

Time-dependent quantum systems

Josep Planelles

November 13, 2012

1 Exact quantum theory of time-dependent systems

El nombre de sistemes mecanoquàntics amb Hamiltonians depenent del temps que admeten una separació de variables, similar a la equació de Schrödinger independent del temps, y posterior solució analítica és més be escàs.[1, 2] L'ús de la simetria i, en particular, d'invariants depenent del temps fou introduït per H. R. Lewis and W. B. Rosenfeld.[3] La idea bàsica del mètode consisteix a construir un invariant hermític $I(x, t)$ associat amb l'Hamiltonià $H(x, t)$ que verifica que:

$$\frac{dI}{dt} = \frac{\partial I}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar}[I, H] = 0, \quad (1)$$

de manera que els autovalors de I siguin constants: $I(x, t)\Phi_n(x, t) = \varepsilon_n\Phi_n(x, t)$. Aleshores, les solucions de l'equació de Schrödinger,

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_n(x, t)}{\partial t} = H(x, t)\Psi_n(x, t), \quad (2)$$

estan relacionades amb les autofuncions $\Phi_n(x, t)$: $\Psi_n(x, t) = \exp[-i\alpha(t)]\Phi_n(x, t)$, on $\alpha(t)$ és l'anomenada fase de Lewis.[3, 4, 5] Presentem tot seguit una alternativa simple per trobar els invariants i fases en el cas d'un oscil·lador harmònic amb massa i constant de força depenents del temps. Escrivim:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{1}{2}kx^2\Psi \quad (3)$$

Fem ara el canvi $x = a\xi$ amb $a = \frac{\hbar^2}{m\omega}$. Si tenim en compte que $\omega(t) = \sqrt{k(t)/m(t)}$ trobem:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hbar\omega(t) \left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{1}{2}\xi^2 \right] \Psi = \hbar\omega(t)\hat{H}_\xi\Psi \quad (4)$$

Si factoritzem $\Psi(x, t) = \phi(x)f(t)$ trobem que:

$$\frac{i}{\omega(t)} \frac{1}{f} \frac{df}{dt} = \frac{1}{\phi} \hat{H}_\xi\phi = \lambda \quad (5)$$

Les solucions immediates de la part espacial d'aquesta equació són $\phi_v(\xi) = C_v H_v(\xi) e^{-\xi^2/2}$, $\lambda_v = (v + 1/2)$. I les de la part temporal, $f_v(t) = \exp \left[-i\lambda_v \int_0^t \omega(t') dt' \right]$. Per tant,

$$\Psi_v(\xi, t) = \phi_v(\xi) e^{-i\lambda_v t} e^{-i\alpha(t)} \quad (6)$$

És interessant notar que $\Psi_v(\xi, t)^* \Psi_v(\xi, t) = \phi_v(\xi)^2$ no és funció explícita del temps (encara que ho és implícitament, atès que ξ depen del temps). Podem definir doncs aquests estats com estacionaris en l'espai de coordenades ξ i podem definir una "energia" associada

$$E_v = \hbar(v + 1/2) \frac{1}{t} \int_0^t \omega(t') dt' \quad (7)$$

Adonem-nos que si $\omega(t) = \omega_0$, l'estat és autenticament estacionari amb $E_v = \hbar\omega_0(v + 1/2)$. En el cas que $\omega(t) = \omega_0 + b \cos(qt)$, resulta $E_v = \hbar(\omega_0 + b \frac{\sin(qt)}{qt})(v + 1/2)$, cosa que implica que per a qualsevol q tenim que $\frac{\sin(qt)}{qt} \approx 0$ excepte en $t \approx 0$ que val la unitat. Per tant, si $\omega(t)$ presenta aquest tipus d'oscil·lació harmònica,

aleshores l' "energia" és aproximadament constant i igual a $\hbar\omega_0(v + 1/2)$. Açò és degut a que els signes positius i negatius de les oscil·lacions s'autocompensen en la integració temporal.

Altres casos mencionables són $\omega(t) = \omega_0 + \omega_1 t$ que dóna lloc a $\hbar(\omega_0 + \frac{1}{2}\omega_1 t)(v + 1/2)$ i $\omega(t) = \omega_0 e^{-\omega_1 t}$ que dóna lloc a $\hbar\frac{\omega_0}{\omega_1 t}(1 - e^{-\omega_1 t})(v + 1/2)$.

Un altre sistema amb solució analítica és la partícula en una caixa amb potencial $V = V_0 \cos \omega t$ en lloc de potencial constant. L'equació és

$$i\hbar \frac{\partial \phi(x)f(t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \phi(x)f(t)}{\partial x^2} + V_0 \cos \omega t \phi(x)f(t), \quad (8)$$

que permet separar variables

$$\frac{i\hbar}{f} \frac{df(t)}{dt} - V_0 \cos \omega t = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\phi(x)} \frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} = \lambda \quad (9)$$

que òbviament dóna lloc a una funció espacial fixa $\phi(x) = \sqrt{2/L} \sin kx$. La part temporal integra a

$$f(t) = \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \left(\lambda + V_0 \frac{\sin \omega t}{\omega t}\right) t\right] \quad (10)$$

De nou, $\frac{\sin(\omega t)}{\omega t} \approx 0$ excepte en $t \approx 0$ que val la unitat, cosa que indica que l'estat és aproximadament estacionari (funció estrictament estacionaria i "energia" aproximadament constant).

Per a un potencial general $V(t)$ la part temporal és $f(t) = e^{-i\lambda t/\hbar} e^{-i\alpha(t)}$ amb $\alpha(t) = \frac{1}{\hbar} \int_0^t V(t') dt'$.

1.1 Un potencial finit amb equació d'autovalors analíticament soluble

Com podem llegir en Landau,[6] el potencial $U = -U_0/\cosh^2(\alpha x)$ presenta un conjunt finit d'estat lligats (de manera semblant al que li succeeix al potencial de Morse, però a diferència d'aquest el potencial és simètric i finit en tot l'espai).

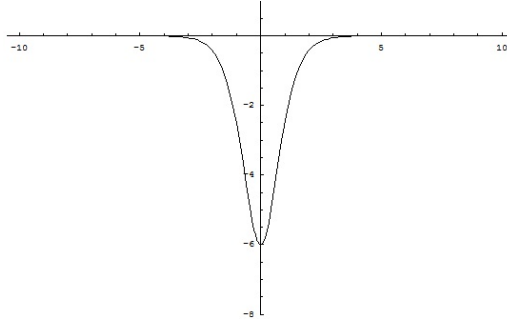


Figure 1: Representació del potencial $V = -6/\cosh^2 x$

L'equació diferencial d'autovalors associada que és,

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{U_0}{\cosh^2 \alpha x} \right) \Psi = 0, \quad (11)$$

presenta un conjunt de solucions lligades ($\Psi(\pm\infty) = 0$). Les energies venen donades per:

$$E = -\frac{\hbar^2 \alpha^2}{8m} \left[-(1 + 2n) + \sqrt{1 + \frac{8mU_0}{\hbar^2 \alpha^2}} \right]^2 \quad (12)$$

amb $n = 0, 1, 2, \dots < s$ on $s = \frac{1}{2} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{8mU_0}{\hbar^2 \alpha^2}} \right)$.

Si particularitzem al cas $m = \hbar = \alpha = 1$ aleshores $s = \frac{1}{2}(-1 + \sqrt{1 + 8U_0})$ i $E = -\frac{1}{8}[-(1 + 2n) + \sqrt{1 + 8U_0}]^2$.

En el cas $U_0 = 3$ resulta $s = 2$, per tant, $n = 0, 1$. Trobem doncs dues energies $E_0 = -2$, $E_1 = -1/2$. En aquest cas particular, les autofuncions són[7] $\Psi_0 = \frac{\sqrt{3}}{2\cosh^2 x}$ i $\Psi_1 = \frac{\sqrt{3/2}\sinh x}{\cosh^2 x}$.

En el cas $U_0 = 1$ trobem $s = 1$, per tant, $n = 0$. Hi ha en aquest cas un únic estat lligat amb energia $E_0 = -1/4$. Adonem-nos que la següent energia $E_1 = 0$ ja no és lligada (i és que cal que $n < s$). En aquest cas l'autofunció no és tan simple:[6]

$$\Psi_0 = (1 - \tanh x)^{1/(2\sqrt{2})} F\left[\frac{1}{\sqrt{2}} - 1, \frac{1}{\sqrt{2}} + 2, \frac{1}{\sqrt{2}} + 1, \frac{1}{2}(1 - \tanh x)\right],$$

on F és la funció hipergeomètrica.

En el cas $U_0 = 10$ tenim que $s = 4$, per tant, $n = 0, 1, 2, 3$. Les energies associades resulten $E_0 = -8$, $E_1 = -9/2$, $E_2 = -2$, $E_3 = -1/2$. De nou $E_s = E_4 = 0$.

Veiem doncs que depenen del valor de U_0 , no únicament canvien les energies sinó també el nombre d'estats lligats. Seria interessant estudiar la dinàmica associada a diversos perfils temporals de U_0 que representarien un model per al procés de creació o d'alteració d'un punt quàntic. Podríem partir de $U_0 = 3$ que presenta dos estats lligats i estudiar la dinàmica d'aquests dos estats a mesura que el potencial evoluciona amb el temps fins a $U_0 = 1$ en que el sistema sols presenta un estat lligat. L'avantatge de partir de $U_0 = 3$ és que les funcions a $t = 0$ tenen una expressió analítica simple. Podríem estudiar com varia el valor mitjà de l'energia E_0 i comparar-lo amb allò que proporciona l'aproximació adiabàtica, en la que el sistema s'acomoda i per tant $E(t) = -\frac{1}{8}[-1 + \sqrt{1 + 8U_0(t)}]^2$.

No té la pinta però que l'equació temporal de Schrödinger siga separable per a aquest problema i per tant caldrà acudir a una integració numèrica. Abordem la integració numèrica en els següents apartats.

2 Integració numèrica de l'equació de Schrödinger dependent del temps

Escrivim l'equació de Schrödinger dependent del temps en a.u.

$$i \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t) \Psi(x, t) \quad (13)$$

La funció $\Psi(x, t)$ presenta unes condicions frontera per a les coordenades espacials. Per exemple, si el sistema està confinant en l'interval $[a, b]$ tenim que $\Psi(a, t) = \Psi(b, t) = 0$. Tanmateix, la funció presenta una condició inicial per a la variació temporal: si coneixem $\Psi(x, t_0)$ en un temps inicial t_0 , l'equació de Schrödinger ens proporciona aquesta funció $\Psi(x, t)$ en un temps t posterior. En una primera aproximació al problema podríem substituir la derivada temporal per una diferència finita avançada i la segona derivada espacial per una segona derivada central:

$$\Psi_j^{(n+1)} = \Psi_j^{(n)} + \frac{i}{2\Delta x^2} \Delta t \left(\Psi_{j+1}^{(n)} + \Psi_{j-1}^{(n)} - 2\Psi_j^{(n)} \right) - iV_j^{(n)} \Delta t \Psi_j^{(n)} \quad (14)$$

En notació matricial: $\Psi^{(n+1)} = \Psi^{(n)} - i\Delta t \mathbf{H} \Psi^{(n)} = (\mathbf{1} - i\Delta t \mathbf{H}) \Psi^{(n)} = \mathbf{M} \Psi^{(n)}$.

El primer inconvenient d'aquest procediment iteratiu radica en el fet que l'operador \mathbf{M} no és unitari (en efecte, $\mathbf{M}^\dagger \mathbf{M} = \mathbf{1} + \Delta t^2 \mathbf{H}^2 \neq \mathbf{1}$). Per aquest motiu, el procediment no conserva la norma. Sempre podem renormalitzar en cada iteració. Amb tot, el mètode iteratiu presenta un rang d'estabilitat limitat i requereix etapes temporals Δt molt petites, cosa que el fa costós, de manera que no sol usar-se en simulacions.

Una alternativa que ha estat utilitzada és l'anomenat esquema de Crank-Nicolson, que consisteix en superposar una derivació avançada i una retardada per al temps, mentre usem la diferencial central per a la coordenada espacial:

$$\begin{aligned} \text{avant } \Delta t &\rightarrow \Psi^{(n+1)} - \Psi^{(n)} = -i\Delta t \mathbf{H} \Psi^{(n)} \\ \text{enrere } -\Delta t &\rightarrow \Psi^{(n)} - \Psi^{(n+1)} = i\Delta t \mathbf{H} \Psi^{(n+1)} \end{aligned} \quad (15)$$

De les equacions anteriors trobem que:

$$\Psi^{(n+1)} - \Psi^{(n)} = -i\frac{\Delta t}{2} \left(\mathbf{H}\Psi^{(n)} + \mathbf{H}\Psi^{(n+1)} \right)$$

i.e.,

$$\left(\mathbf{1} - i\frac{\Delta t}{2} \mathbf{H} \right) \Psi^{(n+1)} = \left(\mathbf{1} + i\frac{\Delta t}{2} \mathbf{H} \right) \Psi^{(n)}.$$

Per tant, podem escriure que:

$$\Psi^{(n+1)} = \frac{\mathbf{1} + i\frac{\Delta t}{2} \mathbf{H}}{\mathbf{1} - i\frac{\Delta t}{2} \mathbf{H}} \Psi^{(n)} = \mathbf{M} \Psi^{(n)} \quad (16)$$

En aquest cas, l'operador \mathbf{M} és unitari i per tant conserva la norma. En efecte, com $\mathbf{1}$ i \mathbf{H} són hermítics, calculem els adjunts $(\mathbf{1} \pm i\frac{\Delta t}{2} \mathbf{H})^+ = \mathbf{1} \mp i\frac{\Delta t}{2} \mathbf{H}$. Per tant,

$$\mathbf{M}^+ = \frac{\mathbf{1} - i\frac{\Delta t}{2} \mathbf{H}}{\mathbf{1} + i\frac{\Delta t}{2} \mathbf{H}}$$

cosa que implica $\mathbf{M}^+ \mathbf{M} = \mathbf{1}$.

Per a l'aplicació pràctica del mètode tenim en compte que:

$$\left(\mathbf{1} + i\frac{\Delta t}{2} \mathbf{H} \right)^{-1} \left(\mathbf{1} - i\frac{\Delta t}{2} \mathbf{H} \right) = -\left(\mathbf{1} + i\frac{\Delta t}{2} \mathbf{H} \right)^{-1} \left(\mathbf{1} + i\frac{\Delta t}{2} \mathbf{H} - 2\mathbf{1} \right) = -\mathbf{1} + 2\left(\mathbf{1} + i\frac{\Delta t}{2} \mathbf{H} \right)^{-1} = -\mathbf{1} + 2\mathbf{N}$$

Per tant, $\Psi^{(n+1)} = -\Psi^{(n)} + 2\mathbf{N}\Psi^{(n)}$.

El mètode de Crank-Nicolson comporta fer càlcul d'inverses de matrius tridiagonals, que és un procediment prou eficient. De fet, si usem matlab, podem simplement construir les matrius $\mathbf{M}_1 = \mathbf{1} + i\frac{\Delta t}{2} \mathbf{H}$ i $\mathbf{M}_2 = \mathbf{1} - i\frac{\Delta t}{2} \mathbf{H}$ i fer la següent seqüència:

$$\begin{aligned} \text{aux} &= \mathbf{M}_2 * \Psi^{(n)} \\ \text{sol} &= \text{aux} \setminus \mathbf{M}_1 \\ \Psi^{(n+1)} &= \text{sol}' \end{aligned} \quad (17)$$

L'esquema de Crank-Nicolson és estable i unitari, però en la pràctica requereix etapes Δt molt petites si volem aconseguir resultats precisos, cosa que limita la seua aplicabilitat en simulacions realístiques.

2.1 Operador d'evolució temporal

De manera semblant a com l'operador de translació espacial, $\hat{T}(\Delta x)\Psi(x) = \Psi(x + \Delta x)$, pot ser escrit $\hat{T}(\Delta x) = \exp(i\Delta x \hat{p})$, on \hat{p} és l'operador canònic conjugat de la coordenada x ($\hat{p}\Psi = -i\frac{d\Psi}{dx}$), podem preguntar-nos si l'operador d'evolució temporal, $\hat{U}(t - t_0)\Psi(t_0) = \Psi(t)$, pot ser escrit en la forma $\hat{U}(\Delta t) = \exp(-i\Delta t \hat{H})$, on $\Delta = t - t_0$, atès que \hat{H} és el operador canònic conjugat de t , en el sentit que $\hat{H}\Psi = i\frac{d\Psi}{dt}$.¹

Comprovem en primer lloc que $\hat{T}(\Delta x)\Psi(x) = \Psi(x + \Delta x)$:

$$\exp(i\Delta t \hat{p})\Psi(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(i\Delta x \hat{p})^n}{n!} \Psi(x) \quad (18)$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(i\Delta x (-i)d/dx)^n}{n!} \Psi(x) \quad (19)$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Delta x^n}{n!} \frac{d^n \Psi(x)}{dx^n} \quad (20)$$

$$= \Psi(x + \Delta x) \quad (21)$$

$$(22)$$

¹Atenció al signe.

Una característica essencial de l'operador de translació és que:

$$\hat{T}(x - x_0) \equiv \hat{T}(x, x_0) = \prod_{j=0}^{N-1} \hat{T}(x_j + \Delta x, x_j) \quad (23)$$

amb $x = x_0 + N\Delta x$. En efecte,

$$\prod_{j=0}^{N-1} \hat{T}(x_j + \Delta x, x_j) = \prod_{j=0}^{N-1} \exp(i \Delta x \hat{p}) = \exp\left(i \left[\sum_{n=0}^{N-1} \Delta x \right] \hat{p}\right) = \exp[i(x - x_0) \hat{p}] \quad (24)$$

Considerem ara l'Hamiltonià $\hat{H}(x)$ independent del temps i comprovem que $\hat{U}(t - t_0) = \exp[-i(t - t_0) \hat{H}]$ és l'operador que ocasiona l'evolució temporal que avança la funció en un increment de temps $\Delta t = t - t_0$:

$$\exp[-i \Delta t \hat{H}] \Psi(t_0) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i \Delta t \hat{H})^n}{n!} \Psi(t_0) \quad (25)$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Delta t^n}{n!} \left(\frac{d^n \Psi(t)}{dx^n} \right)_0 \quad (26)$$

$$= \Psi(t_0 + \Delta t) = \Psi(t) \quad (27)$$

Amb analogia amb el cas anterior d'evolució espacial, també:

$$\prod_{j=0}^{N-1} \hat{U}(t_j + \Delta t, t_j) = \exp\left(-i \left[\sum_{j=0}^{N-1} \Delta t \hat{H} \right]\right) \equiv \exp\left[-i \int_{t_0}^t \hat{H} dt\right] \quad (28)$$

$$= \exp\left[-i \hat{H} \int_{t_0}^t dt\right] = \exp[-i(t - t_0) \hat{H}] \quad (29)$$

$$= \hat{U}(t - t_0) \quad (30)$$

Pot ocórrer però que l'hamiltonià siga també funció del temps $\hat{H}(x, t)$. Per exemple un sistema en presència d'una radiació en que hi ha una interacció que depen del temps: $-\vec{\mu} \vec{E} = -e E_0 \cos \omega t$. Aleshores, com $\int_{t_0}^t \hat{H} dt \neq \hat{H} \int_{t_0}^t dt = (t - t_0) \hat{H}$, i com cal garantir que una evolució temporal finita siga el resultat d'una successió d'evolucions temporals infinitesimals *ordenades*, podriem analitzar si es possible generalitzar l'operador d'evolució temporal en la forma:

$$\hat{U}(t - t_0) = \exp\left(-i \int_{t_0}^t \hat{H} dt\right) \quad (31)$$

En la pràctica $t_0 = 0$, de manera que el límit inferior de la integral en l'equació (31) seria zero, i d'acord amb els raonaments anteriors, aquest operador ha de ser aproximat per una sèrie d'evolucions infinitesimals,

$$\hat{U}(t, 0) = \prod_{j=0}^{N-1} \hat{U}(t_j + \Delta t, t_j) \quad (32)$$

on, amb $\Delta t \rightarrow 0$,

$$U(t_j + \Delta t, t_j) = \exp\left[-i \int_{t_j}^{t_j + \Delta t} \hat{H} dt\right] \approx \exp[-i \Delta t \hat{H}(t_j)]$$

Aleshores podriem escriure:

$$\Psi(t_0 + \Delta t) = \hat{U}(t_0 + \Delta t, t_0) \Psi(t_0) = \exp\left(-i \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} \hat{H} dt\right) \Psi(t_0) \approx e^{-i \Delta t H(t_0)} \Psi(t_0) \quad (33)$$

$$\Psi(t_0 + 2 \Delta t) = \hat{U}(t_0 + 2 \Delta t, t_0) \Psi(t_0 + \Delta t) = e^{-i \Delta t H(t_0 + \Delta t)} e^{-i \Delta t H(t_0)} \Psi(t_0) \quad (34)$$

...

$$\Psi(t_0 + N \Delta t) = \left[\prod_{j=0}^{N-1} e^{-i \Delta t \hat{H}(t_0 + j \Delta t)} \right] \Psi(t_0) \quad (35)$$

Per construcció, $\hat{U}(t - t_0)$ és unitari. Per tant, conserva la norma de la funció.

2.2 Forma exacta de l'operador d'evolució temporal cas que $\hat{H}(x, t)$. Expansió de Magnus.

Hom podria pensar que la definició de l'operador d'evolució temporal, eq. (31) és exacta. Però tot seguit veurem que no és correcta del tot. En efecte, si expandim l'exponencial de l'operador d'evolució temporal en sèrie Taylor[8] trobem que:

$$\Psi(x, t) = \hat{U}(t, 0)\Psi(x, 0) = \Psi(x, 0) - i \int_0^t \hat{H}(t') dt' \Psi(x, 0) - \frac{1}{2} \int_0^t \int_0^{t'} \hat{H}(t') \hat{H}(t'') dt' dt'' \Psi(x, 0) + \dots \quad (36)$$

on $\hat{H}(t')$ sempre opera darrere de $\hat{H}(t'')$, independentment que $t' > t''$ o no, mentre que l'equació de Schrödinger depenent del temps actua sobre la funció d'ona de manera cronològica. De manera formal podem *corregir* l'operador d'evolució temporal escrivint:

$$\Psi(x, t) = \hat{\mathcal{T}} e^{-i \int_0^t \hat{H}(t') dt'} \Psi(x, 0) \quad (37)$$

on $\hat{\mathcal{T}}$ ordena els operadors de manera cronològica.

De manera concreta, Magnus proposa la següent expansió per a corregir l'ordenació en l'operador d'evolució temporal: $\hat{U}(t, 0) = \exp[A(t)]$, amb $A(t) = A_1(t) + A_2(t) + A_3(t) + \dots$, on

$$A_1(t) = -i \int_0^t \hat{H}(t_1) dt_1 \quad (38)$$

$$A_2(t) = -\frac{1}{2}(-i^2) \int_0^t dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 [\hat{H}(t_1), \hat{H}(t_2)] \quad (39)$$

$$A_3(t) = -\frac{1}{3!}(-i^3) \int_0^t dt_3 \int_0^{t_3} dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 ([\hat{H}(t_1), [\hat{H}(t_2), \hat{H}(t_3)]] + [[\hat{H}(t_1), \hat{H}(t_2)], \hat{H}(t_3)]) \quad (40)$$

...

Com veiem, els termes $A_{i>1}$ són correccions sobre A_1 que compensen ordenacions temporals incorrectes.²

En la pràctica hom no obté $\Psi(x, t)$ directament a partir de $\Psi(x, 0)$ en un llarg interval de temps $[0, t]$. Podem dividir aquest interval com una suma de subintervalls i , a partir que $\hat{U}(t_1, t_2) = \hat{U}(t_1, t_3)\hat{U}(t_3, t_2)$, escriure el propagador en la forma donada en l'equació (32):

$$\hat{U}(t, 0) = \prod_{j=0}^{N-1} \hat{U}(t_j + \Delta t, t_j)$$

on $t_0 = 0$, $t_{j+1} = t_j \Delta t$, $t_N = t$. De qualsevol manera, roman el problema de l'ordenació temporal en el subintervalls. Cal escriure:

$$\Psi(x, t + \Delta t) = \hat{U}(t + \Delta t, t)\Psi(x, t) = \hat{\mathcal{T}} e^{-i \int_t^{t+\Delta t} \hat{H}(t_1) dt_1} \Psi(x, t) \quad (41)$$

on $\hat{\mathcal{T}}$ és l'operador d'ordenació cronològica. Ara be, si Δt és suficientment petit és raonable considerar $\hat{H}(t)$ constant en $[t, t, +\Delta t]$ de manera que:

$$\hat{U}(t + \Delta t, t) = \exp[-i \hat{H}(t) \int_t^{t+\Delta t} dt_1] = \exp[-i \Delta t \hat{H}(t)] \quad (42)$$

aleshores, l'expansió de Taylor,

$$\hat{U}(t + \Delta t, t)\Psi(t) = \Psi(t) - i \Delta t \hat{H}(t)\Psi(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 \hat{H}(t)^2 \Psi(t) + \dots \quad (43)$$

no presenta problemes d'ordenació cronològica temporal.

²Per a més detalls veure Tannor.[8]

2.3 Energy measurement in systems described by a time-dependent Hamiltonian

Sabem que el resultat de la mesura de l'energia en un sistema ha de ser algun dels autovalors de l'Hamiltonià. Considerem el cas anterior de oscil·lador harmònic amb freqüència ω dependent del temps. Escrivim: $\hat{H}(x, t) = \hbar\omega(t)\hat{H}_\xi$ amb $x = a\xi$ i $a = \frac{\hbar^2}{m\omega}$.

És immediat comprovar que el commutador $[\hat{H}(x, t_1), H(x, t_2)] = \hbar^2\omega(t_1)\omega(t_2)[\hat{H}_\xi, \hat{H}_\xi] = 0$. En conseqüència, podem escriure l'operador d'evolució temporal en la forma $\hat{U}(t) = \exp\left[-i\hat{H}_\xi \int_0^t \omega(t')dt'\right]$. Per tant, si partim en $t = 0$ d'una de les autofuncions de \hat{H}_ξ , $\Psi(x, 0) = \phi_v(\xi)$, tenim que en un temps t posterior:

$$\Psi(x, t) = \hat{U}(t)\Psi(x, 0) = \exp\left[-i\hat{H}_\xi \int_0^t \omega(t')dt'\right] \phi_v(\xi) \quad (44)$$

$$= \exp\left[-i\hbar(v+1/2) \int_0^t \omega(t')dt'\right] \phi_v(\xi) \quad (45)$$

$$= \exp\left[-i\hbar(v+1/2) \int_0^t \omega(t')dt'\right] \Phi(x, 0) \quad (46)$$

que coincideix amb el resultat analític obtingut en la secció 1, resultat que allí reescriuïem en la forma $\Psi(x, t) = \exp[-iE_v(t)t] \Psi(x, 0)$ amb $E_v(t) = \hbar(v+1/2) \frac{1}{t} \int_0^t \omega(t')dt'$, que podem també expressar com $E_v(t) = \hbar(v+1/2)\langle\omega(t)\rangle$, on $\langle\omega(t)\rangle$ té sentit de mitjana temporal d' ω en l'interval temporal $[0, t]$.

Calculem ara el valor mitjà $\langle\hat{H}(x, t_1)\rangle$ de l'energia en un temps donat $t = t_1$:

$$\langle\hat{H}(x, t_1)\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \exp[iE_v(t_1)t_1] \phi_v(\xi) \hbar\omega(t_1) \hat{H}_\xi \exp[-iE_v(t_1)t_1] \phi_v(\xi) d\xi = \hbar\omega(t_1)(v+1/2) \quad (47)$$

Per tant, el significat d' $E_v(t) = \hbar(v+1/2)\langle\omega(t)\rangle$ (mitjana temporal de l'energia) contrasta amb el de $\langle\hat{H}(x, t)\rangle = \hbar(v+1/2)\omega(t)$ mitjana de l'energia a un temps t .

2.4 Una realització de l'operador evolució temporal

Imaginem que per a un temps $t = j\Delta t$ l'Hamiltonià $\hat{H}(x, t)$ es particularitza en $H_j(x)$ i que aquest operador (que és únicament funció de les coordenades) presenta un conjunt complet d'autofuncions $\{\Psi_k^{(j)}\}$ associades als autovectors $\{E_k^{(j)}\}$.

$$\hat{H}_j(t)\Psi_k^{(j)} = E_k^{(j)}\Psi_k^{(j)} \quad (48)$$

Aleshores, podem escriure formalment que $\hat{H}_j(t) = \sum_k |\Psi_k^{(j)}\rangle E_k^{(j)} \langle\Psi_k^{(j)}|$ de manera que podem escriure l'operador evolució de la següent manera:

$$e^{-i\Delta t \hat{H}(j\Delta t)} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i\Delta t)^n}{n!} [\hat{H}(j\Delta t)]^n = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i\Delta t)^n}{n!} \left[\sum_k |\Psi_k^{(j)}\rangle E_k^{(j)} \langle\Psi_k^{(j)}| \right]^n \quad (49)$$

Com $|\Psi_i\rangle E_i \langle\Psi_i| |\Psi_j\rangle E_j \langle\Psi_j| = |\Psi_i\rangle E_i^2 \delta_{ij} \langle\Psi_j|$ tenim que:

$$e^{-i\Delta t \hat{H}(j\Delta t)} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i\Delta t)^n}{n!} \sum_k |\Psi_k^{(j)}\rangle (E_k^{(j)})^n \langle\Psi_k^{(j)}| \quad (50)$$

$$= \sum_k |\Psi_k^{(j)}\rangle \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i\Delta t E_k^{(j)})^n}{n!} \langle\Psi_k^{(j)}| \quad (51)$$

$$= \sum_k |\Psi_k^{(j)}\rangle e^{-i\Delta t E_k^{(j)}} \langle\Psi_k^{(j)}| \quad (52)$$

on, en notació matricial, cada terme de la suma el podem escriure en la forma:

$$\begin{bmatrix} \vdots \\ \Psi_k^{(j)} \\ \vdots \end{bmatrix} e^{-i\Delta t E_k^{(j)}} \begin{bmatrix} \dots & \Psi_k^{(j)} & \dots \end{bmatrix} \quad (53)$$

Per esbrinar la representació matricial de l'operador $\exp[-i \Delta t \hat{H}(j \Delta t)]$ considerem la següent identitat

$$\begin{bmatrix} v_{11} \\ \vdots \\ v_{1N} \end{bmatrix} E_1 [v_{11} \quad \dots \quad v_{1N}] + \begin{bmatrix} v_{21} \\ \vdots \\ v_{2N} \end{bmatrix} E_2 [v_{21} \quad \dots \quad v_{2N}] = \begin{bmatrix} v_{11} & v_{21} \\ \vdots & \vdots \\ v_{1N} & v_{2N} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} v_{11} & \dots & v_{1N} \\ v_{21} & \dots & v_{2N} \end{bmatrix}$$

que és immediat de comprovar efectuant les multiplicacions matricials.

Aquesta identitat ens permet afirmar que la representació matricial de $\exp[-i \Delta t \hat{H}(j \Delta t)]$ és $\mathbf{M} = \mathbf{V} \mathbf{\Lambda} \mathbf{V}^+$, on \mathbf{V} és una matriu les columnes de la qual són els autovectors de $\mathbf{H}(j \Delta t)$ i $\mathbf{\Lambda}$ és una matriu diagonal que inclou les exponencials dels autovalors associats multiplicats per $-i \Delta t$. En la pràctica, si usem matlab, una volta construïda la representació matricial de l'operador $\mathbf{H}(j \Delta t)$, no fa falta diagonalitzar-lo per a trobar \mathbf{V} que conté els autovectors de $\mathbf{H}(j \Delta t)$ en columnes, calcular les exponencials $\Lambda_{kk} = \exp(-i \Delta t E_k)$ i construir $\mathbf{HAM} = \mathbf{V} \mathbf{\Lambda} \mathbf{V}^+$. Hi ha prou en fer: $\mathbf{HAM} = \text{expm}(-i \Delta t \mathbf{H}(j \Delta t))$, cosa que simplifica i dóna rapidesa al càlcul.

Per tal de seguir l'evolució del sistema farem ús de la representació del valor mitjà de l'energia vs. temps, $\langle \Psi(t) | \hat{H}(t) | \Psi(t) \rangle$, i la transformada de Fourier de les funcions trobades. D'açò darrer en parlem en la següent secció.

2.5 Transformada de Fourier

Imaginem que l'evolució temporal d'un estat és $\Psi(t) = c_0(t) \phi_0(x) e^{-i E_0 t} + c_1(t) \phi_1(x) e^{-i E_1 t}$. Si multipliquem aquesta funció per $e^{i \omega t}$ i integrem en el temps tenim que:

$$\int_0^t e^{i \omega t} \Psi(t) dt = \phi_0(x) \int_0^t c_0(t) e^{-i(E_0 - \omega)t} dt + \phi_1(x) \int_0^t c_1(t) e^{-i(E_1 - \omega)t} dt \quad (54)$$

Si en $[0, t]$ els coeficients c_0 i c_1 són aproximadament constants, recordant que $\int_0^t e^{-ikt} dt = \frac{\sin kt/2}{kt/2} e^{-ikt/2}$, trobem que:

$$\Psi(\omega) = \frac{1}{t} \int_0^t e^{i \omega t} \Psi(t) dt = \sum_j c_j \phi_j \frac{\sin(E_j - \omega)t/2}{(E_j - \omega)t/2} e^{i(E_j - \omega)t/2} \quad (55)$$

i per tant,

$$\int \Psi(\omega)^* \Psi(\omega) dx = \sum_j |c_j|^2 \frac{\sin^2(E_j - \omega)t/2}{[(E_j - \omega)t/2]^2} \quad (56)$$

que és una corba, zero per a tot valor d' ω , excepte en $\omega \approx E_j$ (vegeu figura).

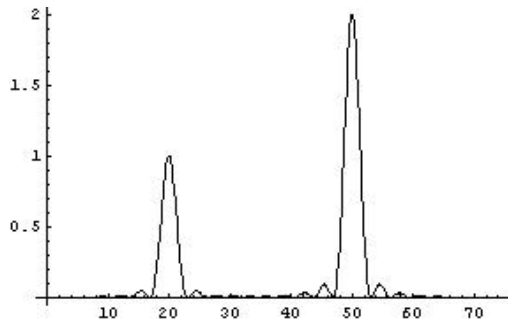


Figure 2: Representació de la funció $\frac{\sin^2(20-x)}{(20-x)^2} + 2 \frac{\sin^2(50-x)}{(50-x)^2}$

3 Evolució temporal amb Hamiltonians matricials. El cas Huckel

Escrivim en primer lloc la representació matricial de l'equació de Schrödinger.

$$i \frac{d}{dt} \mathbf{C} = \mathbf{H} \mathbf{C} \quad (57)$$

Aquesta equació deriva de la de Schrödinger si expressem la funció d'ona en una base de dimensió finita $\Psi(x, t) = \sum_j c_j(t) \phi_j(x)$, multipliquem a esquerres per $\langle \phi_k(x) |$ i integrem.

L'operador d'evolució temporal infinitesimal és $\mathbf{U}(\Delta t, 0) = \exp[-i \Delta t \mathbf{H}]$. Si \mathbf{H} no és funció del temps, aleshores, $\mathbf{U}(t, 0) = \exp[-i t \mathbf{H}]$.

Considerem l'exemple de l'etilè on $\mathbf{H} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$ i un estat inicial $\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$ a $t = 0$. Aleshores, al cap del temps, tenint en compte que $\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \left(\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix} \right)$ trobariem que:

$$\mathbf{C}(t) = \frac{1}{2} \left(e^{it} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} + e^{-it} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix} \right) = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 2 \cos t \\ 2i \sin t \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos t \\ i \sin t \end{bmatrix}$$

Podem constatar l'evolució a $t = 0, \pi/2, \pi, \dots$: $\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} 0 \\ i \end{bmatrix} \rightarrow -\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \dots$

Si en lloc d'usar l'equació de Schrödinger directament, fem ús de l'operador d'evolució temporal tenim:

$$\mathbf{C}(t) = \mathbf{U} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} = \exp[-i t \mathbf{H}] \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Per calcular la matriu que representa \mathbf{U} diagonalitzem \mathbf{H} i amb els seus autovalors i autovectors construïm la matriu exponencial:

$$\mathbf{U}(t) = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{it} & 0 \\ 0 & e^{-it} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix}^{-1} = \begin{bmatrix} \cos t & \cos t \\ i \sin t & i \sin t \end{bmatrix}$$

Aquesta particularitzada a $t = \pi/2$ i $t = \pi$ resulta $\mathbf{U}(\pi/2) = i \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 1 \end{bmatrix}$ i $\mathbf{U}(\pi) = i \begin{bmatrix} -1 & -1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$. Per tant comprovem que:

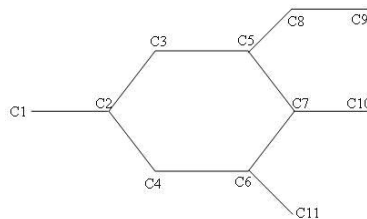
$$\mathbf{U}(\pi/2) \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} = i \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} = i \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{U}(\pi) \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} = -\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} = -\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$$

que, òbviament és el mateix resultat que havíem obtingut adès.

3.1 Transport a través d'una molècula orgànica

Considerem que introduïm un electró a $t = 0$ en el carboni C_1 de la següent molècula orgànica conjugada. Si connectem els carbonis C_9 , C_{10} i C_{11} a sensors de càrrega que s'activen si els aplega una càrrega 0.2, quin sensor detectarà primer l'arribada de càrrega?



La resposta ens la dona l'operador d'evolució temporal que permet calcular la càrrega en el diferents carbonis a diferent temps i que representem en la figura 3. A la vista de la figura concloem que el C_{10} és el primer sensor que saltaria si el llindar de detacció és 0.2. Però si aquest és 0.5 el primer i únic sensor que saltaria seria el del carboni C_{11}

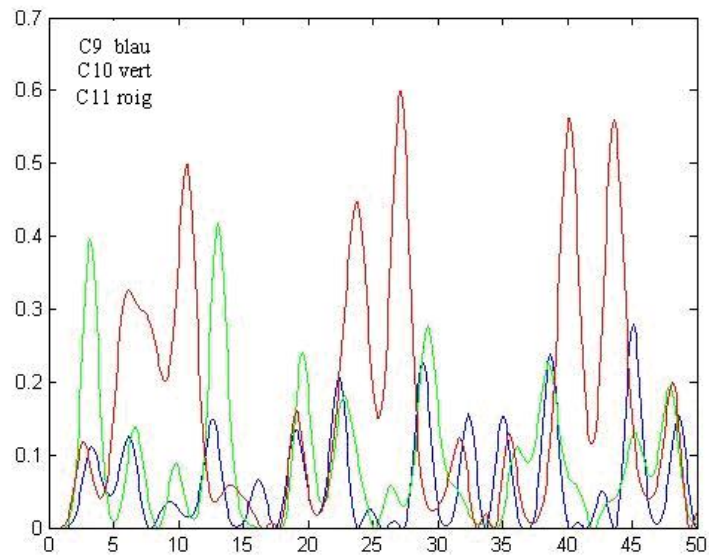


Figure 3: Evolució temporal de la càrrega en els carbonis C_9 , C_{10} i C_{11} .

3.2 graphene

En aquesta secció estudiarem la diferent facilitat per al transport de les dues vores del grafé, l'anomenada frontera zig-zag i l'anomenada frontera armchair. Per abordar aquest estudi considerem primer les estructures mostrades en la figura 4 en el que situarem un electró en el carboni superior esquerre i estudiarem en funció del temps la càrrega en el carboni dret.

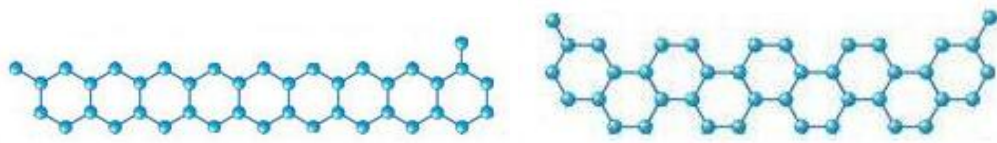


Figure 4: Esquema de cintes d'hexagons: zig-zag i armchair. L'electró entra en el carboni de l'esquerra i surt per la dreta.

Els resultats per al cas en que la cadena esta formada per 10 hexagons ve donada en la figura 5 que evidencia una major facilitat de transport sobre la frontera zigzag.

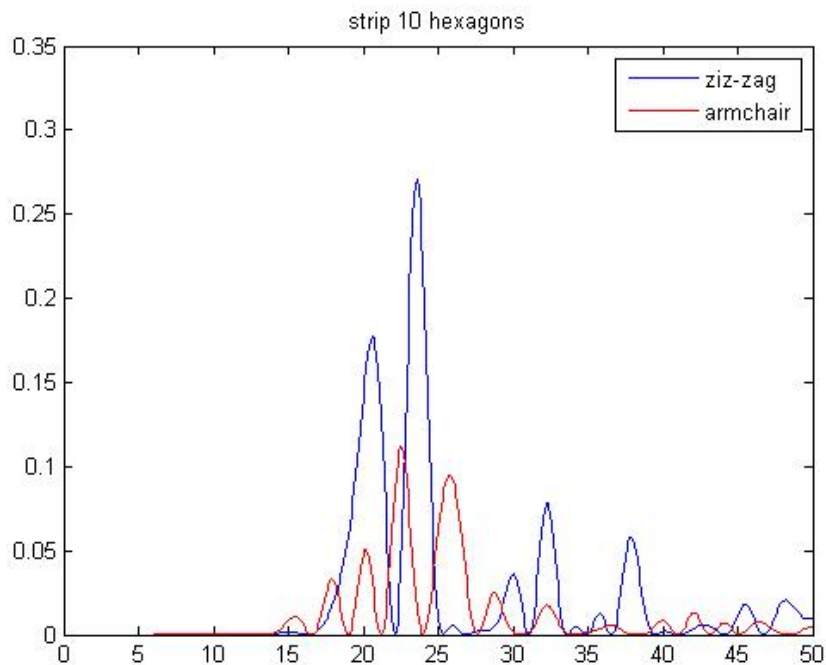


Figure 5: cinta de 10 hexagons: població del carboni de sortida versus el temps per a les dues ordenacions típiques del graphene.

Amb la finalitat de fer un càlcul més realista considerem la molècula mostrada en la figura 6a en la que introduïm un electró en el carboni superior esquerre a $t = 0$ i mesurem la càrrega al final del zig-zag i del armchair en funció del temps. Els resultats, mostrats en la figura 6b.

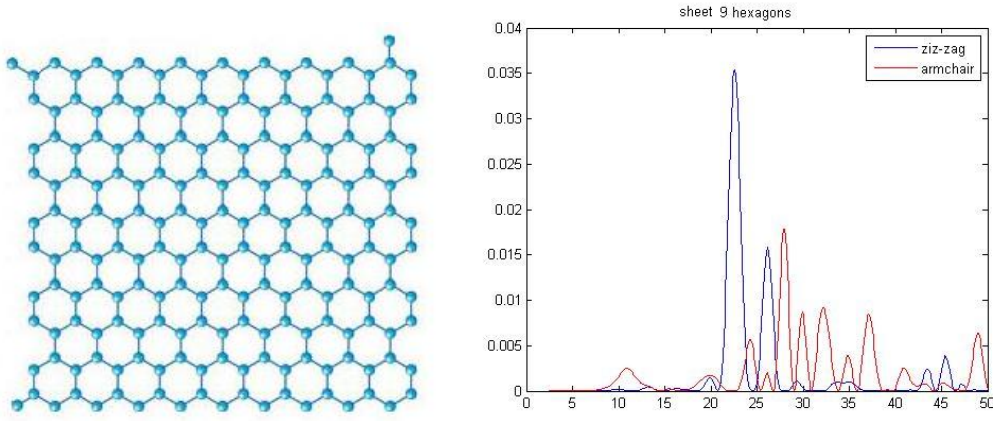


Figure 6: (a) grafè: transport zig-zag i armchair. L'electró entra en el carboni de l'esquerra superior i surt per la dreta o l'esquerra inferior. (b) grafè de 9 hexagons: població dels carbonis de sortida versus el temps.

4 Adiabàtic vs. diabàtic: model de dos estats que se creuen

Imaginem un sistema de dos estats, com ara l'espín de l'electró, i un Hamiltonià dependent del temps $\hat{H}(x, t) = H_0(x) + V(t)$. La funció d'ona del sistema en qualsevol moment que es podrà escriure:

$$\Psi(x, t) = c_1(t)|\alpha\rangle + c_2(t)|\beta\rangle \quad (58)$$

portada a l'equació de Schrödinger $i\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi$ dona lloc a:

$$i\left(\frac{dc_1}{dt}|\alpha\rangle + \frac{dc_2}{dt}|\beta\rangle\right) = \hat{H}c_1(t)|\alpha\rangle + \hat{H}c_2(t)|\beta\rangle \quad (59)$$

Multiplicant per $\langle\alpha|$ i tenint en compte l'ortogonalitat de les funcions α i β trobem

$$i\frac{dc_1}{dt} = c_1(t)\langle\alpha|\hat{H}|\alpha\rangle + c_2(t)\langle\alpha|\hat{H}|\beta\rangle \quad (60)$$

Per tant tenim que

$$i\frac{d}{dt}\begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} H_{11}(t) & H_{12}(t) \\ H_{21}(t) & H_{22}(t) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} \quad (61)$$

on $H_{11} = \langle\alpha|\hat{H}|\alpha\rangle$, $H_{12} = \langle\alpha|\hat{H}|\beta\rangle$, etc. És a dir, trobem que $i\frac{d\mathbf{C}}{dt} = \mathbf{H}\mathbf{C}$.

Si fixem el temps en $t = t_0$, aleshores $\mathbf{H}(t_0)$ deixa de ser una funció del temps i podríem calcular autovalors i autovectors:

$$\begin{bmatrix} H_{11}(t) & H_{12}(t) \\ H_{21}(t) & H_{22}(t) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} \quad (62)$$

La resolució és immediata donant lloc a:

$$E_{\pm} = \frac{H_{11} + H_{22}}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4|H_{12}|^2} \quad (63)$$

Per tal de fixar idees concretem tot seguit l'estudi de l'Hamiltonià:

$$\mathbf{H}(t) = \begin{bmatrix} 1 + \sin t & \cos t \\ \cos t & 2 - \cos t \end{bmatrix}.$$

Aquesta matriu particularitza a: $\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix}$, $\begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix}$, $\begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 3 \end{bmatrix}$ si $t = 0, \pi/2, \pi$. Considerem aquest sistema en un entorn temporal al voltant de $t = \pi/2$. Recordem que si $\Delta \rightarrow 0$, tenim que $\cos(\pi/2 \pm \Delta) = \mp \sin \Delta \approx \mp \Delta$ i $\sin(\pi/2 \pm \Delta) = \cos \Delta \approx 1$. Aleshores, la matriu resulta:

$$\mathbf{H}(\pi/2 \pm \Delta) = \begin{bmatrix} 2 & \pm\Delta \\ \pm\Delta & 2 \end{bmatrix}$$

Els seus autovalors són $E_{\pm} = 2 \pm \Delta$, i els autovectors són, per a $t < \pi/2$: $\mathbf{C}_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ \pm 1 \end{bmatrix}$ i per a $t > \pi/2$: $\mathbf{C}_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ \mp 1 \end{bmatrix}$ (vegeu l'esquema de la figura 7).

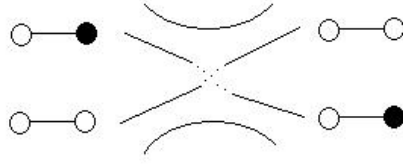


Figure 7: Creuament d'estat en la línia de temps.

Preparem el sistema quan el temps és $t = (\pi/2 - \Delta)$ en l'estat $\mathbf{C}_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ \pm 1 \end{bmatrix}$ i, aleshores, el deixem evolucionar fins a $t = (\pi/2 + \Delta)$.

Si anomenem Θ a la matriu que diagonalitza \mathbf{H} en un temps t , $\Lambda = \Theta^{-1}\mathbf{H}\Theta$, anomenem $\Psi' = \Theta^{-1}\Psi$, i acudim a l'equació de Schödinger tenim que

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Theta \Psi' = \mathbf{H} \Theta \Psi' \quad (64)$$

$$\rightarrow i \frac{\partial \Theta}{\partial t} \Psi' + i \Theta \frac{\partial \Psi'}{\partial t} = \Theta \Lambda \Psi' \quad (65)$$

$$\rightarrow i \frac{\partial \Psi'}{\partial t} = \Lambda \Psi' - i \Theta^{-1} \frac{\partial \Theta}{\partial t} \Psi' \quad (66)$$

Per tant podem escriure que $\Psi'(t + \Delta t) = \Psi'(t) - i \Delta t (\Lambda - i \Theta^{-1} \frac{\partial \Theta}{\partial t}) \Psi'(t)$.

Una simulació amb el problema anterior ens permet veure que l'evolució de $\Psi'(t)$ (autofunció de \mathbf{H} en el temps t) no dona lloc a una autofunció de \mathbf{H} en un temps posterior (connexió adiabàtica).

References

- [1] J. Rogers and D. Spector, Phys. Lett. A, **170**, 344 (1992).
- [2] C. J. Efthimiou and D. Spector, Phys. Rev. A, **49**, 2301 (1994).
- [3] H. R. Lewis and W. B. Rosenfeld, J. Math. Phys., **10**, 1458 (1969).
- [4] J. M. Cerveró and J.D. Lajarreta, Europhys. Lett., **45**, 6 (1999).
- [5] C.M. Dantas, I. A. Pedrosa and B. Basiea, Brazilian J. Phys., **22**, 33 (1992).
- [6] Landau, Quantum Mechanics.
- [7] Galindo i Pascual, Mecanica Cuàntica.
- [8] David J. Tannor, Introduction to Quantum Mechanics: a time-dependent perspective