

NUEVA APROXIMACIÓN EN LA SIMULACIÓN COMPUTARIZADA DE ^1H RMN -1D

Potes Echeverri, David, Wist, Julien*.

Desarrollo y Aplicaciones en Resonancia Magnética Nuclear, (DARMN)
Departamento de Química, Universidad del Valle
Ciudad Universitaria-Meléndez, Calle 13 No.100-00, A. A. 25360, Cali, Colombia
*e-mail: julien.wist@correounivalle.edu.co

Resumen - Se estudió la evolución de un sistema de dos espines en Resonancia Magnética Nuclear (RMN) ^1H -1D teniendo como objetivo el análisis del acople escalar fuerte empleando la aproximación de Trotter-Suzuki (TS). Se examinó el desempeño de la aproximación comparando los espectros obtenidos con ella y los espectros ^1H RMN-1D exactos, por otra parte se hizo uso de las normas matriciales para medir la distancia entre la aproximación y el sistema ^1H RMN-1D exacto. Algunos de los resultados de la aproximación mostró resultados muy similares a la aproximación de acople débil, y se contempló la posibilidad de mejoría para los sistemas de espín acoplados fuertemente.

Palabras Clave - Acople fuerte, Descomposición Trotter-Suzuki, Hamiltoniano, Sistema de espín.

INTRODUCCIÓN

La ^1H RMN-1D es una herramienta útil, para el análisis de compuestos químicos y mezclas; parámetros como los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento, brindan información de tipos de enlaces entre los átomos, proximidades y estereoquímica que ayudan a la elucidación estructural¹⁻³.

Es posible simular espectros de RMN en el caso más sencillo, para un sistema de espín AX donde la diferencia entre las frecuencias de los espines acoplados (ω_A, ω_X), es mayor que la constante de acople J_{AX} ; la construcción de estos Hamiltonianos es sencillo debido a que su representación matricial es diagonal, por lo cual su cálculo es sencillo así la dimensión del sistema aumente en tamaño, sin embargo las limitaciones comienzan a generarse para los sistemas fuertemente acoplados donde $10 \leq (\omega_A - \omega_B)/J_{AB}$ la diferencia entre las frecuencias (ω_A, ω_B) y la constante de acople J_{AB} son muy similares (sistemas que se llaman AB), la representación matricial del Hamiltoniano no es diagonal por lo tanto

hace más complejo el cálculo de la solución exacta de la ecuación de Liouville-von Neumann, implicando un coste computacional mayor, haciéndose necesario el uso de métodos numéricos, para obtener resultados cercanos a la solución exacta⁴⁻⁵.

Debido a lo anterior, se propone emplear la aproximación matemática de Trotter-Suzuki (TS), la cual subdivide el Hamiltoniano total en Hamiltonianos locales fáciles de exponenciar, con lo que se espera poder producir espectros de segundo orden⁶⁻⁷.

MARCO TEÓRICO

Actualmente el análisis de sistemas acoplados entre pares de espines genera algunos problemas. Un sistema AX, en el cual ($|2\pi J_{AX}| < |\omega_A - \omega_X|$) las diferencias entre las frecuencias son mucho más grandes que las constantes de acoplamiento J_{AX} , entre los espines A y X⁸. Este Hamiltoniano está definido como (1)

$$\hat{H} = \hat{H}_z + \hat{H}_J \quad (1)$$

Donde $\hat{H}_z = \sum_{k=1} \omega_{0k} \hat{I}_{zk}$ es el Hamiltoniano de Zeeman, \hat{I}_{zk} son los operadores de momento angular en z para el espín k-ésimo, y $\hat{H}_J = 2\pi \sum_{j < k} J_{jk} (\hat{I}_j \cdot \hat{I}_k)$ es el Hamiltoniano de acople escalar.

El hamiltoniano de la ec. 1 para un sistema AX posee cuatro estados propios de energías descrita por $|\alpha\alpha\rangle, |\alpha\beta\rangle, |\beta\alpha\rangle$ y $|\beta\beta\rangle$ denominados estados de producto Zeeman de dos partículas de espín-1/2. En la notación $|\alpha\beta\rangle$, α indica que el momento angular en z del espín A tiene valores definidos +1/2 y β indica el momento angular en z para el espín X tiene un valor -1/2. Es posible representar en un diagrama de energías para observar la interacción de este sistema como se observa en la figura 1. En general el desdoblamiento que se observa se debe a la contribución que se da entre las componentes de cada espín.

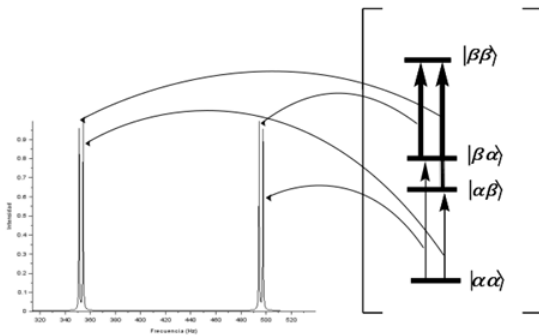


Figura 1. Ejemplo de un espectro de RMN para un sistema de dos espines débilmente acoplado.

Para un sistema AB donde $|2\pi J_{AB}| \sim |\omega_A - \omega_B|$, a medida que se van acercando las señales se puede observar que estas comienzan a distorsionarse, produciendo lo que se conoce como el “efecto techo”, esta complejidad con la que se va tornando el sistema causa una combinación de la base de productos de funciones de espín⁹, en donde las funciones propias se vuelven combinaciones lineales del tipo (2) debido a las interacciones producidas por los componentes de momento de espín magnéticos $I_{xy}, I_{xx}, I_{yy}, etc.$

$$\begin{aligned} \hat{H}|\alpha\alpha\rangle &= |\alpha\alpha\rangle \\ \hat{H}|\alpha\beta\rangle &= \cos(\theta)|\alpha\beta\rangle + \sin(\theta)|\beta\alpha\rangle \\ \hat{H}|\beta\alpha\rangle &= \cos(\theta)|\beta\alpha\rangle - \sin(\theta)|\alpha\beta\rangle \\ \hat{H}|\beta\beta\rangle &= |\beta\beta\rangle \end{aligned} \quad (2)$$

Como consecuencia los espectros simulados y experimentales de un sistema complejo AB aparecen más señales que las que corresponden a un sistema más simple AX⁸. En la figura 2 se puede ver representado un sistema generado por la ec 1, en donde el efecto del acople fuerte genera el “efecto tejado”.

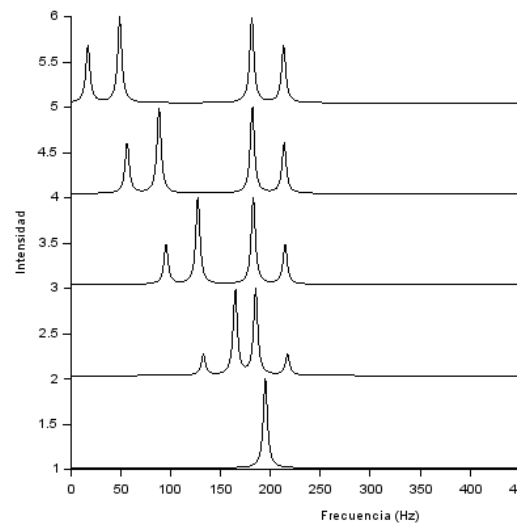


Figura 2. Espectro de un sistema AB de arriba hacia abajo donde la frecuencia varía de 100-200 Hz, con un acople de 10Hz.

Para poder representar un ensamble se hace necesario considerar las contribuciones de todos los espines lo que requiere el uso de un operador densidad $\rho(t)$. Para esto se hace uso de la ecuación diferencial de movimiento de Liouville-von Neumann¹⁰⁻¹³

$$\frac{d}{dt}\rho(t) = -i[H(t), \rho(t)] \quad (3)$$

Cuya solución formal es:

$$\rho(t) = U(t)\rho(0)U(t)^{-1} \quad (4)$$

El problema se origina en el cálculo del operador de evolución de tiempo

$$\hat{U}_H = e^{-i\hat{H}t} \quad (5)$$

El cálculo del operador de evolución (ec. 5) para sistemas acoplados de múltiples espines hace necesario el uso de aproximaciones matemáticas, es por esto que se propone utilizar la fórmula de Trotter-Suzuki la cual descompone el Hamiltoniano como una suma de matrices que son fáciles de exponenciar, los cuales son usados para aproximar el operador de evolución del Hamiltoniano completo¹⁴.

Existen diferentes aproximaciones para el cálculo de matrices exponenciales como lo es la aproximación de Peano-Beaker o la aproximación de Padé, sin embargo no todas preservan algunas propiedades analíticas de las matrices (Hermiticidad, unitariedad) deseadas de los sistemas originales. Es posible aproximar estas limitaciones por medio de la descomposición Trotter-Suzuki (DTS), lo cual lo hace una aproximación ampliamente usada en los últimos años¹⁵⁻¹⁷ en distintos cálculos matemáticos, entre los cuales tenemos transiciones de fases en sistemas cuánticos desordenados, métodos de minimización en sistemas acoplados, el análisis de diferentes sistemas físicos con distribuciones continuas, análisis de la cinética de sistemas atómicos, problemas estructurales electrónicos entre otros. El uso de esta aproximación en el cálculo de un propagador (ec. 5) en el tiempo, también se ha discutido debido a la facilidad de uso y eficiencia al implementarlo en simulaciones con el cual en sistemas grandes de espín se pueden explotar estas propiedades del mismo, pero corre con la desventaja de aumentar significativamente el número de cálculos presente durante la simulación¹⁸⁻²¹

Para un sistema simple AB su representación matricial $H_{ij} = \langle \varphi_i | \hat{H} | \varphi_j \rangle$:

$$\begin{pmatrix} \frac{J_{AB}}{4} + \frac{\omega_A}{2} + \frac{\omega_B}{2} & \dots & \dots & 0 \\ \vdots & -\frac{J_{AB}}{4} + \frac{\omega_A}{2} - \frac{\omega_B}{2} & \frac{J_{AB}}{2} & \vdots \\ 0 & \dots & -\frac{J_{AB}}{4} - \frac{\omega_A}{2} + \frac{\omega_B}{2} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \frac{J_{AB}}{4} - \frac{\omega_A}{2} - \frac{\omega_B}{2} \end{pmatrix}$$

Figura 3. Representación matricial un sistema AB .

Es necesario resaltar que en estos sistemas hay componentes que no conmutan entre sí

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^M \hat{H}_i, [\hat{H}_i, \hat{H}_j] \neq 0 \quad (6)$$

por lo cual no es posible evaluarlos de forma directa en la exponencial, con excepción de sistemas pequeños en donde los Hamiltonianos pueden ser diagonalizados numéricamente²².

El cálculo de las matrices exponenciales se puede generar por medio de una descomposición propia de las matrices a utilizar, pero a medida que el número de espines N aumenta, las dimensiones de la representación matricial del Hamiltoniano lo hace de la forma 4^N en el espacio de Hilbert, y su cálculo se vuelve computacionalmente costoso. La DTS aproxima la exponencial de una suma de operadores como un producto de operadores exponenciales sin perder la simetría del operador exponencial original, al descomponer el Hamiltoniano (1) en Hamiltonianos locales²⁰⁻²¹.

$$\begin{aligned} & \exp\left(\sum_{j=1}^P A_j\right) \\ &= \lim_{m \rightarrow \infty} (e^{A_1/m} e^{A_2/m} \dots e^{A_P/m})^m \end{aligned} \quad (7)$$

En donde A_p son representaciones matriciales que no necesariamente conmutan entre sí, pero tienen que cumplir la condición de hermiticidad, lo cual asegura que las funciones propias asociadas con valores propios no degenerados sean ortonormales y que los valores propios del sistema sean reales. Esta no conmutatividad genera que el cálculo de la exponencial no tenga una solución exacta, sin embargo es posible

acercarse a valores muy exactos cuando se hace a un número finito de aproximaciones m , denominada la dirección de Trotter (DT).

$$\left\| \exp\left(\sum_{p=1}^P A_p\right) - \left\{e^{A_1/m} e^{A_2/m} \dots e^{A_p/m}\right\}^m \right\|$$

$$\leq \frac{2}{m} \left(\sum_{j=1}^p \|A_p\|\right)^2 \exp\left(\frac{m+2}{m} \sum_{p=1}^p \|A_p\|\right)$$

(8)

En donde el error medido en una norma arbitraria de la ec. 8, se encuentra acotado superiormente por la ec. 9, en cuyo caso K es un integrando positivo arbitrario, que denota el número de matrices que se dividió el Hamiltoniano total²⁵.

La DTS ofrece una manera simple de mejorar la exactitud de la aproximación a $U(t)$ sin cambiar las propiedades fundamentales de esta misma.

$$\tilde{U}_1(t) = U(t) = \left(\prod_{p=1}^N e^{A_p/n}\right)^n$$

(9)

$$\tilde{U}_2(t) = \tilde{U}_1^\dagger(-t/2) \tilde{U}_1(t/2)$$

(10)

La ec. 9 se denomina aproximación de primer orden y la ec. 10 de segundo orden, la cual posee un error mucho menor a la aproximación de primer orden, mejorando la exactitud de la DTS, sin embargo esto aumenta el número de operaciones que se deben de realizar, incrementando el costo computacional²⁶⁻²⁸.

METODOLOGÍA

Se construyó un simulador en Scilab, para un sistema de espín AB partiendo de las matrices de Pauli, con las cuales se obtiene una función que permitiese generar los operadores para un número N de espines.

Posteriormente se generó el Hamiltoniano total para estos dos sistemas de espines, en los que encontraban presentes el Hamiltoniano de Zeeman y el Hamiltoniano de acople escalar como se muestra en la ec.1. Subsecuentemente se evaluaron estos sistemas de dos maneras diferentes: la primera, usando los Hamiltonianos locales $H\omega_1, H\omega_2, HJ_z, HJ_x, HJ_y$. Con los cuales se crearon varios arreglos de exponenciales usando la ec. 8, a cada uno de estos sistemas se les generó un espectro de 1H RMN-1D y se comparó con los espectros del Hamiltoniano exacto y la aproximación de acople débil.

Para el segundo caso se parte del Hamiltoniano exacto como se muestra en la figura 3, la matriz generada por este sistema se descompuso, en términos que se encontraban dentro de la diagonal y los términos por fuera de la diagonal. Al igual que la anterior descomposición a estos sistemas se les generó su correspondiente espectro y se compararon con los espectros del Hamiltoniano exacto y la aproximación de acople débil.

También se hizo uso de una descomposición de primer y segundo orden ec. 9-10, generando un propagador para cada caso. Con la ec. 5 se generó la matriz densidad, con la cual se calcularon los valores propios de la parte real e imaginaria del sistema. Por último se hizo uso de relajación clásica para poder generar una señal decayente en el tiempo, y así generar los espectros de RMN 1H -1D. La figura 4 describe de una manera más general todo el procedimiento realizado en el simulador.

1.	<p>Generar base de operadores de momento angular.</p> $B_s = 2^{(q-1)} \prod_{k=1}^N (I_{k\alpha})^{\alpha_{ks}}$ <p>Donde N= Número total de núcleos l=1/2 en un sistema de espines, k=índice o núcleo, $\alpha=x,y$ o z, q=número de operadores en la productoria, α_{ks}=Para un q de número de espines.</p>
2.	<p>Generar matriz densidad en el estado inicial, de la manera:</p> $\rho(0) = I_z + S_z$
3.	<p>Establecer parámetros de frecuencia (ω) y acople (J).</p> $n_p = N + \frac{N(N-1)}{2}$ <p>N → Numero de espines. n_p → Número de parámetros.</p>
4.	<p>Generar el Hamiltoniano de acuerdo a la ec. (1).</p>
5.	<p>Generar la DTS según la ecuación (7) para primer y segundo orden.</p>
6.	<p>Por medio de la ecuación 3 hacer la matriz densidad en el tiempo.</p>
7.	<p>Generar los valores esperados de los observables reales e imaginarios, de la matriz densidad.</p> $Re = I_{ex} + I_{xe} \quad Im = I_{ey} + I_{ye}$ $\langle Re \rangle = tr\{Re \rho(t)\} \quad \langle Im \rangle = tr\{Im \rho(t)\}$
8.	<p>Cálculo de las componentes de la señal de RMN s(t)</p> $s_A(t) = Re\{s(t)\} \quad s_B(t) = Im\{s(t)\}$ $s(t) = s_A(t) + s_B(t) \sim exp\{i(\Omega^0 - \lambda)t\}$
9.	<p>Usando los componentes del punto anterior, se construye la exponencial decayente para la relajación clásica.</p> $s_R(t) = exp[-t_r * t] * Re$ $s_I(t) = exp[-t_r * t] * Im$
10.	<p>Hacer la transformada de Fourier para la función obtenida del propagador de Liouville von Neumann, se utiliza Fast Fourier Transform proporcionada por Scilab.</p> $S(\Omega) = \sum_{t=1}^n s_R(t) exp\left\{\frac{-i\Omega t}{\pi}\right\} (t-1)(\Omega-1) dt$
11.	<p>Generar espectros con la formula</p> $S(\Omega) = Re\{S(\Omega)\} + Im\{S(\Omega)\}$

tr es una constante de tiempo aleatoria, la cual genera que el sistema decaiga en un tiempo determinado.

Figura 4. Pseudo código del simulador Trotter-Suzuki

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los espectros generados con la aproximación de TS para un sistema de dos espines AB, en su gran mayoría no presentan el efecto formado con la presencia de un acople fuerte (Efecto tejado), como es posible observar en la figura 5, en donde se realizó un barrido de las posibles permutaciones de Hamiltonianos en una exponencial que constaba de 5 términos, con una descomposición de segundo orden.

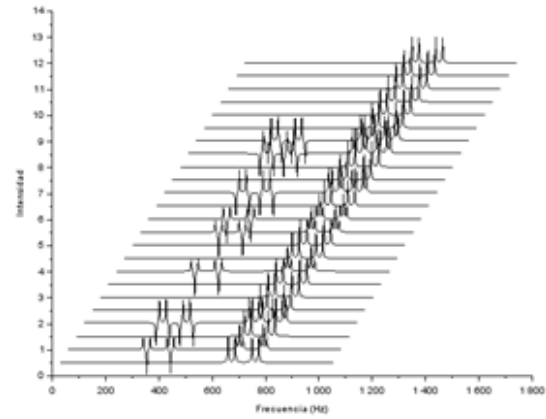


Figura 5. Posibles descomposiciones para un sistema de dos espines, utilizando una descomposición de cinco exponenciales matriciales en la aproximación TS.

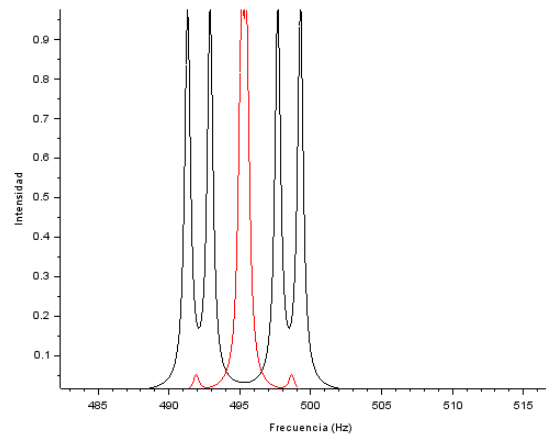


Figura 6. Espectro de RMN ¹H-1D usando la aproximación Trotter-Suzuki (Negro) vs espectro

del Hamiltoniano exacto, $J=10\text{Hz}$, $\omega_1=100\text{Hz}$, $\omega_2=110\text{Hz}$.

En la gran mayoría de los diferentes espectros de ^1H RMN-1D se puede observar el desdoblamiento generado por el acople escalar, pero no el efecto techo que se produce cuando estos sistemas de espín AB se vuelven complejos por su cercanía, al comparar estos sistemas con la aproximación de acople débil como se evidencia en la (Figura 6), resultan ser simétricos, en otros casos los espectros generados no presentaban por lo menos un desdoblamiento en presencia de acople.

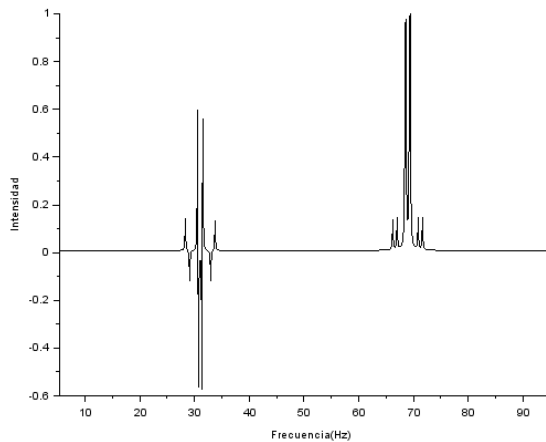


Figura 7. Espectro de RMN con señal anómala, recopilado de las posibles permutaciones para un sistema de dos espines mostrados en la figura 5.

Otro caso, es el presentado en la figura 7. Este espectro generado por el simulador, exhibe señales anómalas en la parte izquierda, en donde en principio pareciera como si hubiera problema con las componentes reales e imaginarias de las señales en el espectro, así que al tratarse de una aproximación matemática se hayan producido errores en la simulación que produzcan estos resultados. Por otra parte es posible observar en la figura 8 cómo se genera el efecto techo cuando hay presencia de acople fuerte.

La señal anómala mostrada previamente, se logró modificar levemente al corregir el tiempo de adquisición en la propagación del

sistema (Figura 8) y posteriormente se pasó a observar el comportamiento de este sistema en particular al estar sometido a valores por debajo de $0 \leq (\omega_A - \omega_B)/J_{AB}$ (Figura 9), en donde es posible remarcar el efecto tejado en este sistema.

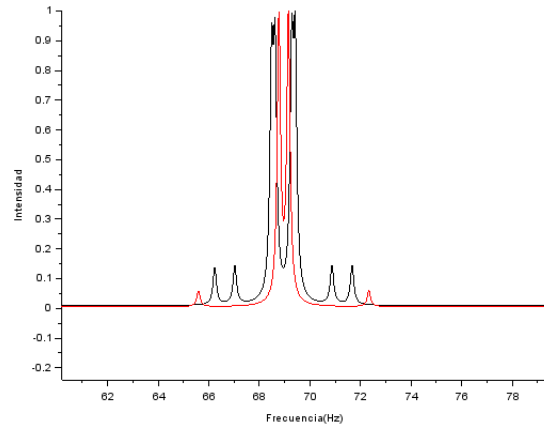


Figura 8. Comparación entre el espectro de la figura 7 (Línea negra) y el Hamiltoniano exacto (Línea roja).

Al descomponer el sistema de estudio en diferentes Hamiltonianos locales y separarlos en diferentes exponenciales, se pueden generar una serie de eventos o inconvenientes, en donde los relevantes para este caso son los términos o valores dentro de la matriz exponencial que adquieren valores mucho más pequeños y la existencia de más términos dentro de estas representaciones matriciales. La aproximación hace uso de la propiedad de la ec.12

$$e^A = \left(e^{A/m} \right)^m \quad (12)$$

Con la cual Suzuki estableció que los operadores de estos sistemas no necesariamente tienen que conmutar entre ellos, pero si es recomendable que los términos dentro de cada Hamiltoniano local conmuten, el sistema generado en la figura 8 no cumple con ninguna de estas dos características. El uso de esta identidad conlleva a una gran dificultad, la cual ocurre cuando los términos a/m , ('a' constantes

dentro de la exponencial), son mucho mayores a la constante 'a'

$$\|e^{aA+aB}\| \ll \|e^{aA/m}e^{aB/m}\|^m \quad (13)$$

Los valores a/m en algunos casos generan términos mucho mayores o mucho menores a los valores reales dentro de la matriz exponencial, generando grandes inconvenientes al final de la aproximación.

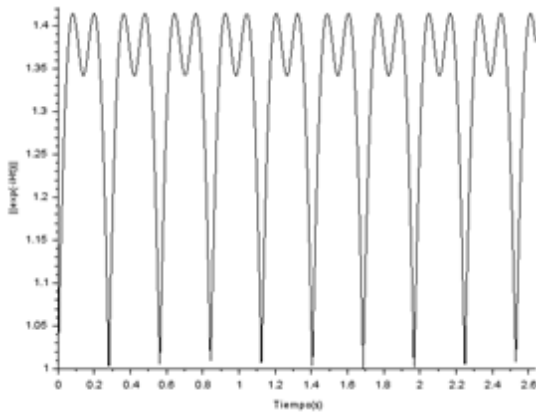


Figura 9. Representación de la norma exponencial del Hamiltoniano exacto vs tiempo.

Como se puede observar en la figura 9 se describe la tendencia de a/m en el Hamiltoniano exacto, y los valores que pueden tomar las diferentes particiones a/m . Es posible observar la gran variabilidad que tienen estos valores a medida que se avanza en un tiempo determinado, es por esta razón que se sugiere que la aproximación se encuentre en intervalos de tiempo pequeños, con lo cual se asegura la dispersión tan grande de datos en las representaciones matriciales, evitando en cierta medida producir posibles resultados anómalos como los que se describieron anteriormente. Por otra parte a medida que se particiona la exponencial de estudio la diferencia de los valores obtenidos de los sistemas exactos se vuelve remarcablemente notoria, la no conmutatividad entre los diferentes valores genera que la evaluación de las direcciones de Trotter, se vuelvan mucho más tediosas debido a la gran cantidad de permutaciones

que pueden haber entre los diferentes sistemas.

El error generado por estas dos situaciones es posible reducirlo al aumentar el número de orden (m) o dirección de Trotter, pero esto también conlleva a ciertas implicaciones al momento de evaluar un espectro de RMN ^1H -1D. Como ejemplo se puede remarcar el caso de un primer orden el cual posee 4 términos para un sistema simple donde se usa una base

$$\begin{aligned} \tilde{U}_1(t) &= e^{-it(A+B+C+D+E)} \\ &= \left(e^{-itA/m} e^{-itB/m} e^{-itC/m} e^{-itD/m} e^{-itE/m} \right)^m \end{aligned} \quad (14)$$

El error generado para el primer y segundo orden con la ec. (8) es observado en la tabla 1 para la señal anómala presentada anteriormente.

Tabla 1. Normas matriciales para el primer y segundo orden del espectro generado en la figura 7.

	$\left\ \exp\left(\sum_{p=1}^p A_p\right) - \left\{ e^{A_1/m} e^{A_2/m} \dots e^{A_p/m} \right\}^m \right\ $
Primer orden	1.9192591
Segundo orden	1.924802

El cálculo del error relativo de las representaciones matriciales denota el número de dígitos al cual nuestro método se acerca. También en cada orden de descomposición las cifras significativas nos generan esta certeza, los cuales para el primer orden sería de 7 dígitos y para el segundo de 6. Generalmente se dice que una aproximación matemática gana cifras

significativas con respecto a un valor experimental o exacto, con el número de cifras decimales por debajo del 0, en nuestro caso los valores de la norma se encuentran por encima de 1 con lo cual se puede establecer que con el primer y segundo orden no se ganaron cifras significativas, así el primer orden tenga un valor de cifras significativas más alto.

CONCLUSIONES

La gran facilidad para la implementación de la descomposición Trotter-Suzuki, lo convierte en un algoritmo matemático muy útil al momento de analizar diferentes sistemas cuánticos. En el caso de los sistemas de espín se pudo observar que esta herramienta solventa algunos de los inconvenientes que poseen los sistemas de espín fuertemente acoplados, sin embargo las señales extra que se generan en los espectros de resonancia y los múltiples sistemas que no se pueden usar (Ver figura 5), convierten el análisis de esta aproximación en una tarea dispendiosa, debido a que es necesario mirar las características que ofrecen las múltiples posibilidades de descomposición en un sistema de espín determinado.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Stoll, S.; Schweiger, A. EasySpin, a Comprehensive Software Package for Spectral Simulation and Analysis in EPR. *J. Magn. Reson.* 2006, 178 (1), 42–55.
- (2) Castillo, A. M.; Patiny, L.; Wist, J. Fast and Accurate Algorithm for the Simulation of NMR Spectra of Large Spin Systems. *J. Magn. Reson.* 2011, 209 (2), 123–130.
- (3) Govindaraju, V.; Young, K.; Maudsley, A. A. Proton NMR Chemical Shifts and Coupling Constants for Brain Metabolites. *NMR Biomed* 2000, 13, 129–153.
- (4) Bak, M.; Rasmussen, J. T.; Schultz, R.; Vosegaard, T.; Nielsen, N. C.; Bjerring, M.; Malmendal, A.; et al. Nmr-SIMPSON. *J. Magn. Reson.* 2002, 147 (2), 28–45.
- (5) Laatikainen, R.; Tiainen, M.; Korhonen, S.; Niemitz, M. Computerized Analysis of Solution-State Spectra. *eMagRes* 2011, 1–11.
- (6) Trotter, H. F. ON THE PRODUCT OF SEMI-GROUPS OF OPERATORS. 1958, 545–551.
- (7) Masuo Suzuki, Seiji Miyashita, Akira Kuroa; Monte Carlo Simulation of Quantum Spin Systems I.; Progress of Theoretical Physics, 1977, 58(2), 1377-1387.
- (8) Malcolm H. Levitt. Spin Dynamics, Basics of Nuclear Magnetic Resonance. Second Edition, John Wiley & Sons Inc., 2007.
- (9) Ernst, R. R.; Bodenhausen, G.; Wokaun, A. Principles of nuclear magnetic resonance in one and two Dimensions; Clarendon Press Oxford, 1987, 376-377.
- (10) Bodenhausen, G.; Freeman, R.; Morris, G. A.; Turner, D. L. NMR Spectra of Some Simple Spin Systems Studied by Two-Dimensional Fourier Transformation of Spin Echoes. *J. Magn. Reson.* 1978, 31 (1), 75–95.
- (11) De Raedt, H. Product Formula Algorithms for Solving the Time Dependent Schrödinger Equation. *Comput. Phys. Reports* 1987, 7 (1), 1–72.
- (12) Kosloff, R. Propagation Methods for Quantum Molecular Dynamics. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1994, 45 (1), 145–178.
- (13) Poulin, D.; Hastings, M. B.; Wecker, D.; Wiebe, N.; Doherty, A. C.; Troyer, M. The Trotter Step Size Required for Accurate Quantum Simulation of Quantum Chemistry. *Quantum Inf. Comput.* 2014, 15 (5–6), 13.
- (14) Jaschke, D.; Wall, M. L.; Carr, L. D. Open Source Matrix Product States: Opening Ways to Simulate Entangled Many-Body

- Quantum Systems in One Dimension. *Comput. Phys. Commun.* 2018, 225, 59–91.
- (15) Jiang, H. C.; Weng, Z. Y.; Xiang, T. Accurate Determination of Tensor Network State of Quantum Lattice Models in Two Dimensions. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 101 (9), 1–4.
- (16) Babbush, R.; McClean, J.; Wecker, D.; Aspuru-Guzik, A.; Wiebe, N. Chemical Basis of Trotter-Suzuki Errors in Quantum Chemistry Simulation. *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.* **2015**, 91 (2).
- (17) De Raedt, H.; Hams, A. H.; Michielsen, K.; De Raedt, K. Quantum Computer Emulator. *Comput. Phys. Commun.* **2000**, 132 (1–2), 1–20.
- (18) De Raedt, H. Computer Simulation of Quantum Phenomena in Nano-Scale Devices. *Ann. Revs Comput. Phys* 1996, 107–146.
- (19) Henneke, F.; Liebmann, M. A Generalized Suzuki–Trotter Type Method in Optimal Control of Coupled Schrödinger Equations. *Comput. Vis. Sci.* 2015, 17 (6), 277–293.
- (20) Wittek, P.; Cucchietti, F. M. A Second-Order Distributed Trotter-Suzuki Solver with a Hybrid CPU-GPU Kernel. *Comput. Phys. Commun.* 2013, 184 (4), 1165–1171.
- (21) Predescu, C. Highly Optimized Fourth-Order Short-Time Approximation for Path Integrals. *J. Phys. Chem. B* 2006, 110 (2), 667–670.
- (22) Sandvik, A.; Kurkijärvi, J. Quantum Monte Carlo Simulation Method for Spin Systems. *Phys. Rev. B* 1991, 43 (7), 5950–5961.
- (23) David J. Tannor, Introduction-to-Quantum-Mechanics-A-Time-Dependent-Perspective, University science books, 2007.
- (24) Bandrauk, A. D.; Shen, H. Exponential Split Operator Methods for Solving Coupled Time-Dependent Schrödinger Equations. *J. Chem. Phys.* 1993, 99 (2), 1185–1193.
- (25) Menon, G.; Ray, P. “*Physics of Disordered Systems*”; Texts and Readings in Physical Science, 2013, 63-67
- (26) De Raedt, H.; Michielsen, K. Computational Methods for Simulating Quantum Computers. 2004.
- (27) Suzuki, M. General Theory of Fractal Path Integrals with Applications to Many-Body Theories and Statistical Physics. *J. Math. Phys.* 1991, 32 (2), 400–407.
- (28) Wiebe, N.; Berry, D.; Høyer, P.; Sanders, B. C. Higher Order Decompositions of Ordered Operator Exponentials. *J. Phys. A Math. Theor.* 2010, 43 (6), 1–16.