

# Current Topics in Theoretical Chemistry - School



**Instructor:**

Joel Yuen-Zhou

**TEMA**

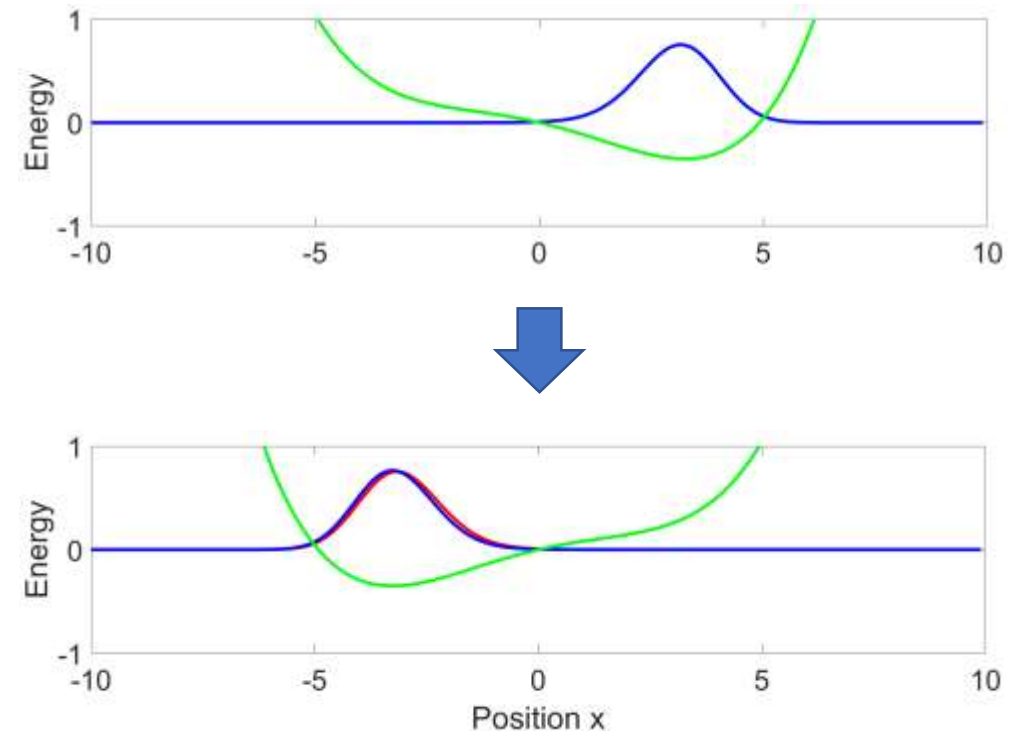
La ecuación de Schrödinger y  
los procesos adiabáticos



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):

$$i\hbar \frac{\partial |\Psi(t)\rangle}{\partial t} = H(t) |\Psi(t)\rangle \dots (1)$$

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):

$$H|\psi_n\rangle = \epsilon_n |\psi_n\rangle \dots (2)$$

JUSTIFICACIÓN:

$H$  es Hermítico  $\Rightarrow \{|\Psi_n\rangle\}$  es una base completa y ortogonal  
 $\langle \Psi_m | \Psi_n \rangle = \delta_{nm}$

$$\Rightarrow |\Psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\Psi_n\rangle \dots (3)$$

Insertar (3) en (1) y utilizamos (2)

$$i\hbar \frac{\partial \sum_n c_n(t) |\Psi_n\rangle}{\partial t} = H \sum_n c_n(t) |\Psi_n\rangle \\ = \sum_n \epsilon_n c_n(t) |\Psi_n\rangle \dots (4)$$

Proyectar (4) en  $\langle \Psi_m |$  y utilizar ortogonalidad:

$$i\hbar \langle \Psi_m | \frac{\partial \sum_n c_n(t) |\Psi_n\rangle}{\partial t} = \langle \Psi_m | \sum_n \epsilon_n c_n(t) |\Psi_n\rangle \\ \Rightarrow i\hbar \frac{\partial c_m(t)}{\partial t} = \epsilon_m c_m(t) \Rightarrow c_m(t) = c_m(0) e^{-i\epsilon_m t/\hbar} \\ = \underbrace{\langle \Psi_m | \Psi(0) \rangle}_{\text{proy. inicial}} \\ \Rightarrow |\Psi(t)\rangle = \sum_n c_n(0) e^{-i\epsilon_n t/\hbar} |n\rangle$$

# (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  $n = 1, 2, \dots$

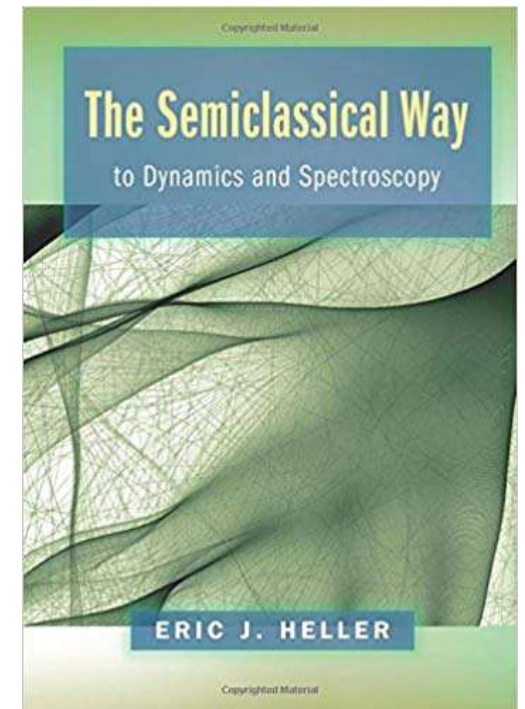
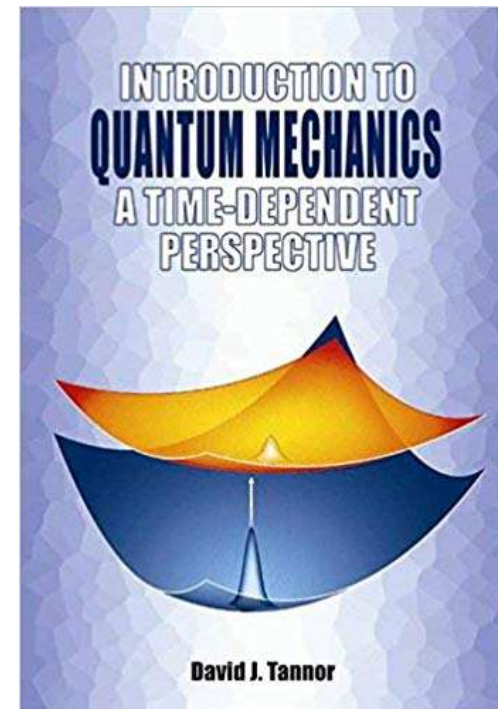
(b) Proyectar la función de onda a  $t = 0$  en la base de autoestados de  $H$ ,  $\{|\psi_n\rangle\}$ .

$$|\Psi(0)\rangle = \sum_n c_n(0)|\psi_n\rangle \Rightarrow |\Psi(t)\rangle = \sum_n c_n(0) e^{-i\epsilon_n t/\hbar} |\psi_n\rangle \text{ donde } c_n(0) = \langle\psi_n(0)|\Psi(0)\rangle \dots (5)$$

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.

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

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:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \psi_n(x) = \epsilon_n \psi_n(x)$$

### 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.

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial f(x)}{\partial x} \right|_{x_n} &= \frac{f(x_{n+1}) - f(x_n)}{\Delta} \Rightarrow \frac{\partial f(x)}{\partial x} \rightarrow \frac{1}{\Delta} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} f_1 \\ f_2 \\ f_3 \\ f_4 \\ f_5 \end{bmatrix} = D_1 \begin{bmatrix} f_1 \\ f_2 \\ \vdots \\ f_5 \end{bmatrix} \\ \left. \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} \right|_{x_n} &\approx \frac{f(x_{n+1}) - f(x_n)}{\Delta} - \frac{f(x_n) - f(x_{n-1}))}{\Delta} = \frac{f(x_{n+1}) - 2f(x_n) + f(x_{n-1}))}{\Delta^2} \Rightarrow \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \rightarrow \frac{1}{\Delta^2} \begin{bmatrix} -2 & 1 & & & \\ 1 & -2 & 1 & & \\ & 1 & -2 & 1 & \\ & & 1 & -2 & 1 \\ & & & 1 & -2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} f_1 \\ f_2 \\ \vdots \\ f_5 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

# (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

$$H = \sum_{n=1}^{N-1} t \left[ |n\rangle \langle n+1| + |n+1\rangle \langle n| \right] + \sum_{n=1}^N \bar{V}_n |n\rangle \langle n|$$

donde  $t = -\frac{\hbar^2}{2m\Delta^2}$  y  $\bar{V}_n = V(x_n) - 2t$

amplitud de salto entre sitios vecinos

potencial en el n-ésimo sitio

$H$  puede interpretarse como un Hamiltoniano de estado sólido donde los sitios están comunicados entre sí

## Energía cinética renormalizada $\mathbb{K}$

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

## Energía potencial renormalizada $\mathbb{V}$

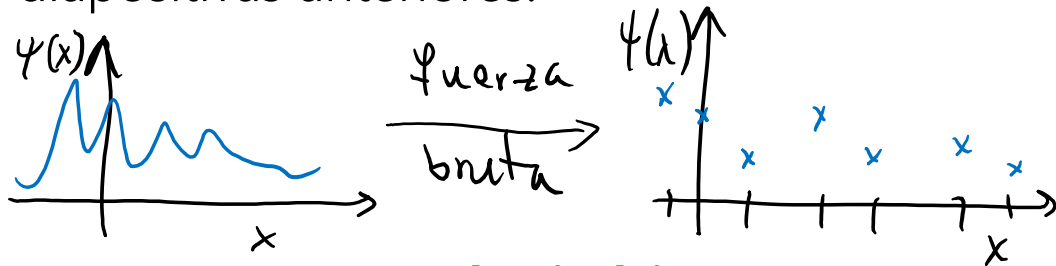
$$\mathbb{V} = \begin{bmatrix} \langle 1|V|1 \rangle - 2t & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \langle 2|V|2 \rangle - 2t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \langle 3|V|3 \rangle - 2t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \langle 4|V|4 \rangle - 2t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \langle 5|V|5 \rangle - 2t \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} v_1 & 0 & 0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

## 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'**

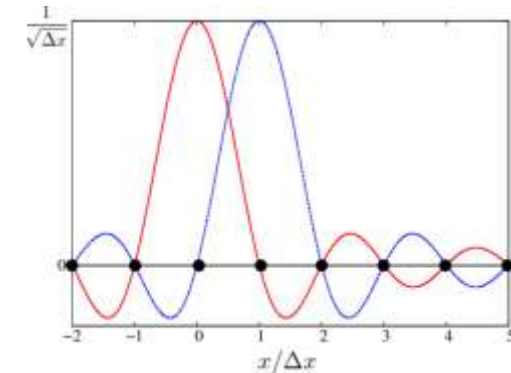
$$K' = -\frac{\hbar^2}{2m} \mathbb{D}_2 = \frac{\hbar^2}{2m\Delta^2} \begin{bmatrix} 2 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 2 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 2 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 2 \end{bmatrix} = \frac{\hbar^2}{m\Delta^2} \begin{bmatrix} 10000 & 01000 & 00100 & 00010 & 00001 \\ 01000 &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

**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).

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



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

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



## (b) Simulación numérica de la ESDT

Recordemos que si el Hamiltoniano  $H$  es IT:

$$|\Psi(0)\rangle = \sum_n c_n(0) |\Psi_n\rangle \Rightarrow |\Psi(t)\rangle = \sum_n c_n(0) e^{-i\epsilon_n t/\hbar} |\Psi_n\rangle \text{ donde } c_n(0) = \langle \Psi_n(0) | \Psi(0) \rangle \dots (5)$$

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

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n e^{-i\epsilon_n t/\hbar} c_n(0) |\Psi_n\rangle = e^{-iHt/\hbar} \sum_n c_n(0) |\Psi_n\rangle = \underbrace{e^{-iHt/\hbar}}_{=U(t,0)} |\Psi(0)\rangle$$

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:

- 1)  $e^{-iV\Delta t/2\hbar} |\Psi(t)\rangle = e^{-iV(x)\Delta t/2\hbar} \psi(x, t) = \psi_a(x, t)$
- 2)  $FT[\psi_a(x, t)] = \psi_a(k, t)$
- 3)  $e^{-iK\Delta t/\hbar} \psi_a(k, t) = e^{-i(\hbar^2 k^2/2m)\Delta t/\hbar} \psi_a(k, t) = \psi_b(k, t)$
- 4)  $IFT[\psi_b(k, t)] = \psi_b(x, t)$
- 5)  $e^{-iV\Delta t/2\hbar} \psi_b(x, t) = e^{-iV(x)\Delta t/2\hbar} \psi_b(x, t) = \psi(x, t + \Delta t)$

## (b) Simulación numérica de la ESDT

Si el Hamiltoniano  $H$  es IT:

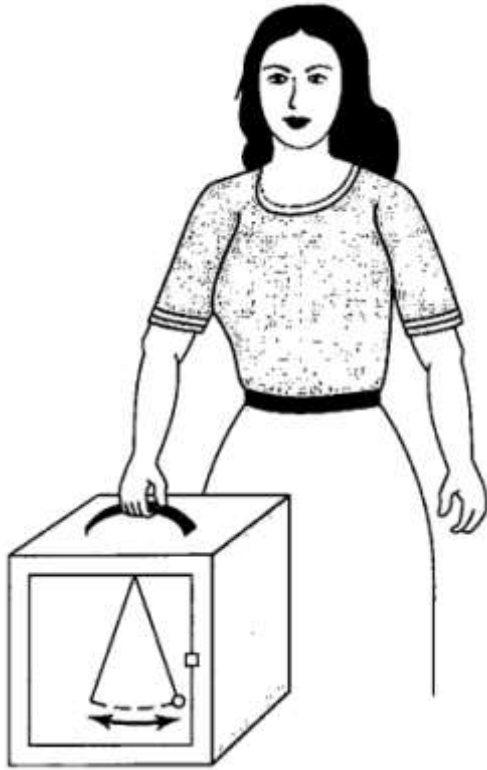
$$U(t, 0) \approx [U(\Delta t)]^{t/\Delta t} \quad \text{donde} \quad U(\Delta t) = e^{-iV\Delta t/2\hbar} e^{-ik\Delta t/\hbar} e^{-iV\Delta t/2\hbar}$$

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

$$U(t, 0) = U(t, t - \Delta t) U(t - \Delta t, t - 2\Delta t) \dots U(2\Delta t, \Delta t) U(\Delta t, 0)$$

donde  $U(t, t - \Delta t) = e^{-iV(t)\Delta t/2\hbar} e^{-ik\Delta t/\hbar} e^{-iV\Delta t/2\hbar}$

## (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:

Tiempo de transporte del péndulo  $\gg$  Periodo de oscilación del péndulo

# (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:

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

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

$$i\hbar \left[ \partial_t \langle m(t) | \psi(t) \rangle - \langle \partial_t m(t) | \psi(t) \rangle \right] = \epsilon(t) \langle m(t) | \psi(t) \rangle$$

$$i\hbar \partial_t c_m(t) = \epsilon_m(t) c_m(t) + \dot{\lambda} \langle \partial_x m(t) | \psi(t) \rangle$$

If  $\dot{\lambda} \approx 0 \Rightarrow c_m(t) \approx e^{-i \int_0^t \epsilon_m(t') dt'} c_m(0) = e^{-i \int_0^t \epsilon_m(t') dt'} \delta_{n,m}$