esferas rígidas no interactuantes confinadas unidimensionalmente, en unidades atómicas, es

$$H = -\frac{1}{2} \left(\frac{d^2}{dx_1^2} + \frac{d^2}{dx_2^2} \right) + \frac{1}{2}(x_1^2 + x_2^2) + V(r) , \quad (7.1)$$

donde nuevamente la frecuencia de la trampa se tomó igual a la unidad y $V(r)$ denota el potencial de interacción como función de la distancia r entre partículas. En este caso si a denota el diámetro de las esferas tenemos

$$V(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r \leq a \\ 0 & \text{si } r > a \end{cases} . \quad (7.2)$$

Notar que en dimensión uno si las partículas no pueden distinguirse entonces $r = |x_2 - x_1|$ y tanto x_1 como x_2 pueden tomar valores en el intervalo $(-\infty, \infty)$. Si en cambio las partículas pueden distinguirse entonces debemos tener por ejemplo $x_2 > x_1$ y podemos tomar $r = x_2 - x_1$. Es por eso que en el caso distinguible tenemos más información sobre el sistema ya que las partículas tienen posiciones que están restringidas a ciertos rangos de valores.

Introduciendo nuevamente las coordenadas de las variables del centro de masa $X = \frac{1}{2}(x_1 + x_2) = (X, Y)$ y relativa $x = x_2 - x_1$ el Hamiltoniano puede escribirse como $H = H^X + H^x$, donde

$$H^X = -\frac{1}{4} \frac{d^2}{dX^2} + X^2, \quad (7.3)$$

$$H^x = -\frac{d^2}{dx^2} + \frac{x^2}{4} + V(|x|). \quad (7.4)$$

Siguiendo el procedimiento de la sección 5.3 del capítulo 5, la función de onda puede escribirse como el producto de una función asociada a la variable centro de masa y otra asociada a la variable relativa $\Psi(x, X) = \psi^X(X)\psi^x(x)$.

La función de onda normalizada asociada a la variable del centro de masa tiene la siguiente forma

$$\psi_{\tilde{n}}^X(X) = C_{\tilde{n}} e^{-X^2} H_{\tilde{n}}(\sqrt{2}X), \quad (7.5)$$

con energías

$$E_{\tilde{n}}^X = \tilde{n} + \frac{1}{2}. \quad (7.6)$$

Por la forma del potencial de la Ec. (7.2) necesitamos que $\psi^x(x)$ sea nula para $r \leq a$ y que para $r > a$ sea solución del oscilador armónico de frecuencia $1/\sqrt{2}$. Las soluciones de la ecuación de Schrödinger para la parte relativa dada por la Ec. (7.4), para un conjunto discreto infinito de valores de a que están dados por los nodos de los polinomios de Hermite y que denotaremos como $\{a_n^m\}$, pueden escribirse como

$$\psi_{n,m}^x(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } r \leq a_n^m \\ C_n^m e^{-\frac{x^2}{4}} H_n\left(\frac{x}{\sqrt{2}}\right) & \text{si } r > a_n^m \end{cases}, \quad (7.7)$$

donde C_n^m es el factor de normalización y si denotamos por x_n^m al m -ésimo cero del polinomio de Hermite n entonces $a_n^m = \sqrt{2}x_n^m$ y $r = |x_2 - x_1|$ si las partículas no pueden distinguirse mientras que si las partículas pueden distinguirse entonces tomamos $x_2 > x_1$ y así $r = x_2 - x_1$. Las energías de estos estados son

$$E_n^x = n + \frac{1}{2}. \quad (7.8)$$

Como ya mencionamos $\psi_{n,m}^x(x) = 0$ en la región definida por $r \leq a_n^m$.

Para $r > a_n^m$ el estado fundamental no tiene nodos, el primer estado excitado tiene un nodo y así sucesivamente. Podemos entonces inferir que $\psi_{n,m}^x(x)$ es el estado fundamental para $a/\sqrt{2} = x_n^n$ (último nodo), el primer estado excitado para $a/\sqrt{2} = x_n^{n-1}$ (penúltimo nodo), el segundo estado excitado para $a/\sqrt{2} = x_n^{n-2}$ y así sucesivamente.

Todo esto está esquematizado en la figura 7.1 cuyo eje x representa los nodos de los polinomios de Hermite (sin el factor $\sqrt{2}$) y en el eje y las energías $n + 1/2$ etiquetas de los estados del oscilador armónico $\phi_n(x) = e^{-\frac{1}{2}x^2} H_n(x) / \sqrt{2^n n! \pi^{\frac{1}{2}}}$. En la figura 7.1(a) se muestran las primeras cinco funciones $\phi_n(x)$ con $n \neq 0$ graficadas sobre la línea asociada a su energía $n + 1/2$. En la figura puede verse que cada una de esas funciones es el estado fundamental del sistema de dos esferas rígidas de diámetro $a = \sqrt{2} x_n^n$.

En la figura 7.1(b) se muestran los nodos de las funciones de Hermite representados nuevamente sobre la línea asociada a la energía de la función de onda $n + 1/2$. En esta figura se puede apreciar que $\psi_{n,m}^x(x)$ funciona como estado fundamental o estados excitados del sistema de partículas de distintos diámetros. Las curvas azules unen los puntos $a/\sqrt{2} = x_i^j$ para los cuales conocemos los estados fundamentales, primeros excitados, segundos excitados y así sucesivamente de derecha a izquierda indicando además a qué n pertenecen. Por ejemplo, el polinomio de Hermite con $n = 5$ tiene nodos en $0, \sim 0.96, \sim 2.02$ con lo cual es el estado fundamental para $a \sim 2.86$, el primer estado excitado para $a \sim 1.36$ y el segundo estado excitado para $a = 0$ como se puede ver en la figura 7.1(c).

Las figuras 7.1(b) y (c) también muestran que las funciones $\psi_{n,m}^x(x)$ con n impar son autofunciones del oscilador singular¹ con interacción infinita [173].

7.3. Entropías de información

En esta sección mostraremos las entropías lineal y de von Neumann obtenidas. Recordar que las entropías son calculadas a partir de la matriz den-

¹El término oscilador singular hace referencia a un oscilador al cual se le agrega un potencial de tipo delta de Dirac. En la referencia [173] se dan tanto los autoestados como el espectro exactos para este problema para cualquier magnitud de interacción. En nuestro caso, el potencial de tipo delta con interacción infinita correspondería a esferas rígidas puntuales.

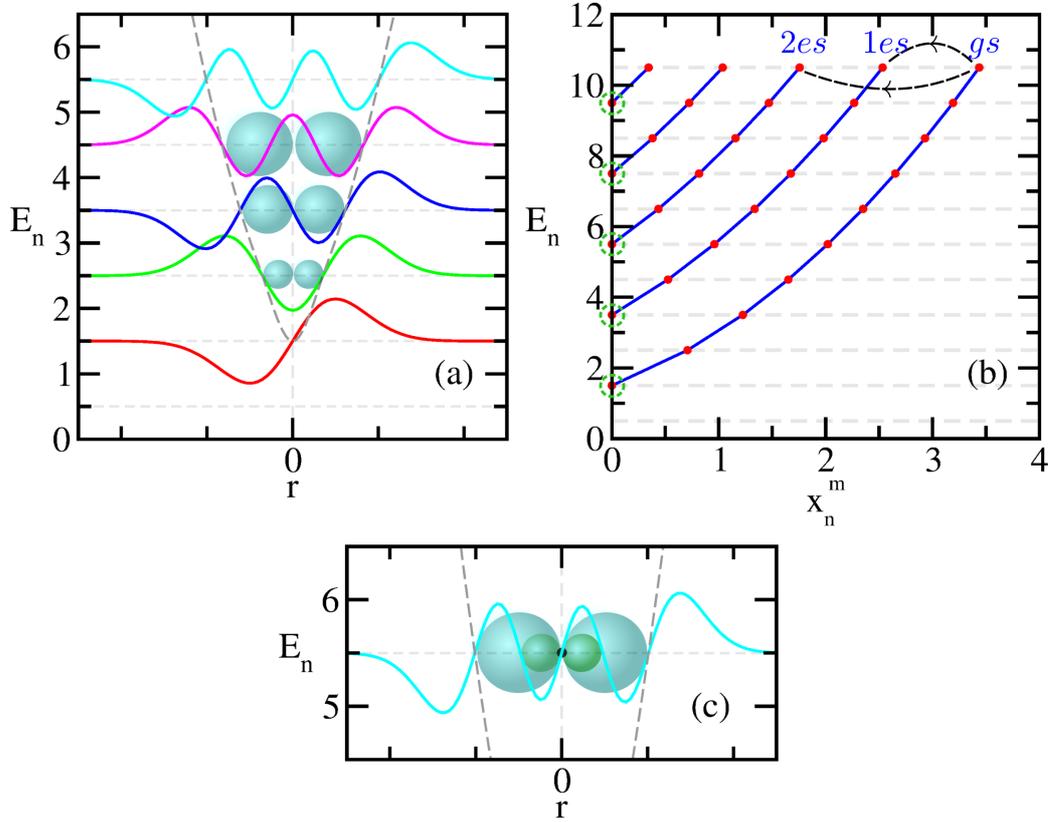


Figura 7.1: (a) Funciones de onda del oscilador armónico $\phi_n(x)$ con $n = 1, 2, 3, 4, 5$ (curvas negra, roja, verde, azul, magenta y cian respectivamente) graficadas sobre la línea $n + 1/2$ correspondiente a sus energías (líneas horizontales grises claras cortadas). La curva en línea cortada gris oscura representa los últimos nodos de las funciones de onda $\psi_{n,m}^x(x)$ dados por x_n^n . Cada una de estas funciones es el estado fundamental del Hamiltoniano de la Ec. (7.7) con $a/\sqrt{2} = x_n^n$. Las dos esferas rígidas de diámetro a están representadas sobre las funciones de onda. (b) Nodos de los polinomios de Hermite $H_n(x)$ (puntos rojos) sobre la línea $n + 1/2$ asociada a su energía (líneas horizontales grises claras cortadas). Las curvas azules unen los puntos $a/\sqrt{2} = x_i^j$ para los cuales conocemos los estados fundamentales, primeros excitados, segundos excitados y así sucesivamente (de derecha a izquierda respectivamente). Los círculos verdes indican que las funciones $\psi_{n,m}^x(x)$ con n impar son las soluciones de partículas rígidas puntuales (autofunciones del oscilador singular con interacción infinita) [173]. (c) El polinomio de Hermite con $n = 5$ tiene nodos en $0, \sim 0.96, \sim 2.02$ con lo cual es el estado fundamental para esferas rígidas de diámetro $a \sim 2.86$, el primer estado excitado para $a \sim 1.36$ y el segundo estado excitado para $a = 0$.

sidad reducida de una partícula, para un repaso de las definiciones de las mismas el lector puede releer la sección 5.2 del capítulo 5. Cabe aclarar que no mostramos las entropías de Rényi porque no proporcionan más información sobre el sistema. Además, como ya dijimos, consideramos el caso de partículas indistinguibles con función de onda simétrica y partículas que si pueden distinguirse cuya función de onda no está definida en todo el espacio y por lo tanto no está simetrizada.

Los cálculos de los autovalores de la matriz densidad reducida se hicieron de forma variacional siguiendo el método explicado en la sección 6.3 del capítulo 6 con la misma base de funciones. En el caso de partículas indistinguibles como el kernel es simétrico hicimos una expansión variacional sobre el estado. Para el caso de partículas distinguibles hicimos una expansión de la matriz densidad reducida. Además, para corroborar nuestros resultados calculamos de forma exacta la entropía lineal para n pequeños, haciendo una única integral $\text{Tr } \rho^2$.

Las entropías lineal y de von Neumann obtenidas para el estado fundamental ($\tilde{n} = 0$ y $n = 0$ en las Ecs. (7.5) y (7.7) respectivamente) de dos esferas rígidas distinguibles e indistinguibles en función del diámetro a de las esferas se muestran en la figura 7.2. Como puede verse, tanto la entropía lineal como la de von Neumann es mayor para el caso de esferas indistinguibles respecto al caso distinguible. Esto era de esperarse ya que en el segundo caso tenemos más información sobre el sistema como muestra el hecho de que la posición de las partículas tiene una restricción extra. En la figura además se puede ver que las entropías lineales exactas obtenidas para $n = 1, 2, 3, 4, 5$ muestran un perfecto acuerdo respecto a la entropía lineal obtenida variacionalmente.

Las entropías para los estados excitados de partículas indistinguibles con $\tilde{n} = 0$ y $n = 1, \dots, 40$ en las Ecs. (7.5) y (7.7) respectivamente, se muestran en la figura 7.3 en función del parámetro a . La entropía lineal puede apreciarse en la figura 7.3(a) para el estado fundamental y estados excitados (curvas azul y grises respectivamente) junto con los valores exactos calculados para el estado fundamental (círculos anaranjados). También se muestran las entropías lineales para los estados de partículas puntuales calculados variacionalmente (puntos rojos) y exactos (círculos amarillos). Como puede observarse, los cálculos exactos muestran nuevamente un gran acuerdo con los valores obte-

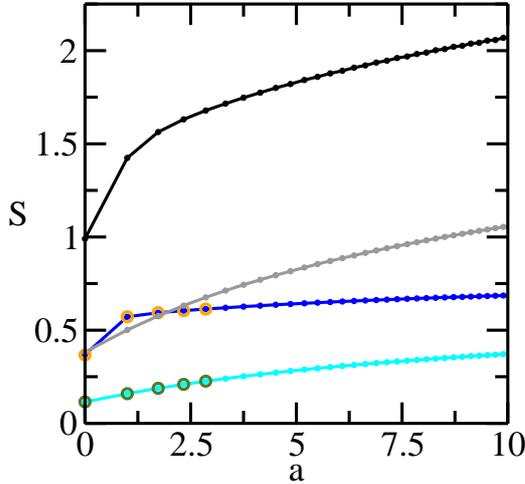


Figura 7.2: Entropía lineal para dos esferas rígidas indistinguibles y distinguibles (curvas azul y cian respectivamente) y entropía de von Neumann para los mismos casos (curvas negra y gris respectivamente). Los círculos son las entropías lineales exactas para $n = 1, 2, 3, 4, 5$ (círculos anaranjados para partículas indistinguibles y círculos verdes para partículas distinguibles).

nidos de las expansiones variacionales. La entropía de von Neumann para el estado fundamental y estados excitados (curvas negra y grises respectivamente) se pueden ver en la figura 7.3(b) junto con la entropía para los estados de partículas puntuales (puntos magenta) obtenidos variacionalmente a partir de las funciones de onda dadas en la referencia [173].

En las figuras se puede ver que tanto la entropía lineal como la de von Neumann para $a \rightarrow 0$ tienden a las entropías del oscilador singular. Además, ambas entropías crecen al aumentar a . Esto está de acuerdo con lo observado por el grupo de Manzano, Plastino y Dehesa que la entropía de estados excitados aumenta con n [145], ya que al considerar a mayores la solución $\psi_{n,m}^x(x)$ involucra n cada vez más alto (mayores energías). Más aún, los estados excitados para un valor fijo de a presentan entropías cada vez mayores lo que está nuevamente en concordancia con lo mostrado por los mencionados autores. Otra característica llamativa de la figura 7.3 es que para valores del parámetro a cercanos a $a = 0$ las entropías muestran un pequeño valle que se hace más pronunciado para estados excitados cada vez mayores, como puede apreciarse en las figuras 7.3(c) y (d).

Notar que si bien en las figuras 7.3(a) y (b) hemos puesto líneas continuas, los valores calculados corresponden a los de las raíces de los polinomios de Hermite, como bien se indica en la figura 7.1(b) y las figuras 7.3(c) y (d).

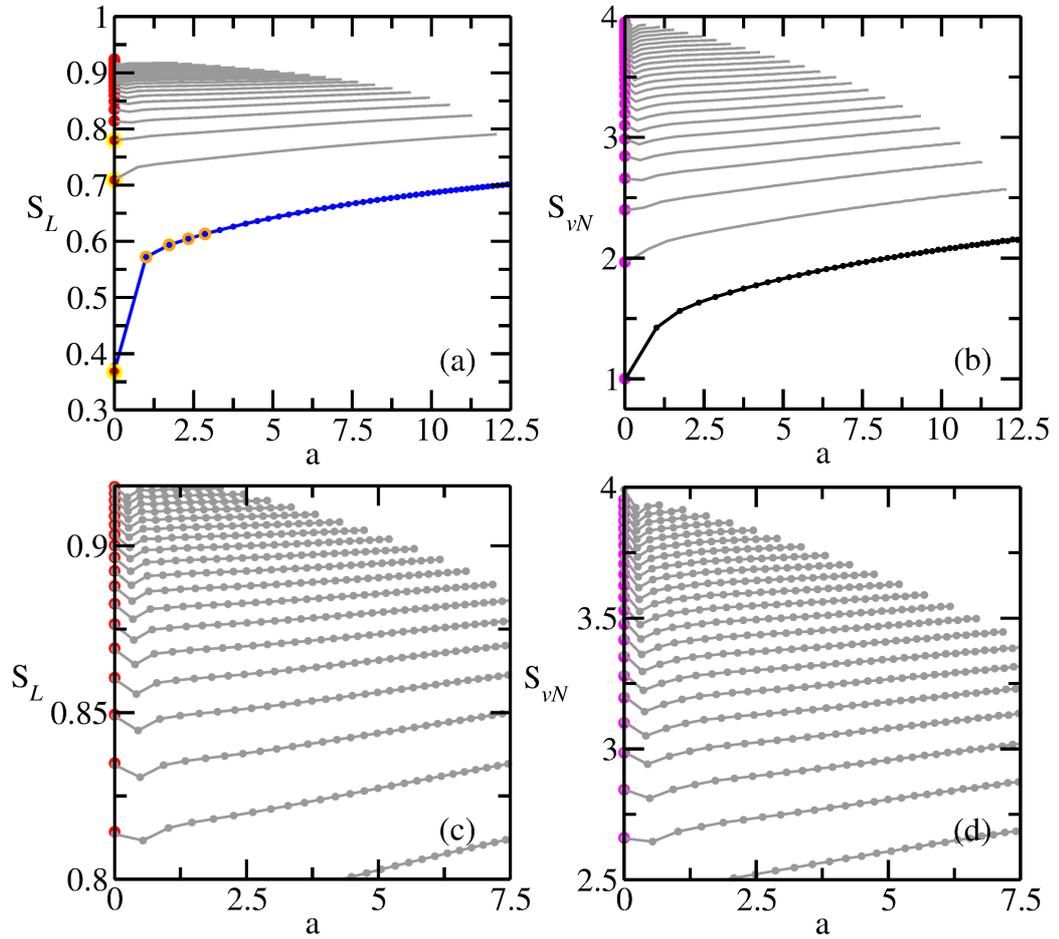


Figura 7.3: (a) Entropía lineal para el estado fundamental y estados excitados de dos esferas rígidas indistinguibles (curvas azul y grises respectivamente). Los valores exactos calculados para el estado fundamental se muestran como círculos anaranjados junto con las entropías lineales para los estados de partículas puntuales calculados variacionalmente (puntos rojos) y exactos (círculos amarillos). (b) Entropía de von Neumann para el estado fundamental y estados excitados de dos esferas rígidas indistinguibles (curvas negra y grises respectivamente) junto con la entropía para los estados de partículas puntuales (puntos magenta). (c) Ampliación del panel (a) donde pueden verse los mínimos que presenta la entropía lineal. (d) Ampliación del panel (b) donde pueden verse los mínimos que presenta la entropía de von Neumann. En estos últimos dos paneles se agregaron puntos grises sobre la curva del mismo color para indicar los valores de los diámetros para los cuales calculamos las entropías.

7.4. Resumen, conclusiones y perspectivas

Estudiamos las entropías lineal y de von Neumann para dos esferas rígidas, es decir para interacciones de tipo *hard core* o barrera infinita. Inicialmente nos preguntamos qué diferencias exhiben las entropías calculadas para partículas con interacciones de soporte compacto respecto a las halladas para interacciones de corto y largo alcance en el límite de interacción fuerte que fueron tratadas en los capítulos 5 y 6. La diferencia principal encontrada es que para un diámetro finito de las partículas la entropía de von Neumann para el caso *hard core* se mantiene finita y no diverge como vimos que sucede para el estado fundamental de dos partículas que interactúan mediante potenciales de corto alcance en el límite de interacción fuerte.

Además encontramos que si consideramos partículas indistinguibles y distinguibles entonces tanto la entropía lineal como la entropía de von Neumann del estado fundamental es mayor para el caso de partículas indistinguibles respecto al caso de partículas distinguibles (ver figura 7.2). Interpretamos esto como consecuencia de que en el caso distinguible tenemos más información acerca del sistema, como muestra por ejemplo que las posiciones de las partículas estén restringidas.

Encontramos también que, en concordancia a lo visto por otros autores [145], las entropías aumentan al considerar estados de energías mayores. A la vez, para un mismo estado, la entropía aumenta al incrementar el diámetro de las partículas ya que la solución $\psi_{n,m}^x(x)$ involucra n cada vez más alto (energías mayores). Las curvas de la entropía lineal y de von Neumann en función del diámetro de las partículas de los estados excitados muestran un pequeño valle cerca del valor de diámetro nulo. No hemos logrado explicar completamente esta característica. Inicialmente pensamos que quizá podía deberse a la distribución cerca de cero de los nodos de los polinomios de Hermite de grado alto, pero corroboramos que esta no es la causa ya que la estructura mostrada en la figura 7.1(b) se mantiene aún para polinomios de Hermite de grado alto.

Esta es una línea abierta de investigación sobre la que seguimos trabajando. Una de las direcciones posibles es la búsqueda de verificación de que la entropía para el caso de partículas distinguibles es menor a las entropías

en el caso de partículas indistinguibles aún al comparar estados excitados. Otra, aclarar el significado físico del mínimo cerca de diámetro nulo de las entropías para el caso de partículas distinguibles y el significado del incremento de la entropía al considerar partículas de diámetros mayores. Incluso querríamos conocer la forma de ese incremento y si diverge o no en el límite de diámetros grandes.

Otra cuestión a la que estamos abocados es la demostración matemática del mapeo del problema de *hard core* para partículas de un dado diámetro al de partículas puntuales (barrera infinita de potencial de tipo delta de Dirac). Si bien en la literatura mencionan esta equivalencia, no hemos encontrado una demostración rigurosa, ver a este respecto por ejemplo la referencia [201] y referencias allí mencionadas. Sobre este mapeo tenemos particular interés ya que en la referencia [173] se da la expresión de los estados en función de la altura de la barrera de tipo delta de Dirac y no sólo para barrera infinita, lo que podría significar la capacidad de analizar el sistema para cualquier magnitud de interacción.

La entropía de von Neumann en función de la magnitud de interacción g para el estado fundamental de dos partículas indistinguibles confinadas armónicamente y que interactúan mediante un potencial de la forma $V(r) = g\delta(r)$ (ver Ec. (7.1)) se muestra en la figura 7.4, donde podemos ver que la entropía tiende a la unidad para $g \gg 1$. Esto corresponde a tomar el límite $a \rightarrow 0$ en las figuras 7.2 y 7.3(b). Estos resultados fueron obtenidos haciendo una expansión variacional de la función de onda simétrica dada en la referencia [173]. Como en ese trabajo se da la expresión explícita de todos los estados del oscilador singular podemos obtener las entropías para todos los estados que en el límite de interacción fuerte tienden a los valores de los puntos magenta de la figura 7.3(b).

Queremos recalcar que comparando las entropías de los estados excitados para partículas puntuales con los estados de esferas de un diámetro dado podemos lograr algún avance en el entendimiento de la influencia de los nodos de la función de onda sobre las distintas entropías. Como ya se dijo, existen varios trabajos previos que apuntan a que la entropía aumenta al considerar estados excitados con un número creciente de nodos. En nuestro caso una misma función de onda $\psi_{n,m}^x(x)$ a n fijo es el estado fundamental o excitado

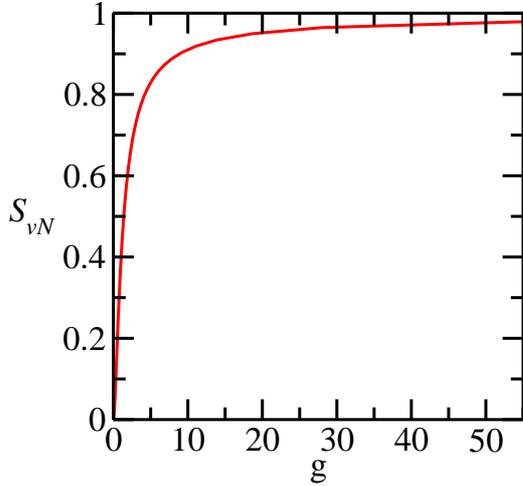


Figura 7.4: Entropía de von Neumann en función de la magnitud de interacción g para el estado fundamental de dos partículas puntuales indistinguibles (interacción mediante un potencial de la forma $V(r) = g\delta(r)$).

dependiendo del diámetro de las partículas. Matemáticamente, esto significa la inclusión o no de los nodos de la función en la región de integración del cálculo realizado para la obtención de la matriz densidad reducida. A partir de las figuras 7.3(a) y (b) inferimos que la entropía aumenta al considerar más nodos de la función de onda. Esto equivale, por ejemplo, a movernos sobre los puntos con círculos rojos como indican las flechas en la figura 7.5. Actualmente estamos trabajando de manera sistemática en esto.

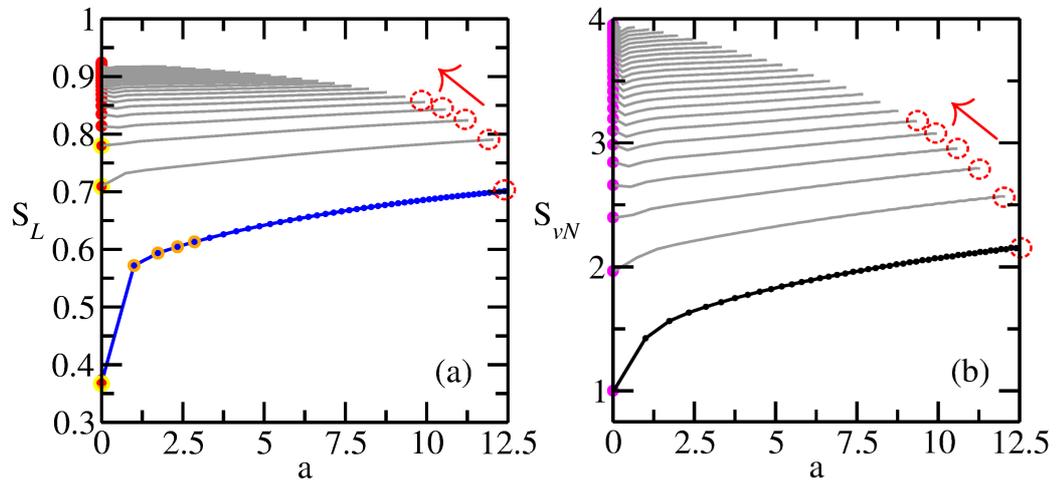


Figura 7.5: Entropías mostradas en la figura 7.3 sobre las que se ha esquematizado cómo la entropía aumenta al considerar en los cálculos correspondientes un número cada vez mayor de nodos de $\psi_{n,m}^x(x)$ a n fijo, para ello se deben seguir los círculos rojos en el sentido que indican las flecha.

CAPÍTULO 8

Resumen, conclusiones y perspectivas de investigación a futuro

The way to get good ideas is to get lots of ideas and throw the bad ones away.

Linus Pauling (1901-1994)

En el marco del avance en nanotecnología e información cuántica de las últimas décadas, nos hemos enfocado en sistemas que pueden ser modelados como sistemas cuánticos de pocos cuerpos y que aceptan un abordaje común en lo relativo a métodos de resolución y algoritmos computacionales. Consideramos diferentes Hamiltonianos que modelan átomos, moléculas, iones en trampas, electrones atrapados en puntos cuánticos y distintos tipos de partículas confinadas. Para estos sistemas estudiamos la estabilidad, ionización y/o disociación, localización electrónica, posible interacción con luz o el contenido de información cuántica de los estados mediante el cálculo de diferentes entropías. El estudio de este abanico de sistemas cuánticos y sus comportamientos se hizo utilizando métodos variacionales o exactos para el cálculo de los autovalores y autoestados del Hamiltoniano o las ocupaciones y las entropías que se derivan a partir de esas ocupaciones.

A continuación retomamos las conclusiones de cada capítulo haciendo hincapié en las perspectivas de investigación a futuro.

Primeramente estudiamos estados característicos de sistemas abiertos en los que las partículas pueden escapar denominados estados resonantes, capítulo 2. En el marco de una interpretación probabilística de los estados resonantes basada en la conservación del número de partículas dentro de un volumen que varía con el tiempo, obtuvimos una fórmula exacta para el cálculo de la parte imaginaria del autovalor del estado resonante que se relaciona directamente con el tiempo de vida del estado. El resultado principal es la obtención en forma exacta de la Ec. (2.22), que a su vez se reduce a las Ecs. (2.25) y (2.37) para ondas s y p en potenciales centrales, respectivamente. Estas ecuaciones relacionan la inversa del tiempo de vida Γ , con otras magnitudes reales como la energía y la densidad de probabilidad del estado resonante. Gracias a la Ec. (2.22) podemos obtener un valor para Γ con la misma precisión con la cual obtenemos la energía de la resonancia sin hacer ningún tipo de ajuste y usando siempre álgebra real [1]. Además, si bien presentamos los resultados para potenciales de soporte finito, la Ec. (2.22) es válida en general haciendo, por ejemplo, una expansión perturbativa sistemática de la función de onda.

Queremos hacer especial énfasis en la simplicidad de nuestro método para calcular el tiempo de vida de los estados resonantes utilizando únicamente álgebra real y que no involucra álgebra compleja, ni ajustes de la densidad de estados como sucede para los métodos utilizados en trabajos previos. Como perspectiva a futuro de esta línea de investigación, podemos mencionar la generalización de la Ec. (2.22) a un sistema de pocas partículas con varios canales presentes ya que el caso analizado en el capítulo 2 corresponde a una sola partícula con un solo canal.

Luego nos concentramos en átomos confinados en cavidades de fullerenos, llamados compuestos endohédricos, para los que analizamos la localización electrónica y la posible presencia de intersecciones cónicas cuando el sistema es sometido a un campo láser, capítulos 3 y 4.

En el capítulo 3 estudiamos la localización del electrón de valencia de átomos de H , Li y Na encapsulados en tres moléculas de fullereno distintas: $C_{80} - D2 - 2$, $C_{80} - D5d - 1$ y $C_{180} - 0$. Nos preguntamos si el compuesto

endohédrico está formado por un átomo neutro dentro de un fullereno neutro ($X@C_N$) o si el electrón de valencia del átomo encapsulado se localiza en el cascarón del fullereno dando lugar a un estado de tipo zwitteriónico ($X^+@C_N^-$). Para responder esa pregunta, usamos la estructura de las moléculas de fullereno y calculamos primero la posición de equilibrio del átomo endohédrico como el mínimo del potencial de Lennard-Jones clásico de $N + 1$ cuerpos. Obtuvimos que los átomos de Li se ubican más lejos del centro geométrico de la molécula de fullereno que los de H y Na en todos los casos considerados. Una vez que determinamos la posición del endoátomo, modelamos la molécula de fullereno con un potencial de tipo cascarón atractivo de corto alcance respetando la forma de la molécula de fullereno. El átomo encapsulado se modeló con un potencial efectivo de un electrón.

Encontramos que el electrón de valencia del Li y del Na se localizan en el cascarón del fullereno en forma continua y monótona incluso para valores muy pequeños de la interacción con el fullereno. Concluimos por lo tanto que los átomos de Li y Na dentro de la molécula de fullereno se presentan en un estado de tipo zwitterión, es decir, el compuesto endohédrico tiene la forma $Li^+@C_N^-$ y $Na^+@C_N^-$. Los estados electrónicos del hidrógeno presentan un comportamiento diferente. El estado fundamental del H permanece inalterado hasta que la atracción que ejerce el fullereno es lo suficientemente grande. Esto indica que el compuesto endohédrico, en el caso del hidrógeno, está formado por un átomo neutro dentro de un fullereno neutro $H@C_N$. Además, un electrón en el primer estado excitado del H , para cierto rango del parámetro de interacción con la estructura de carbono, se localiza en el fullereno como una onda s . Al aumentar la atracción el electrón es confinado en el átomo en un estado similar al estado fundamental del átomo libre. Si la atracción que ejerce el fullereno sigue aumentando, el electrón se relocaliza en el fullereno pero con un cambio en el momento angular principal ya que lo hace como una onda p [2].

Continuamos trabajando con fullerenos endohédricos, capítulo 4. El objetivo fue estudiar el acoplamiento entre los modos nucleares y electrónicos en compuestos endohédricos cuando una intersección cónica entre los niveles electrónicos es inducida por luz, apuntando a la comparación de los espectros moleculares obtenidos con el principio de Franck-Condon con aquellos obte-

nidos teniendo en cuenta las intersecciones cónicas. Para ello desarrollamos las expresiones para el Hamiltoniano molecular del compuesto endohédrico $Li@C_{60}$ en ausencia y presencia de un campo láser de luz polarizada lineal. Aunque no pudimos llegar a resolver el espectro molecular teniendo en cuenta la intersección cónica, tenemos todos los elementos para calcular los espectros con el principio de Franck-Condon y en una primera aproximación sin tener en cuenta las intersecciones cónicas.

Las intersecciones cónicas inducidas por luz fueron originalmente observadas en la fotoquímica de moléculas orgánicas poliatómicas y han sido recientemente estudiados para moléculas diatómicas homonucleares de sodio por el grupo de Nimrod Moiseyev, Milan Šindelka y Lorenz S. Cederbaum. Si bien inicialmente pensamos que el compuesto endohédrico presentaría grandes similitudes con las moléculas diatómicas homonucleares analizadas por el grupo de Moiseyev, resultó ser esencialmente diferente. En el caso de moléculas diatómicas homonucleares, la simetría de las funciones de onda electrónicas permite considerar sólo dos curvas de energía potencial para el núcleo, mientras que para el compuesto endohédrico el acople en presencia del campo láser, es de al menos tres estados electrónicos. Además, en el caso considerado por Moiseyev y coautores, la forma de la matriz del operador dipolar permite construir bloques diagonales, desacoplar los modos de Floquet y restringirse al espacio de solo un fotón absorbido o emitido, cosa que para el compuesto endohédrico no es directa.

Concluimos que aún cuando la resolución del sistema endohédrico sometido a un campo láser conlleva algunas dificultades, abre un abanico nuevo de posibilidades sobre las que seguimos investigando. En este sentido el estudio presentado en el capítulo 4 se configura como una perspectiva a futuro de lo hecho en el capítulo 3. Como investigaciones futuras, además del cálculo de los espectros moleculares, podemos mencionar el análisis del efecto de la polarización de la luz (lineal, circular o elíptica) sobre el espectro molecular. Otra posibilidad el estudio de la influencia de la presencia de intersecciones cónicas en la dinámica de la función de onda molecular con posibles alineamientos del eje de la molécula con el campo externo. También puede ser interesante calcular el cambio en las fases de Berry (fases topológicas) del sistema molecular al moverse en un contorno cerrado del espacio de configuraciones

alrededor de la intersección cónica.

A continuación, estudiamos sistemas de partículas fuertemente correlacionados: las moléculas de Wigner, análogo en tamaño finito de los cristales de Wigner que fueron observadas experimentalmente desde el año 2008; el modelo de Calogero, que contribuyó a la explicación del efecto Hall cuántico fraccionario mediante cuasipartículas llamadas anyones y el modelo de esferas rígidas, base del gas unidimensional de Tonks–Girardeau observado experimentalmente en el año 2004, capítulos 5, 6 y 7.

Obtuvimos expresiones analíticas en el límite de interacción fuerte para las ocupaciones y entropías de información cuántica del estado fundamental de una molécula de Wigner de dos partículas en una trampa armónica bidimensional anisotrópica, capítulo 5. Nuestro resultado principal es que se puede determinar la influencia de la anisotropía de la trampa y del rango de la interacción entre partículas analizando las distintas entropías. Calculamos la función de onda en el marco de la aproximación armónica para grandes magnitudes de interacción entre partículas. Una vez que obtuvimos el estado fundamental, calculamos las ocupaciones haciendo la descomposición de Schmidt de la matriz densidad reducida. Las entropías lineal, de von Neumann, min-entropy, max-entropy y la familia de entropías de Rényi se calcularon en forma exacta a partir de las ocupaciones en función de los parámetros de anisotropía y los parámetros del potencial de interacción.

Demostramos que el comportamiento de las entropías respecto al parámetro de anisotropía puede ser analizado sin considerar el potencial de interacción y la dependencia respecto al potencial de interacción queda completamente definida por la frecuencia obtenida mediante la aproximación armónica del problema unidimensional. Además, generalizamos estos resultados a dimensiones mayores que dos. Encontramos que cuando la frecuencia permanece finita para interacciones fuertes, las entropías de von Neumann, min-entropy y la familia de entropías de Rényi adoptan valores finitos para el modelo anisotrópico y divergen logarítmicamente cuando la trampa es isotrópica. La divergencia de las entropías en el caso isotrópico puede ser entendido sobre la base del principio de incertidumbre de Heisenberg. En el caso anisotrópico, las partículas se localizan en los mínimos clásicos del potencial efectivo del Hamiltoniano relativo formando una molécula de Wigner. Para

el modelo isotrópico esos mínimos degeneran en un círculo, por lo tanto, no podemos saber dónde se localizan las partículas y esta pérdida de información sobre el sistema se ve reflejada en la divergencia de las entropías. Si la frecuencia aumenta monótonamente para interacciones grandes entonces las entropías de von Neumann, min-entropy y la familia de entropías de Rényi divergen logarítmicamente para cualquier parámetro de anisotropía. Es por esto que la influencia del potencial de interacción está presente solamente en la entropía unidimensional.

Para analizar la influencia del alcance del potencial sobre las entropías, agrupamos las interacciones en potenciales de corto y largo alcance y mostramos las diferencias en los resultados obtenidos para cada grupo. Para los potenciales de interacción de largo alcance las frecuencias se mantienen finitas en el límite de interacción fuerte y por lo tanto las entropías de von Neumann, min-entropy, max-entropy y la familia de entropías de Rényi son finitas. En cambio, para los potenciales de corto alcance las frecuencias aumentan monótonamente en función de la magnitud de interacción y, por ende, las entropías de von Neumann y de Rényi divergen en el límite de interacción fuerte. La divergencia de las entropías es una consecuencia de la divergencia en la incerteza del momento para frecuencias grandes [3].

También demostramos que cuando la frecuencia asociada al potencial de interacción satisface $\omega_x^2 = 1/2$ las entropías adoptan su valor mínimo igual a uno. De hecho, las entropías de von Neumann, min-entropy y entropías de Rényi con $\alpha > 1$ presentan comportamientos analíticos alrededor de ese punto, en tanto que, las entropías de Rényi con $\alpha < 1$ muestran un comportamiento no analítico que expone el soporte finito de la matriz densidad reducida. Para esta frecuencia particular se anulan todas las ocupaciones excepto las dos ocupaciones más grandes (degeneradas). Un comportamiento similar fue reportado recientemente por Amico y colaboradores para cadenas de spin 1/2 [170–172] y por nosotros, para el modelo de Calogero [4] tratado en el capítulo 6.

Como perspectivas de investigación a futuro puede ser interesante estudiar los efectos de la dimensionalidad y la magnitud de interacción sobre las distintas entropías de dos partículas confinadas que interactúan mediante algún potencial que depende únicamente de la distancia entre partículas

tomando, como punto de partida, los resultados obtenidos para la generalización a dimensiones mayores que dos.

Calculamos las entropías de von Neumann y Rényi para el modelo de Calogero de dos partículas en una y dos dimensiones, capítulo 6. Encontramos que la entropía de von Neumann en el modelo bidimensional con confinamiento isotrópico es una función monótonamente creciente de la magnitud de interacción que diverge logarítmicamente en el límite de interacción fuerte pero se mantiene finita en el caso anisotrópico y para el modelo unidimensional. Demostramos también que para valores grandes del parámetro de anisotropía el sistema bidimensional presenta el mismo comportamiento que el modelo unidimensional. Siguiendo el mismo procedimiento explicado en el capítulo 5, mostramos el *crossover* dimensional de dos a una dimensión y también que la divergencia en la entropía de von Neumann ocurre sólo en el caso isotrópico.

Como dijimos antes, encontramos que las entropías de Rényi exponen o resaltan aquellos valores del parámetro de interacción para los cuales la matriz densidad reducida tiene soporte finito. Nuestros hallazgos concuerdan con el comportamiento no analítico de las entropías de Rényi en cadenas de spin 1/2 estudiado recientemente por el grupo de Amico para valores críticos de los parámetros del Hamiltoniano [162, 170–172] relacionado a la restricción del problema a un espacio de Hilbert más pequeño o truncado. En una línea similar a la desarrollada por Amico, nosotros mostramos en sistemas de variables continuas que las entropías de Rényi para valores pequeños de α tienen un comportamiento no monótono y no analítico en un intervalo alrededor de los valores del parámetro de interacción para los cuales el soporte de la matriz densidad reducida es finito. Concluimos que la familia de entropías de Rényi se constituyen como una herramienta fundamental para detectar aquellos valores de los parámetros de un sistema para los cuales el mismo posee un número finito de ocupaciones [4].

Los resultados para el modelo bidimensional fermiónico presentan una interesante particularidad, consecuencia de la doble degeneración del estado fundamental. Cualquier función en el espacio expandido por combinaciones lineales de estos estados degenerados da lugar a un estado fundamental con un valor diferente de la entropía de von Neumann. Al explorar los valores de

las entropías de von Neumann asociadas a cada uno de esos estados fundamentales, encontramos que el estado fermiónico cuya entropía tiene el mismo comportamiento que la entropía obtenida para el estado fundamental de bosones es aquel estado que también es autoestado del momento angular. Más aún, la entropía de von Neumann para esos autoestados del momento angular es la cota superior de todas las entropías asociadas al conjunto de estados expandidos por todas las combinaciones lineales. Creemos que éste puede ser un ejemplo particular de un resultado general sobre la entropía de von Neumann asociada a estados degenerados.

Finalmente, nos preguntamos qué diferencias exhiben las entropías calculadas para partículas con interacción de soporte compacto respecto a las halladas para interacciones de corto y largo alcance, tratadas en los capítulos 5 y 6. Por este motivo calculamos las diferentes entropías para dos esferas rígidas, es decir para interacciones de tipo *hard core* o barrera infinita, que es un modelo usado para gases bosónicos unidimensionales como el gases de Tonks–Girardeau observados experimentalmente desde el año 2004 [201, 202], capítulo 7. Encontramos que para un diámetro finito de las partículas *hard core* la entropía de von Neumann se mantiene finita y no diverge a diferencia de lo que sucede para el estado fundamental de dos partículas que interactúan mediante potenciales de corto alcance en el límite de interacción fuerte. Mostramos que, si consideramos partículas distinguibles e indistinguibles, tanto la entropía lineal como la entropía de von Neumann del estado fundamental es mayor para el caso de partículas indistinguibles respecto al caso de partículas distinguibles. Consideramos que esto es una consecuencia de que en el caso distinguible tenemos más información acerca del sistema, como muestra por ejemplo que las posiciones de las partículas estén restringidas. Obtuvimos también que, en concordancia con lo visto por otros autores [145], las entropías aumentan al considerar estados de energías mayores y que para un mismo estado la entropía aumenta al incrementar el diámetro de las partículas.

El análisis de las entropías para dos esferas rígidas es una línea de investigación abierta sobre la que seguimos trabajando. Encontramos algunas características que aún no hemos podido explicar del todo, tales como que las curvas de las entropías lineal y de von Neumann en función del diámetro de

las partículas para estados excitados muestran un pequeño valle en valores del diámetro cercanos a cero. Enumeramos además varias perspectivas a futuro, como verificar que la entropía para el caso de partículas distinguibles es menor a las entropías en el caso de partículas indistinguibles aún al comparar estados excitados, aclarar el significado físico del mínimo cerca de diámetro nulo de las entropías para el caso de partículas distinguibles y el significado del incremento de la entropía al considerar partículas de diámetros mayores determinando si diverge o no en el límite de diámetros grandes.

Estamos trabajando en la demostración matemática del mapeo del problema de partículas de un diámetro dado al de partículas puntuales. Este mapeo es recurrentemente mencionado en la literatura, sin embargo no hemos encontrado una demostración rigurosa. Esto podría significar la capacidad de analizar el sistema para cualquier magnitud de interacción ya que en la referencia [173] se dan los estados en función de la altura de la barrera de tipo delta de Dirac y no sólo para barrera infinita. Mostramos incluso algunos resultados preliminares calculados partiendo de los estados de la referencia [173], que son consistentes con los valores obtenidos tomando el límite de diámetro nulo en nuestros cálculos para el modelo de esferas rígidas.

Otra prometedora perspectiva a futuro, es el estudio de la influencia de los nodos de la función de onda sobre las distintas entropías analizadas. Comparando las entropías de los estados excitados para partículas puntuales con los estados de esferas de un diámetro dado, podemos determinar las diferencias entre resultados obtenidos al incluir más nodos de la función de onda en la región de integración del cálculo realizado para la obtención de la matriz densidad reducida. Por los resultados hasta ahora obtenidos y la tendencia mostrada en la referencia [145] creemos que la entropía aumenta al considerar más nodos de la función de onda.

Concluimos que desde la mecánica cuántica de pocos cuerpos y combinando una metodología de resolución relativamente simple, como los métodos variacionales aquí usados, con algunos resultados exactos podemos aportar a un entendimiento más profundo de sistemas variados tales como: puntos cuánticos en los que las partículas pueden escapar, compuestos de fullerenos endohédricos con y sin interacción con luz, moléculas de Wigner y modelos muy estudiados en el área de materia condensada, como los de Calogero es-

trechamente relacionado al efecto Hall cuántico fraccionario y el modelo de esferas rígidas base del gas de Tonks–Girardeau. Como ya dijimos algunas preguntas continúan abiertas y seguimos trabajando en ellas.

Bibliografía

- [1] E. Cuestas y P. Serra *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 46, p. 115001, 2013. Citado en págs. 7, 14, 18, 19, 23, 26, 29, and 164.
- [2] E. Cuestas y P. Serra *Int. J. Mod. Phys. B*, vol. 30, p. 1650055, 2016. Citado en págs. 7, 35, 41, 45, 49, 52, and 165.
- [3] E. Cuestas, M. Garagiola, F. M. Pont, P. Serra y O. Osenda *Phys. Lett. A*. En prensa. Citado en págs. 7, 87, 102, 103, 113, and 168.
- [4] M. Garagiola, E. Cuestas, F. M. Pont, P. Serra y O. Osenda *Phys. Rev. A*, vol. 94, p. 042115, 2016. Citado en págs. 7, 84, 85, 90, 103, 115, 123, 130, 134, 137, 141, 143, 168, and 169.
- [5] G. Gamow *Zeitschrift für Physik*, vol. 51, p. 204, 1928. Citado en pág. 10.
- [6] E. Brändas y N. Elandar, *Resonances*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1989. Citado en pág. 10.
- [7] N. Moiseyev y C. Corcoran *Phys. Rev. A*, vol. 20, p. 814, 1979. Citado en pág. 10.
- [8] T. Sommerfeld y L. S. Cederbaum *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, p. 3723, 1998. Citado en pág. 10.

-
- [9] M. Bylicki, W. Jaskólski, A. Stachów y J. Diaz *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 075434, 2005. Citado en pág. 10.
- [10] A. D. Dente, R. A. Bustos-Marún y H. M. Pastawski *Phys. Rev. A*, vol. 78, p. 062116, 2008.
- [11] R. A. Bustos-Marún, E. A. Coronado y H. M. Pastawski *Phys. Rev. B*, vol. 82, p. 035434, 2010.
- [12] A. Ferrón, O. Osenda y P. Serra *Phys. Rev. A*, vol. 79, p. 032509, 2009. Citado en págs. 10 and 14.
- [13] N. Hatano, K. Sasada, H. Nakamura y T. Petrosky *Prog. Theor. Phys*, vol. 119, p. 187, 2008. Citado en págs. 11, 14, 15, 16, 19, and 29.
- [14] N. Hatano, T. Kawamoto y J. Feinberg *Pramana J. Phys.*, vol. 73, p. 553, 2009. Citado en págs. 15 and 19.
- [15] N. Hatano *Prog. Theor. Phys. Supp.*, vol. 184, p. 497, 2010. Citado en págs. 11, 14, 15, 16, and 29.
- [16] A. J. F. Siegert *Phys. Rev.*, vol. 56, p. 750, 1939. Citado en págs. 11 and 17.
- [17] M. E. Cuestas, *Sobre Estados Resonantes entendidos como autofunciones generalizadas de la ecuación de Schrodinger, su localización y tiempo de vida*. tesis de licenciatura dirigida por Pablo Serra, presentada en FaMAF-UNC, marzo de 2012. Citado en págs. 11, 12, 15, 17, 18, 19, and 26.
- [18] N. Moiseyev *Phys. Rep.*, vol. 302, p. 211, 1998. Citado en pág. 13.
- [19] N. Moiseyev, *Non-Hermitian Quantum Mechanics*. Cambridge University Press, 2011. Citado en pág. 13.
- [20] A. Palacios, T. N. Rescigno y C. W. McCurdy *Phys. Rev. A*, vol. 79, p. 033402, 2009. Citado en pág. 13.
- [21] L. Tao, C. W. McCurdy y T. N. Rescigno *Phys. Rev. A*, vol. 82, p. 023423, 2010. Citado en pág. 13.

-
- [22] V. A. Mandelshtam, T. R. Ravuri y H. S. Taylor *Phys. Rev. Lett.*, vol. 70, p. 1932, 1993. Citado en págs. 13 and 14.
- [23] A. U. Hazi y H. S. Taylor *Phys. Rev. A*, vol. 1, p. 1109, 1970. Citado en pág. 14.
- [24] S. Kar y Y. K. Ho *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys*, vol. 37, p. 3177, 2004. Citado en págs. 14 and 30.
- [25] F. M. Pont, O. Osenda, J. Toloza y P. Serra *Phys. Rev. A*, vol. 81, p. 042518, 2010. Citado en págs. 14, 20, 21, 22, and 30.
- [26] F. M. Pont, O. Osenda y P. Serra *Phys. Scrip.*, vol. 82, p. 038104, 2010. Citado en pág. 14.
- [27] E. Merzbacher, *Quantum Mechanics (3 ed.)*. John Wiley, New York, 1998. Citado en págs. 15, 17, and 78.
- [28] H. Hogreve *Phys. Lett. A*, vol. 201, p. 11, 1995. Citado en pág. 23.
- [29] M. Abramowitz y I. Stegun, *Handbook of mathematical functions (9 ed.)*. Dover Publications New York, 1972. Citado en pág. 23.
- [30] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. Curl y R. E. Smalley *Nature*, vol. 318, p. 162, 1985. Citado en págs. 31 and 32.
- [31] H. P. Schultz *J. Org. Chem.*, vol. 30, p. 1361, 1965. Citado en pág. 32.
- [32] E. Osawa *Kagaku (Kyoto)*, vol. 25, p. 854, 1970.
- [33] D. A. Bochvar y E. G. Galpern *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, vol. 209, p. 610, 1973. Citado en pág. 32.
- [34] H. W. Kroto *Nature*, vol. 329, p. 529, 1987. Citado en pág. 32.
- [35] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropulos y D. R. Huffman *Nature*, vol. 347, p. 354, 1990.
- [36] B. Halford *Chem. Eng. News*, vol. 84, p. 13, 2006. Citado en pág. 32.

-
- [37] B. J. Cox, N. Thamwattana y J. M. Hill *Proc. R. Soc. A*, vol. 463, p. 461, 2007. Citado en pág. 32.
- [38] B. J. Cox, N. Thamwattana y J. M. Hill *Proc. R. Soc. A*, vol. 463, p. 477, 2007. Citado en pág. 32.
- [39] K. Laasonen, W. Andreoni y M. Parrinello *Science*, vol. 258, p. 1916, 1992. Citado en pág. 32.
- [40] D. S. Bethune, R. D. Johnson, J. R. Salem, M. S. de Vries y C. S. Yannoni *Nature*, vol. 366, p. 123, 1993.
- [41] R. L. Murry y G. E. Scuseria *Science*, vol. 263, p. 791, 1994.
- [42] L. Becker, R. J. Poreda y J. L. Bada *Science*, vol. 272, p. 249, 1996.
- [43] H. Shinohara *Rep. Prog. Phys.*, vol. 63, p. 843, 2000.
- [44] L. Forró y L. Mihály *Rep. Prog. Phys.*, vol. 64, p. 649, 2001.
- [45] V. Averbukh y L. S. Cederbaum *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, p. 053401, 2006.
- [46] M. Xu, F. S. B. R. Gibbons, Z. Bačić, R. Lawler y N. J. Turro *J. Chem. Phys.*, vol. 130, p. 224306, 2009. Citado en pág. 32.
- [47] C. S. Yannoni, M. Hoinkins, M. S. de Vries, D. S. Bethune, J. R. Salem, M. S. Crowder y R. D. Johnson *Science*, vol. 256, p. 1191, 1992. Citado en pág. 33.
- [48] T. Kato, S. Suzuki, K. Kikuchi y Y. Achiba *J. Phys. Chem.*, vol. 97, p. 13425, 1993.
- [49] M. Saunders, H. A. Jiménez-Vázquez, R. J. Cross y R. J. Poreda *Science*, vol. 259, p. 1428, 1993.
- [50] M. Saunders, R. J. Cross, H. A. Jiménez-Vázquez, R. Shimshi y A. Khong *Science*, vol. 271, p. 1693, 1996.
- [51] T. A. Murphy, T. Pawlik, A. Weidinger, M. Höhne, R. Alcalá y J. M. Spaeth *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, p. 1075, 1996.

-
- [52] L. Becker, R. J. Poreda y T. E. Bunch *P. Natl. Acad. Sci. USA*, vol. 97, p. 2979, 2000.
- [53] K. Komatsu, M. Murata y Y. Murata *Science*, vol. 307, p. 238, 2005.
- [54] P. W. Dunk, J.-J. Adjizian, N. K. Kaiser, J. P. Quinn, G. T. Blakney, C. P. Ewels, A. G. Marshall y H. W. Kroto *Proc. Nat. Ac. Sci. U.S.A.*, vol. 110, p. 18081, 2013. Citado en pág. 33.
- [55] D. M. Mitnik, J. Randazzo y G. Gasaneo *Phys. Rev. A*, vol. 78, p. 062501, 2008. Citado en págs. 33 and 37.
- [56] Y. B. Xu, M. Q. Tan y U. Becker *Phys. Rev. Lett.*, vol. 76, p. 3538, 1996. Citado en pág. 39.
- [57] J.-P. Connerade, V. Dolmatov, P. A. Lakshmi y S. Manson *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 32, p. L239, 1999. Citado en pág. 46.
- [58] J.-P. Connerade, V. Dolmatov y S. Manson *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 32, p. L395, 1999.
- [59] P. Decleva, G. D. Alti, G. Fronzoni y M. Stener *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 32, p. 4523, 1999.
- [60] H.-X. Quiao, T.-Y. Shi y B.-W. Li *Commun. Theor. Phys.*, vol. 37, p. 221, 2002.
- [61] M. Neek-Amal, G. Tayebirad y R. Asgari *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 40, p. 1509, 2007. Citado en pág. 44.
- [62] S. A. Ndengué y O. Motapon *Eur. Phys. J. D*, vol. 55, p. 43, 2009.
- [63] C.-Y. Lin y Y.-K. Ho *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 45, p. 145001, 2012. Citado en págs. 33, 37, 62, and 151.
- [64] T.-Y. Shi, H.-X. Quiao y B.-W. Li *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 33, p. L349, 2000. Citado en págs. 33 and 40.
- [65] J. L. S. Kan y y T.-Y. Shi *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 39, p. 3491, 2006. Citado en págs. 33, 40, and 50.

-
- [66] C. Rios y R. Salcedo *Molecules*, vol. 17, p. 14588, 2012. Citado en pág. 33.
- [67] V. K. Dolmatov *Adv. Quantum Chem.*, vol. 58, p. 13, 2009. Citado en pág. 35.
- [68] A. V. Korol y A. V. Solov'yov *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 43, p. 201004, 2010.
- [69] V. K. Dolmatov, J. L. King y J. C. Oglesby *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 45, p. 105102, 2012.
- [70] T. W. Gorczyca, T.-G. Lee y M. S. Pinzola *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 46, p. 195201, 2013.
- [71] V. K. Dolmatov, M. B. Cooper y M. E. Hunter *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 47, p. 115002, 2014. Citado en pág. 35.
- [72] J. Cioslowski y E. D. Fleishmann *J. Chem. Phys.*, vol. 94, p. 3730, 1991. Citado en pág. 35.
- [73] E. M. Nascimento, F. V. Prudente, M. N. Guimarães y A. M. Maniero *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 44, p. 015003, 2011.
- [74] A. S. Baltenkov *Phys. Lett. A*, vol. 254, p. 203, 1999.
- [75] M. E. Madjet, T. Renger, D. E. Hopper, M. A. McCune, H. S. Chakraborty, J.-M. Rost y S. T. Manson *Phys. Rev. A*, vol. 81, p. 013202, 2010.
- [76] C.-Y. Lin y Y.-K. Ho *Few-Body Syst.*, vol. 54, p. 425, 2013. Citado en pág. 35.
- [77] D. Tománek, *Guide Through the Nanocarbon Jungle (supplementary information)*. Morgan & Claypool Publishers, 2014. Citado en págs. 36, 41, 62, and 64.
- [78] M. Xu, F. Sebastianelli, Z. Bačić, R. Lawler y N. Turro *J. Chem. Phys.*, vol. 129, p. 064313, 2008. Citado en págs. 36 and 63.

-
- [79] Y. Chan y J. Hill *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 6, p. 203, 2011. Citado en pág. 36.
- [80] Y. Chan y J. Hill *Eur. Phys. J. B*, vol. 85, p. 56, 2012. Citado en págs. 36 and 63.
- [81] W. Schweizer, P. Faßbinder y R. González-Férez *Atom. Data Nucl. Data*, vol. 72, p. 33, 1999. Citado en pág. 37.
- [82] S. Sahoo y Y. Ho *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 33, p. 5151, 2000.
- [83] S. Sahoo y Y. Ho *Phys. Rev. A*, vol. 65, p. 015403, 2001.
- [84] S. Sahoo y Y. K. Ho *Chinese J. Phys.*, vol. 43, p. 58, 2005.
- [85] S. Sahoo y Y. Ho *Phys. Plasmas*, vol. 13, p. 063301, 2006. Citado en pág. 38.
- [86] S. Kar y Y. Ho *Eur. Phys. J. D*, vol. 35, p. 453, 2005.
- [87] H. W. Li y S. Kar *Phys. Plasmas*, vol. 19, p. 073303, 2012. Citado en pág. 87.
- [88] S. Kar, H. W. Li y Z. C. Shen *Cent. Eur. J. Phys*, vol. 11, p. 915, 2013. Citado en pág. 37.
- [89] C. de Boor, *A Practical Guide to Splines*. Springer, New York, 2001. Citado en pág. 40.
- [90] N. Brandefelt, *Resonants states in negative ions*. Akademisk Avhandling, 2001. Citado en pág. 40.
- [91] M. Šindelka, N. Moiseyev y L. Cederbaum *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 44, p. 045603, 2011. Citado en págs. 55, 58, 59, 69, and 79.
- [92] G. Worth y L. Cederbaum *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 55, p. 127, 2004. Citado en págs. 55 and 58.
- [93] N. Moiseyev, M. Šindelka y L. Cederbaum *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 41, p. 221001, 2008. Citado en págs. 58, 59, and 69.

-
- [94] N. Moiseyev y M. Šindelka *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 44, p. 111002, 2011. Citado en págs. 59, 74, and 80.
- [95] G. J. Halász, A. Vibók, M. Šindelka, L. S. Cederbaum y N. Moiseyev *Chem. Phys.*, vol. 399, p. 146, 2012. Citado en págs. 58, 59, 69, and 80.
- [96] M. Born y R. Oppenheimer *Ann. Phys.*, vol. 84, p. 457, 1927. Citado en pág. 58.
- [97] H. Köppel, W. Domcke y L. S. Cederbaum *Adv. Chem. Phys.*, vol. 57, p. 59, 1984. Citado en pág. 59.
- [98] W. Domcke, D. R. Yarkony y H. Köppel, *Conical Intersections: Electronic Structure, Dynamics y Spectroscopy*. World Sci. Singapore, 2004. Citado en pág. 59.
- [99] L. S. Cederbaum, H. Köppel y W. Domcke *Int. J. Quant. Chem.*, vol. 15, p. 251, 1981. Citado en pág. 59.
- [100] M. Döscher y H. Köppel *Chem. Phys.*, vol. 225, p. 93, 1997. Citado en pág. 59.
- [101] M. Klessinger y J. Michl, *Excited States y Photochemistry of Organic Molecules*. VCH, New York, 1994. Citado en pág. 59.
- [102] M. A. Robb, F. Bernardi y M. Olivucci *Pure Appl. Chem.*, vol. 67, p. 783, 1995. Citado en pág. 59.
- [103] M. Garavelli, P. Celani, F. Bernardi, M. A. Robb y M. Olivucci *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 119, p. 6891, 1997. Citado en pág. 59.
- [104] S. Gozem, A. I. Krylov y M. Olivucci *J. Chem. Theory y Comput.*, vol. 9, p. 284, 2013. Citado en pág. 59.
- [105] J. Hutter, M. Iannuzzi, F. Schiffmann y J. VandeVondele *WIREs Comput. Mol. Sci.*, vol. 4, p. 15, 2014. Citado en pág. 63.
- [106] A. Saleh-Jahromi y W. Moebis *Eur. J. Phys.*, vol. 19, p. 355, 1998. Citado en pág. 66.

-
- [107] B. I. Dunlap, J. Ballester y P. Schmidt *J. Phys. Chem*, vol. 96, p. 9781, 1992. Citado en págs. 68 and 69.
- [108] N. Moiseyev y T. Seideman *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 39, p. L211, 2006. Citado en pág. 69.
- [109] M. Šindelka y N. Moiseyev *J. Phys. Chem.*, vol. A110, p. 5561, 2006. Citado en pág. 69.
- [110] J. H. Shirley *Phys. Rev.*, vol. 138, p. B979, 1965. Citado en pág. 72.
- [111] G. J. Halász, M. Šindelka, N. Moiseyev, L. S. Cederbaum y A. Vibók *J. Phys. Chem. A*, vol. 116, p. 2636, 2012. Citado en pág. 80.
- [112] V. V. Deshpande y M. Bockrath *Nat. Phys.*, vol. 4, p. 314, 2008. Citado en págs. 83 and 85.
- [113] E. Wigner *Phys. Rev.*, vol. 46, p. 1002, 1934. Citado en pág. 84.
- [114] D. J. Wineland, J. C. Bergquist, W. M. Itano, J. J. Bollinger y C. H. Manney *Phys. Rev. Lett.*, vol. 59, p. 2935, 1987. Citado en págs. 84 and 87.
- [115] O. Osenda, F. M. Pont, A. Okopińska y P. Serra *J. Phys. A: Math. Theor.*, vol. 48, p. 485301, 2015. Citado en págs. 84, 85, 103, 120, 121, 122, 125, 126, and 128.
- [116] P. Kościk *Phys. Lett. A*, vol. 379, p. 293, 2015. Citado en págs. 84, 86, 91, 99, 105, and 140.
- [117] C. C. Grimes y G. Adams *Phys. Rev. Lett.*, vol. 42, p. 795, 1979. Citado en pág. 84.
- [118] J. Yoon, C. C. Li, D. Shahar, D. C. Tsui y M. Shayegan *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, p. 1744, 1999. Citado en pág. 84.
- [119] Y. Chen, R. M. Lewis, L. Engel, D. C. Tsui, P. D. Ye, L. N. Pfeiffer y K. West *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, p. 016801, 2003.

-
- [120] C. H. Zhang y Y. N. Joglekar *Phys. Rev. B*, vol. 75, p. 245414, 2007. Citado en pág. 84.
- [121] J. Sólyom *EPJ Web of Conferences*, vol. 78, p. 01009, 2014. Citado en pág. 84.
- [122] M. Drewsen *Physica B*, vol. 460, p. 105, 2015. Citado en págs. 84 and 85.
- [123] F. Cavaliere, U. D. Giovannini, M. Sassetti y B. Kramer *New J. Phys.*, vol. 11, p. 123004, 2009. Citado en págs. 84, 85, and 91.
- [124] E. Y. Andrei, G. Deville, D. C. Glattli, F. I. B. Williams, E. Paris y B. Etienne *Phys. Rev. Lett.*, vol. 60, p. 2765, 1998. Citado en págs. 85 and 91.
- [125] B. A. Piot, Z. Jiang, C. R. Dean, L. W. Engel, G. Gervais, L. N. Pfeiffer y K. W. West *Nat. Phys.*, vol. 4, p. 936, 2008. Citado en pág. 85.
- [126] S. Kalliakos, M. Rontani, V. Pellegrini, C. P. García, A. Pinczuk, G. Goldoni, E. Molinari, L. N. Pfeiffer y K. W. West *Nat. Phys.*, vol. 4, p. 467, 2008. Citado en págs. 85 and 86.
- [127] C. Ellenberger, T. Ihn, C. Yannouleas, U. Landman, K. Ensslin, D. Driscoll y A. C. Gossard *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, p. 126806, 2006. Citado en pág. 85.
- [128] A. Singha, V. Pellegrini, A. Pinczuk, L. N. Pfeiffer, K. W. West y M. Rontani *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, p. 246802, 2010.
- [129] L. H. Kristinsdóttir, J. C. Cremon, H. A. Nilsson, H. Q. Xu, L. Samuelson, H. Linke, A. Wacker y S. M. Reimann *Phys. Rev. B*, vol. 83, p. 041101, 2011.
- [130] J. S. Meyer y K. A. Matveev *J. Phys. Condens. Mat.*, vol. 21, p. 023203, 2009. Citado en págs. 85 and 91.
- [131] A. Melzer *Phys. Rev. E*, vol. 67, p. 016411, 2003. Citado en pág. 85.

- [132] S. Pecker, F. Kuemmeth, A. Secchi, M. Rontani, D. C. Ralph, P. L. McEuen y S. Ilani *Nat. Phys.*, vol. 9, p. 576, 2013. Citado en pág. 85.
- [133] K. Jauregui, W. Häusler y B. Kramer *Europhys. Lett.*, vol. 24, p. 581, 1993. Citado en págs. 85 and 86.
- [134] A. D. Güçlü, A. Ghosal, C. J. Umrigar y H. U. Baranger *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 041301(R), 2008. Citado en pág. 86.
- [135] C. B. Mendl, F. Malet y P. Gori-Giorgi *Phys. Rev. B*, vol. 89, p. 125106, 2014.
- [136] F. M. Gambetta, N. T. Ziani, F. Cavaliere y M. Sassetti *Europhys. Lett.*, vol. 107, p. 47010, 2014.
- [137] F. Cavaliere, N. T. Ziani, F. Negro y M. Sassetti *J. Phys. Condens. Mat.*, vol. 26, p. 505301, 2014. Citado en págs. 86, 91, and 98.
- [138] F. Cavaliere, F. M. Gambetta, N. T. Ziani y M. Sassetti *J. Phys. Condens. Mat.*, vol. 27, p. 425301, 2015.
- [139] F. Cavaliere, F. M. Gambetta, S. Barbarino y M. Sassetti *Phys. Rev. B*, vol. 92, p. 235128, 2015.
- [140] I. Kylänpää, F. Cavaliere, N. T. Ziani, M. Sassetti y E. Räsänen *Phys. Rev. B*, vol. 94, p. 115417, 2016. Citado en pág. 85.
- [141] D. Peçak y T. Sowiński *Phys. Rev. A*, vol. 94, p. 042118, 2016. Citado en pág. 85.
- [142] A. V. Filinov, M. Bonitz y Y. E. Lozovik *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, p. 3851, 2001. Citado en pág. 85.
- [143] S. Kais, D. R. Herschbach y R. D. Levine *J. Chem. Phys.*, vol. 91, p. 7791, 1989. Citado en pág. 85.
- [144] M. Taut *Phys. Rev. A*, vol. 48, p. 3561, 1993. Citado en pág. 85.

-
- [145] D. Manzano, A. R. Plastino, J. S. Dehesa y T. Koga *J. Phys. A: Math. Theor.*, vol. 43, p. 275301, 2010. Citado en págs. 85, 90, 104, 122, 139, 145, 157, 159, 170, and 171.
- [146] J. S. Dehesa, T. Koga, R. J. Yáñez, A. R. Plastino y R. O. Esquivel *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 45, p. 239501, 2012.
- [147] C. L. Benavides-Riveros, I. V. Toranzo y J. S. Dehesa *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 47, p. 195503, 2014. Citado en págs. 87 and 121.
- [148] P. Kościk y A. Okopińska *Phys. Lett. A*, vol. 374, p. 3841, 2010. Citado en págs. 86, 91, 106, 107, 139, and 140.
- [149] P. Kościk y A. Okopińska *Few-Body Syst.*, vol. 54, p. 1637, 2013. Citado en págs. 87 and 121.
- [150] P. Kościk y J. K. Saha *Eur. Phys. J. D*, vol. 69, p. 250, 2015. Citado en pág. 85.
- [151] A. P. Polychronakos *Phys. Rev. Lett.*, vol. 70, p. 2329, 1993. Citado en págs. 85 and 121.
- [152] A. P. Polychronakos *J. Phys. A*, vol. 39, p. 12793, 2006. Citado en págs. 85 and 121.
- [153] H. Azuma y I. Satoshi *Phys. Lett. B*, vol. 331, p. 107, 1994. Citado en págs. 85 and 121.
- [154] M. V. N. Murthy y R. Shankar *Phys. Rev. Lett.*, vol. 73, p. 3331, 1994. Citado en págs. 85 and 121.
- [155] P. Kościk *Few-Body Syst.*, vol. 56, p. 107, 2015. Citado en pág. 86.
- [156] M. Glasser y I. Nagy *Phys. Lett. A*, vol. 377, p. 2317, 2013. Citado en pág. 86.
- [157] N. Helbig, I. V. Tokatly y A. Rubio *Phys. Rev. A*, vol. 81, p. 022504, 2010. Citado en págs. 87, 88, and 120.

-
- [158] E. R. Davidson, *Reduced Density Matrices in Quantum Chemistry*. Academic Press, New York, 1976. Citado en pág. 88.
- [159] P. Calabrese, M. Mintchev y E. Vicari *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, p. 020601, 2011. Citado en pág. 89.
- [160] P. Calabrese, M. Mintchev y E. Vicari *J. Stat. Mech.*, vol. S/V, p. P09028, 2011.
- [161] V. Alba, L. Tagliacozzo y P. Calabrese *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 060411, 2010. Citado en págs. 89 and 90.
- [162] S. Santra, A. Hamma, L. Cincio y. Subasi, P. Zanardi y L. Amico *Phys. Rev. B*, vol. 90, p. 245128, 2014. Citado en págs. 90, 136, 145, and 169.
- [163] O. Osenda y P. Serra *Phys. Rev. A*, vol. 75, p. 042331, 2007. Citado en págs. 90, 122, and 127.
- [164] F. M. Pont, O. Osenda, J. H. Toloza y P. Serra *Phys. Rev. A*, vol. 81, p. 042518, 2010. Citado en pág. 90.
- [165] A. R. Plastino, D. Manzano y J. S. Dehesa *Europhys. Lett.*, vol. 86, p. 20005, 2009. Citado en págs. 90 and 104.
- [166] D. F. V. James *Appl. Phys. B*, vol. 66, p. 181, 1998. Citado en págs. 93 and 140.
- [167] K. Balzer, C. Nölle, M. Bonitz y A. Filinov *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 35, p. 209, 2006. Citado en págs. 93 and 140.
- [168] F. G. Tricomi, *Integral Equations*. Interscience Publishers, London, 1957. Citado en pág. 95.
- [169] A. Erdélyi, *Higher transcendental functions vol. III*. McGraw Hill, New York, 1957. Citado en pág. 95.
- [170] A. Hamma, L. Cincio, S. Santra, P. Zanardi y L. Amico *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, p. 210602, 2013. Citado en págs. 103, 115, 136, 145, 168, and 169.

-
- [171] J. Cui, L. Amico, H. Fan, M. Gu, A. Hamma y V. Vedral *Phys. Rev. B*, vol. 88, p. 125117, 2013.
- [172] F. Franchini, J. Cui, L. Amico, H. Fan, M. Gu, V. Korepin, L. C. Kwek y V. Vedral *Phys. Rev. X*, vol. 4, p. 041028, 2014. Citado en págs. 103, 115, 136, 145, 168, and 169.
- [173] M. P. Avakian, G. S. Pogosyan, A. N. Sissakian y V. M. Ter-Antonyan *Phys. Lett. A*, vol. 124, p. 233, 1987. Citado en págs. 112, 154, 155, 157, 160, and 171.
- [174] J.-J. Wang, W. Li, S. Chen, G. Xianlong, M. Rontani y M. Polini *Phys. Rev. B*, vol. 86, p. 075110, 2012. Citado en pág. 116.
- [175] I. V. Toranzo, A. R. Plastino, P. Sánchez-Moreno y J. S. Dehesa *J. Phys. A: Math. Theor.*, vol. 48, p. 475302, 2015. Citado en pág. 116.
- [176] N. Killoran, M. Cramer y M. B. Plenio *Phys. Rev. Lett.*, vol. 112, p. 150501, 2014. Citado en pág. 120.
- [177] Iemini y R. O. Vianna *Phys. Rev. A*, vol. 87, p. 022327, 2013. Citado en pág. 120.
- [178] H. Katsura y Y. Hatsuda *J. Phys. A: Math. Theor.*, vol. 40, p. 13931, 2007. Citado en pág. 121.
- [179] C. Schilling *Phys. Rev. A*, vol. 88, p. 042105, 2013. Citado en págs. 121 and 122.
- [180] M. Moshinsky *Am. J. Phys.*, vol. 36, p. 52, 1968. Citado en pág. 121.
- [181] F. Calogero *J. Math. Phys.*, vol. 10, p. 2191, 1969. Citado en págs. 121 and 124.
- [182] F. Calogero *J. Math. Phys.*, vol. 12, p. 419, 1971. Citado en pág. 121.
- [183] B. Sutherland *J. Math. Phys.*, vol. 12, p. 246, 1971. Citado en págs. 121 and 124.

-
- [184] B. D. Simons, P. A. Lee y B. L. Altshuler *Phys. Rev. Lett.*, vol. 70, p. 4122, 1993. Citado en pág. 121.
- [185] B. D. Simons y B. L. Altshuler *Phys. Rev. B*, vol. 48, p. 5422, 1993. Citado en pág. 121.
- [186] C. L. Benavides-Riveros, J. M. Gracia-Bondía y M. Springborg *Phys. Rev. A*, vol. 88, p. 022508, 2013. Citado en pág. 122.
- [187] R. Chakraborty y D. A. Mazziotti *Phys. Rev. A*, vol. 89, p. 042505, 2014. Citado en pág. 122.
- [188] C. Schilling *Phys. Rev. A*, vol. 91, p. 022105, 2015. Citado en pág. 122.
- [189] K. J. H. Giesbertz y R. van Leeuwen *J. Chem. Phys.*, vol. 139, p. 104109, 2013. Citado en págs. 122 and 127.
- [190] B. Zeng, H. Zhai y Z. Xu *Phys. Rev. A*, vol. 66, p. 042324, 2002. Citado en pág. 123.
- [191] S. Iblisdir, J. I. Latorre y R. Orús *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, p. 060402, 2007. Citado en págs. 123 and 145.
- [192] M. Haque, O. Zozulya y K. Schoutens *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, p. 060401, 2007. Citado en pág. 123.
- [193] P. J. Forrester y S. O. Warnaar *Bull. Am. Math. Soc.*, vol. 45, p. 489, 2008. Citado en pág. 125.
- [194] A. Khare *Phys. Lett. A*, vol. 245, p. 14, 1998. Citado en págs. 126 and 136.
- [195] O. Osenda, P. Serra y S. Kais *Int. J. Quantum Inf.*, vol. 6, p. 303, 2008. Citado en pág. 127.
- [196] M. Altunbulak y A. Klyachko *Commun. Math. Phys.*, vol. 282, p. 287, 2008. Citado en pág. 128.
- [197] L. Amico, R. Fazio, A. Osterloh y V. Vedral *Rev. Mod. Phys.*, vol. 80, p. 517, 2008. Citado en pág. 130.

- [198] O. Osenda y G. Raggio *Phys. Rev. A*, vol. 72, p. 064102, 2005. Citado en pág. 130.
- [199] P. Serra y S. Kais *Chem. Phys. Lett.*, vol. 319, p. 273, 2000. Citado en pág. 131.
- [200] B. Paredes, A. Widera, V. Murg, O. Mandel, S. Fölling, I. Cirac, G. V. Shlyapnikov, T. W. Hänsch y I. Bloch *Nature*, vol. 429, p. 277, 2004. Citado en págs. 149 and 151.
- [201] M. D. Girardeau, E. M. Wright y J. M. Triscari *Phys. Rev. A*, vol. 63, p. 033601, (2001. Citado en págs. 149, 151, 160, and 170.
- [202] A. G. Volosnie, D. V. Fedorov, A. S. Jensen, M. Valiente y N. T. Zinner *Nat. Comm.*, vol. 5, p. 5300, 2014. Citado en págs. 149, 151, and 170.
- [203] M. Girardeau *J. Math. Phys.*, vol. 1, p. 516, 1960. Citado en pág. 150.
- [204] T. Kinoshita, T. Wenger y D. S. Weiss *Science*, vol. 305, p. 1125, 2004. Citado en pág. 151.
- [205] T. Jacqmin, J. Armijo, T. Berrada, K. V. Kheruntsyan y I. Bouchoule *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, p. 230405, 2011. Citado en pág. 151.