

LA RELACIÓN ENTRE QUÍMICA Y FÍSICA: ISOMERISMO ÓPTICO Y LA PARADOJA DE HUND¹

THE RELATIONSHIP BETWEEN CHEMISTRY AND PHYSICS: OPTICAL ISOMERISM AND HUND'S PARADOX

Sebastian Fortin²

Juan Camilo Martínez González³

RESUMEN

En el presente trabajo abordamos el problema de la relación entre química y física focalizándonos en la cuestión del isomerismo óptico y la llamada *'paradoja de Hund'*, que apunta a la dificultad de dar cuenta de la quiralidad mediante la mecánica cuántica. En particular, presentamos la solución a la paradoja propuesta desde la teoría de la decoherencia. El objetivo del trabajo consiste en cuestionar esta solución a la luz de una interpretación precisa del concepto de decoherencia. Sobre esta base argumentamos que una respuesta satisfactoria a la paradoja de Hund sólo puede brindarse desde una adecuada interpretación de la mecánica cuántica, que logre sortear los desafíos conceptuales de la teoría.

Palabras clave: isomerismo, quiralidad, paradoja de Hund, decoherencia, interpretación de la mecánica cuántica.

ABSTRACT

In this article we address the problem of the relationship between chemistry and physics by focusing on the issue of optical isomerism and the so-called *'Hund's paradox'*, which points to the difficulty of giving an account of quirkality by means of quantum mechanics. In particular, we introduce the solution to the paradox as proposed by the theory of decoherence. The main goal of this work consists in disputing that solution in the light of a precise interpretation of the concept of decoherence. On this basis, we argue that a satisfactory answer to Hund's paradox can only be supplied from an adequate interpretation of quantum mechanics, which can overcome the conceptual challenges of the theory.

Keywords: isomerism, quirkality, Hund's paradox, decoherence, interpretation of quantum mechanics.

1 Recibido: febrero 10 de 2013. Aceptado: mayo 30 de 2013.

2 CONICET — Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Argentina. Correo electrónico: sfortin@gmx.net.

3 FONCYT — Universidad Nacional de Tres de Febrero, Argentina. Correo electrónico: olimac62@hotmail.com.

1. INTRODUCCIÓN

La relación entre química y física ha sido uno de los tópicos fundamentales de la filosofía de la química desde sus inicios en la década de 1990. En este marco, los vínculos entre ambas disciplinas han sido explorados con gran detalle desde diferentes perspectivas (*e.g.*, *cf.* Primas, Scerri & McIntyre, Vemulapalli & Byerly, Van Brakel, Scerri 2000, 2004, 2006, Lombardi & Labarca 2005, 2006). A pesar de ello, no existe aún acuerdo entre los especialistas respecto de cuál es la relación interteórica que mejor describe los vínculos entre teorías provenientes de la química y la física.

Con la aplicación de las leyes de la mecánica cuántica a sistemas químicos en 1927, se instauró el programa reduccionista en el campo de la química. En el famoso párrafo introductorio de su artículo de 1929, Paul Dirac describía con gran detalle la hoja de ruta a seguir dentro de lo que posteriormente se conocería como química cuántica:

La teoría general de la mecánica cuántica está ahora casi completa, las imperfecciones todavía permanecen en conexión con la adaptación exacta de la teoría a las ideas relativistas ... *las leyes físicas subyacentes necesarias para la teoría matemática de una gran parte de la física y la totalidad de la química son completamente conocidas y la dificultad sólo reside en que la aplicación exacta de esas leyes conduce a ecuaciones demasiado complicadas para ser resolubles.* Por lo tanto es deseable que se desarrollen *métodos prácticos aproximados* de aplicar la mecánica cuántica, los cuales puedan conducir a una explicación de las principales características de sistemas atómicos complejos sin demasiados cálculos (Dirac 714, énfasis nuestro).

En este nuevo espacio teórico se intenta utilizar de manera explícita el marco conceptual de la mecánica cuántica para explicar hechos químicos. De este modo, la química cuántica se presenta como uno de los mejores casos para estudiar relaciones interteóricas, ya que se utilizan teorías y conceptos provenientes de las dos disciplinas vinculadas.

En particular, los métodos prácticos aproximados a los que Dirac se refiere constituyen el dominio donde la discusión acerca de la reducción cobra su mayor relevancia. En efecto, la aplicación de las leyes de la mecánica cuántica a sistemas químicos exige una serie de aproximaciones que conforman el núcleo central de la química cuántica. Por ejemplo, estrategias como la aproximación Born-Oppenheimer o los modelos de Enlace de Valencia y de Orbitales Moleculares permiten desarrollar formalismos que hacen posible la explicación fenómenos químicos en el marco de la mecánica cuántica. No

obstante, estas estrategias aproximativas no cumplen los requisitos de la reducción de Nagel: para la aplicación de las leyes de la mecánica cuántica a sistemas moleculares es necesario agregar tanto conceptos químicos cualitativos acerca de los átomos y las moléculas como información empírica proveniente del ámbito propio de la química. En otras palabras, la obtención de conocimiento químico a partir de la mecánica cuántica no es posible sin la introducción de datos específicamente químicos.

En el presente trabajo abordaremos el problema de la relación entre química y física focalizándonos en el problema del isomerismo óptico y la llamada '*paradoja de Hund*'. Para ello comenzaremos por contextualizar el problema en el marco de las discusiones acerca de la posibilidad de explicar la estructura molecular en términos cuánticos. A continuación, consideraremos el problema particular de los isómeros, concentrándonos en el caso de los isómeros ópticos con su particular propiedad de quiralidad. Esto nos permitirá luego introducir de un modo detallado la paradoja de Hund, que apunta a la dificultad de dar cuenta de la quiralidad mediante la mecánica cuántica. Sobre esta base, se presentará la solución propuesta desde la teoría de la decoherencia. Finalmente, cuestionaremos esta solución sobre la base de una interpretación precisa del concepto de decoherencia y argumentaremos que una respuesta satisfactoria a la paradoja de Hund sólo puede brindarse desde una adecuada interpretación de la mecánica cuántica, que logre sortear los desafíos conceptuales de la teoría.

2. EL PROBLEMA DE LA ESTRUCTURA MOLECULAR

En las discusiones acerca de la autonomía teórica de la química, los métodos aproximados utilizados en química cuántica (*e.g.*, *cf.*, Hettema 2009) cobran un papel protagónico a la hora de decidir acerca del referente de los conceptos químicos. Tal es el caso, por ejemplo, en los debates acerca de los orbitales, la tabla periódica de los elementos o el enlace químico. En este contexto, el concepto de estructura molecular juega un papel central.

Como afirma Guy Woolley (1978, 1074), la noción de forma o estructura molecular es "el dogma central de la ciencia molecular". En efecto, la estructura molecular constituye el factor principal en la explicación de la reactividad de una sustancia con otra: el modo en que las sustancias químicas se combinan se explica generalmente en términos de variación de estructuras moleculares. El problema consiste en que el concepto de estructura molecular no parece encontrar un lugar en el marco teórico de la mecánica cuántica, ya que apela a

nociones clásicas, como la posición de los núcleos atómicos o la individualidad de los electrones, fuertemente desafiadas en el contexto cuántico. Si bien este problema ha captado la atención diversos filósofos de la química, la discusión está lejos de encontrarse concluida pues las posiciones frente a los vínculos entre los conceptos cuánticos y la noción de estructura molecular divergen notablemente.

Un autor que aborda inicialmente el problema de la estructura molecular es el propio Woolley (1976, 1978, 1998), ocupándose de las implicaciones de la teoría cuántica de la estructura molecular y la aproximación Born-Oppenheimer en un contexto netamente químico. Woolley insiste en la necesidad de comprender las situaciones experimentales sin apelar a la noción de estructura molecular pues, por ejemplo, en las experiencias con gas diluido y haces moleculares, los estados estacionarios de una molécula pueden ser testeados de un modo directo. De acuerdo con el autor, mediante una descripción de la molécula a partir de “primeros principios”, como un sistema dinámico aislado compuesto por núcleos y electrones que interactúan a través de fuerzas electromagnéticas, “no es posible siquiera calcular los parámetros más importantes de la química, esto es, aquellos que describen la estructura molecular” (Woolley 1976, 1073). Woolley considera que la imposibilidad de determinar la geometría de una molécula utilizando la mecánica cuántica es el indicador de que esta forma no es una propiedad intrínseca de las moléculas. En particular, no se debe suponer que las moléculas y los átomos descritos por las aproximaciones químico-cuánticas deben ser pensados como iguales a los átomos y las moléculas individuales *aislados*, debido a que se está describiendo estados cuánticos que reflejan alguna influencia del sistema compuesto: “las nuevas propiedades «creadas» por el sistema de muchos cuerpos son el tamaño y la forma de un átomo o molécula individual. El argumento central de este artículo es que tales términos no tienen significado para los estados cuánticos estacionarios de un átomo o molécula aislada” (Woolley 1978, 1076).

En el ámbito de la filosofía de la química, Robin Hendry (2004, 2008, 2010) trata la cuestión de la estructura molecular en el contexto del problema de la reducción. Según el autor, la reducción debe discutirse en el ámbito ontológico, ya que la irreductibilidad epistemológica (interteórica) de la química a la física es indiscutible: incluso el reduccionista sabe que “las ecuaciones exactas no tiene solución ... los modelos semi-empíricos son aproximaciones a los tratamientos rigurosos que se encuentran en el seno de las explicaciones del fenómeno de la ciencia especial” (Hendry 2010, 184). Sobre esta base, Hendry considera que la relación entre mecánica cuántica y química molecular, encarnada en el modo en que explica la estructura molecular en un sistema de

varios electrones y un núcleo, debe concebirse en términos de emergencia: la estructura molecular es una propiedad emergente sustentada a través de la retro causación (Hendry 2010, 185).

Mientras Woolley y Hendry insisten en las dificultades de explicar la estructura molecular exclusivamente en términos cuánticos, Hinne Hettema (2012, cap. 3) adopta una posición explícitamente reduccionista, afirmando que la relación interteórica entre la química molecular y la mecánica cuántica no ha sido adecuadamente formulada dentro de la filosofía de la química actual. Para el autor, el problema radica, al menos parcialmente, en la poca repercusión que han tenido los desarrollos recientes dentro de la química cuántica en las discusiones filosóficas. Entre estos desarrollos señala la “Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas” (QTAiM, Bader), que permitiría reconstruir la estructura química de una molécula a través de la topología de la densidad electrónica. En particular, los enlaces químicos se identificarían con ciertos “caminos de enlace” (*bond paths*) definidos como las líneas de densidad electrónica máxima que vinculan los núcleos de dos átomos químicamente enlazados. Según Hettema, este enfoque cumple con las condiciones de conectabilidad requeridas por el tradicional modelo reductivo de Nagel.

Es interesante señalar que, durante los últimos años, también Woolley ha comenzado a mitigar su posición anti-reduccionista. En particular, en sus más recientes trabajos con Sutcliffe (Sutcliffe & Woolley 2011, 2012), la imposibilidad de derivar la estructura molecular de la mecánica cuántica no constituye un obstáculo conceptual sino que se debe al estado de nuestro conocimiento de los sistemas moleculares desde el marco teórico de la mecánica cuántica: “Nosotros nunca hemos sostenido que la estructura molecular no pueda ser reconciliada con o reducida a la mecánica cuántica, o que existe algo «extraño» acerca de ella; nuestra afirmación es mucho más modesta. No sabemos cómo establecer la conexión” (Sutcliffe & Woolley 2011, 94).

Un aspecto central en la discusión acerca de la estructura molecular es el papel que juega la aproximación Born-Oppenheimer, cuya premisa fundamental es la posibilidad de separar el movimiento electrónico y el nuclear en el Hamiltoniano que representa a la molécula sobre la base de suponer los *núcleos fijos* en el espacio y eliminar los términos de energía cinética asociados al movimiento nuclear (*clamped nuclei assumption*). En el Hamiltoniano resultante de tal supuesto, la posición de los núcleos atómicos es la que describe la forma o estructura de la molécula. Este Hamiltoniano, a su vez, permite calcular la superficie de energía potencial (SEP) que afecta a los electrones de la molécula. No obstante, desde el punto de vista de la reducción, la aproximación Born-Oppenheimer presenta diversas dificultades. En primer lugar, introduce desde

el comienzo la estructura molecular dentro del problema mecánico-cuántico, al fijar las posiciones de los núcleos sin apelar a consideraciones cuánticas sino meramente geométricas clásicas. En segundo lugar, el supuesto de núcleos en reposo y fijos en el espacio se encuentra en franca contradicción con el Principio de Heisenberg de la mecánica cuántica, que impide a los sistemas cuánticos poseer simultáneamente valores definidos de posición y velocidad (*cf.* Lombardi & Castagnino 2010).

La discusión en torno a la estructura molecular, en muchos casos relacionada con la interpretación de la aproximación Born-Oppenheimer, dista de encontrarse saldada. Sin embargo, existe un problema específico relacionado con la estructura química que ha venido ganando terreno dentro de la filosofía de la química como el argumento más fuerte en contra de la reducción de la química molecular a la mecánica cuántica. Se trata del problema del isomerismo, y en este caso las dificultades de derivar la estructura molecular son independientes de los problemas que conllevan los supuestos involucrados en la aproximación Born-Oppenheimer.

3. ISOMERISMO Y ACTIVIDAD ÓPTICA

La composición de una molécula viene dada por su fórmula empírica, en la cual se detallan cuáles y en qué proporción estequiométrica se encuentran los elementos en el compuesto químico, pero sin información acerca de su disposición geométrica. Por ejemplo, la fórmula $C_2H_4O_2$ puede corresponder a diferentes compuestos químicos: el Formiato de Metilo, el Ácido Acético y el Glicolaldehído. Estos compuestos, que contienen la misma cantidad de átomos (igual fórmula empírica) pero difieren en su disposición espacial, se denominan *isómeros* (ver Figura 1). El isomerismo es un fenómeno particularmente relevante en química, pues permite explicar la diferencia en los comportamientos químicos y físicos de sustancias con la misma composición.

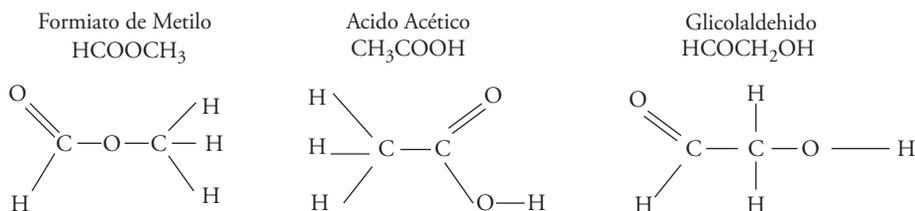


Figura 1. Isómeros correspondientes a la fórmula $C_2H_4O_2$

Los isómeros se dividen en dos grandes grupos. Los isómeros *estructurales* son aquellos que contienen la misma cantidad y tipo de átomos en su fórmula empírica, pero difieren en la manera como están conectados sus átomos constituyentes. Por otra parte, los isómeros que contienen la misma cantidad y tipo de átomos y, además, las mismas conexiones interatómicas se denominan *estereoisómeros*, y sólo difieren en la distribución espacial de sus átomos. Dentro de este grupo, nos detendremos en los llamados isómeros *ópticos*: los miembros de un par de isómeros ópticos son imágenes especulares que no pueden superponerse, de modo análogo a nuestras dos manos. La propiedad que diferencia a los miembros de un par de isómeros ópticos se denomina *quiralidad*. Las moléculas que presentan quiralidad tiene una función relevante dentro de las reacciones enzimáticas de los sistemas biológicos: una gran cantidad de fármacos son quirales y generalmente sólo uno de ellos exhibe actividad biológica.

La peculiaridad de los isómeros ópticos de un mismo compuesto es que comparten casi todas sus propiedades químicas y físicas: se diferencian entre sí por el tipo de interacción que manifiestan con la luz polarizada. En efecto, hay una relación directa entre la actividad óptica de una sustancia y la presencia de un centro de quiralidad: los isómeros ópticos tienen la propiedad de girar el plano de polarización de la luz polarizada cuando ésta atraviesa estas moléculas. Si el plano de polarización gira hacia la derecha, se dice que el isómero óptico es *dextrógiro* (*D*); si lo hace hacia la izquierda, se denomina *levógiro* (*L*). Los isómeros *D* y *L* de una sustancia quiral se denominan *enantiómeros*, pues siempre giran la luz en la misma medida, pero en dirección opuesta (ver Figura 2). En una mezcla equimolar de dos enantiómeros, la rotación neta es cero: este tipo de mezclas se denominan *racémicas*. Suele observarse que, en un compuesto ópticamente activo, con el tiempo la mitad de las moléculas tienden a adquirir quiralidad opuesta de modo de igualarse el número de moléculas levógiras y dextrógiras; este proceso por el cual el compuesto se convierte en ópticamente neutro se denomina *racemización*.

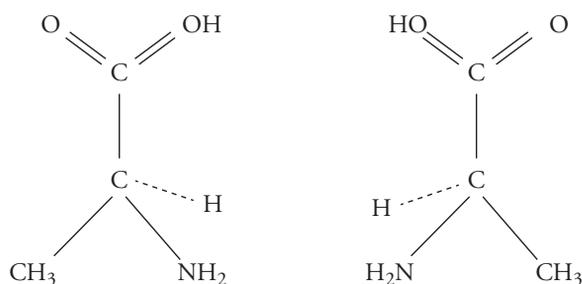


Figura 2. Enantiómeros de la Alanina

Ahora bien, cuando se pretende brindar la descripción mecánico-cuántica de una molécula, el Hamiltoniano de Coulomb sólo depende de las distancias entre las partículas que componen la molécula; en particular, si sólo se consideran los núcleos atómicos, el Hamiltoniano depende únicamente de las distancias inter-nucleares. En el caso de isómeros estructurales de un mismo compuesto, la diferencia entre ellos se manifestará en el propio Hamiltoniano y, con ello, en sus energías. Pero, ¿qué sucede con los isómeros ópticos? En este caso, las distancias interatómicas son iguales para los dos miembros del par de enantiómeros, de modo tal que el Hamiltoniano es exactamente el mismo para los dos miembros. En consecuencia, la mecánica cuántica brinda la misma descripción para dos estructuras químicas que pueden efectivamente ser diferenciadas en la práctica a través de su actividad óptica.

Es importante resaltar que este problema que presentan los isómeros ópticos es por completo independiente de la aproximación Born-Oppenheimer. Supongamos, por ejemplo, que contáramos con el Hamiltoniano *exacto* \hat{H} (sin aproximación alguna) de una molécula de Alanina $C_3H_7NO_2$, que involucra tres núcleos de carbono, siete de hidrogeno, uno de nitrógeno y 2 de oxígeno, más todos sus electrones. Aún cuando no podamos escribir este Hamiltoniano por su complejidad, sabemos que sólo dependerá de las distancias entre las partículas componentes. Por lo tanto, ni siquiera el Hamiltoniano exacto puede dar cuenta de la diferencia entre los miembros de un par de isómeros ópticos. Como afirman Sutcliffe & Woolley (2012, 416): “Entonces, ¡claramente un autoestado de H no corresponde a una molécula clásica con estructura! Esta observación plantea la pregunta: ¿Cuáles son las ecuaciones que *determinan* los estados cuánticos de una molécula? Más allá de la aproximación BO [Born-Oppenheimer] no tenemos idea”. En definitiva, el problema de la distinción mecánico-cuántica entre enantiómeros es un problema que excede la aproximación Born-Oppenheimer y sus supuestos subyacentes; el problema apunta a una dificultad profunda en los intentos de dar cuenta de la química molecular en términos cuánticos.

4. LA PARADOJA DE HUND

El problema que representan los isómeros ópticos para la mecánica cuántica y su relación con la estructura química ya había sido sugerido por Friedrich Hund, pionero en el desarrollo de la química cuántica. La paradoja de Hund puede ser entendida en dos versiones. En su primera versión, debida al propio Hund, puede formularse del siguiente modo: puesto que los estados quirales no son autoestados del Hamiltoniano (ya que éste es invariante ante la paridad),

y en particular ninguno de ellos corresponde al estado basal, ¿por qué algunas moléculas quirales muestran una actividad óptica que es estable en el tiempo, asociada a un estado quiral bien definido y no como una superposición de los dos estados quirales posibles? Durante los últimos años la paradoja de Hund se ha formulado en una versión un poco más fuerte (Berlin, Burin & Goldanskii): ¿por qué las moléculas quirales tienen una quiralidad definida? A continuación, abordaremos el problema en términos formales precisos.

Consideremos una molécula quiral desde la perspectiva de la mecánica cuántica. Para ello debemos construir el Hamiltoniano de la molécula completa teniendo en cuenta todos sus componentes (núcleos y electrones) y las interacciones entre ellos. Consideraremos que la molécula consta de un número A de núcleos atómicos, y cada núcleo tiene asociado un operador momento \check{p}_g , una masa m_g y un número atómico Z_g , con $g=1,2,\dots,A$. Por otra parte, cada uno de los N electrones tiene asociado un operador momento \check{p}_i con $i=1,2,\dots,N$. Dado que se trata de partículas con carga, la interacción entre ellas es la interacción coulombiana: cada partícula interactúa con todas las demás y la intensidad de esta interacción depende de la carga de cada partícula y la distancia entre ellas. El Hamiltoniano para un sistema de este tipo es el siguiente (Szabo & Ostlund):

$$\check{H} = \sum_g^A \frac{\check{p}_g^2}{2m_g} + e^2 \sum_{g<b}^A \frac{Z_g Z_b}{2m_g} + \sum_i^N \left(\frac{\check{p}_i^2}{2m_e} - e^2 \sum_g^A \frac{Z_g}{r_{ig}} \right) + e^2 \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1)$$

donde e y m_e son la carga y la masa del electrón respectivamente, r_{ij} es la “distancia”⁴ entre el electrón i y el electrón j , y r_{ig} es la distancia entre el electrón i y el núcleo g . Como la interacción de Coulomb sólo depende de las distancias, resulta simétrica ante reflexiones espaciales; en consecuencia el Hamiltoniano conmuta con el operador de paridad \check{P} :

$$\left[\check{P}, \check{H} \right] = 0 \quad (2)$$

Esto significa que los autoestados del Hamiltoniano tendrán paridad definida, y que este carácter se preservará a lo largo de la evolución del sistema ya que el operador paridad, al conmutar con el Hamiltoniano, es una constante de movimiento.

Con estos elementos, la paradoja de Hund ya puede expresarse en términos formales:

⁴ Si bien, estrictamente, en mecánica cuántica no hay distancia entre partículas debido a que ellas no poseen una posición definida, se suele llamar “distancia entre partículas” a la diferencia $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$, donde \vec{r}_i y \vec{r}_j son las coordenadas de cada electrón en la representación del operador posición.

Por un lado, los autoestados $|\omega_n\rangle$ del Hamiltoniano de esta molécula tienen simetría de paridad:

$$\check{P}|\omega_n\rangle = \pm|\omega_n\rangle \quad (3)$$

Esto significa que la geometría del estado $|\omega_n\rangle$ se mantiene inalterada ante reflexiones especulares. Por lo tanto, el estado fundamental $|\omega_0\rangle$ de la partícula, que es el estado que la química cuántica asigna a las moléculas, también posee esta simetría. Sin embargo, sobre la base de los resultados experimentales, es posible afirmar que el estado de los estereoisómeros no posee esta simetría. Si los dos isómeros que corresponden a los posibles estados quirales están representados por los estados cuánticos $|L\rangle$ y $|R\rangle$, cada isómero es la imagen especular del otro, es decir:

$$\begin{aligned} \check{P}|L\rangle &= |R\rangle \\ \check{P}|R\rangle &= |L\rangle \end{aligned} \quad (4)$$

Por lo tanto, los estados $|L\rangle$ y $|R\rangle$, tal como se observan en el laboratorio, no pueden ser autoestados del Hamiltoniano.

Por otra parte, la expresión (2) nos dice que la simetría de paridad se conserva a lo largo de toda la evolución: P es una constante de movimiento. Esto tiene la siguiente consecuencia: si el estado inicial $|\varphi_0\rangle$ de una molécula tiene inicialmente paridad definida, entonces la mantendrá en todo otro instante:

$$\check{P}|\varphi_0\rangle = |\varphi_0\rangle \Rightarrow \check{P}|\varphi(t)\rangle = |\varphi(t)\rangle \quad (5)$$

De modo que se vuelve muy difícil explicar el proceso de racemización en términos mecánico-cuánticos, ya que tal proceso implicaría la conversión de una molécula levógira en dextrógira o viceversa.

Dado que los estados $|L\rangle$ y $|R\rangle$ no pueden ser autoestados del Hamiltoniano, hay que explicar por qué dichos estados se observan en el laboratorio. Una estrategia posible es la de mantener el Hamiltoniano de Coulomb, identificar los estados $|L\rangle$ y $|R\rangle$ como una superposición de los autoestados de \check{H} , y luego brindar un motivo por el cual la molécula no decae al estado fundamental: ésta es la estrategia de Hund, que a continuación consideraremos en términos formales.

El Hamiltoniano de Coulomb tiene autoestados $|\omega_n\rangle$ con paridad definida: los niveles pares tienen paridad par y los impares tienen paridad impar. Por ejemplo, el estado fundamental es simétrico:

$$\check{P}|\omega_0\rangle = +|\omega_0\rangle \quad (6)$$

En cambio, el primer estado excitado es antisimétrico:

$$\check{P}|\omega_1\rangle = -|\omega_1\rangle \quad (7)$$

Estos dos estados son suficientes para construir un par de estados quirales:

$$\begin{aligned} |L\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\omega_0\rangle + |\omega_1\rangle) \\ |R\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\omega_0\rangle - |\omega_1\rangle) \end{aligned} \quad (8)$$

Estos dos estados cumplen las relaciones de la expresión (4) y, por lo tanto, pueden representar los estados de un par de estereoisómeros.

Si nos restringimos a los elementos mínimos que describen la situación, es posible plantear el mismo problema en un sistema más simple con la ventaja de poder expresar el razonamiento en forma gráfica. Consideremos un sistema cuántico con un potencial $V(x)$ con simetría especular como el de la Figura 3.

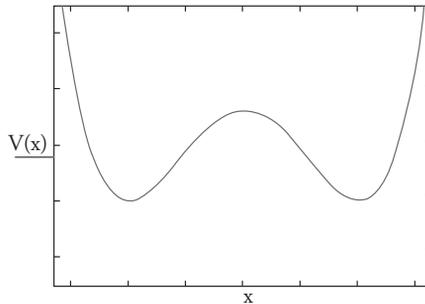


Figura 3. Potencial $V(x)$ con simetría especular

Éste es un caso típico donde el hecho de que el potencial tenga dos mínimos induce a suponer que el sistema tenderá a “moverse” hacia uno de estos mínimos. Se piensa, así, que los posibles estados estables del sistema son “permanecer en reposo a la izquierda” o “permanecer en reposo a la derecha”. Desde el punto de vista clásico esto es correcto, pero no lo es en mecánica cuántica. En mecánica cuántica los estados estables son los autoestados del Hamiltoniano, y éstos tienen que respetar la simetría del tal Hamiltoniano. El estado “permanecer en reposo a la izquierda” rompe la simetría del problema y, en consecuencia, no puede ser un autoestado de \check{H} .

Dado el potencial, podemos resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para hallar las autofunciones $|\omega_n\rangle$ del Hamiltoniano. Si

graficamos las funciones de onda del estado fundamental $|\omega_0\rangle$ y del primer excitado $|\omega_1\rangle$ se obtienen los resultados expuestos en la Figura 4.

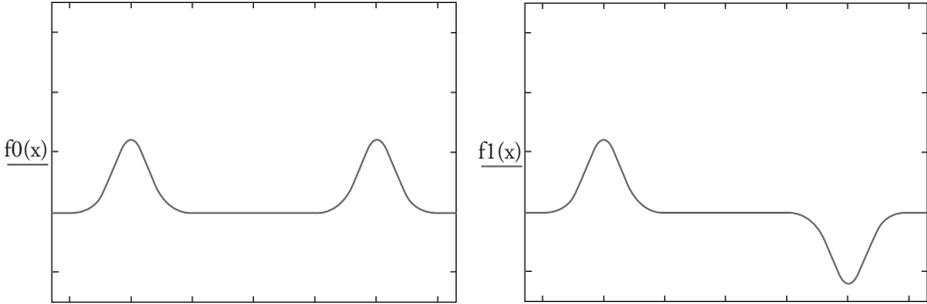


Figura 4. Forma de las autofunciones de una partícula sometida al potencial. A la izquierda es el estado fundamental, es simétrico ante reflexiones. A la derecha es el primer estado excitado, antisimétrico ante reflexiones.

En la Figura 4 se puede observar que las autofunciones de \check{H} preservan la paridad, esto es, o bien son simétricas o antisimétricas (tal como las expresiones (6) y (7) del problema original). Estas autofunciones no corresponden a estados localizados a izquierda o derecha, ya que ambas ocupan ambos “pozos”.

Desde el punto de vista experimental, es posible colocar una partícula cuántica en uno de los mínimos de potencial, por ejemplo, a la izquierda. Es claro que dicha partícula no se encontrará en un autoestado del Hamiltoniano, sino en una superposición. Los estados correspondientes al lado izquierdo $|L\rangle$ y al lado derecho $|R\rangle$ quedan representados por las expresiones (8), y la forma de las funciones de onda respectivas se muestra en la Figura 5.

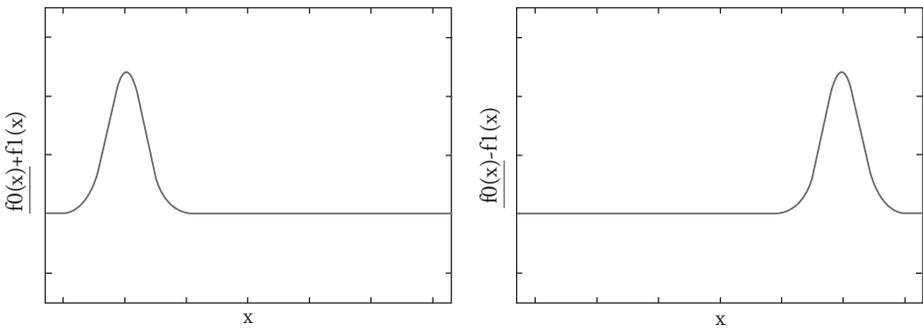


Figura 5. Forma de las autofunciones de una partícula en los estados $|L\rangle$ y $|R\rangle$. A la izquierda, el estado $|L\rangle$ corresponde a una partícula localizada del lado izquierdo. A la derecha, el estado $|R\rangle$ corresponde a una partícula localizada del lado derecho.

Como señalamos anteriormente, los estados $|L\rangle$ y $|R\rangle$ no pueden ser estados estables de la partícula y esto se pone de manifiesto a través del efecto túnel cuántico. Una partícula en el estado $|L\rangle$, debido a la dinámica impuesta por la ecuación de Schrödinger, tiene una probabilidad no nula de pasar al estado $|R\rangle$. De hecho, al calcular la probabilidad de que esto ocurra se obtiene:

$$P_{L \rightarrow R} = \langle R | e^{-i \frac{\hat{H}}{\hbar} t} | L \rangle = \left| \sin \left(\frac{\omega_1 - \omega_0}{2\hbar} t \right) \right|^2 \quad (9)$$

Esta expresión nos dice que, luego de un tiempo-túnel $t_{L \rightarrow R} = 2\pi\hbar / (\omega_1 - \omega_2)$ con certeza la partícula habrá pasado al otro lado, y en un tiempo $2t_{L \rightarrow R}$, con certeza volverá al lado original.

La idea de Hund es que el comportamiento de los isómeros quirales es análogo al recién descrito: dada la simetría del Hamiltoniano de Coulomb, los estados $|L\rangle$ y $|R\rangle$ no pueden ser estados estables de la molécula. Si, por alguna razón, se admite que algunas moléculas no se encuentran en el estado fundamental, entonces se hace necesario estudiar la dinámica de tales moléculas. En el caso de los isómeros ópticos esto conduciría a admitir que las moléculas pasan continuamente del estado $|L\rangle$ al $|R\rangle$ y viceversa. La tesis de Hund consiste en admitir este comportamiento, pero introduciendo ciertas restricciones. Si se acepta la posibilidad de transmutación de los isómeros, entonces sería posible explicar la racemización, por la cual una muestra que contiene sólo un tipo de estos enantiómeros se va convirtiendo en una mezcla ópticamente neutra de ambos tipos. Para ello será necesario que el tiempo-túnel $t_{L \rightarrow R}$ sea extremadamente largo, de manera que la probabilidad de transición sea no nula pero muy baja durante mucho tiempo. De este modo en un recipiente con moléculas tipo $|L\rangle$, debido a que hay una probabilidad muy baja de transición, muy lentamente algunas cambiarán a $|R\rangle$, y con el tiempo resultará una mezcla de ambos enantiómeros.

En su artículo "On the time dependence of optical activity", Robert Harris & Leo Stodolsky se preocupan por la problemática múltiple que introducen los isómeros quirales y señalan las limitaciones de la propuesta de Hund. En primer lugar, es necesario admitir que los estados quirales no son autoestados del Hamiltoniano; en este sentido, se trataría de un tipo excepcional de moléculas ya que no se encuentran en el estado fundamental. Por otra parte, en muchos casos, la actividad óptica de este tipo de sustancias cambia con el tiempo, tal como lo manifiesta el proceso de racemización. Finalmente, el requisito de que el tiempo-túnel $t_{L \rightarrow R}$ sea extremadamente largo impone una condición a la diferencia de energías $\omega_1 - \omega_2$ entre el estado fundamental y

el primer excitado (véase expresión (9)): esta diferencia debe ser extremadamente pequeña. Según Harris & Stodolsky, esta condición podría cumplirse en moléculas muy pequeñas, pero no en la mayor parte de los sistemas reales.

Para estos autores, la clave para explicar ambos fenómenos se encuentra en la interacción entre las moléculas, y para poder describir tal interacción modifican el Hamiltoniano del sistema. La idea central consiste en afirmar que la paradoja se presenta al considerar la molécula aislada, cuando en verdad un sistema real consta de muchas moléculas en interacción. De este modo, se proponen estudiar las moléculas chocando unas contra otras. Si bien mantienen la idea de que las moléculas son sistemas no estacionarios, la introducción de los choques intermoleculares modifica la dinámica y permite expresar el tiempo-túnel $t_{L \rightarrow R}$, ahora concebido como un tiempo de decaimiento, en términos de los parámetros que definen el choque.

La propuesta de Harris & Stodolsky es lo suficientemente flexible como para fundamentar el tiempo de decaimiento $t_{L \rightarrow R}$ en situaciones muy diversas. Pero el punto a subrayar aquí es que la solución a la paradoja de Hund que los autores proponen se basa en considerar la interacción de la molécula con su medio ambiente, en este caso, otras moléculas. Esta idea será retomada poco después por la teoría de la decoherencia.

5. EL RECURSO A LA DECOHERENCIA

En el ámbito de la mecánica cuántica, uno de los mayores problemas de interpretación es el llamado problema de la medición cuántica, que consiste en explicar cómo los aparatos de medición arrojan valores bien definidos de los observables (propiedades) de los sistemas cuánticos cuando tales sistemas se encuentran en una superposición de autoestados de tales observables. La paradoja de Hund podría concebirse como un caso particular del problema de la medición.

El formalismo usual de la química cuántica considera a la molécula bajo estudio en su estado fundamental, es decir, en el autoestado $|\omega_0\rangle$ del Hamiltoniano de más baja energía. Por otra parte, cada una de las propiedades de la molécula, llamadas observables, tiene asociado un operador matemático. Según la mecánica cuántica, para calcular las probabilidades de medir un cierto valor de un observable es necesario escribir el estado de la molécula en la base de autoestados del operador que representa el observable a medir, los cuales corresponden a los valores definidos posibles de tal observable. En nuestro caso, el observable de interés es la *quiralidad*, que tendrá un asociado un operador \hat{Q} cuyos autoestados son $|L\rangle$ y $|R\rangle$. Tal como fue señalado en

la sección anterior, el estado fundamental de la molécula, expresado en la base quiral, es:

$$|\omega_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|L\rangle + |R\rangle) \quad (10)$$

En este caso tenemos que el estado de la molécula es una superposición de $|L\rangle$ y $|R\rangle$. En palabras de Schrödinger: el gato no está ni vivo ni muerto, se encuentra en una superposición de ambos estados. Sin embargo, al realizar la medición el resultado será o bien $|L\rangle$ o bien $|R\rangle$. Justamente el problema es el mismo que en el caso general de la medición: cómo explicar que los aparatos de medición arrojan valores bien definidos de quiralidad cuando el sistema se encuentra en una superposición de $|L\rangle$ y $|R\rangle$. En este caso, el problema es explicar el pasaje de la superposición a un estado quiral, por ejemplo, $|L\rangle$:

$$|\omega_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|L\rangle + |R\rangle) \rightarrow |L\rangle \quad (11)$$

En la interpretación ortodoxa esta transición T se postula: al ser medido, el estado del sistema “colapsa” a uno de los estados posibles. Tal postulado, formulado por primera vez por Werner Heisenberg en su famoso artículo de 1927, se conoce como ‘postulado del colapso’. Puesto que el estado final ya no es una superposición, se infiere que el observable medido adopta un valor definido. Como el colapso es un proceso indeterminista, por su forma $|\omega_0\rangle$ tiene una probabilidad del 0,5 de colapsar al estado $|L\rangle$ y 0,5 de colapsar al estado $|R\rangle$. Si se efectúan muchas mediciones particulares sobre sistemas idénticos con las mismas condiciones iniciales, es posible definir un ensamble de mediciones a la manera de la mecánica estadística clásica (Ballentine): el estado del ensamble luego del colapso podrá representarse mediante un operador densidad:

$$\check{\rho}_{medido} = \frac{1}{2}|L\rangle\langle L| + \frac{1}{2}|R\rangle\langle R| \quad (12)$$

De este modo se recupera un operador de estado $\check{\rho}_{medido}$, que representa un estado mezcla de estados $|L\rangle$ y $|R\rangle$, es decir, un estado con la misma estructura que los estados mezcla clásicos. Este ensamble podría interpretarse por ignorancia, esto es, como expresando que el sistema se encuentra efectivamente en alguno de los estados $|L\rangle$ o $|R\rangle$, pero el observador no puede predecir en qué estado particular se encontrará.

Si bien sencilla, la hipótesis de colapso presenta numerosos inconvenientes. Además de presentarse como una hipótesis *ad hoc* que duplica los tipos de evolución cuántica, no ofrece explicación alguna acerca de por qué o cuándo

se produce el colapso. Por estos motivos, se han buscado soluciones alternativas al problema de la medición cuántica. Durante las últimas décadas, en el ámbito de la física el problema de la medición viene abordándose sobre la base de la teoría de la decoherencia inducida por el entorno (en inglés, *environment-induced decoherence*, EID). Este programa fue desarrollado por un grupo liderado por Wojciech H. Zurek (1982, 1991, 1993, 2003) y actualmente con sede en el laboratorio de Los Alamos. El programa se basa en el estudio de los efectos de la interacción entre un sistema cuántico, considerado como un sistema abierto, y su entorno. Como afirman algunos autores (e.g. cf. Leggett, Bub), la decoherencia se ha convertido en la “nueva ortodoxia” en la comunidad física. En la actualidad la decoherencia se desarrolla desde el punto de vista teórico y se contrasta empíricamente en muchas áreas, como la física atómica, la óptica cuántica y el ámbito de la materia condensada. En particular, su estudio ha adquirido una gran importancia en computación cuántica, donde el fenómeno de decoherencia representa el mayor obstáculo para implementar un procesamiento de información que aproveche las correlaciones cuánticas. Por otra parte, en el campo de la filosofía de la física, la decoherencia ha sido considerada como un elemento relevante para resolver el problema de la medición (Elby) y para explicar la emergencia del mundo clásico macroscópico (Bacciagaluppi & Hemmo 1994, 1996, Lombardi, Fortin, Castagnino & Ardenghi).

En su versión ortodoxa EID, la teoría de la decoherencia es un enfoque que se aplica a sistemas abiertos ya que, como su nombre lo indica, considera al sistema bajo estudio S embebido en un entorno E que induce la decoherencia. El sistema compuesto $U = S \cup E$ es un sistema cerrado que evoluciona según la ecuación de Schrödinger y cuyo estado inicial se construye como el producto tensorial de los estados iniciales de sus subsistemas⁵:

$$\check{\rho}_U = \check{\rho}_S \otimes \check{\rho}_E \quad (13)$$

Como la evolución de Schrödinger es unitaria, $\check{\rho}_U(t)$ no puede tender a un estado final interpretable clásicamente. Sin embargo, tomando la traza parcial del estado total evolucionado, se eliminan los grados de libertad del entorno y se recupera el *estado reducido* del subsistema de interés:

$$\check{\rho}_S(t) = Tr_E(\check{\rho}_U(t)) \quad (14)$$

5 La teoría de la decoherencia trabaja con la representación del estado cuántico en el espacio de von Neumann-Liouville. El ket $|\varphi\rangle$ se representa en este espacio por un operador $\check{\rho} = |\varphi\rangle\langle\varphi|$. La ventaja de utilizar este espacio es que permite representar estados más generales (ver Landau & Lifshitz).

El estado reducido, obtenido de ignorar los grados de libertad del entorno, no evoluciona según la ecuación de Schrödinger, sino que responde a una ecuación maestra no-unitaria, distinta en cada problema particular. En consecuencia, la dinámica del estado reducido sí puede conducir a un estado final estable. Por este motivo, según el enfoque EID, el estudio de la decoherencia se basa en el estudio de la evolución de estado reducido, representado como un operador escrito en una dada base. Ya sea calculando explícitamente $\check{\rho}_S(t)$ o analizando caso por caso la ecuación maestra, es posible determinar si en determinadas condiciones el operador de estado reducido se convierte en diagonal o no.

En muchos modelos de sistemas físicos, donde la cantidad de grados de libertad del entorno es enorme, se demuestra que, después de un tiempo t_D llamado ‘tiempo de decoherencia’, el estado reducido $\check{\rho}_S(t)$ se convierte en diagonal. En el discurso usual sobre el tema se afirma que tal diagonalización es la manifestación de un proceso de decoherencia inducido por la gran cantidad de grados de libertad del entorno. En palabras de Zurek (2003), el incesante “monitoreo” que ejerce el entorno sobre el sistema produce una “degradación” de los estados cuánticos en estados “diagonales” que, por ello, representan una situación clásica: “el entorno destila la esencia clásica de un sistema cuántico” (Paz & Zurek, 3). Esto equivale a concebir el operador $\check{\rho}_S(t)$ como el objeto que representa el estado de un subsistema del sistema total, y suponer que esta parte se convirtió en clásica.

En la Editorial del número 37 de la revista *Foundations of Chemistry*, su editor Eric Scerri se refiere explícitamente al problema de los isómeros, en particular, de los isómeros ópticos; su objetivo es enfrentarse a la opinión según la cual este problema es una síntoma de que la química cuántica no puede dar cuenta de la estructura química de una molécula. En particular, Scerri identifica el problema de los isómeros con el problema de la medición y, aludiendo a Zurek, afirma: “a lo que él se refiere es parte de un problema mayor que ha plagado los fundamentos de la mecánica cuántica, esto es, el problema del colapso de la función de onda. Hendry parece desatender el hecho de que este problema ha comenzado gradualmente a disolverse con el creciente reconocimiento del papel de la decoherencia cuántica en física y otras disciplinas” (Scerri 2011, 4). Sobre la base de la amplia bibliografía sobre decoherencia, Scerri sostiene que el problema de Hund ha sido disuelto con la introducción de la interacción de la molécula con su entorno: “el estudio de la decoherencia ha mostrado que no son sólo las observaciones las que conducen al colapso de las superposiciones en mecánica cuántica. El colapso también puede ser provocado por moléculas

que interactúan con su entorno, algo que Hendry ocasionalmente menciona pero rápidamente descarta” (Scerri 2011, 4).

Sin duda, estas afirmaciones ponen de manifiesto que Scerri se encuentra al tanto de los desarrollos más recientes de la físico-química. Sin embargo, es necesario también considerar los análisis conceptuales de las explicaciones que brinda la teoría de la decoherencia, provenientes de la filosofía de la física. Esta tarea puede conducir a conclusiones diferentes de las que presenta Scerri.

6. DECOHERENCIA, QUIRALIDAD E INTERPRETACIÓN

En la Sección 4, al presentar la paradoja de Hund, se describió la molécula aislada. De acuerdo con el enfoque EID, esta simplificación es el resultado de una idealización inadecuada. Una molécula real es un objeto expuesto a la interacción con una enorme cantidad de átomos y otras moléculas que conforman su entorno. Una descripción menos idealizada consiste en considerar también los estados cuánticos del entorno. Por lo tanto, el estado del sistema compuesto sistema molécula+entorno resulta:

$$|\varphi_{SE}\rangle = |\omega_0\rangle \otimes |\varepsilon_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|L\rangle \otimes |\varepsilon_0\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|R\rangle \otimes |\varepsilon_0\rangle \quad (15)$$

donde $|\varepsilon_0\rangle$ es el estado inicial del entorno. Siguiendo los argumentos usuales de la teoría de la decoherencia (cf. Schlosshauer), se supone que los estados posibles para el entorno E son los $\{|\varepsilon_j\rangle\}$, y que existe un Hamiltoniano de interacción particular entre sistema y entorno. Esta interacción produce dos efectos importantes:

Los estados de los dos sistemas se correlacionan:

$$\begin{aligned} |L\rangle \otimes |\varepsilon_0\rangle &\rightarrow |L\rangle \otimes |\varepsilon_L\rangle \\ |R\rangle \otimes |\varepsilon_0\rangle &\rightarrow |R\rangle \otimes |\varepsilon_R\rangle \end{aligned} \quad (16)$$

Los estados del entorno se vuelven rápidamente (aproximadamente) ortogonales:

$$\langle \varepsilon_L | \varepsilon_R \rangle \rightarrow 0 \quad (17)$$

La teoría de la decoherencia presupone la interacción capaz de producir rápidamente estos dos efectos, la cual conduce a que el estado del sistema completo resulte:

$$|\varphi_{SE}\rangle \rightarrow |\psi_{SE}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|L\rangle \otimes |\varepsilon_L\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|R\rangle \otimes |\varepsilon_R\rangle \quad (18)$$

Puesto que la evolución del sistema total es unitaria, su estado $|\psi_{SE}\rangle$ no puede tender hacia un estado final interpretable clásicamente. Es decir, el operador de estado

$$\check{\rho}_{SE} = |\psi_{SE}\rangle\langle\psi_{SE}| \quad (19)$$

siempre incluye términos de interferencia. Sin embargo, tomando la traza parcial sobre los grados de libertad del entorno, a partir del operador de estado total se obtiene el estado reducido de la molécula, donde quedan suprimidos los grados de libertad del entorno:

$$\rho_S^E = Tr_E(\check{\rho}_{SE}) = \frac{1}{2}|L\rangle\langle L| + \frac{1}{2}|R\rangle\langle R| \quad (20)$$

Debido a la similitud que guarda este estado reducido con el estado mezcla clásico $\check{\rho}_{medido}$ de la expresión (12), los teóricos del enfoque EID consideran que $\check{\rho}_S$ denota un estado mezcla que sólo contiene los términos correspondientes a las correlaciones clásicas y, por lo tanto, puede interpretarse en términos de ignorancia. De acuerdo con esta perspectiva, el sistema se encuentra en alguno de los estados $|L\rangle$ o $|R\rangle$, y las probabilidades miden nuestro desconocimiento acerca del estado definido del sistema. La decoherencia habría resuelto así el problema que acarrea la paradoja de Hund.

A pesar de su aparente éxito, la capacidad de la teoría de la decoherencia para resolver el problema tradicional de la medición cuántica ha sido ampliamente discutida, y las dudas han sido planteadas utilizando diferentes argumentos. A pesar de la amplia aceptación con la que cuenta el programa, diversas voces se han alzado para alertar contra la confianza excesiva en el papel de la decoherencia respecto de este aspecto interpretativo (Healey, Bacciagaluppi). En efecto, la hipótesis del colapso establece que el estado del sistema se convierte repentina e indeterminísticamente en uno de los estados de la superposición y, por lo tanto, el sistema adquiere un valor bien definido para el observable bajo medición. Por lo tanto, la repetición de la medición permite hacer cálculos estadísticos sobre sistemas cuyos observables tienen valores bien definidos; de este modo se concluye que, luego de la medición, el sistema se encuentra representado por un operador estadístico como el de la expresión (12), que no es otra cosa que una mezcla clásica donde las probabilidades pueden ser interpretadas por ignorancia.

El caso de la decoherencia es completamente distinto, ya que aquí el colapso no se produce sino que, como señala el propio Zurek, el estado “parece haber colapsado” (Zurek 1981, 1517). En consecuencia, no puede afirmarse que el sistema adquiere un valor bien definido para el observable que se está

midiendo. De hecho, el estado $|\psi_{SE}\rangle$ es una superposición en todo momento: la superposición nunca desaparece a través de una evolución unitaria. Por este motivo, aun cuando el operador densidad reducido $\check{\rho}_S$ carezca de términos cruzados, ello no autoriza a afirmar que lo que se observa al final del proceso es uno de dos eventos definidos: o bien el evento asociado con $|L\rangle$, o bien el evento asociado con $|R\rangle$. Sobre esta base Stephen Adler concluye: “No creo que ni los detallados cálculos teóricos ni los recientes resultados experimentales muestren que la decoherencia ha resuelto las dificultades asociadas con la medición cuántica” (Adler 136).

La crítica de Jeffrey Bub es aun más fuerte cuando señala que afirmar que lo que se observa al final del proceso de medición es un evento definido no sólo es un supuesto injustificado, sino que además conduce a contradicciones. En efecto, la lectura de $\check{\rho}_S$ en términos de ignorancia equivale a su interpretación como un estado típico de la mecánica clásica estadística, donde las probabilidades pueden ser concebidas como medidas de nuestra ignorancia acerca de un estado subyacente bien definido que determina los valores precisos de los observables del sistema. Pero este supuesto es inconsistente con la interpretación estándar de la mecánica cuántica, en particular con el vínculo autoestado-autovalor (*eigenstate-eigenvalue link*), de acuerdo con el cual un observable tiene valor definido si y sólo si el estado del sistema es un autoestado de dicho observable. En efecto, sin colapso el estado $\check{\rho}_{SE}$ del sistema completo nunca deja de ser una superposición de los autoestados del observable de interés. De modo que el operador densidad reducido $\check{\rho}_S$ no sólo es incapaz de dar cuenta de la ocurrencia de un evento único asociado con un valor definido de la quiralidad, sino que en realidad es inconsistente con dicha ocurrencia.

Otra de las de las críticas de las que es objeto la supuesta solución al problema de la medición que brinda la teoría de la decoherencia se basa en la diferencia entre el estado de un sistema cerrado y el estado de un sistema abierto. Ya en 1966, Bernard d’Espagnat establece la diferencia entre *mezcla propia* —el estado de un sistema cerrado— y *mezcla impropia* —el estado de un sistema abierto, que se obtiene “trazando” el entorno—: según D’Espagnat (*cf.* 1976), si bien mezclas propias y mezclas impropias se representan mediante el mismo objeto matemático —un operador densidad—, representan conceptos diferentes: las mezclas impropias no admiten una interpretación por ignorancia. Esta distinción ha sido citada en innumerables ocasiones. Por ejemplo, Maximilian Schlosshauer sostiene que “es de crucial importancia comprender que esta identidad formal [entre mezclas propias e impropias] no debe interpretarse como implicando que el estado del sistema puede ser considerado también como una mezcla” (Schlosshauer 48). Sobre esta base, se ha argumentado que

el operador reducido, que se obtiene de trazar los grados de libertad de una parte del sistema completo, no debe ser interpretado como el estado cuántico de un subsistema sino como un estado de grano grueso del sistema cerrado completo (Ardenghi, Fortin & Lombardi).

Éstas y otras consideraciones han conducido incluso a algunos físicos, cuyos aportes fueron centrales en el desarrollo del programa de la decoherencia, a manifestar su escepticismo acerca de la pertinencia de la decoherencia como respuesta al tradicional problema de la medición. Por ejemplo, Erich Joos afirma explícitamente: “*¿Resuelve la decoherencia el problema de la medición? Claramente no*” (Joos 14). Por lo tanto, una vez que se analiza la teoría de la decoherencia desde una perspectiva crítica, el recurso al fenómeno de la decoherencia no parece ser el camino adecuado para resolver la paradoja de Hund. Scerri ha manifestado una percepción correcta del problema al equipararlo al problema de la medición cuántica. Sin embargo, si los estados quirales no son autoestados del Hamiltoniano y cada molécula se encuentra en un estado de superposición de ambos estados, la decoherencia no anula la superposición del sistema compuesto de todas las moléculas, y se continúa careciendo de la respuesta a la pregunta de por qué las moléculas quirales tienen una quiralidad definida.

7. CONCLUSIONES

Desde los inicios de la mecánica cuántica durante la década del 1920, química y física convergen en un punto en común: la química cuántica. En este ámbito se han dado los mayores debates acerca de la relación entre las teorías provenientes de ambas disciplinas. En particular, tradicionales problemas de la filosofía de la ciencia, como los de la reducción y la emergencia, han encontrado un campo donde los argumentos se encarnan en casos científicos concretos.

En el presente trabajo hemos decidido ocuparnos del caso de los isómeros ópticos, y los desafíos que implican para la idea de que la química, a nivel molecular, debe poder ser explicada mediante los recursos teóricos de la mecánica cuántica. Para ello, hemos formulado con precisión la paradoja de Hund y la solución propuesta por su propio autor, señalando las dificultades que tal solución acarrea. Esto nos condujo a considerar en detalle la respuesta, actualmente más difundida, basada en el fenómeno de la decoherencia. Sin embargo, el análisis conceptual de los alcances de la teoría de la decoherencia nos permitió concluir que el recurso a la diagonalización del estado reducido de la molécula como consecuencia de su interacción con el entorno no es

suficiente para explicar el valor definido de quiralidad que se observa en la práctica de laboratorio.

Sobre la base de tales resultados podemos concluir que, si se pretende estrechar los vínculos entre química molecular y mecánica cuántica, es necesario adoptar alguna interpretación de la cuántica que brinde una respuesta aceptable al problema de la medición y, derivativamente, explique por qué algunos observables adoptan un valor definido incluso en estados de superposición. Entre las interpretaciones realistas que abandonan el colapso, la Interpretación Modal-Hamiltoniana (Lombardi & Castagnino 2008a, 2008b) parece particularmente adecuada a estos propósitos, ya que selecciona al Hamiltoniano como el observable que siempre adquiere valor definido y que rige la selección de los restantes observables con valor definido. Esta perspectiva se encuentra en perfecta resonancia con los trabajos en química molecular, donde las moléculas casi exclusivamente se describen en sus estados estacionarios y, por tanto, en autoestados del Hamiltoniano. La perspectiva modal-Hamiltoniana permitiría explicar el valor definido de la quiralidad si este observable conmuta con el Hamiltoniano completo que describe la situación en la cual se posee acceso empírico a la molécula. No obstante, esta propuesta excede los alcances del presente artículo y será objeto de un futuro trabajo.

TRABAJOS CITADOS

- Adler, S. "Why decoherence has not solved the measurement problem: A response to P. W. Anderson". *Studies in History and Philosophy of Modern Physics* 34 (2003): 135-142.
- Ardenghi, J. S., Fortin, S. & Lombardi, O. "The conceptual meaning of reduced states: decoherence and interpretation". *14th Congress of Logic, Methodology and Philosophy of Science*. Nancy, 2011.
- Bacciagaluppi, G. "The role of decoherence in quantum mechanics". *The Stanford Encyclopedia of Philosophy*. Ed. E. N. Zalta. 2008. <<http://plato.stanford.edu/archives/fall2008/entries/qm-decoherence/>>.
- Bacciagaluppi, G. & Hemmo, M. "Making sense of approximate decoherence". *Proceedings of the Philosophy of Science Association* 1 (1994): 345-354.
- .. "Modal interpretations, decoherence and measurements". *Studies in History and Philosophy of Modern Physics* 27 (1996): 239-277.
- Bader, R. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Oxford: Oxford University Press, 1994.

- Ballentine, L. *Quantum Mechanics: A Modern Development*. Singapore: World Scientific, 1998.
- Berlin, Y. A., Burin, A. L. & Goldanskii, V. V. “The Hund paradox and stabilization of molecular chiral states”. *Zeitschrift für Physik D* 37 (1996): 333-339.
- Bub, J. *Interpreting the Quantum World*. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.
- D’Espagnat, B. “An elementary note about mixtures”. *Preludes in Theoretical Physics*. Eds. A. De-Shalit, H. Feshbach & L. van Hove. Amsterdam: North-Holland, 1966.
- D’Espagnat, B. *Conceptual Foundations of Quantum Mechanics*. Reading, MA: Benjamin, 1976.
- Dirac, P. A. M. “Quantum mechanics of many-electron systems”. *Proceedings of the Royal Society of London A* 123 (1929): 714-33.
- Elby, A. “The ‘decoherence’ approach to the measurement problem in quantum mechanics”. *Proceedings of the 1994 Biennial Meeting of the Philosophy of Science Association* 1 (1994): 355-365.
- Harris, R. A. & Stodolsky, L. “Time dependence of optical activity”. *The Journal of Chemical Physics*, 74 (1981): 2145-2155.
- Healey, R. A. “Dissipating the quantum measurement problem”. *Topoi* 14 (1995): 55-65.
- Heisenberg, W. “The physical content of quantum kinematics and mechanics”. *Quantum Theory and Measurement*. Eds. J. A. Wheeler & W. H. Zurek. Princeton: Princeton University Press, 1983. Trad. de “Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischer Kinematik und Mechanik”. *Zeitschrift für Physik* 43 (1927): 172-198.
- Hendry, R. F. “The physicists, the chemists, and the pragmatics of explanation”. *Philosophy of Science* 71 (2004): 1048-59.
- . “Two conceptions of the chemical bond”. *Philosophy of Science* 75 (2008): 909-920.
- . “Ontological reduction and molecular structure”. *Studies in History and Philosophy of Modern Physics* 41 (2010): 183-191.
- Hettema, H. “Explanation and theory foundation in quantum chemistry”. *Foundations of Chemistry* 11 (2009): 145-174.

- . *Reducing Chemistry to Physics. Limits, Models, Consequences*. Groningen: University of Groningen, 2012.
- Hund, F. “Zur Deutung der Molekelspektren. III”. *Zeitschrift für Physik*, 43, (1927) 805-826.
- Joos, E. “Elements of environmental decoherence”. *Decoherence: Theoretical, Experimental, and Conceptual Problems, Lecture Notes in Physics, Vol. 538*. Eds. P. Blanchard, D. Giulini, E. Joos, C. Kiefer & I. O. Stamatescu. Heidelberg-Berlin: Springer, (2000).
- Landau, L. D. & Lifshitz, E. M. *Mecánica Cuántica No-Relativista*. Barcelona: Reverté, 1972.
- Leggett, A. J. “Reflections on the quantum measurement paradox”. *Quantum Implications*. Eds. B. J. Hiley & F. D. Peat. Londres: Routledge and Kegan Paul, 1987.
- Lombardi, O & Castagnino, M. “A modal-Hamiltonian interpretation of quantum mechanics”. *Studies in History and Philosophy of Modern Physics* 39 (2008a): 380-443.
- . “The role of the Hamiltonian in the interpretation of quantum mechanics”. *Journal of Physics. Conferences Series*. 2008b, # 012014. Institute of Physics and IOP Publishing Limited 28.
- . “Matters are not so clear on the physical side”. *Foundations of Chemistry* 12 (2010): 159-166.
- Lombardi, O., Fortin, S., Castagnino M. & Ardenghi, J. S. “Compatibility between environment-induced decoherence and the modal-Hamiltonian interpretation of quantum mechanics”. *Philosophy of Science* 78 (2011): 1024-1036.
- Lombardi, O. & Labarca, M. “The ontological autonomy of the chemical world”. *Foundations of Chemistry* 7 (2005): 125-148.
- . “The ontological autonomy of the chemical world: A response to Needham”. *Foundations of Chemistry* 8 (2006): 81-92.
- Nagel, E. *The Structure of Science*. New York: Harcourt, Brace & World, 1961.
- Paz, J. P. & Zurek, W. H. “Environment-induced decoherence and the transition from quantum to classical”. *Fundamentals of Quantum Information. Lecture Notes in Physics, Vol. 587*. Ed. D. Heiss. Heidelberg-Berlin: Springer, 2002. (los números de página está tomados de arXiv:quant-ph/0010011).

- Primas, H. *Chemistry, Quantum Mechanics and Reductionism*. Berlin: Springer, 1983.
- Scerri, E. R. "Realism, reduction and the 'intermediate position'. *Of Minds and Molecules. New Philosophical Perspectives on Chemistry*. Eds. N. Bhushan & S. Rosenfeld. New York: Oxford University Press, 2000.
- . "Just how ab initio is ab initio quantum chemistry?". *Foundations of Chemistry* 6 (2004): 93-116.
- . "Normative and descriptive philosophy of science and the role of chemistry". *Philosophy of Chemistry: Synthesis of a New Discipline*. Eds. D. Baird, E. Scerri & L. McIntyre. Dordrecht: Springer, 2006. 119-128. Boston Studies in the Philosophy of Science 242.
- . "Editorial 37". *Foundations of Chemistry* 13 (2011): 1-7.
- Scerri, E. R. & McIntyre, L. "The case for the philosophy of chemistry". *Synthese* 111 (1997): 213-232.
- Schlosshauer, M. *Decoherence and the Quantum-to-Classical Transition*. Berlin: Springer, 2007.
- Sutcliffe, B. T. & Wolley, R. G. "A comment on Editorial 37". *Foundations of Chemistry*, 13 (2011): 93-95.
- . "Atoms and molecules in classical chemistry and quantum mechanics". *Handbook of Philosophy of Science. Vol. 6, Philosophy of Chemistry*. Eds. R. F. Hendry & A. Woody. Oxford: Elsevier, 2012.
- Szabo, A & Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Mineola, NY: Dover Publications, 1996.
- Van Brakel, J. *Philosophy of Chemistry. Between the Manifest and the Scientific Image*. Leuven: Leuven University Press, 2000.
- Vemulapalli, G. K. & Byerly, H. "Remnants of reductionism". *Foundations of Chemistry* 1 (1999): 17-41.
- Wolley, R. G. "Quantum theory and molecular structure". *Advances in Physics* 25 (1976): 27-52.
- . "Must a molecule have a shape?". *Journal of the American Chemical Society* 100 (1978): 1073-1078.
- . "Is there a quantum definition of a molecule?". *Journal of Mathematical Chemistry* 23 (1998): 3-12.

- Zurek, W. H. "Pointer basis of quantum apparatus: into what mixture does the wave packet collapse?". *Physical Review D* 24 (1981): 1516-1525.
- . "Environment-induced superselection rules". *Physical Review D* 26 (1982): 1862-1880.
- . "Decoherence and the transition from quantum to classical". *Physics Today* 44 (1991): 36-44.
- . "Preferred states, predictability, classicality and the environment-induced decoherence". *Progress of Theoretical Physics* 89 (1993): 281-312.
- . "Decoherence, einselection, and the quantum origins of the classical". *Reviews of Modern Physics* 75 (2003): 715-776.