

# Current Topics in Theoretical Chemistry - School



**Instructor:**

Joel Yuen-Zhou

**TEMA**

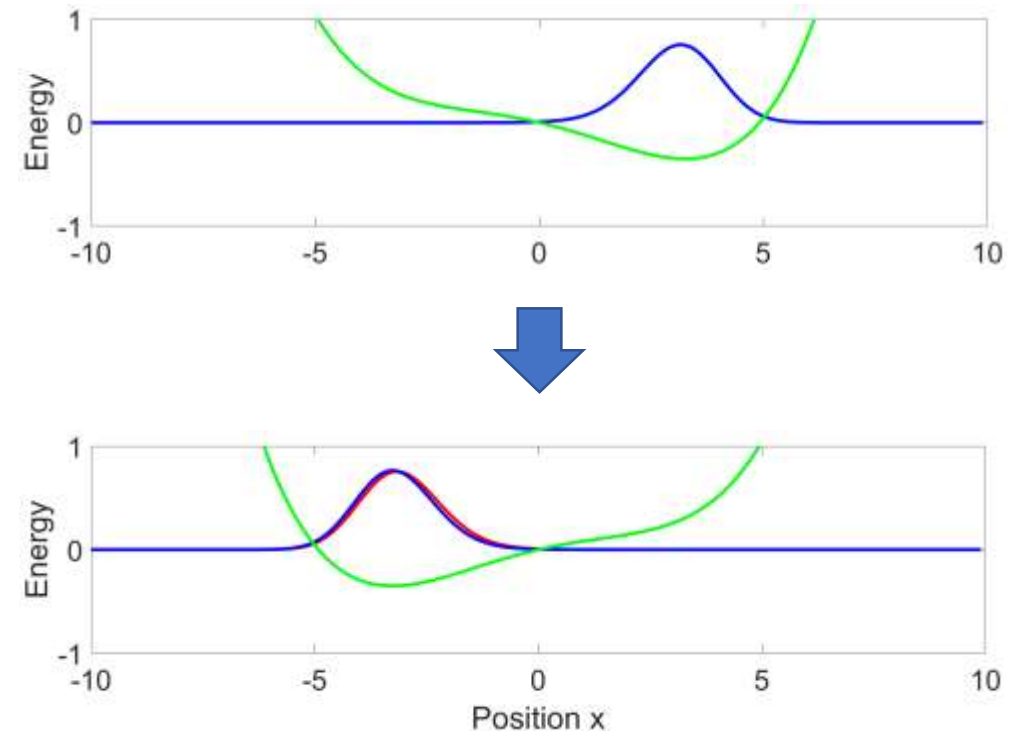
La ecuación de Schrödinger y  
los procesos adiabáticos



USFQ, Quito, Ecuador, Junio de 2019

# PLAN DE HOY

- (a) Las ecuaciones de Schrödinger
- (b) Solución numérica de las ecuaciones de Schrödinger
- (c) Procesos adiabáticos



# (a) Las ecuaciones de Schrödinger (ES)



*Erwin Schrodinger (1887-1961)*

La Ecuación de Schrodinger (ES) dependiente del tiempo (DT) dicta la evolución de la función de onda  $|\psi(t)\rangle$  de un sistema cuántico cerrado gobernado por un Hamiltoniano  $H(t)$  ( $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  es la constante de Planck reducida):

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

Si el Hamiltoniano es independiente del tiempo (IT),  $H(t) = H$ , es posible encontrar la evolución del sistema en términos de una expansión en los autoestados  $\{|\psi_n\rangle\}$  de  $H$  (ESIT):

$$H|\psi_n\rangle = \epsilon_n|\psi_n\rangle$$

JUSTIFICACIÓN:

# (a) Las ecuaciones de Schrödinger (ES)

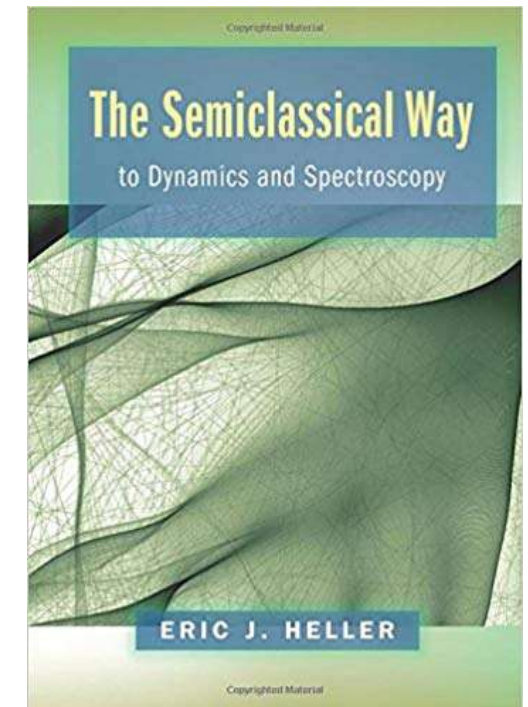
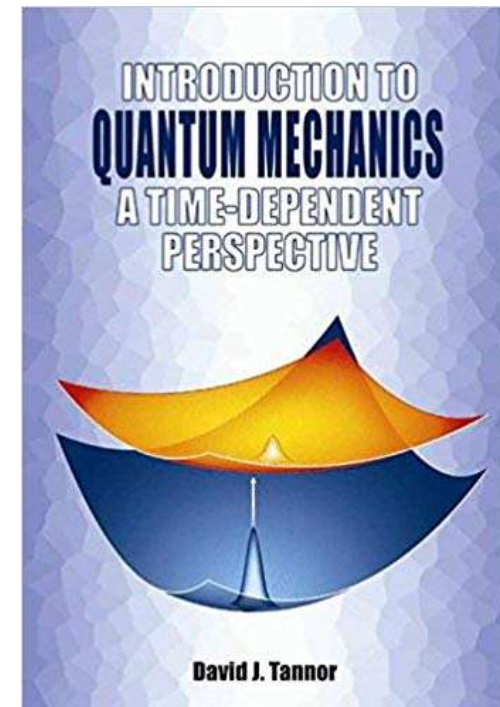
Si el Hamiltoniano  $H$  es independiente del tiempo, en principio sólo necesitamos:

(a) Resolver la ESIT,  $H|\psi_n\rangle = \epsilon_n|\psi_n\rangle$  donde  $n = 1, 2, \dots$

(b) Proyectar la función de onda a  $t = 0$  en la base de autoestados de  $H$ ,  $\{|\psi_n\rangle\}$ .

... (5)

Sin embargo, en muchas ocasiones  $H(t)$  es DT y la ec. (5) no aplica. En otras ocasiones, aunque  $H$  sea IT, conviene eludir la solución de la ESIT y resolver directamente la ESDT.



De cualquier manera, es útil desarrollar herramientas computacionales para resolver la ESIT y la ESDT.

## (b) Solución numérica de la ESIT

Ecuación de Schrodinger (ES) independiente del tiempo (IT):

$$H |\psi_n\rangle = \epsilon_n |\psi_n\rangle$$

En representación espacial:

### DISCRETIZACIÓN "A FUERZA BRUTA" DE LA ESIT

- Representemos a la función de onda  $\psi_n(x)$  como un vector  $\Psi^{(n)}$  en una malla discreta de  $N$  estados localizados  $x_1 \rightarrow |1\rangle, x_2 \rightarrow |2\rangle, \dots, x_N \rightarrow |N\rangle$  donde  $x_n - x_{n-1} = \Delta$ :  
$$\psi_n(x) \rightarrow \Psi^{(n)} = [\psi_n(x_1); \psi_n(x_2); \dots; \psi_n(x_N)] = [\langle 1|\psi_n\rangle; \langle 2|\psi_n\rangle; \dots; \langle N|\psi_n\rangle].$$
- Aproximemos las derivadas en términos de diferencias finitas.

# (b) Simulación numérica de la ESIT

Hemos convertido a la ESIT en un eigenproblema matricial para resolver en la computadora:

$$\underbrace{\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right]}_{=H} \psi_n(x) = \epsilon \psi_n(x) \rightarrow \underbrace{\left[ \mathbb{K}' + \mathbb{V}' \right]}_{=H = \mathbb{K} + \mathbb{V}} \Psi^{(n)} = \epsilon_n \Psi^{(n)}$$

## Energía cinética K'

$$\mathbb{K}' = -\frac{\hbar^2}{2m} \mathbb{D}_2 = \frac{\hbar^2}{2m\Delta^2} \begin{bmatrix} 2 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 2 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 2 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 2 \end{bmatrix} = \frac{\hbar^2}{m\Delta^2} \begin{bmatrix} 10000 \\ 01000 \\ 00100 \\ 00010 \\ 00001 \end{bmatrix} - \frac{\hbar^2}{2m\Delta^2} \begin{bmatrix} 01000 \\ 10100 \\ 01010 \\ 00101 \\ 00010 \end{bmatrix}$$

## Energía potencial V'

$$\mathbb{V}' = \begin{bmatrix} V(x_1) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & V(x_2) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & V(x_3) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & V(x_4) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & V(x_5) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \langle 1|V|1 \rangle & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \langle 2|V|2 \rangle & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \langle 3|V|3 \rangle & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \langle 4|V|4 \rangle & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \langle 5|V|5 \rangle \end{bmatrix}$$

## n-ésimo autoestado

$$\Psi^{(n)} = \begin{bmatrix} \psi_n(x_1) \\ \psi_n(x_2) \\ \psi_n(x_3) \\ \psi_n(x_4) \\ \psi_n(x_5) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \langle 1|\psi \rangle \\ \langle 2|\psi \rangle \\ \langle 3|\psi \rangle \\ \langle 4|\psi \rangle \\ \langle 5|\psi \rangle \end{bmatrix}$$

## Energía cinética renormalizada K

$$\mathbb{K} = t \begin{bmatrix} 01000 \\ 10100 \\ 01010 \\ 00101 \\ 00010 \end{bmatrix}$$

## Energía potencial renormalizada V

$$\mathbb{V} = \begin{bmatrix} \langle 1|V|1 \rangle - 2t & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \langle 2|V|2 \rangle - 2t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \langle 3|V|3 \rangle - 2t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \langle 4|V|4 \rangle - 2t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \langle 5|V|5 \rangle - 2t \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} v_1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & v_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & v_3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & v_4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & v_5 \end{bmatrix}$$

## n-ésimo autoestado

$$\Psi^{(n)} = \begin{bmatrix} \psi_n(x_1) \\ \psi_n(x_2) \\ \psi_n(x_3) \\ \psi_n(x_4) \\ \psi_n(x_5) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \langle 1|\psi \rangle \\ \langle 2|\psi \rangle \\ \langle 3|\psi \rangle \\ \langle 4|\psi \rangle \\ \langle 5|\psi \rangle \end{bmatrix}$$

# (b) Simulación numérica de la ESIT

Hemos convertido a la ESIT en un eigenproblema matricial para resolver en la computadora:

$$\underbrace{\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right]}_{=H} \psi_n(x) = \epsilon \psi_n(x) \rightarrow \underbrace{\left[ \mathbb{K}' + \mathbb{V}' \right]}_{=H = \mathbb{K} + \mathbb{V}} \Psi^{(n)} = \epsilon_n \Psi^{(n)}$$

Perspectiva alternativa

**Energía cinética renormalizada K**

$$\mathbb{K} = t \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

**Energía potencial renormalizada V**

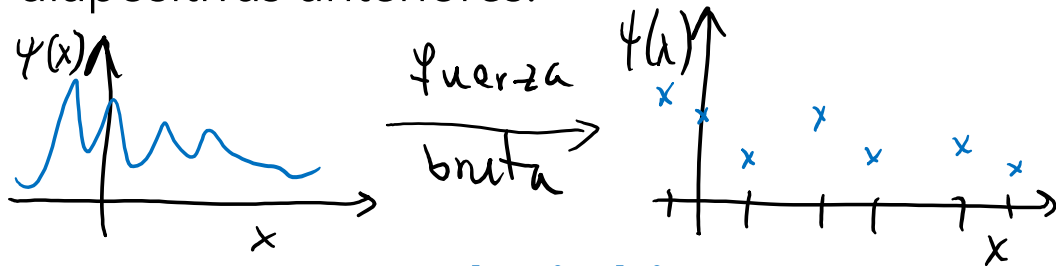
$$\mathbb{V} = \begin{bmatrix} \langle 1|V|1 \rangle - 2t & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \langle 2|V|2 \rangle - 2t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \langle 3|V|3 \rangle - 2t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \langle 4|V|4 \rangle - 2t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \langle 5|V|5 \rangle - 2t \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} v_1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & v_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & v_3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & v_4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & v_5 \end{bmatrix}$$

**n-ésimo autoestado**

$$\Psi^{(n)} = \begin{bmatrix} \psi_n(x_1) \\ \psi_n(x_2) \\ \psi_n(x_3) \\ \psi_n(x_4) \\ \psi_n(x_5) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \langle 1|\psi \rangle \\ \langle 2|\psi \rangle \\ \langle 3|\psi \rangle \\ \langle 4|\psi \rangle \\ \langle 5|\psi \rangle \end{bmatrix}$$

# (b) Simulación numérica de la ESIT

Para aplicaciones numéricas "serias" de la ESIT, **no se recomienda** utilizar la discretización a fuerza bruta (de diferencias discretas) presentada en las diapositivas anteriores.



**Energía cinética  $K'$**

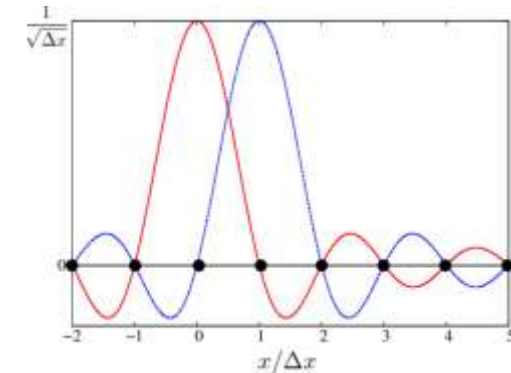
$$K' = -\frac{\hbar^2}{2m} \mathbb{D}_2 = \frac{\hbar^2}{2m\Delta^2} \begin{bmatrix} 2 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 2 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 2 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 2 \end{bmatrix} = \frac{\hbar^2}{m\Delta^2} \begin{bmatrix} 10000 & 01000 & 00100 & 00010 & 00001 \\ 01000 & 10100 & 01010 & 00101 & 00010 \end{bmatrix}$$

**Energía potencial  $V'$**

$$V' = \begin{bmatrix} V(x_1) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & V(x_2) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & V(x_3) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & V(x_4) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & V(x_5) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \langle 1|V|1 \rangle & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \langle 2|V|2 \rangle & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \langle 3|V|3 \rangle & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \langle 4|V|4 \rangle & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \langle 5|V|5 \rangle \end{bmatrix}$$

En vez de eso, se puede utilizar una representación de variable discreta (*discrete variable representation*, DVR; ver por ejemplo Colbert & Miller, J. Chem. Phys. (1992) 96:1982-1991).

$$\phi_j(x) = \frac{1}{\sqrt{\Delta x}} \frac{\sin[\pi(x-x_j)/\Delta x]}{\pi(x-x_j)/\Delta x} = \frac{1}{\sqrt{\Delta x}} \text{Sinc}[\pi(x-x_j)/\Delta x]$$



$$T_{ij} = \frac{\hbar^2 (-1)^{i-j}}{2m\Delta x^2} \begin{cases} \pi^2/3 & i = j \\ 2/(i-j)^2 & i \neq j \end{cases}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi_i^*(x) V(x) \phi_j(x) dx = V(x_i) \delta_{ij}$$



## (b) Simulación numérica de la ESDT

Recordemos que si el Hamiltoniano  $H$  es IT:

$$|\Psi(0)\rangle = \sum_n c_n(0) |\Psi_n\rangle \Rightarrow |\Psi(t)\rangle = \sum_n c_n(0) e^{-iE_n t/\hbar} |\Psi_n\rangle \text{ donde } c_n(0) = \langle \Psi_n(0) | \Psi(0) \rangle$$

... (5)

Podemos reescribir la evolución temporal de la función de onda sin invocar los autoestados de  $H$ :

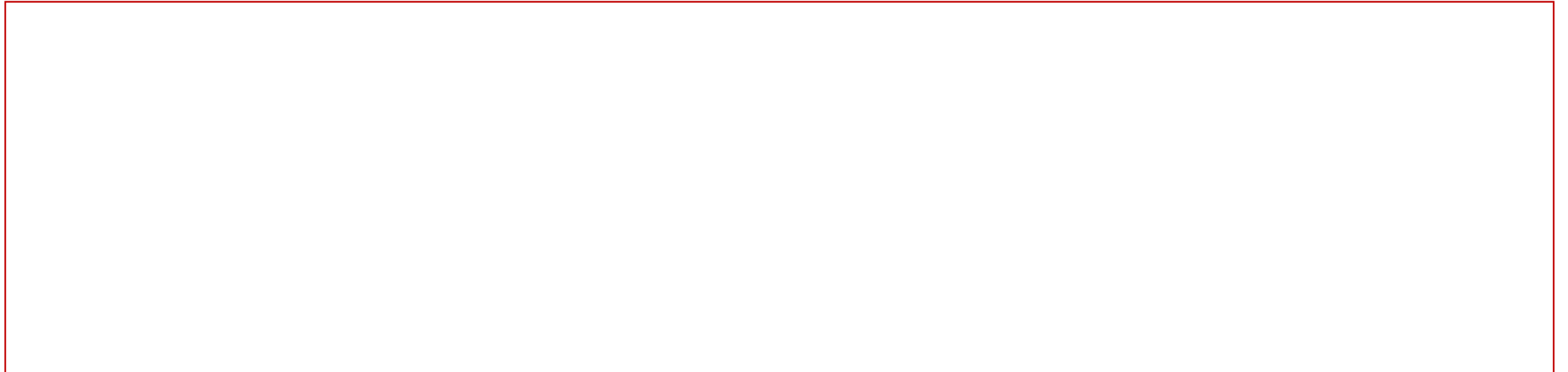
Note que  $U(t + \Delta t, t) = U(\Delta t)$  y  $U(\Delta t) = e^{-iH\Delta t/\hbar} = e^{-i(K+V)\Delta t/\hbar} = e^{-\frac{iV\Delta t}{2\hbar}} e^{-\frac{iT\Delta t}{\hbar}} e^{-\frac{iV\Delta t}{2\hbar}} + O(\Delta t^3)$  (éste es el método de "split operator", ver Tannor). Cada paso del propagador por tiempo  $\Delta t$  está dado por:

## (b) Simulación numérica de la ESDT

Si el Hamiltoniano  $H$  es IT:



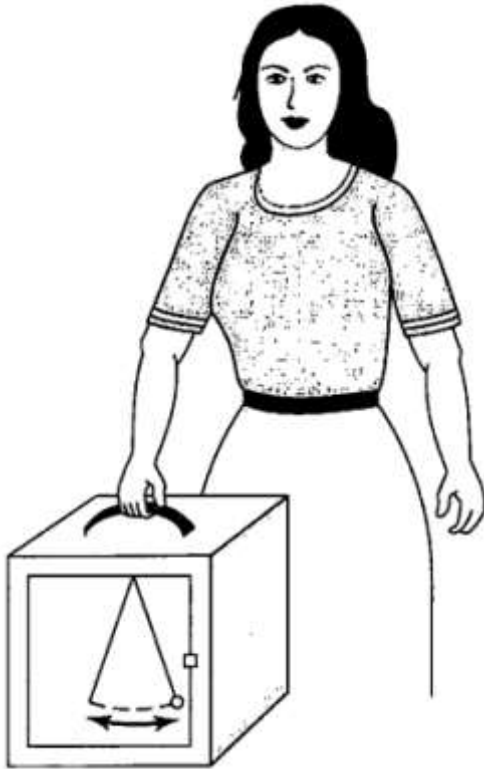
Aún cuando el Hamiltoniano es dependiente del tiempo, uno puede usar el método de split operator siempre y cuando  $\Delta t$  sea pequeño.



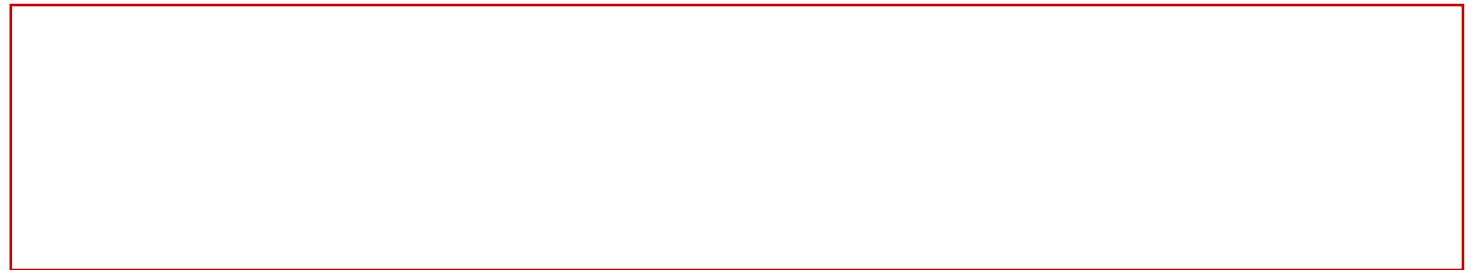
## (c) Procesos adiabáticos

**FIGURE 10.1: Adiabatic motion:** If the case is transported very gradually, the pendulum inside keeps swinging with the same amplitude, in a plane parallel to the original one.

*Griffiths, Introduction to Quantum Mechanics, Pearson Hall, 2005, página 369*



Condición de adiabaticidad:



## (c) Teorema adiabático (de mecánica cuántica)

Considere la ecuación de Schrodinger (ES) dependiente del tiempo (DT) con un Hamiltoniano DT  $H(t)$ :

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

A cada  $t$ , el espectro de autoestados instantáneos de  $H(t)$  es el conjunto  $\{|n(t)\rangle\}$  tal que:

$$H(t)|\psi(t)\rangle = \epsilon(t)|\psi(t)\rangle$$

Si  $H(t)$  varía lentamente (adiabáticamente) y no hay degenerancias en el espectro de  $H(t)$ ,

$$|\psi(0)\rangle = |n(0)\rangle \Rightarrow |\psi(t)\rangle = |n(t)\rangle$$

PRUEBA: