



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Kewin Sachtleben

**APLICAÇÃO DE MACHINE LEARNING EM DINÂMICA QUÂNTICA
NÃO ADIABÁTICA**

Florianópolis

2022

Kewin Sachtleben

**APLICAÇÃO DE MACHINE LEARNING EM DINÂMICA QUÂNTICA
NÃO ADIABÁTICA**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador(a): Prof. Dr. Luis Guilherme de Carvalho Rego

Florianópolis

2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Sachtleben, Kewin
APLICAÇÃO DE MACHINE LEARNING EM DINÂMICA QUÂNTICA NÃO
ADIABÁTICA / Kewin Sachtleben ; orientador, Luis Guilherme
de Carvalho Rego, 2022.
112 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,
Programa de Pós-Graduação em Física, Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. Física. 2. Dinâmica Quântica. 3. Inteligência
Artificial. 4. Aprendizado de Máquina. I. Guilherme de
Carvalho Rego, Luis. II. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

Kewin Sachtleben

Aplicação de Machine Learning em dinâmica quântica não adiabática

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado, em 05 de dezembro de 2022, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Carlos Eduardo Fiore dos Santos
Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Luiz Antônio Ribeiro Jr.
Universidade de Brasília

Prof. Dr. Eduardo Inácio Duzzioni
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Robson da Silva Oliboni
Universidade Federal de Pelotas

Prof. Dr. Diego Anderson Hoff
Universidade Federal da Fronteira Sul

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Doutor em Física.

Prof. Dr. Paulo Henrique Souto Ribeiro
Coordenador do Programa

Prof. Dr. Luis Guilherme de Carvalho Rego
Orientador

FLORIANÓPOLIS, 2022.

Este trabalho é dedicado aos meus colegas de classe e aos meus queridos pais.

RESUMO

A inteligência artificial é uma ferramenta utilizada na otimização e resolução de problemas em diversos campos da pesquisa e indústria. No entanto, a concepção de um algoritmo de aprendizado de máquina ocupa uma pequena parte do tempo de desenvolvimento de um projeto, pois a maior parte é gasta no entendimento do problema e na produção dos dados. Devido a isso, os principais objetivos do presente trabalho foram estudar a dinâmica quântica não adiabática e fornecer os dados que seriam necessários para o desenvolvimento da inteligência artificial. O estudo da dinâmica molecular com transições eletrônicas foi o principal tópico de pesquisa desta tese. Aqui, destacamos a aproximação de Born-Oppenheimer e a função de Landau-Zener como fundamentais para descrever transições eletrônicas em regimes não adiabáticos. Então, usando uma metodologia desenvolvida pelo grupo DinEMol, examinamos transições eletrônicas em um sistema de poços duplo-quânticos acoplados. Neste estudo, descobrimos que esse sistema quântico é irreversível nos regimes de ressonância, mas reversível nos demais. E à medida que examinamos a flutuação do trabalho no regime de ressonância, também notamos que a energia foi usada para gerar coerência quântica. Como resultado, a função Landau-Zener, que descreve a probabilidade de transições em processos não adiabáticos, foi essencial para o aprendizado da rede neural. Além disso, o método Surface Hopping foi outra metodologia que foi utilizada e estudada, tanto em sistemas de dois níveis quanto em bases nitrogenadas. Isso forneceu informações sobre a importância da coerência espúria em regimes onde o gap de energia da banda é suficientemente pequeno, o que também foi essencial para o aprendizado da inteligência artificial. Utilizamos o método Surface Hopping em 200 sistemas de dois níveis, cada um com 45 configurações iniciais em trajetórias que evoluem por 4000 passos, para construir os dados que seriam usados como fonte de treinamento para a inteligência artificial desenvolvida. Desta forma, obtemos um total de 360.000 pontos de dados úteis para nossa rede neural, que compreende 17 camadas ocultas (5 Long Short-Term Memory, 5 Conv1d, 5 Average, 1 Flatten e 1 Dense) e cerca de 400.000 hiper-parâmetros. Aplicamos nossa inteligência artificial a cinco modelos que não foram usados para treinamento. Em dois deles obtivemos bons resultados, porém, nos outros três, os bons resultados foram apenas em algumas condições iniciais. Como resultado, concluímos que nossa rede neural reproduziu corretamente a dinâmica quântica de 52% de todas as condições iniciais propostas.

Palavras-chave: Inteligência Artificial. Dinâmica Quântica Não Adiabática. Coerência espúria. Surface Hopping. Reversibilidade Microscópica. Flutuação de trabalho. Redes Neurais.

ABSTRACT

Artificial intelligence is a tool for aiding in the optimization and resolution of issues in many different fields of research and industry. However, modelling a machine learning algorithm takes up a small portion of a project's development time because the majority of it is spent on understanding the problem and producing the data that will be used for training. Due to this, the main goals of the current work were to study non-adiabatic quantum dynamics and to provide the data that would be required for the development of artificial intelligence. The study of molecular dynamics with electronic transitions was the primary research topic in this thesis. Here, we highlight the Born-Oppenheimer approximation and the Landau-Zener function as fundamental for describing electronic transitions in non-adiabatic regimes. Then, using a methodology developed by the Di-nEMol group, we examined electronic transitions in a system of coupled double-quantum wells. In this study, we discovered that this quantum system is irreversible in the resonance regimes but reversible in the others. And as we examine the work fluctuation in the resonance regime, we also see that energy has been used to generate quantum coherence. As a result, the Landau-Zener function, which describes the probability of transitions on non-adiabatic processes, was essential for artificial intelligence learning. In addition, the Surface Hopping method was another methodology that was used and studied, both in systems of two levels and in nitrogenous bases. This provided information on the importance of over-coherence in regimes where the band energy gap is sufficiently small which also was essential for artificial intelligence learning. We used the Surface Hopping method in 200 systems of two levels, each with 45 initial configurations and 4000 steps, to build the data that would be used as a source of training for our artificial intelligence. In this way, we obtain a total of 360.000 useful data points for our neural network, which comprises 17 hidden layers (5 Long Short-Term Memory, 5 Conv1d, 5 Average, 1 Flatten, and 1 Dense) and about 400.000 hyper-parameters. We apply our artificial intelligence to five models that weren't used for training. In two of them, we got good results, however, under the other three, the good results were only in a few initial conditions. As a result, we concluded that our neural network was successful in learning non-adiabatic quantum dynamics.

Keywords: Artificial Intelligence. Non-Adiabatic Quantum Dynamics. Overcoherence. Surface Hopping. Microscopic Reversibility. Work fluctuation. Neural Network.

LISTA DE FIGURAS

1	Esquema dos processos que podem ocorrer durante a dinâmica não adiabática de um sistema molecular. As siglas são: estado fundamental singlet (S_0), estados excitados tripleto e singlet (T_1 e S_1), produtos da reação fotoquímica (P_1 e P_2), reagentes (R), interseção cônica (CI), estado de transição (TS). Figura adaptada de [3]	13
2	Escala temporal dos mecanismos e processos não adiabáticos em sistemas moleculares. Figura adaptada de <i>Chemical Dynamics in Condensed Phases</i> , A. Nitzan, Oxford Press.	13
3	Representação esquemática de diferentes maneiras de se tratar a dinâmica nuclear em sistemas moleculares: a) dinâmica quântica das funções de onda nucleares $\chi_a(R, t)$, b) dinâmica clássica de pacotes gaussianos que representam os núcleos, c) métodos Surface Hopping baseados num ensemble de trajetórias nucleares clássicas e d) método de campo médio de Ehrenfest baseado na trajetória clássica dos núcleos. Retirado da ref [47].	20
4	(a) Sistema de poços duplos acoplados (DQW, do inglês Double Quantum Well), com o poço da esquerda d_L fixo enquanto que d_R representa o poço à direita e pode expandir e comprimir de comprimento através da troca de energia com o repositório de trabalho. (b) Comportamento das autoenergias adiabáticas ao longo da expansão e compressão do DQW, $\mathcal{E}(\lambda_t)$. No caso de $d_L = d_R$, surge o gap de Landau Zener conforme destacado.	22
5	Um estado inicial normalizado, evolui diante transformações unitárias em um hiper-esfera de raio unitário no espaço de Hilbert. Em a) temos a dinâmica em regime adiabático e em b) a dinâmica em regime de ressonância.[49].	26
6	Definimos a posição $x = 0$ como sendo a metade da barreira que separa os poços da esquerda e da direita, e calculamos a probabilidade de ocupação da partícula quando (a) $ \Psi(0)\rangle = \phi_1\rangle$ e (b) $ \Psi(0)\rangle = \phi_2\rangle$. As curvas sólidas representam a dinâmica sem aplicar as condições da reversibilidade microscópica, enquanto que a tracejada é a dinâmica onde foi aplicado a reversibilidade temporal depois da expansão.	27
7	As linhas contínuas representam as dinâmicas para o estado inicial no fundamental $n = 1$ e a pontilhada para o estado $n = 2$. Os regimes mais simples: adiabático quase-estático ($\zeta \gg 1$, ou $\omega \ll \omega_{res}$) e o regime não adiabático abrupto ($\zeta \ll 1$, ou $\omega \gg \omega_{res}$) são as curvas com triângulos para cima e para baixo, respectivamente. Enquanto que as bolinhas representam as dinâmicas mais interessantes ($\omega = \omega_{res}$).	28
8	$\Delta E = \mathcal{W} = \mathcal{W}_{pop} + \mathcal{W}_{coh}$ é a variação de energia do sistema quântico durante um único ciclo de trabalho de expansão/compressão. A evolução temporal das energias adiabáticas \mathcal{E}_2^R e \mathcal{E}_1^R (azul) enquanto que \mathcal{E}_1^L e \mathcal{E}_2^L (vermelho), conforme Fig.4. Duas dinâmicas diferentes foram realizadas, $\lambda(t) = d_L(1 - \cos(w_{n=1}^{res}t)/2)$ e $\lambda(t) = d_L(1 - \cos(w_{n=2}^{res}t)/2)$, uma para cada anti-cruzamento de LZ. $\mathcal{F}_{coh}\lambda$ (linha cyan), é determinado pela Eq.2.69.	31
9	Distribuição da flutuação de trabalho $P(\mathcal{W})$ em função da energia \mathcal{W} , obtida na Eq.2.71 para diferentes temperaturas e depois de 20 ciclos de expansão/compressão com $\lambda(t) = d_L(1 - \cos(w_{n=1}^{res}t)/2)$	32

10	Diferença de uma dinâmica quântica exata da sugerida e propagada no SH. Enquanto que em uma dinâmica exata o pacote de onda eletrônico percorre um único caminho, no SH diversas trajetórias são realizadas. Figura adaptada de Barbatti, WIRES Comput. Mol Sci 2011, 1, 620 baseada em [21].	35
11	Em função da posição $R \equiv x$, são mostradas as curvas de energia potencial adiabática (sólida) na cores vermelha e azul enquanto que a força de acoplamento não adiabática (tracejada). Unidades atômicas são usadas para todas as medições. Os três modelos descritos são (a)Anticruzamento simples, (b)Anticruzamento duplo, (c)Forte acoplamento adiabático com reflexão.	37
12	Modelos propostos por Subotnik para o estudo de coerência espúria	37
13	<i>Representação esquemática do algoritmo FSSH e A-FSSH.</i>	39
14	Probabilidade de encontrar a partícula ao final de uma dinâmica em função de seu momento inicial. (a) transmissão no estado fundamental, (b) reflexão no estado fundamental e (c) transmissão no estado excitado.	40
15	Probabilidade de encontrar a partícula ao final de uma dinâmica em função do logaritmo natural de energia cinética inicial (a) transmissão no estado fundamental; (b) reflexão no estado fundamental; (c) transmissão no estado excitado.	41
16	(a) descrição das energias adiabáticas e do acoplamento não adiabático; Comparando a dinâmica usando nossos modelos de Surface Hopping baseados nos métodos FSSH e A-FSSH com a solução exata: (b) probabilidade de transmissão para o estado mais energético, (c) probabilidade de reflexão e (d) probabilidade de transmissão no estado fundamental ao final da trajetória em função do momento inicial.	43
17	(a) descrição das energias adiabáticas e do acoplamento não adiabático; Comparando a dinâmica usando nossos modelos de Surface Hopping baseados nos métodos FSSH e A-FSSH com a solução exata: (b) probabilidade de transmissão para o estado mais energético, (c) probabilidade de reflexão e (d) probabilidade de transmissão no estado fundamental ao final da trajetória em função do momento inicial.	44
18	(a) descrição das energias adiabáticas e do acoplamento não adiabático; Comparando a dinâmica usando nossos modelos de Surface Hopping baseados nos métodos FSSH e A-FSSH com a solução exata: (b) probabilidade de transmissão para o estado mais energético, (c) probabilidade de reflexão e (d) probabilidade de transmissão no estado fundamental ao final da trajetória em função do momento inicial.	45
19	Ilustração da projeção do rótulo \mathbf{y} no hiperplano $\hat{\mathbf{y}}$ através de $P_{\mathbf{x}}$	49
20	Gráfico da inflação dos alimentos na Indonesia ao longo dos anos 2007 a 2017. Com $K = 5$ obtiveram $R^2 = 88.19\%$, mas para $K = 120$ encontraram $R^2 = 99.71\%$ e $\sigma = 2.24$ [64].	50
21	Estrutura biológica simplificada de uma célula de neurônio à esquerda e o modelo matemático à direita.[96].	53
22	Funções de ativação $\sigma(z)$ mais utilizadas em redes neurais profundas.[96].	53
23	Optional caption for list of figures 5-8	54
24	Algoritmo para estabelecer a melhor taxa de erro.	57
25	Comportamento de uma camada de convolução para um exemplo no qual $\mathbf{X}^{(i)} = (V_{11}, V_{12}, V_{21}, V_{22}, p)$	58
26	Ilustração da célula de LSTM.	59

27	Mosaico formado pelo produto tensorial de potenciais $V_{11}^{[i]}$ e $V_{22}^{[j]}$ independentes, para $V_{11}^{[i]} \otimes V_{22}^{[j]}$	61
28	200 Hamiltonianos na base adiabática.	63
29	a) probabilidade de ocupação no estado fundamental b) o respectivo potencial de forte acoplamento adiabático com reflexão	64
30	a) probabilidade de ocupação no estado fundamental b) o respectivo potencial de forte acoplamento adiabático com reflexão	65
31	a) probabilidade de ocupação no estado fundamental b) o respectivo potencial de forte acoplamento adiabático com reflexão	65
32	a) probabilidade de ocupação no estado fundamental b) o respectivo potencial de forte acoplamento adiabático com reflexão	66
33	a) probabilidade de ocupação no estado fundamental b) o respectivo potencial de forte acoplamento adiabático com reflexão	66
34	Densidade de eventos: número total de eventos em que $d\eta/dx = 0$ (em preto) e $d\eta/dx \neq 0$ (em azul) no intervalo $[\eta, \eta + d\eta]$. Antes do tratamento dos dados em a) e depois do tratamento em b).	67
35	Estrutura visual da rede neural criada para a resolução do problema.	68
36	a) a curva em vermelho é o resultado obtido usando A-FSSH pela média de 2000 trajetórias, e azul o resultado obtido pela rede neural em uma única trajetória. b) as autoenergias e termo de acoplamento não adiabática para o potencial de anti-cruzamento simples.	70
37	a) a curva em vermelho é o resultado obtido usando A-FSSH pela média de 2000 trajetórias, e azul o resultado obtido pela rede neural em uma única trajetória. b) as autoenergias e termo de acoplamento não adiabática para o potencial de anti-cruzamento duplo.	71
38	a) a curva em vermelho é o resultado obtido usando A-FSSH pela média de 2000 trajetórias, e azul o resultado obtido pela rede neural em uma única trajetória. b) as autoenergias e termo de acoplamento não adiabática para o potencial de forte acoplamento adiabático com reflexão.	71
39	a) a curva em vermelho é o resultado obtido usando A-FSSH pela média de 2000 trajetórias, e azul o resultado obtido pela rede neural em uma única trajetória. b) as autoenergias e termo de acoplamento não adiabática para o potencial de geometria de haltere.	72
40	a) a curva em vermelho é o resultado obtido usando A-FSSH pela média de 2000 trajetórias, e azul o resultado obtido pela rede neural em uma única trajetória. b) as autoenergias e termo de acoplamento não adiabática para o potencial de arco duplo.	72
41	Exemplo ilustrativo de uma roleta em linha para o método de Surface Hopping.	93
42	Representação esquemática de 1 trajetória de Ehrenfest vs as trajetórias de SH.	95
43	A geometria dos pares AT e GC, otimizada em vácuo com o programa Gaussian-09 com o método DFT/CAMB3LYP-ccpVTZ. As linhas tracejadas representam ligações de pontes de hidrogênio.	97
44	Estrutura das moléculas de Adenina (a), Timina (b), Guanina (c) e Citosina (d) durante o processo de conversão interna (recombinação não-radiativa), obtidas pela dinâmica molecular não-adiabática FSSH com o código DynEMol.	98

45	Decaimento $S_1 \rightarrow S_0$ (primeiro estado singlet excitado para o estado singlet fundamental) para a molécula de Adenina em fase gasosa. Energia da excitação elétron-buraco para as diversas trajetórias (amarelo) e a curva de energia média (vermelho). 90 trajetórias foram utilizadas. A figura descreve o processo de conversão interna (recombinação não-radiativa), simulado por dinâmica molecular não-adiabática FSSH com o código DynEMol.	99
46	Decaimento $S_1 \rightarrow S_0$ (a) e $S_2 \rightarrow S_0$ (b) para a molécula de Citosina em fase gasosa. Energia da excitação elétron-buraco para as diversas trajetórias (côrrego) e a curva de energia média (vermelho). 90 trajetórias foram utilizadas. A figura descreve o processo de conversão interna (recombinação não-radiativa), simulado por dinâmica molecular não-adiabática FSSH com o código DynEMol.	100
47	Decaimento $S_1 \rightarrow S_0$ (primeiro estado singlet excitado para o estado singlet fundamental) para a molécula de Timina em fase gasosa. Energia da excitação elétron-buraco para as diversas trajetórias (amarelo) e a curva de energia média (vermelho). 90 trajetórias foram utilizadas. A figura descreve o processo de conversão interna (recombinação não-radiativa), simulado por dinâmica molecular não-adiabática FSSH com o código DynEMol.	101
48	Decaimento $S_1 \rightarrow S_0$ (a) e $S_2 \rightarrow S_0$ (b) para a molécula de Timina em fase gasosa. Energia da excitação elétron-buraco para as diversas trajetórias (amarelo) e a curva de energia média (vermelho). 90 trajetórias foram utilizadas. A figura descreve o processo de conversão interna (recombinação não-radiativa), simulado por dinâmica molecular não-adiabática FSSH com o código DynEMol.	101

SUMÁRIO

1	Introdução	12
2	Dinâmica Quântica com Transições Eletrônicas	16
2.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	16
2.2	Dinâmica Não Adiabática	18
2.3	Poços Quânticos Acoplados	21
2.3.1	Dinâmica do Sistema	21
2.3.2	Microreversibilidade de sistemas não autônomos	24
2.3.3	Flutuações do Trabalho	27
2.4	Método de Surface Hopping	32
2.4.1	Surface Hopping em sistemas de dois níveis	36
2.4.2	Anti-cruzamento simples	38
2.4.3	Anti-cruzamento duplo	41
2.4.4	Modelos para estudo da coerência espúria em dinâmica quântica não adiabática	41
2.4.4.1	Forte acoplamento adiabático com reflexão	42
2.4.4.2	Geometria de haltere e Geometria de duplo arco	42
3	Inteligência Artificial	46
3.1	Introdução	46
3.2	Aprendizado Supervisionado	47
3.2.1	Régressão Linear	47
3.2.2	ARIMA	49
3.2.3	Regularização	51
3.2.4	Régressão Logística	51
3.2.5	Redes Neurais	52
3.2.6	Redes Neurais Convolucionais	56
3.2.7	Redes Neurais Recorrentes (Long Short-Term Memory)	58
3.3	Aplicação de um Método de IA para Simular a Dinâmica Não-Adiabática de Surface Hopping	60
3.3.1	Preparação dos Dados	60
3.3.2	Montagem do Método de IA	67
3.4	Resultados	70
4	Conclusões e Considerações Finais	73
Bibliografia		75
Apêndice A: Cálculo do acoplamento para um sistema de 2 níveis		85
Apêndice B: Método Surface Hopping no Programa DynEMol		89
4.1	Formulação Básica do Método Dynemol	89
4.1.1	Implementação do Método Surface Hopping no Programa DynEMol	92
4.2	Ehrenfest vs Surface Hopping	94

4.2.1 Aplicação: Relaxação Vibracional Foto-induzida em Bases Nitro- genadas de DNA	95
ANEXO A – Artigo publicado	103
ANEXO B – Material Suplementar do Artigo	109

1 INTRODUÇÃO

Simulações de dinâmica molecular (MD, do inglês Molecular Dynamics) – obtidas por integração das equações de movimento clássicas para um sistema de átomos interagentes – constituem atualmente uma importante ferramenta para análise de experimentos, além de servir de complemento às teorias analíticas. As simulações MD podem ser realizadas para condições de temperatura e pressão constantes, levando-se em conta o ambiente em que o sistema de interesse se encontra.

Com o aprimoramento dos métodos *ab-initio* (de primeiros princípios), o cálculo das forças inter-atômicas tornou-se mais rápido e rigoroso, podendo ser realizado em sincronia com a simulação MD[1]. Contudo, os métodos MD tradicionais apresentam limitações fundamentais. A principal delas advém do fato de que tais métodos baseiam-se na aproximação de Born-Oppenheimer[2] (aproximação adiabática) e, portanto, não levam em consideração transições entre estados quânticos eletrônicos durante a dinâmica.

Uma gama importante de processos em física, química e biologia envolvem transições entre estados excitados, geralmente quando o sistema absorve fótons ou quando ocorrem colisões (vide Fig.1). Os métodos MD convencionais baseiam-se na conjectura de que os elétrons respondem instantaneamente ao movimento dos núcleos (aproximação adiabática). Consequentemente, no método MD adiabático, a dinâmica dos núcleos ocorre sobre uma única hiper-superfície de energia potencial, e as forças que agem sobre os núcleos são calculadas sem levar em conta as excitações eletrônicas.

Essa aproximação é inadequada em inúmeras situações, tais como: processos fotofísicos e fotoquímicos na matéria condensada[2] e em fase gasosa[4]; transferência de carga e energia em sistemas moleculares[5], [6], processos de relaxação não-radiativa[7], [8], colisões inelásticas em sistemas atômicos e moleculares[9], fotossíntese[10], flutuações de energia em sistemas mesoscópicos[11], [12], dentre outros. Alguns desses processos estão relacionados aos seus tempos característicos na Fig.2. Outra limitação relevante consiste em tratar a dinâmica dos núcleos de maneira clássica e apenas os elétrons quanticamente. Esta aproximação não é adequada para descrever, por exemplo, processos dinâmicos a baixas temperaturas e transferência de prótons, pois não leva em consideração a energia de ponto zero e tampouco efeitos de tunelamento[13]–[16].

Ambas as limitações podem ser corrigidas, em princípio, se tratarmos os graus de liberdade eletrônicos e nucleares pela mecânica quântica[17]. No entanto, isso pode ser realizado apenas para estruturas pequenas e de pouco interesse prático. A melhor estratégia é utilizar um formalismo híbrido quântico-clássico auto-consistente, em que a dinâmica eletrônica é descrita pela equação de Schrödinger dependente do tempo (TDSE, do inglês time-dependent Schrödinger equation) e os núcleos são descritos por um formalismo clássico ou semi-clássico, que inclui os efeitos quânticos nucleares mais importantes[18]–[21]. Em ambos, é essencial haver auto-consistência entre as dinâmicas eletrônica e nuclear. Os métodos MD convencionais, denominados adiabáticos ou sequenciais, podem ser utilizados como uma primeira aproximação para a dinâmica não adiabática[22], [23], mas apenas quando a energia que separa as superfícies de potencial é muito maior que a energia cinética dos núcleos. Independente do método físico utilizado, diversas aproximações são necessárias para tornar o problema tratável do ponto de vista matemático.

No campo da inteligencia artificial (IA) grandes avanços ocorreram na última década[24], [25], e dois ramos tiveram grande impacto tecnológico: o processamento de

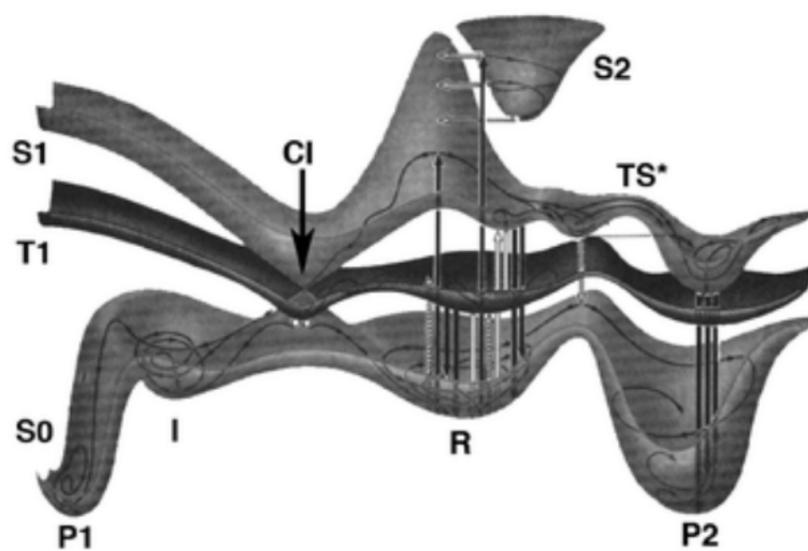


Figura 1 – Esquema dos processos que podem ocorrer durante a dinâmica não adiabática de um sistema molecular. As siglas são: estado fundamental singleto (S_0), estados excitados triplete e singleto (T_1 e S_1), produtos da reação fotoquímica (P_1 e P_2), reagentes (R), interseção cônica (CI), estado de transição (TS^*). Figura adaptada de [3]

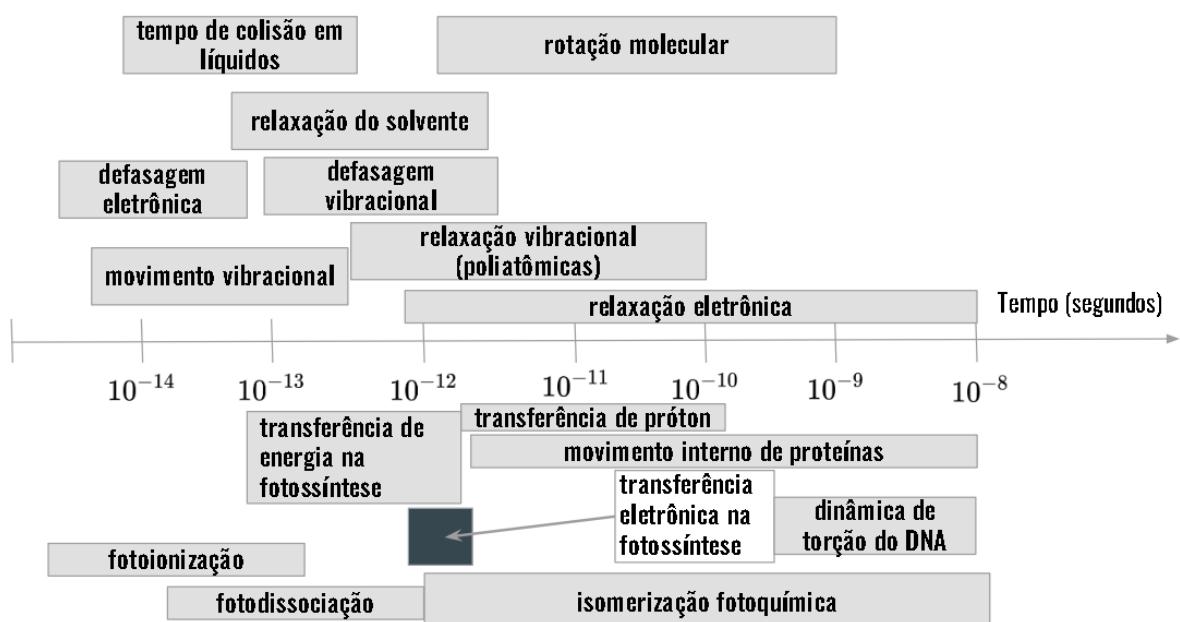


Figura 2 – Escala temporal dos mecanismos e processos não adiabáticos em sistemas moleculares. Figura adaptada de *Chemical Dynamics in Condensed Phases*, A. Nitzan, Oxford Press.

imagens através de redes neurais convolucionais e a tradução automática com as redes neurais recorrentes[26]. Atualmente, os computadores estão mais eficazes que os humanos para classificar imagens e separá-las em grupos. Além disso, o processamento de imagens é utilizado na área de saúde para refinar diagnósticos e para classificar imagens de raio-x ou de ressonância magnética.

A IA é utilizada no desenvolvimento de novos fármacos e em assistência sensorial [27]–[30]. Na indústria temos automatização das fábricas, previsões de manutenção de equipamentos e melhorias na agricultura [31]–[34]. Na economia os avanços foram na detecção de fraudes, negociação de ativos financeiros de forma automática, gerenciamento de risco em investimentos e finanças pessoais[35]–[37]. No setor energético a busca de exploração de petróleo e gás natural e redes elétricas inteligentes[38], [39]. No setor de transporte, a busca e resgate em situações de risco, e também em automóveis autônomos[40], [41]. Dessa forma, veremos ao longo dos próximos anos diversas outras aplicações que transformarão a era em que vivemos.

Um modelo simples de redes neurais é capaz de classificar e separar, por exemplo, gatos, cachorros ou números. Entretanto, esses modelos mais simples de processamento de imagem estão limitados a aprender somente nos casos em que as classes, cachorro e gato, estão previamente separadas no conjunto usado para treino. Uma imagem em que gato e cachorro aparecem juntos requer métodos mais complexos. As redes neurais convolucionais (CNN) resolvem este problema fragmentando a imagem inicial em outras menores. O estudo da IA para resolver sistemas físicos já têm sido implementado, demonstrando que a implementação de algoritmos inteligentes não está limitado apenas em classificar imagens [42], [43].

O tema central desta tese é a dinâmica não adiabática, descrito pelo Capítulo *Dinâmica Quântica com Transições Eletrônicas*, que é estudada em diferentes sistemas e por diversas metodologias. Primeiramente, na Seção 2.3, consideramos um sistema modelo de níveis quânticos discretos, formado pelo acoplamento de poços quânticos. Nossa estudo, publicado na Physical Review Letters[12], propõe a equivalência teórica entre um qubit supercondutor e uma máquina constituída por pistões quânticos, que são descritos em termos de poços quânticos acoplados que podem ser comprimidos e expandidos. A variação de energia das máquinas quânticas é descrita em termos do trabalho realizado por um parâmetro externo. Nossa análise demonstra que é necessário realizar trabalho para produzir coerência quântica no sistema. A força não adiabática responsável por esse efeito é análoga a uma força de atrito, que diminui a quantidade de trabalho clássico.

Em seguida, na Seção 2.4, abordamos o método semiclássico de trajetórias denominado Surface Hopping (SH). Aplicamos este método ao estudo de sistemas modelo de dois níveis e implementamos uma versão do método SH no código computacional Dinemol[44], para realização de dinâmica não adiabática em sistemas moleculares realistas, como as bases nitrogenadas do DNA.

Na segunda parte do trabalho, Capítulo *Inteligência Artificial*, voltamos nossa atenção para o campo da IA e do aprendizado de máquina (ML, do inglês Machine Learning) com vistas à sua aplicação em simulações de dinâmica molecular não adiabática. Dando sequência a este assunto, fazemos uma revisão teórica das principais técnicas na Seção 3.2. Também, apresentamos nossa implementação do método de IA, por meio de redes neurais convolucionais e recorrentes, que servirá como operador de evolução temporal no conjunto de dados de entrada para obter efeitos quânticos ao método de SH. Na Seção 3.3 apresentamos a construção dos dados de treinamento, os tratamentos utilizados e as informações

de entrada que alimentarão a rede neural. Em seguida, uma análise dos resultados obtidos neste estudo é realizado na Seção 3.4. Por fim, resumimos os resultados alcançados e apresentamos nossas conclusões finais no Capítulo *Conclusões e Considerações Finais*.

2 DINÂMICA QUÂNTICA COM TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS

Nos últimos anos a compreensão dos processos elementares da dinâmica quântica em sistemas moleculares desenvolveu-se em um ritmo bastante acelerado, motivado por avanços nos métodos computacionais e na velocidades dos computadores. Paralelamente, os avanços nas técnicas experimentais tornou possível a investigação de processos que ocorrem no estado excitado em sistemas moleculares complexos, medidos em escalas de tempo de femtossegundos (vide Figura 2). Para compreender a dinâmica quântica de excitações eletrônicas e processos como a fotoexcitação, transferência de carga e fotoionização de um sistema molecular, por exemplo, é necessário a utilização de um formalismo que leva em conta transições quânticas eletrônicas entre diferentes superfícies de energia potencial (PES, do inglês potential energy surface), uma vez que os modelos teóricos tradicionais não levam em conta este efeito.

2.1 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

A equação de Schrödinger dependente do tempo (TDSE, do inglês Time-Dependent Schrödinger Equation) que descreve a dinâmica de átomos e moléculas é dada por

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, R, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 - \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 + V(r, R) \right] \Psi(r, R, t) , \quad (2.1)$$

onde temos as coordenadas dos elétrons, r , as coordenadas dos núcleos R , e também do tempo t ; $\Psi(r, R, t)$ é a função de onda do sistema molecular completo.

Podemos escrever o operador Hamiltoniano do sistema molecular como

$$\hat{H}_{mol}(r, R) \Psi(r, R) = E \Psi(r, R) , \quad (2.2)$$

onde

$$\hat{H}_{mol}(r, R) = \hat{T}_e(r) + V_{eN}(r, R) + V_{ee}(r) + \hat{T}_N(R) + V_{NN}(R) \quad (2.3)$$

é composto pelos seguintes termos, desconsiderando o spin:
energia cinética dos núcleos

$$\hat{T}_N = \sum_n^{N_{nuc}} \frac{\hat{P}_j^2}{2M_n} = - \sum_n^{N_{nuc}} \frac{\hbar^2}{2M_n} \nabla_n^2 , \quad (2.4)$$

interação inter-atômica

$$V_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \frac{Z_n Z_m e^2}{|\vec{R}_n - \vec{R}_m|} , \quad (2.5)$$

energia cinética eletrônica

$$\hat{T}_e = \sum_j^{N_e} \frac{\hat{p}_j^2}{2m_e} = - \sum_j^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_j^2 , \quad (2.6)$$

interação elétron-átomo

$$V_{eN} = - \sum_{j,n} \frac{Z_n e^2}{|\vec{r}_j - \vec{R}_n|} \quad \text{e} \quad (2.7)$$

interação elétron-elétron

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (2.8)$$

Em 1928, Paul Dirac referiu-se à teoria quântica dizendo que as leis fundamentais para a descrição matemática de todos os processos químicos já eram conhecidas. No entanto, as dificuldades estavam no fato de que a aplicação dessas leis leva à equações que são muito complexas para serem resolvidas. Apesar dos avanços que ocorreram nos métodos teóricos e computacionais desde então, bem como no poder computacional das máquinas, esta afirmação permanece válida. Atualmente, a dinâmica molecular no estado excitado pode ser calculada de maneira exata apenas para moléculas compostas por poucas dezenas de átomos.

Para lidar com este problema, é necessário utilizar métodos aproximativos e modelos que simplificam o sistema real. Um método aproximativo extremamente importante foi apresentado por Max Born e J. Robert Oppenheimer em 1927, no trabalho intitulado "On the Quantum Theory of Molecules"[45], onde os autores descrevem um método aproximativo sistemático baseado no parâmetro $(m_e/M_n)^{(1/4)}$ que pode ser usado no estudo dos espectros moleculares e, em particular, na elucidação dos princípios de Franck e Condon[46]. A seguir apresentamos de maneira resumida as principais ideias da teoria de Born-Oppenheimer, também conhecida como aproximação adiabática.

A ideia central da aproximação de Born-Oppenheimer consiste na separação dos graus de liberdade eletrônicos e nucleares, com base na diferença de massa das partículas, isto é, $M_n \gg m_e \Rightarrow v_n \ll v_e$. Sendo assim, numa primeira aproximação, consideramos as variáveis dinâmicas nucleares, momento (P) e coordenada (R), como variáveis clássicas. Desconsiderando a dinâmica nuclear numa primeira aproximação, o Hamiltoniano molecular torna-se

$$\begin{aligned} \left(\hat{T}_e(r) + V_{ee}(r) + V_{eN}(r, R) + V_{NN}(R) \right) \psi_a(r; R) &= \varepsilon_a \psi_a(r; R) \\ \left(\hat{T}_e(r) + V_{ee}(r) + V_{eN}(r, R) \right) \psi_a(r; R) &= (\varepsilon_a - V_{NN}) \psi_a(r; R) \quad \text{ou} \\ \hat{H}_{el}(r, R) \psi_a(r; R) &= (\varepsilon_a - V_{NN}) \psi_a(r; R). \end{aligned} \quad (2.9)$$

Tal aproximação nos permite definir as superfícies de energia potencial $U_a(R) \equiv \varepsilon_a(R) - V_{NN}(R)$, vide Figura 1, que são extremamente úteis para a descrição dos processos químicos. Além disso, a função de onda eletrônica depende parametricamente das coordenadas nucleares, ou seja, $\psi_a(r, R) = \langle r | \psi_a(R) \rangle$. Se $R(t)$ varia no tempo, a função de onda $\psi_a(r, R(t))$ é chamada de função de onda eletrônica adiabática.

Os autoestados de $\hat{H}_{el}(r, R)$ definem uma base completa para o sistema molecular. Portanto, podemos escrever a função de onda para qualquer estado do sistema molecular como

$$\Psi(r, R) = \sum_a \chi_a(R) \psi_a(r, R), \quad (2.10)$$

onde $\chi_a(R)$ são coeficientes da expansão. Na aproximação adiabática, no entanto, consideramos apenas um estado eletrônico ψ_a – normalmente o estado fundamental – de

maneira a obtermos

$$\Psi(r, R) \approx \chi_a(R)\psi_a(r, R) . \quad (2.11)$$

Nesse caso desprezamos as transições eletrônicas na dinâmica molecular. Substituindo o produto tensorial de Hartree, Eq. (2.11), na equação de Schrödinger dependente do tempo, multiplicando à esquerda por $\psi_a^*(r, R)$ e integrando em r , obtemos

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_a(R, t) &= \langle \psi_a | \hat{H}_{el} | \psi_a \rangle \chi_a(R, t) \\ &\quad - \sum_n \frac{\hbar^2}{2M_n} \langle \psi_a(r; R) | \nabla_n^2 \psi_a(r; R) \chi_a(R, t) \rangle , \end{aligned} \quad (2.12)$$

ou simplesmente

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_a(R, t) &= \varepsilon_a(R) \chi_a(R, t) \\ &\quad - \sum_n \frac{\hbar^2}{2M_n} \langle \psi_a | \psi_a \rangle \nabla_n^2 \chi_a(R, t) \\ &\quad - \sum_n \frac{\hbar^2}{2M_n} \sum_n \frac{\hbar^2}{2M_n} 2 \langle \psi_a | \nabla_n \psi_a \rangle \nabla_n \chi_a(R, t) \\ &\quad - \sum_n \frac{\hbar^2}{2M_n} \langle \psi_a | \nabla_n^2 \psi_a \rangle \chi_a(R, t) . \end{aligned} \quad (2.13)$$

Algumas aproximações podem ser feitas na equação acima. Para sistemas no estado estacionário temos $\nabla_n \langle \psi_a | \psi_a \rangle = \langle \nabla_n \psi_a | \psi_a \rangle + \langle \psi_a | \nabla_n \psi_a \rangle = 0$, o que implica em $\langle \nabla_n \psi_a | \psi_a \rangle = -\langle \psi_a | \nabla_n \psi_a \rangle = 0$. Além disso, $\langle \psi_a | \nabla_n^2 \psi_a \rangle \chi(R, t)$ é desconsiderado devido à sua contribuição desprezível para a dinâmica molecular em situações normais.

Como resultado final, na aproximação de Born-Oppenheimer, obtemos a seguinte equação de Schrödinger para os graus de liberdade nucleares nas superfícies de energia potential $\varepsilon_a(R) = \langle \psi_a | \hat{H}_{el}(r, R) | \psi_a \rangle$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_a(R, t) = - \sum_n \frac{\hbar^2}{2M_n} \nabla_n^2 \chi_a(R, t) + \varepsilon_a(R) \chi_a(R, t) . \quad (2.14)$$

2.2 DINÂMICA NÃO ADIABÁTICA

O parâmetro de Landau-Zener (LZ)[2], [46] pode ser utilizado para diferenciar os regimes dinâmicos adiabático e não adiabático

$$LZ = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|V_{ab}(R)|^2}{|(d/dt)[\varepsilon_a(R) - \varepsilon_b(R)]|} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|V_{ab}(R)|^2}{|\dot{\mathbf{R}} \cdot \nabla_R \varepsilon_{ab}(R)|} , \quad (2.15)$$

onde V_{ab} é o acoplamento eletrônico entre estados eletrônicos, e $\varepsilon_a(R)$ e $\varepsilon_b(R)$ são as superfícies de energia potencial correspondentes. Quando $LZ \gg 1$ há forte acoplamento eletrônico e movimento nuclear lento, portanto a dinâmica do sistema molecular pode ser considerada adiabática. No caso contrário, em que $LZ \approx 0$, a dinâmica deve ser

considerada não adiabática. Neste caso, as transições eletrônicas são relevantes para a dinâmica molecular e devemos utilizar

$$\Psi(r, R) = \sum_a \chi_a(R) \psi_a(r, R) . \quad (2.16)$$

A combinação linear acima dá origem a um sistema de equações que acopla os estados eletrônicos, ou seja, as superfícies de energia potencial,

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_b(R, t) &= - \sum_n \frac{\hbar^2}{2M_n} \nabla_n^2 \chi_b(R, t) + \varepsilon_b(R) \chi_b(R, t) \\ &\quad - \sum_{a,n} \frac{\hbar^2}{2M_n} [2\langle \psi_b | \nabla_n \psi_a \rangle \nabla_n + \langle \psi_b | \nabla_n^2 \psi_a \rangle] \chi_a(R, t) \quad \text{ou} \end{aligned} \quad (2.17)$$

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_b(R, t) &= - \sum_n \frac{\hbar^2}{2M_n} \nabla_n^2 \chi_b(R, t) + \varepsilon_b(R) \chi_b(R, t) \\ &\quad - \sum_{a \neq b, n} \frac{\hbar^2}{M_n} \mathbf{d}_{ab}^n \chi_a(R, t) + \sum_{a,n} \frac{\hbar^2}{2M_n} \mathbf{D}_{ab}^n \chi_a(R, t) , \end{aligned} \quad (2.18)$$

onde \mathbf{d}_{ab}^n é o vetor de acoplamento não adiabático e \mathbf{D}_{ab}^n é um parâmetro de correção geralmente desprezível. Esquematicamente, temos a situação apresentada na Figura 3.

Mesmo após aproximação de Born-Oppenheimer, a solução da Eq. (2.14) é um desafio teórico para moléculas compostas por vários átomos. Neste caso, novas aproximações são utilizadas, como ilustra a Figura 3. O formalismo mais rigoroso consiste em resolver a Eq. (2.14) exatamente e obter as funções de onda nucleares $\chi_a(R, t)$, Figura 3-a. Uma simplificação que preserva as propriedades quânticas dos núcleos consiste em representá-los por pacotes gaussianos que evoluem no tempo segundo equações de movimento clássicas, ver Figura 3-b. Os métodos anteriores são computacionalmente laboriosos e pouco eficientes para sistemas moleculares complexos. Nesses casos, a alternativa mais viável é descrever a dinâmica dos núcleos por trajetórias clássicas. Os métodos mais utilizados são o SH, ver Figura 3-c, e de Ehrenfest, ver Figura 3-d.

A aproximação de trajetórias também baseia-se no fato da massa nuclear ser muito maior que a massa eletrônica; o postulado de de Broglie estabelece que o comprimento de onda associado a partículas *não-relativísticas* de momento $p = mv$ deve ser $\lambda = h/p = h/mv$. Para obter as equações da dinâmica molecular no formalismo de trajetórias, utiliza-se o Teorema de Ehrenfest[2], [46] que define equações de movimento associadas ao valor esperado dos operadores R e P

$$\frac{d}{dt} \langle R \rangle = \langle P \rangle / M , \quad \hat{P} = -i\hbar \nabla_R \quad \text{e} \quad (2.19)$$

$$\frac{d}{dt} \langle P \rangle = -\langle \nabla_R V \rangle , \quad (2.20)$$

onde $\langle \nabla_R V \rangle = \int (\nabla_R V(r, R)) |\Psi(r, R, t)|^2 dr dR$. As equações (2.18), (2.19) e (2.20) definem o método de dinâmica molecular não adiabática de Ehrenfest.

Podemos simplificar mais as equações de movimento para os núcleos, levando em conta três passos de aproximação[48] $\langle \nabla_R V \rangle \rightarrow \nabla_R \langle V(r, \langle R \rangle) \rangle_r$, que permite o uso do teorema de Hellmann-Feynmann para calcular as forças que atuam nos núcleos a partir da

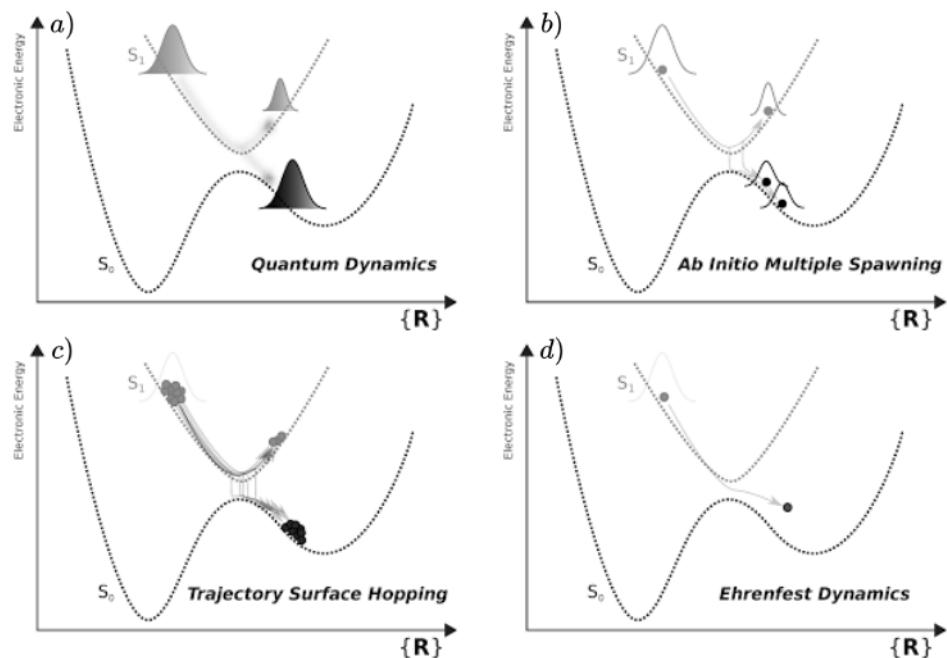


Figura 3 – Representação esquemática de diferentes maneiras de se tratar a dinâmica nuclear em sistemas moleculares: a) dinâmica quântica das funções de onda nucleares $\chi_a(R, t)$, b) dinâmica clássica de pacotes gaussianos que representam os núcleos, c) métodos Surface Hopping baseados num ensemble de trajetórias nucleares clássicas e d) método de campo médio de Ehrenfest baseado na trajetória clássica dos núcleos. Retirado da ref [47].

função de onda eletrônica. Neste caso, após incluir alguns procedimentos computacionais *ad-hoc* para descrever o acoplamento eletrônico, temos o dinâmica nuclear no método SH.

A dinâmica quântica não adiabática pode ser estudada em qualquer Hamiltoniano perturbativo dependente do tempo e não se restringe apenas à sistemas moleculares. Por causa disso, na próxima seção, detalharemos o sistema modelo utilizado na nossa publicação[12] para o estudo de transições não adiabáticas.

2.3 POÇOS QUÂNTICOS ACOPLADOS

Nesta seção estudaremos a dinâmica quântica não adiabática através de um sistema modelo de níveis quânticos discretos, formado pelo acoplamento de poços quânticos. Nosso estudo, publicado na Physical Review Letters[12], propõe a equivalência teórica entre um qubit supercondutor e uma máquina constituída por pistões quânticos, os quais são descritos em termos de poços quânticos acoplados que podem ser comprimidos e expandidos. A variação de energia das máquinas quânticas é descrita em termos do trabalho realizado por um parâmetro externo. Nossa análise demonstra que é necessário realizar trabalho para produzir coerência quântica no sistema. A força não adiabática responsável por esse efeito é análoga a uma força de atrito, que diminui a quantidade de trabalho clássico.

2.3.1 Dinâmica do Sistema

Consideremos uma partícula quântica de massa m que pode tunelar entre dois poços quânticos adjacentes, vide Figura 4-a). O poço da esquerda (L, left), com energia potential $V_L(\hat{x})$, permanece estático. O poço da direita (R, right) $V_R(\hat{x}; \lambda(t))$ é deformável e está acoplado a um reservatório de trabalho, de tal maneira que sua largura varia de acordo com o parâmetro $\lambda(t) \equiv d_R(t)$. Sendo assim, o Hamiltoniano que descreve este sistema é:

$$\mathcal{H}(\hat{x}; \lambda(t)) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_L(\hat{x}) + V_R(\hat{x}; \lambda(t)), \quad (2.21)$$

onde o poço de potencial $V_R(\hat{x}; \lambda(t))$ é descrito em termos da função de Heaviside $\Theta(x)$ como

$$V_R(\hat{x}; \lambda(t)) = V [\Theta(\hat{x} - \lambda(t)) - \Theta(\hat{x})]. \quad (2.22)$$

Uma base completa de estados adiabáticos – autoestados instantâneos do operador Hamiltoniano, incluindo os estados do contínuo – podem ser obtidos através da equação

$$\mathcal{H}(\lambda_t) |\phi_n(\lambda_t)\rangle = \mathcal{E}_n(\lambda_t) |\phi_n(\lambda_t)\rangle , \quad (2.23)$$

onde $\lambda(t) \equiv \lambda_t$.

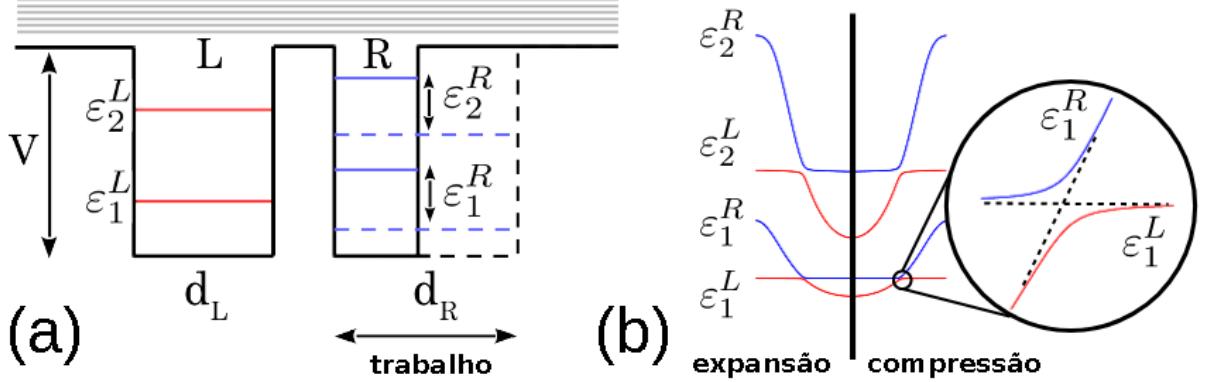


Figura 4 – (a) Sistema de poços duplos acoplados (DQW, do inglês Double Quantum Well), com o poço da esquerda d_L fixo enquanto que d_R representa o poço à direita e pode expandir e comprimir de comprimento através da troca de energia com o repositório de trabalho. (b) Comportamento das autoenergias adiabáticas ao longo da expansão e compressão do DQW, $\mathcal{E}(\lambda_t)$. No caso de $d_L = d_R$, surge o gap de Landau Zener conforme destacado.

O processo de expansão e compressão, descrito na Fig.4-b), consiste de uma transformação unitária que modifica o Hamiltoniano desde uma configuração inicial $\mathcal{H}_i = \mathcal{H}[\lambda_i]$ para uma configuração final $\mathcal{H}_f = \mathcal{H}_f[\lambda_f]$ em um intervalo de tempo finito, controlada pela variação temporal do parâmetro $\lambda(t)$.

Um estado quântico arbitrário do sistema pode ser escrito como uma combinação linear dos adiabáticos, $|\Psi(t)\rangle = \sum_n C_n(t) |\phi_n(\lambda_t)\rangle$. Durante o curso do pistão (movimento do poço $V_R(\hat{x}; \lambda(t))$), controlado por $\lambda(t)$, a evolução unitária do estado quântico do sistema $|\Psi(t)\rangle$ é dada pela TDSE,

$$\mathcal{H} |\Psi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle . \quad (2.24)$$

Desenvolvendo o lado direito, temos

$$\mathcal{H} |\Psi(t)\rangle = i\hbar \partial_t \sum_n C_n(t) |\phi_n(\lambda_t)\rangle \quad (2.25)$$

$$= i\hbar \sum_n (\partial_t C_n(t) |\phi_n(\lambda_t)\rangle + C_n \partial_t |\phi_n(\lambda_t)\rangle) . \quad (2.26)$$

Do lado esquerdo, temos

$$\mathcal{H} |\Psi(t)\rangle = \sum_n \mathcal{H} C_n(t) |\phi_n(\lambda_t)\rangle \quad (2.27)$$

$$= \sum_n \mathcal{E}_n C_n(t) |\phi_n(\lambda_t)\rangle . \quad (2.28)$$

Multiplicando a Eq.2.24 pelo dual $\langle \phi_m(\lambda_t) |$ e utilizando a ortogonalidade das autofunções adiabáticas $\langle \phi_m(\lambda_t) | \phi_n(\lambda_t) \rangle = \delta_{m,n}$, obtemos

$$\mathcal{E}_n C_n(t) = i\hbar \partial_t C_n(t) i\hbar C_n \langle \phi_m(\lambda_t) | \partial_t \phi_n(\lambda_t) \rangle . \quad (2.29)$$

Reorganizando os termos, ficamos com

$$\partial_t C_n(t) = \frac{i}{\hbar} \mathcal{E}_n C_n(t) - C_n \langle \phi_m(\lambda_t) | \partial_t \phi_n(\lambda_t) \rangle . \quad (2.30)$$

O termo de acoplamento não adiabático $\langle \phi_m(\lambda_t) | \partial_t \phi_n(\lambda_t) \rangle \equiv \langle \phi_m | \dot{\phi}_n \rangle$ descreve as transições entre estados adiabáticos devido às transformações causadas pelo parâmetro $\lambda(t)$; ademais este termo é importante para a conservação de energia e, portanto, não deve ser negligenciado. Para resolver a Equação (2.30), discretizamos o tempo em pequenos segmentos δt , desta forma o tempo para um instante arbitrário será $t_j = j\delta t$. Para garantir a convergência realizamos seguidas dinâmicas com a mesma configuração inicial, com passos de tempo δt cada vez menores, até atingir a convergência esperada para $\delta t \rightarrow 0$. Portanto, temos para a equação de Schrödinger para tempos discretos $\mathcal{H}^{(j)} |\phi_n^{(j)}\rangle = \mathcal{E}_n^{(j)} |\phi_n^{(j)}\rangle$, e podemos assumir que o Hamiltoniano $\mathcal{H}^{(j)} \equiv \mathcal{H}(j\delta t)$ é constante no intervalo de tempo δt correspondente. Nesse intervalo de tempo a evolução do sistema é puramente adiabática, contribuindo apenas com uma fase para a evolução do sistema descrito na base dos autoestados de $\mathcal{H}^{(j)}$

$$\mathcal{U}_{AD} |\Psi(t_j)\rangle = \sum_n C_n(t_j) \exp[-i\mathcal{E}_n^{(j)}\delta t/\hbar] |\phi_n^{(j)}\rangle . \quad (2.31)$$

Os efeitos não adiabáticos – causados pelas transições quânticas – são descritos pelo operador não adiabático \mathcal{U}_{NA}

$$\begin{aligned} \mathcal{U}_{NA} |\Psi(t_j)\rangle &= \sum_n |\phi_n^{(j+1)}\rangle \langle \phi_n^{(j+1)}| \sum_m |\phi_m^{(j)}\rangle \langle \phi_m^{(j)}| |\Psi(t_j)\rangle \\ &= \sum_{n,m} \Omega_{n,m} |\phi_n^{(j+1)}\rangle \langle \phi_m^{(j)}| \Psi(t_j)\rangle , \end{aligned} \quad (2.32)$$

sendo $\Omega_{n,m}$ o termo de acoplamento não adiabático

$$\Omega_{n,m} = \langle \phi_m^{(j+1)} | \phi_n^{(j)} \rangle \quad (2.33)$$

$$\approx \delta_{n,m} + \langle \dot{\phi}_m^{(j)} | \phi_n^{(j)} \rangle \delta t . \quad (2.34)$$

O termo $\Omega_{n,m}$ pode ser calculado diretamente utilizando-se os autoestados adiabáticos correspondentes a intervalos de tempo sucessivos. Para propagação temporal por um tempo finito, o operador de evolução temporal unitário $\mathcal{U} = \mathcal{T} \exp[-i \int_0^t \mathcal{H}[\lambda(t')] dt' / \hbar]$, com \mathcal{T} designando o operador de ordenamento temporal, torna-se

$$|\Psi(t_{j+1})\rangle = [\mathcal{U}(t_{j+1}, t_j) \dots \mathcal{U}(t_2, t_1) \mathcal{U}(t_1, t_0)] |\Psi(t_0)\rangle , \quad (2.35)$$

com $\mathcal{U}(t_{j+1}, t_j) = \mathcal{U}_{NA}(t_{j+1}, t_j) \mathcal{U}_{AD}(t_j)$. Aplicando o operador de evolução temporal ao

pacote de onda $|\Psi(t_0)\rangle$ para um t_j correspondente a $j = 3$, obtemos

$$|\Psi(t_3)\rangle = \mathcal{U}_{NA}(t_3, t_2)\mathcal{U}_{AD}(t_2)\mathcal{U}_{NA}(t_2, t_1)\mathcal{U}_{AD}(t_1) \quad (2.36)$$

$$\times \mathcal{U}_{NA}(t_1, t_0)\mathcal{U}_{AD}(t_0)|\Psi(t_0)\rangle \quad (2.37)$$

$$= \mathcal{U}_{NA}(t_3, t_2)\mathcal{U}_{AD}(t_2)\mathcal{U}_{NA}(t_2, t_1)\mathcal{U}_{AD}(t_1) \quad (2.38)$$

$$\times \mathcal{U}_{NA}(t_1, t_0) \sum_n C_n(t_0) \exp[-i\mathcal{E}_n^{(0)}\delta t/\hbar] |\phi_n^{(0)}\rangle \quad (2.39)$$

$$= \mathcal{U}_{NA}(t_3, t_2)\mathcal{U}_{AD}(t_2)\mathcal{U}_{NA}(t_2, t_1)\mathcal{U}_{AD}(t_1) \quad (2.40)$$

$$\times \sum_n \sum_k C_n(t_0) \Omega_{k,n}^{(0)} \exp[-i\mathcal{E}_n^{(0)}\delta t/\hbar] |\phi_n^{(0)}\rangle \quad (2.41)$$

$$= \sum_n \left(\sum_m \Omega_{m,n}^{(2)} \exp[-i\mathcal{E}_n^{(2)}\delta t/\hbar] \right) \quad (2.42)$$

$$\times \left(\sum_l \Omega_{l,n}^{(1)} \exp[-i\mathcal{E}_n^{(1)}\delta t/\hbar] \right) \quad (2.43)$$

$$\times \left(\sum_k \Omega_{k,n}^{(0)} \exp[-i\mathcal{E}_n^{(0)}\delta t/\hbar] \right) C_n(t_0) |\phi_n^{(0)}\rangle . \quad (2.44)$$

Desta forma, generalizamos a expressão do propagador para

$$|\Psi(t_f)\rangle = \sum_n \prod_{j=0}^{f-1} \left(\sum_m \Omega_{m,n}^{(j)} \exp[-i\mathcal{E}_n^{(j)}\delta t/\hbar] \right) C_n(t_0) |\phi_n^{(0)}\rangle . \quad (2.45)$$

Na situação $m = n$, onde desconsideramos transições não adiabáticas entre os estados n e m , o termo de acoplamento não adiabático se resume a $\Omega_{n,n} \approx 1 + \langle \dot{\phi}_n^{(j)} | \phi_n^{(j)} \rangle \delta t$, usando o fato de que $\langle \dot{\phi}_n^{(j)} | \phi_n^{(j)} \rangle = -\langle \phi_n^{(j)} | \dot{\phi}_n^{(j)} \rangle$ podemos reescrever a Equação 2.45 como

$$\begin{aligned} |\Psi(t_f)\rangle &= \sum_n \prod_{j=0}^{f-1} \left(\left(1 + i^2 \langle \phi_n^{(j)} | \dot{\phi}_n^{(j)} \rangle \delta t \right) e^{i \frac{-\mathcal{E}_n^{(j)} \delta t}{\hbar}} \right) C_n(t_0) |\phi_n^{(0)}\rangle \\ &= \sum_n \prod_{j=0}^{f-1} \left(e^{ii \langle \phi_n^{(j)} \delta t | \dot{\phi}_n^{(j)} \rangle} e^{i \frac{-\mathcal{E}_n^{(j)} \delta t}{\hbar}} \right) C_n(t_0) |\phi_n^{(0)}\rangle \\ &= \sum_n \left(e^{i\gamma_n(t)} e^{i\theta_n(t)} \right) C_n(t_0) |\phi_n^{(0)}\rangle , \end{aligned} \quad (2.46)$$

onde $\gamma_n(t) = i \int_{t_0}^{t_f} \langle \phi_n(t') | \dot{\phi}_n(t') \rangle dt'$ e $\theta_n(t) = \int_{t_0}^{t_f} \frac{-\mathcal{E}_n^{(j)}}{\hbar} dt'$, que podem ser calculados diretamente dos autoestados adiabáticos para cada fatia de δt em intervalos sucessivos no tempo.

2.3.2 Microreversibilidade de sistemas não autônomos

Um sistema é considerado autônomo[49] quando é descrito por um Hamiltoniano independente do tempo. Em nosso caso, portanto, tratamos da dinâmica de um sistema

não autônomo, pois sua dinâmica é controlada por um Hamiltoniano que apresenta dependência explícita no tempo, através do movimento realizado pelo poço de potencial (pistão) $V_R(\hat{x}; \lambda(t))$. Nesta seção estudaremos a reversibilidade microscópica do modelo de pistão quântico. Para isso, consideramos o trabalho realizado por um número finito de ciclos completos de expansão-compressão, realizados com frequência de oscilação $\omega_n^{res} \equiv \min\{|\mathcal{E}_n^L - \mathcal{E}_n^R|/\hbar\}$, ver Figura 4. Estas frequências são calculadas no ponto de ressonância (*res*), correspondente a $d_L = d_R$, porque amplificam o efeito de coerência quântica na dinâmica.

A condição de reversibilidade[49], [50] é

$$\mathcal{R}\mathcal{U}(\tau, \tau/2) = \mathcal{U}(\tau - \tau/2, 0)\mathcal{R}, \quad (2.47)$$

onde para um ciclo fechado em que o sistema evolui de um estado $|\Psi(0)\rangle \rightarrow |\Psi(\tau)\rangle$, tal que $\mathcal{H}(\tau)|\Psi(\tau)\rangle = \mathcal{H}(0)|\Psi(0)\rangle$. A reversibilidade microscópica pode ser observada aplicando as condições em qualquer tempo $t \in [0, \tau]$. Desta forma, usando a concatenação de $\mathcal{U}(\tau, \tau/2) = \mathcal{U}(\tau, 0)\mathcal{U}(0, \tau/2)$ e multiplicando pela direita $\mathcal{U}^{-1}(0, \tau/2)$ na Eq.2.47, obtemos

$$\mathcal{R}\mathcal{U}(\tau, 0) = \mathcal{U}(\tau, 0)\mathcal{R}\mathcal{U}(\tau/2, 0), \quad (2.48)$$

sendo que usamos a relação $\mathcal{U}^{-1}(0, \tau/2) = \mathcal{U}(\tau/2, 0)$. Além disso, $|\Psi(\tau)\rangle = \mathcal{U}(\tau, 0)|\Psi(0)\rangle$ e $|\Psi(\tau/2)\rangle = \mathcal{U}(\tau/2, 0)|\Psi(0)\rangle$ e aplicando a condição de reversibilidade microscópica em $|\Psi(0)\rangle$, teremos:

$$\mathcal{R}\mathcal{U}(\tau, 0)|\Psi(0)\rangle = \mathcal{U}(\tau - \tau/2, 0)\mathcal{R}\mathcal{U}(\tau/2, 0)|\Psi(0)\rangle \quad \text{ou} \quad (2.49)$$

$$\mathcal{R}|\Psi(\tau)\rangle = \mathcal{U}(\tau - \tau/2, 0)\mathcal{R}|\Psi(\tau/2)\rangle. \quad (2.50)$$

O estado inicial evolui como

$$|\Psi(0)\rangle \xrightarrow{\mathcal{U}(\tau/2, 0)} |\Psi(\tau/2)\rangle \xrightarrow{\mathcal{U}(\tau, \tau/2)} |\Psi(\tau)\rangle, \quad (2.51)$$

enquanto que $\mathcal{R}|f\rangle$ evolui como

$$\mathcal{R}|\Psi(\tau)\rangle \xrightarrow{\mathcal{U}(0, \tau - \tau/2)} \mathcal{R}|\Psi(\tau/2)\rangle \xrightarrow{\mathcal{U}(\tau - \tau/2, \tau)} \mathcal{R}|\Psi(0)\rangle, \quad (2.52)$$

conforme vemos na Fig.5. Portanto, para descrever a reversibilidade microscópica do sistema é necessário não somente aplicar o operador reversão temporal na função de onda $\Psi(\tau/2) \rightarrow \mathcal{R}\Psi(\tau/2) = \Psi(\tau/2)^*$, mas também inverter a ordem temporal dos operadores de evolução temporal \mathcal{U} .

Consideremos que um ciclo de expansão-compressão ocorre em um tempo τ , de maneira que a expansão ocorre em $\tau/2$ e a compressão no intervalo de tempo $\tau/2$ seguinte. Dessa maneira evoluímos o estado quântico do sistema durante a expansão do poço para $|\Psi(\tau/2)\rangle$ aplicando $\mathcal{U}(\tau/2, 0)|\Psi(0)\rangle$. Em seguida, durante a compressão usamos $|\Psi(\tau/2)\rangle = \mathcal{U}(\tau/2, \tau)\mathcal{R}|\Psi(\tau/2)\rangle$. Podemos conferir a probabilidade de encontrar o elétron no poço à esquerda ou à direita com

$$P_n(t) = \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x; t)|^2 dx. \quad (2.53)$$

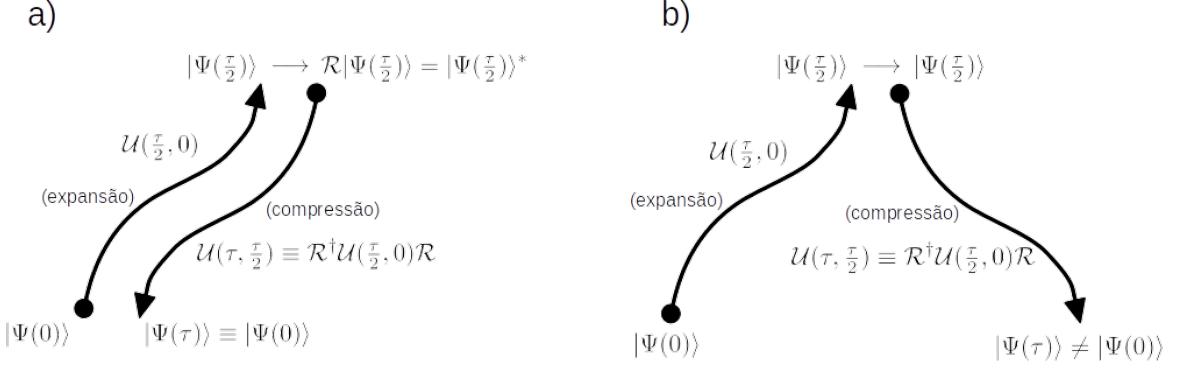


Figura 5 – Um estado inicial normalizado, evolui diante transformações unitárias em um hiper-esfera de raio unitário no espaço de Hilbert. Em a) temos a dinâmica em regime adiabático e em b) a dinâmica em regime de ressonância.[49].

Definindo $x = 0$ como o centro da barreira que acopla os dois poços quânticos, temos

$$\begin{aligned} P_n^L(t) &= \int_{-\infty}^0 |\Psi(x; t)|^2 dx \quad \text{e} \\ P_n^R(t) &= \int_0^{\infty} |\Psi(x; t)|^2 dx . \end{aligned} \quad (2.54)$$

As probabilidades P_n^L e P_n^R estão associadas à representação diabática do sistema, ver *Apêndice A: Cálculo do acoplamento para um sistema de 2 níveis*. Na Figura 6, podemos comparar a dinâmica do sistema (curva sólida) com o comportamento esperado pela reversibilidade (curva tracejada), para dois casos distintos: a) para o primeiro estado quântico ($n=1$) e b) para o segundo estado quântico ($n=2$). Verificamos, portanto, que o pistão quântico (isto é, o modelo de poços quânticos acoplados) não apresenta o efeito de reversibilidade microscópica. Atribuímos a irreversibilidade do modelo aos efeitos não adiabáticos da dinâmica. Para explorar este comportamento de maneira mais minuciosa, analisamos o comportamento da função de auto-correlação $\mathcal{A}(t) = |\langle \Psi(0) | \Psi(t) \rangle|$, vide Figura 7.

Utilizando a teoria de Landau Zener[2] (LZ), podemos classificar a dinâmica do pistão-quântico em termos de três regimes dinâmicos diferentes, de acordo com parâmetro $\zeta \equiv |V_{nm}|^2/\hbar|\dot{\mathcal{E}}_m - \dot{\mathcal{E}}_n|$. Os casos mais simples constituem o regime adiabático (quasi-estático) ($\zeta \gg 1$, ou $\omega \ll \omega_{res}$) e o regime não adiabático (abrupto) ($\zeta \ll 1$, ou $\omega \gg \omega_{res}$). O regime mais interessante ($\nu \approx \nu_{res}$), estudado por Stueckelberg[51], [52], maximiza o acoplamento coerente durante cada anti-cruzamento de níveis de energia. Neste regime, os efeitos não adiabáticos se acumulam para cada passagem pelo anti-cruzamento, de modo que o sistema evolui para longe de sua condição original após um ciclo completo de expansão/compressão. Uma investigação, no entanto, indicou que existem na realidade vários tempos de transição na teoria LZ[53].

Detalhes acerca do efeito de irreversibilidade observado ao longo do ciclo de expansão/compressão são evidenciados pela função de autocorrelação $|\mathcal{A}(t)| = |\langle \Psi(0) | \Psi(t) \rangle|$ na Figura 7. Quando a ciclo do pistão é aplicado de maneira quasi-estática ($\omega \ll \omega^{res}$), a dinâmica do sistema é quase reversível (triângulo para cima). Comportamento semelhante

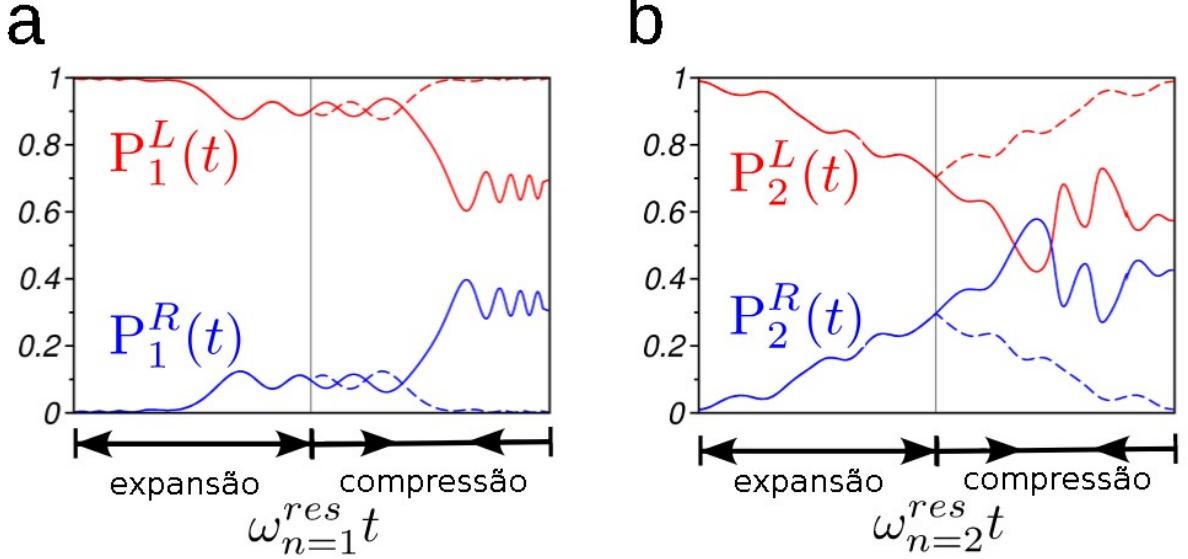


Figura 6 – Definimos a posição $x = 0$ como sendo a metade da barreira que separa os poços da esquerda e da direita, e calculamos a probabilidade de ocupação da partícula quando (a) $|\Psi(0)\rangle = |\phi_1\rangle$ e (b) $|\Psi(0)\rangle = |\phi_2\rangle$. As curvas sólidas representam a dinâmica sem aplicar as condições da reversibilidade microscópica, enquanto que a tracejada é a dinâmica onde foi aplicado a reversibilidade temporal depois da expansão.

acontece quando o ciclo é aplicado de maneira abrupta ($\omega \gg \omega^{res}$), a curva com triângulos para baixo. Entretanto, na frequência de ressonância $\omega_n^{res} \equiv \min\{|\mathcal{E}_n^R - \mathcal{E}_n^L|\}/\hbar$, ocorre um efeito irreversível acentuado (curva contínua e círculo), resultando em transições entre bandas e, como resultado, defasamento quântico. O efeito é amplificado para uma dinâmica iniciada no segundo autoestado de energia $n = 2$ (linha tracejada), em razão de permitir mais transições quânticas e por estar mais próximo do continuum. Este efeito pode estar associado à produção de entropia interna, via entropia de Shannon $S^S = -k \sum_n P_n \ln P_n$, induzida por transições não adiabáticas. No entanto, é importante salientar que a entropia de von Neumann $S^{vN} = -k \text{Tr}(\rho \ln \rho)$ permanece constante durante os processos unitários.

2.3.3 Flutuações do Trabalho

Vamos agora considerar as propriedades estatísticas do pistão-quântico. Para isso, vamos analisar uma dinâmica de expansão/compressão da forma $d_R \equiv \lambda(t) = d_L(1 - \cos(wt)/2)$, na qual d_L é a largura do poço à esquerda (largura fixa). Assumimos também, que o sistema é termalizado inicialmente, ou seja, com $d_R = d_L$ em um reservatório de temperatura T . Desta forma, a matriz densidade que descreve nosso sistema será escrita como

$$\hat{\rho}(0) = \sum_k \frac{e^{-\beta \mathcal{E}_k(\lambda_0)}}{Z(\lambda_0)} |\phi_k(\lambda_0)\rangle \langle \phi_k(\lambda_0)| \quad (2.55)$$

$$= \sum_k p_k(\lambda_0) |\phi_k(\lambda_0)\rangle \langle \phi_k(\lambda_0)| , \quad (2.56)$$

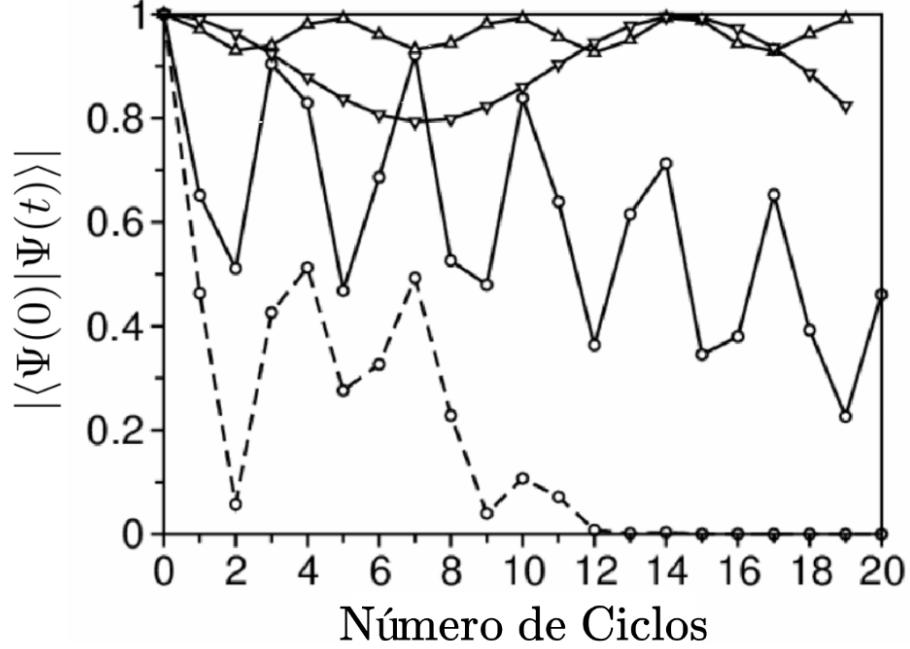


Figura 7 – As linhas contínuas representam as dinâmicas para o estado inicial no fundamental $n = 1$ e a pontilhada para o estado $n = 2$. Os regimes mais simples: adiabático quase-estático ($\zeta \gg 1$, ou $\omega \ll \omega_{res}$) e o regime não adiabático abrupto ($\zeta \ll 1$, ou $\omega \gg \omega_{res}$) são as curvas com triângulos para cima e para baixo, respectivamente. Enquanto que as bolinhas representam as dinâmicas mais interessantes ($\omega = \omega_{res}$).

onde $\beta = 1/k_B T$, $Z(\lambda_0)$ é a função de partição e $p_k(\lambda_0) \equiv e^{-\beta \mathcal{E}_k(\lambda_0)}/Z(\lambda_0)$ é a probabilidade de Gibbs para um sistema não perturbado. Em seguida o sistema é isolado termicamente, desacoplando-o do banho térmico e deixando a dinâmica evoluir via operador de evolução temporal $\mathcal{U}(t, 0)$,

$$\hat{\rho}(t) = \sum_k p_k(\lambda_0) \mathcal{U}(t, 0) |\phi_k(\lambda_0)\rangle \langle \phi_k(\lambda_0)| \mathcal{U}^\dagger(t, 0) \quad (2.57)$$

$$= \sum_k p_k(\lambda_0) |\Psi_k(t)\rangle \langle \Psi_k(t)| \quad (2.58)$$

$$= \sum_k p_k(\lambda_0) \hat{\rho}_k(t) \quad (2.59)$$

com

$$|\Psi_k(t)\rangle = \sum_n C_n^k(t) |\phi_n(\lambda_t)\rangle, \quad (2.60)$$

na representação adiabática e

$$\hat{\rho}_k(t) = \sum_{nm} C_n^k(t) [C_m^k(t)]^* |\phi_n(\lambda_t)\rangle \langle \phi_m(\lambda_t)| \quad (2.61)$$

é o operador matriz densidade que fornece a evolução dos estados quânticos no tempo. Note que o valor esperado da energia do sistema é $E_k(t) = \text{Tr}[\rho_k(t)\mathcal{H}(t)] = \sum_n |C_n^k(t)|^2 \mathcal{E}_n(t)$. Considerando um ciclo completo de compressão/expansão no pistão quântico, em um intervalo de tempo $t \in [0, \tau]$, temos que a diferença de energia para um Hamiltoniano dependente do tempo $\mathcal{H}[\lambda(t)]$ é dada por:

$$\Delta E_k = \int_0^\tau \frac{d}{dt} \text{Tr}[\rho_k(t)\mathcal{H}(t)] dt . \quad (2.62)$$

Mais detalhadamente, temos que

$$\frac{d}{dt} \text{Tr}[\rho_k(t)\mathcal{H}(t)] = \text{Tr}(\dot{\rho}_k(t)\mathcal{H}(t)) + \text{Tr}(\rho_k(t)\dot{\mathcal{H}}(t)) \quad (2.63)$$

considerando que os estados adiabáticos ϕ_n são ortogonais para um mesmo tempo t , ou seja, $\frac{d}{dt} \langle \phi_n | \phi_m \rangle = 0$. Da Equação 2.63 definimos os termos \mathcal{Q}_k como calor (energia trocada entre sistema e banho) e \mathcal{W}_k trabalho (energia trocada entre sistema e o campo externo)[54] como

$$\begin{aligned} \mathcal{Q}_k &= \int_0^\tau \text{Tr}[\dot{\rho}_k(t)\mathcal{H}(t)] dt \text{ e} \\ \mathcal{W}_k &= \int_0^\tau \text{Tr}[\rho_k(t)\dot{\mathcal{H}}(t)] dt . \end{aligned} \quad (2.64)$$

Entretanto, como o sistema está isolado termicamente é de se esperar que o termo \mathcal{Q}_k seja nulo, como de fato é, visto que um sistema isolado evolui de acordo com a equação $\dot{\rho}_k = (i/\hbar)[\rho_k(t), \mathcal{H}(t)]$, e com $\text{Tr}[[\rho_k(t), \mathcal{H}(t)]\mathcal{H}(t)] = 0$, obtemos $\mathcal{Q}_k = 0$. Em outras palavras, embora os processos não adiabáticos induzidos pela transformação unitária de tempo finito causem transferência de população entre os estados adiabáticos $\{\phi\}$, os autovalores da matriz densidade de von Neumann não mudam como resultado do processo unitário conduzido pelo Hamiltoniano dependente do tempo, e não há variação de entropia no sistema fechado.

Para o termo \mathcal{W}_k , temos

$$\mathcal{W}_k = \text{Tr}[\rho_k(t)\dot{\mathcal{H}}(t)] = \sum_m \langle \phi_m | \sum_{ln} \rho_{ln}^k | \phi_l \rangle \langle \phi_n | \partial_t \hat{\mathcal{H}} | \phi_m \rangle . \quad (2.65)$$

A seguir, usamos o teorema de Hellmann-Feynman para calcular o termo, $\langle \phi_n | \partial_t \hat{\mathcal{H}} | \phi_m \rangle = \langle \phi_n | \partial_\lambda \hat{\mathcal{H}} | \phi_m \rangle \lambda$, da Eq.2.65. Para isso consideramos $\partial_\lambda \langle \phi_n | \hat{\mathcal{H}} | \phi_m \rangle = \partial_\lambda \mathcal{E}_n(\lambda) \delta_{n,m}$ e o resultado abaixo

$$\begin{aligned} \partial_\lambda \langle \phi_n | \hat{\mathcal{H}} | \phi_m \rangle &= \langle \partial_\lambda \phi_n | \mathcal{H} | \phi_m \rangle + \langle \phi_n | \partial_\lambda \mathcal{H} | \phi_m \rangle + \langle \phi_n | \mathcal{H} | \partial_\lambda \phi_m \rangle \\ &= \mathcal{E}_m \langle \partial_\lambda \phi_n | \phi_m \rangle + \langle \phi_n | \partial_\lambda \mathcal{H} | \phi_m \rangle + \mathcal{E}_n \langle \phi_n | \partial_\lambda \phi_m \rangle \\ &= -\mathcal{E}_m \langle \phi_n | \partial_\lambda \phi_m \rangle + \langle \phi_n | \partial_\lambda \mathcal{H} | \phi_m \rangle + \mathcal{E}_n \langle \phi_n | \partial_\lambda \phi_m \rangle \\ &= \langle \phi_n | \partial_\lambda \mathcal{H} | \phi_m \rangle - (\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_n) \langle \phi_n | \partial_\lambda \phi_m \rangle . \end{aligned} \quad (2.66)$$

Portanto, $\langle \phi_n | \partial_\lambda \mathcal{H} | \phi_m \rangle = \partial_\lambda \mathcal{E}_n(\lambda) \delta_{n,m} + (\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_n) \langle \phi_n | \partial_\lambda \phi_m \rangle$. Substituindo este resultado

na Equação (2.65), obtemos

$$\begin{aligned}
 Tr[\rho_k(t)\dot{\mathcal{H}}(t)] &= \sum_m \langle\phi_m| \sum_{ln} \rho_{ln}^k |\phi_l\rangle \langle\phi_n| \dot{\mathcal{H}}|\phi_m\rangle \\
 &= \sum_{mn} \rho_{mn}^k (\partial_\lambda \mathcal{E}_n(\lambda) \delta_{n,m} + (\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_n) \langle\phi_n|\partial_\lambda\phi_m\rangle) \dot{\lambda} \\
 &= \sum_n \rho_{nn}^k \partial_\lambda \mathcal{E}_n \dot{\lambda} + 2 \sum_{n>m} Re(\rho_{mn}^k) (\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_n) \langle\phi_n|\dot{\phi}_m\rangle \dot{\lambda} .
 \end{aligned} \tag{2.67}$$

Isto é, o trabalho \mathcal{W}_k pode ser separado em dois termos:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{W}_{pop} &= \int_0^\tau \sum_n \rho_{nn}^k \partial_\lambda \mathcal{E}_n \dot{\lambda} dt \quad \text{e} \\
 \mathcal{W}_{coh} &= 2 \int_0^\tau \sum_{n>m} Re(\rho_{mn}^k) (\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_n) \langle\phi_n|\dot{\phi}_m\rangle \dot{\lambda} dt .
 \end{aligned} \tag{2.68}$$

Por depender das populações $\rho_{nn}^k(t)$ dos estados adiabáticos, o primeiro termo da Eq.2.68 é aqui denominado \mathcal{W}_{pop} . Ele está relacionado ao trabalho incoerente para sistemas em equilíbrio com um banho térmico. O termo \mathcal{W}_{coh} , por outro lado, é diferente de zero apenas se existir coerências quânticas, como evidenciado pelos elementos fora da diagonal $\rho_{nm}^k(t)$. Além disso, através do termo de acoplamento não adiabático $\langle\phi_n|\dot{\phi}_m\rangle$, este termo é dependente da taxa de variação dos autoestados. Por exemplo, se o trabalho é realizado em um regime quasi estático (dinâmica adiabática), este termo desaparece.

No sistema modelo para o pistão-quântico podemos calcular explicitamente o trabalho \mathcal{W}_{coh} , visto que o termo perturbativo do Hamiltoniano \mathcal{H} é o poço de potencial à direita, com $V_R(\hat{x}; \lambda(t)) = V[\Theta(\hat{x} - \lambda) - \Theta(\hat{x})]$. Assim, temos o trabalho como

$$\begin{aligned}
 \mathcal{W}_{coh} &= \int_0^\tau \sum_{nm} \rho_{nm}^k \langle\phi_m|\partial_\lambda\mathcal{H}|\phi_n\rangle \dot{\lambda} dt \\
 &= \int_0^\tau \sum_{nm} \rho_{nm}^k \int d\hat{x} \int d\hat{x}' \Phi_n(x) \Phi_m(x') \langle\hat{x}'|\partial_\lambda V \Theta(\hat{x} - \lambda)|\hat{x}\rangle \dot{\lambda} dt \\
 &= - \int_0^\tau \sum_{nm} \rho_{nm}^k V \int d\hat{x} \int d\hat{x}' \Phi_n(x) \Phi_m(x') \delta(\hat{x} - \lambda) \delta(\hat{x} - \hat{x}') \dot{\lambda} dt \\
 &= - \int_0^\tau \sum_{nm} \rho_{nm}^k V \Phi_n(\lambda) \Phi_m(\lambda) \dot{\lambda} dt \equiv \int_0^\tau \mathcal{F}_{coh} \dot{\lambda} dt ,
 \end{aligned} \tag{2.69}$$

onde $\lambda(t)$ a posição da parede móvel do poço representada no modelo atual. Além disso, $\Phi_n(x)$ e $\Phi_m(x)$ são autofunções reais do Hamiltoniano.

Vamos analisar o comportamento do sistema durante um ciclo completo de expansão/compressão do pistão na forma $d_R \equiv \lambda(t) = d_L(1 - \cos(wt)/2)$. Assumindo que o sistema encontra-se inicialmente em um de seus autoestados, as transições de Landau-Zener colocam o sistema em um estado quântico. As Figuras 8-a) e b) mostram o sistema começando no estado fundamental $|\phi_1^L\rangle$, sujeito a um curso do pistão na frequência $\omega_{n=1}^{res}$. Partindo do estado fundamental, o sistema é descrito por uma superposição coerente de estados após a expansão. No entanto, após a compressão, o sistema não retorna ao seu estado inicial, confirmando que não ocorre reversibilidade durante um único ciclo de

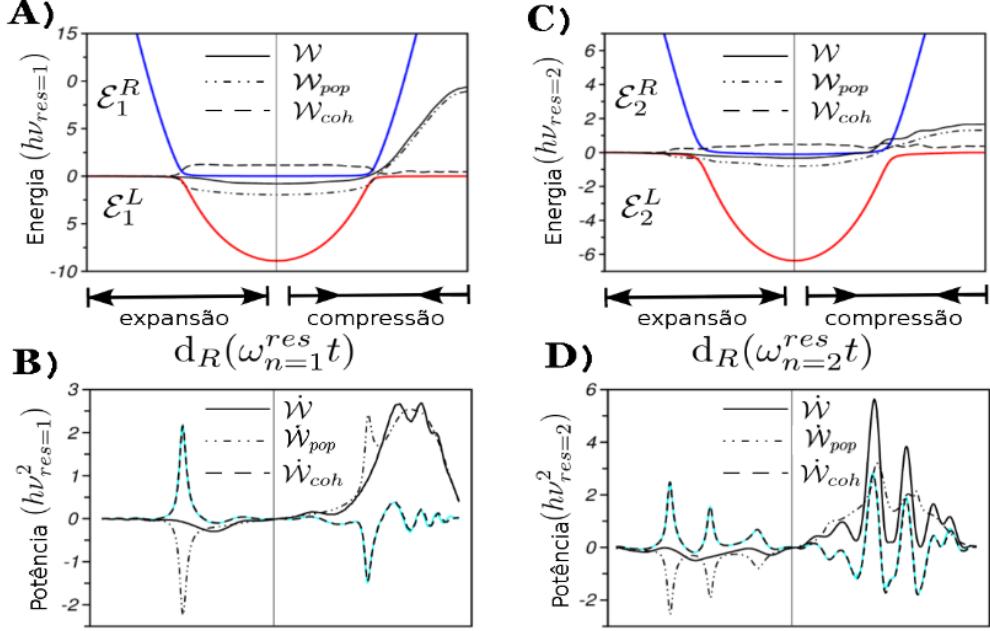


Figura 8 – $\Delta E = \mathcal{W} = \mathcal{W}_{pop} + \mathcal{W}_{coh}$ é a variação de energia do sistema quântico durante um único ciclo de trabalho de expansão/compressão. A evolução temporal das energias adiabáticas \mathcal{E}_2^R e \mathcal{E}_1^R (azul) enquanto que \mathcal{E}_1^L e \mathcal{E}_2^L (vermelho), conforme Fig.4. Duas dinâmicas diferentes foram realizadas, $\lambda(t) = d_L(1 - \cos(w_{n=1}^{res}t)/2)$ e $\lambda(t) = d_L(1 - \cos(w_{n=2}^{res}t)/2)$, uma para cada anti-cruzamento de LZ. $\mathcal{F}_{coh}\dot{\lambda}$ (linha cyan), é determinado pela Eq.2.69.

expansão/compressão, como demonstra a Figura 6. A energia média E também não segue a trajetória adiabática; apresentamos a evolução das energias adiabáticas $\mathcal{E}_{n=1}^{R,L}$ em Fig.8 para comparação. Para o regime ressonante, há uma potência considerável sendo consumida para produzir coerências quânticas, que está relacionado com o atrito interno fenomenológico.

Como resultado, a eficiência do trabalho global realizado durante cada ciclo é reduzido durante a expansão de d_R e parcialmente restaurada durante a compressão. $\dot{\mathcal{W}} = \dot{\mathcal{W}}_{pop} + \dot{\mathcal{W}}_{coh}$, conforme mostrado na Fig.8(B) e Fig.8(D), é o comportamento da potência trocada durante o ciclo. Vale a pena notar que o sinal de $\dot{\mathcal{W}}_{coh}$ varia durante a expansão e compressão. Mostramos $\dot{\mathcal{W}}_{coh} = \dot{E} - \dot{\mathcal{W}}_{pop}$ (linha preta tracejada) e $\mathcal{F}_{coh}\dot{\lambda}$ (linha cyan) juntos para comparação, com $\mathcal{F}_{coh}\dot{\lambda}$ fornecido pela Eq.2.69.

Uma vez conhecendo o trabalho podemos calcular a distribuição de flutuação de trabalho[55], [56]

$$P(\mathcal{W}) = \sum_{nm} \delta(\mathcal{W} - [\mathcal{E}_m(\lambda_\tau) + \mathcal{E}_n(\lambda_0)]) |\langle \phi_m(\lambda_\tau) | \mathcal{U}(\tau, 0) \phi_n(0) \rangle|^2 p_n(\lambda_0), \quad (2.70)$$

onde $p_n(\lambda_0) = \frac{e^{-\beta \mathcal{E}_n(\lambda_0)}}{Z(\lambda_0)}$ e $Z(\lambda_0)$ é a função de partição. Entretanto, para a nossa dinâmica de expansão/compressão $\mathcal{H}(\lambda_\tau) = \mathcal{H}(\lambda_0)$, assim como as autofunções adiabáticas do sistema $\phi_n(\lambda_\tau) = \phi_n(\lambda_0)$. Desta forma, simplificamos o cálculo da distribuição de trabalho

para

$$P(\mathcal{W}) = \frac{1}{Z(\lambda_0)} \sum_{nm} \delta(\mathcal{W} - [\mathcal{E}_m(\lambda_\tau) + \mathcal{E}_n(\lambda_0)]) |C_n^m(\tau)|^2 e^{-\beta \mathcal{E}_n(\lambda_0)}. \quad (2.71)$$

Observando os resultados obtidos na Fig.9 através da Eq.2.71, vemos que para tempera-

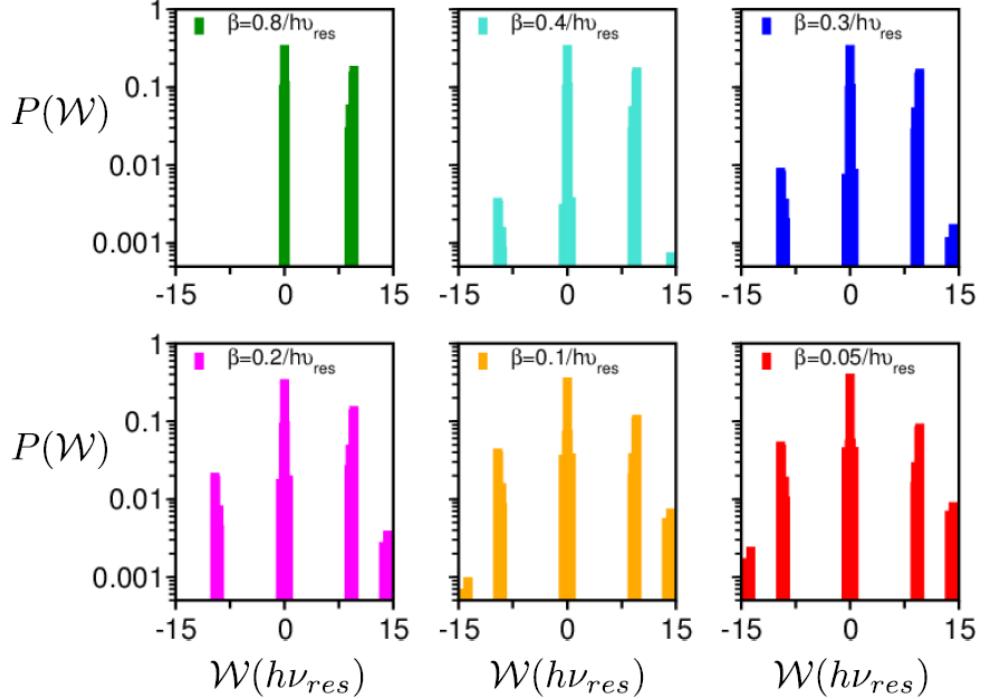


Figura 9 – Distribuição da flutuação de trabalho $P(\mathcal{W})$ em função da energia \mathcal{W} , obtida na Eq.2.71 para diferentes temperaturas e depois de 20 ciclos de expansão/compressão com $\lambda(t) = d_L(1 - \cos(w_{n=1}^{res} t)/2)$.

turas mais altas (situação em que estados do continuum são preenchidos termicamente) existe uma simetria maior entre o trabalho realizado e recebido. Para temperaturas baixas o sistema tende a consumir mais energia para produzir as coerências quânticas.

2.4 MÉTODO DE SURFACE HOPPING

Dois formalismos são geralmente utilizados para incorporar transições eletrônicas na dinâmica molecular não-adiabática: o método de Ehrenfest e o método de Surface Hopping (SH). Estes métodos são classificados como formalismos de trajetória, devido ao tratamento semiclássico dado à dinâmica nuclear.

Para fins de comparação, resumimos a seguir as principais características do Método de Ehrenfest. Neste método, as forças que atuam sobre os núcleos são calculadas como a força média resultante das superfícies de energia potencial excitadas, por isso o método de Ehrenfest é classificado como um formalismo de campo médio. No método de Ehrenfest

a função de onda eletrônica obedece a equação de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r; R, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + V(r; R_t) \right) \Psi(r; R, t) , \quad (2.72)$$

e os núcleos obedecem equações de movimento clássicas

$$\dot{\mathbf{R}} = \mathbf{P}/M \quad \text{e} \quad (2.73)$$

$$\dot{\mathbf{P}} = \mathbf{F} , \quad (2.74)$$

onde

$$\mathbf{F} = -\nabla_R \langle \Psi(r; \mathbf{R}, t) | V(r, \mathbf{R}_t) | \Psi(r; \mathbf{R}, t) \rangle_r \quad (2.75)$$

é a força que o pacote de onda eletrônico Ψ exerce sobre os núcleos. Na representação dos estados adiabáticos, em que $|\Psi(t)\rangle = \sum_n C_n(t) |\phi_n(\lambda_t)\rangle$, a Eq.2.72 pode ser escrita como uma equação para os coeficientes $C_n(t)$,

$$\frac{dC_n}{dt} + \sum_m \left(\frac{i}{\hbar} \mathcal{E}_n C_n \delta_m^n + C_m \langle \phi_n | \partial_t \phi_m \rangle \right) = 0 , \quad (2.76)$$

com $\mathcal{H}(t) |\phi_n(t)\rangle = \mathcal{E}_n |\phi_n(t)\rangle$. As Eqs. (2.73), (2.74) e (2.76) devem ser resolvidas de forma auto-consistente para se obter a dinâmica não adiabática do sistema molecular.

O método de Surface Hopping (SH) foi proposto por John C. Tully em 1990 para simulações de dinâmica molecular envolvendo transições eletrônicas[18]; em comparação, o teorema de Ehrenfest foi originalmente proposto em 1927. Assim como no método de Ehrenfest, no método SH as equações clássicas de movimento para os átomos, Eq.2.73 e Eq.2.74, são usadas de maneira auto-consistente com a equação eletrônica de Schrödinger dependente do tempo Eq.2.76. Porém, no método SH, \mathbf{F} é a força de Hellmann-Feynman que a superfície adiabática n exerce sobre os núcleos, ou seja, $\mathbf{F}_n = -\nabla_R \langle \phi_n(\lambda_t) | V(r, \mathbf{R}_t) | \phi_n(\lambda_t) \rangle_r$. Como consequência desta aproximação, os diferentes estados eletrônicos ficam desacoplados. Para solucionar este problema, Tully propôs uma abordagem probabilística que é usada para incluir os efeitos não adiabáticos e decidir se deve ocorrer transição entre os estados eletrônicos. Para obter as probabilidades de transição entre estados eletrônicos consideramos a função de onda Ψ escrita na base $\{\phi\}$ e seu estado quântico

$$|\Psi(r; R, t)\rangle = \sum_j c_j(t) |\phi_j\rangle . \quad (2.77)$$

A equação de Schrödinger dependente do tempo para os coeficientes do pacote de ondas é

$$i\hbar \dot{c}_k = \sum_j c_j \left(V_{kj} - i\hbar \sum_N \dot{\mathbf{R}}_N \mathbf{d}_{kj}^N \right) , \quad (2.78)$$

sendo N o índice que designa os núcleos do sistema e j os estados eletrônicos. O elemento de matriz \mathbf{d}_{kj}^N é denominado vetor de acoplamento não adiabático, definido por

$$\langle \phi_k | \frac{d\phi_j}{dt} \rangle = \sum_N \dot{\mathbf{R}}_N \mathbf{d}_{kj}^N . \quad (2.79)$$

No SH é mais adequado representar o estado eletrônico do sistema em termos da matriz densidade eletrônica

$$\begin{aligned} |\Psi(t)\rangle \langle \Psi(t)| &= \sum_{jk} c_k c_j^* |\phi_k\rangle \langle \phi_j| \\ &= \sum_{jk} \rho_{kj} |\phi_k\rangle \langle \phi_j| \end{aligned} \quad (2.80)$$

Multiplicando a Eq.2.78 pelo seu conjugado obtemos a equação de movimento para ρ_{kj} , onde

$$i\hbar \dot{\rho}_{kj} = \sum_l \left[\rho_{lj} \left(V_{kl} - i\hbar \sum_N \dot{\mathbf{R}}_N \mathbf{d}_{kl}^N \right) - \rho_{kl} \left(V_{jl} - i\hbar \sum_N \dot{\mathbf{R}}_N \mathbf{d}_{jl}^N \right) \right]. \quad (2.81)$$

Fazendo $j = k$ na equação acima obtemos, na notação de Tully[57]

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{\rho}_{kk} &= \sum_l \left[\rho_{lk} \left(V_{kl} - i\hbar \sum_N \dot{\mathbf{R}}_N \mathbf{d}_{kl}^N \right) - \rho_{kl} \left(V_{kl} - i\hbar \sum_N \dot{\mathbf{R}}_N \mathbf{d}_{kl}^N \right) \right] \\ &= i\hbar \sum_l \left[\frac{2}{\hbar} \text{Im}(\rho_{kl}^*) V_{kl} - 2\text{Re}(\rho_{kl}) \sum_N \dot{\mathbf{R}}_N \mathbf{d}_{kl}^N \right] \\ &= i\hbar \sum_{l \neq k} b_{kl}, \end{aligned} \quad (2.82)$$

com

$$b_{kl} = \frac{2}{\hbar} \text{Im}(\rho_{kl}^*) V_{kl} - 2\text{Re}(\rho_{kl}) \sum_N \dot{\mathbf{R}}_N \mathbf{d}_{kl}^N. \quad (2.83)$$

No método SH, a base de estados $\{\phi\}$ deve ser a base adiabática, que diagonaliza o operador \hat{H} . Neste caso V_{kl} é diagonal e o termo $\text{Im}(\rho_{kl}^*) V_{kl}$ se anula, fornecendo

$$b_{kl} = -2\text{Re}(\rho_{kl}) \sum_N \dot{\mathbf{R}}_N \mathbf{d}_{kl}^N. \quad (2.84)$$

Além disso $b_{kk} = 0$ pois \mathbf{d}_{kk}^N é anti-hermitiano e, portanto, $\mathbf{d}_{kk}^N = 0$. Podemos interpretar $\dot{\rho}_{kk} = \sum_{l \neq k} b_{kl}$ como a variação de população do estado k . Sendo assim, definimos a probabilidade de transição eletrônica como

$$g_{lk} = \frac{-(2\text{Re}[\rho_{kl}] \mathbf{R} \cdot \mathbf{d}_{kl}) dt}{\rho_{kk}}, \quad (2.85)$$

onde $g_{lk} = 0$ se $g_{lk} < 0$ e $\sum_{l \neq k} g_{lk} \leq 1$. O método SH que utiliza a probabilidade de transição g_{kj} para controlar a dinâmica não-adiabática foi denominado FSSH (Fewest Switches Surface Hopping)[57], porque minimiza a frequência de transições de acordo com um critério estocástico, descrito a seguir.

O método FSSH gera um número aleatório $\zeta \in [0, 1]$ e transições eletrônicas ocorrem de um estado l para um estado j se $\sum_k^{j-1} g_{lk} < \zeta < \sum_k^j g_{lk}$. Por exemplo, um número aleatório ζ é sorteado ao longo da integração da Eq.2.76 para cada intervalo de tempo δt

e transições do estado 3 para o estado 4 ocorrem se

$$g_{33} < \zeta < g_{33} + g_{34}. \quad (2.86)$$

As transições eletrônicas podem ocorrer em qualquer ponto da trajetória, entre quaisquer estados eletrônicos. Efetuada a transição, a força que atua sobre os núcleos passará de $\mathbf{F} = -\nabla_R \langle \phi_3 | V(r, \mathbf{R}) | \phi_3 \rangle_r$ para $\mathbf{F} = -\nabla_R \langle \phi_4 | V(r, \mathbf{R}) | \phi_4 \rangle_r$, e a dinâmica nuclear prossegue com essa nova força. Por se tratar de um formalismo estocástico, devemos realizar um número grande de dinâmicas para as diferentes réplicas do sistema, que são criadas com as mesmas condições iniciais. A dinâmica final do sistema – ou seja, trajetória molecular não-adiabática – no método FSSH é obtida fazendo-se a média das trajetórias individuais para cada elemento do ensemble. Este procedimento simula o comportamento de um pacote-de-onda nuclear numa aproximação semiclássica, como ilustra a Figura 10

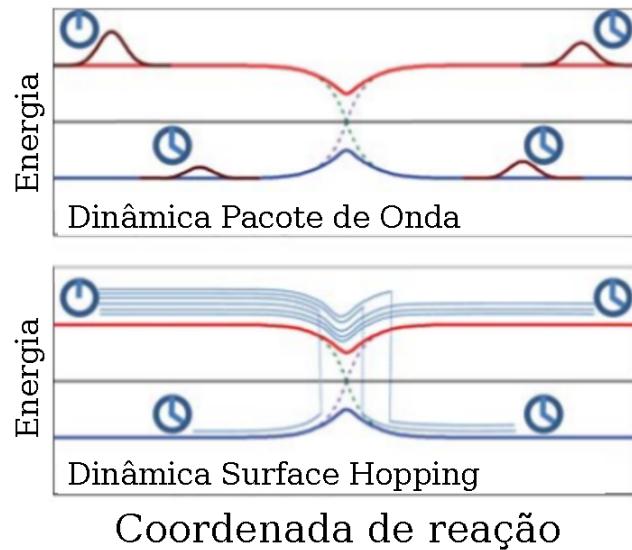


Figura 10 – Diferença de uma dinâmica quântica exata da sugerida e propagada no SH. Enquanto que em uma dinâmica exata o pacote de onda eletrônico percorre um único caminho, no SH diversas trajetórias são realizadas. Figura adaptada de Barbatti, WIRES Comput. Mol Sci 2011, 1, 620 baseada em [21].

De maneira geral, o método FSSH é baseado em três fundamentos:

1. A probabilidade de transição eletrônica de um estado k para um estado j ocorre quando $\sum_n^{j-1} g_{kn} < \zeta < \sum_n^j g_{kn}$;
2. Após a transição a energia eletrônica entre superfícies de energia potencial, a energia cinética dos átomos é redefinida para satisfazer a conservação de energia da trajetória nuclear. Em várias implementações do método FSSH, a transição eletrônica entre superfícies de energia potencial é bloqueada se a energia cinética dos núcleos é menor que a energia da transição[58]. Quando ocorre a transição entre os níveis de energia, é necessário alterar a componente da velocidade nuclear na direção do vetor de acoplamento não adiabático, \mathbf{d}_{jk} ;
3. Os núcleos se movem devido a uma força devida exclusivamente à superfície adiabática ϕ_k e ϕ_j depois da transição.

O método FSSH não é adequado para descrever, por exemplo, processos dinâmicos a baixas temperaturas e transferência de prótons, pois não leva em consideração a energia de ponto zero e tampouco efeitos de tunelamento.

2.4.1 Surface Hopping em sistemas de dois níveis

Para testar seu método[57], Tully propôs três modelos unidimensionais de dois níveis eletrônicos (superfícies de energia potencial), dois dos quais foram criados especialmente para testar a dinâmica híbrida quântica-clássica, ver Figura 11. Além disso, Joseph E. Subotnik propôs outros 2 modelos[20] para reforçar o estudo de decoerência no sistemas, ver Figura 12.

Os três primeiros de Tully possuem propriedades diferentes entre si e são fontes distintas de estudo. O primeiro, chamado de Anti-cruzamento Simples (Figura 11-a), descreve uma dinâmica sem efeitos prolongados de coerência. Para este caso o modelo Tully-FSSH apresenta ótimos resultados. O segundo modelo, Figura 11-b, é semelhante ao sistema de poços duplos acoplados estudado no capítulo anterior e produz oscilações de Stueckelberg que surgem devido ao ganho de coerência no decorrer da dinâmica por causa do Anti-cruzamento Duplo. No terceiro caso (Figura 11-c), no entanto, os pacotes de ondas nas duas superfícies se movem em direções opostas. Neste caso, a dinâmica exige a implementação de decoerência para funcionamento do método.

Misturando aspectos dos problemas *Anti-cruzamento Duplo* e *Forte acoplamento adiabático com reflexão*, Joseph E. Subotnik criou o quarto e quinto modelos para analisar os efeitos de coerência (Figura 12), misturando zonas simétricas de acoplamento mais longas, onde níveis de energia ficam próximos o suficiente para permitir saltos quânticos durante a dinâmica.

Para estudá-los, esses sistemas são descritos na base diabática (local) como sendo $\hat{\mathcal{H}} \equiv \hat{V} = \sum_{ij}^2 |i\rangle V_{ij} \langle j|$. Desta forma, diagonalizando \hat{V} obtemos os autovetores, que são as bases adiabáticas, enquanto que as autoenergias \mathcal{E} são dadas por $\mathcal{H}|\phi_n\rangle = \mathcal{E}_n|\phi_n\rangle$. Explicitamente temos,

$$\begin{pmatrix} V_{11} - \mathcal{E} & V_{12} \\ V_{12} & V_{22} - \mathcal{E} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} .$$

Resolvendo este sistema, obtemos as autofunções que descrevem a base adiabática

$$|\phi_{\pm}\rangle = \begin{pmatrix} v_1 \\ \frac{\mathcal{E}_{\pm} - V_{11}}{V_{12}} v_1 \end{pmatrix} . \quad (2.87)$$

Podemos obter v_1 da normalização de $|\phi_{\pm}\rangle$. Uma vez que as autofunções são ortogonais $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = 1$, podemos obter v_1 tal que normalize nossa autofunções ϕ da seguinte forma

$$v_1^2 + \frac{(\mathcal{E}_{\pm} - V_{11})^2}{V_{12}^2} v_1^2 = 1 \quad \Rightarrow \quad v_1 = \frac{V_{12}}{\sqrt{V_{12}^2 + (\mathcal{E}_{\pm} - V_{11})^2}} . \quad (2.88)$$

Resolvendo uma equação de segundo grau obtemos as autoenergias

$$(V_{11} - \mathcal{E}_{\pm})(V_{22} - \mathcal{E}_{\pm}) - V_{12}^2 = 0 , \quad (2.89)$$

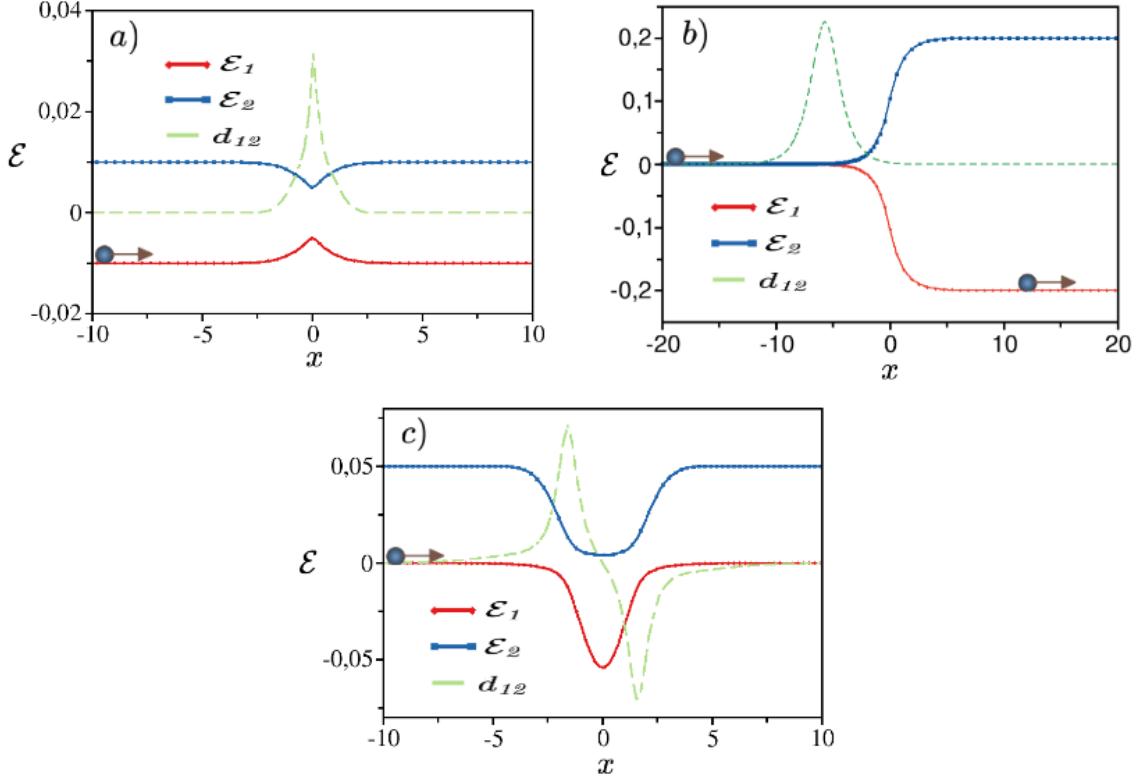


Figura 11 – Em função da posição $R \equiv x$, são mostradas as curvas de energia potencial adiabática (sólida) na cores vermelha e azul enquanto que a força de acoplamento não adiabática (tracejada). Unidades atômicas são usadas para todas as medições. Os três modelos descritos são (a)Anticruzamento simples, (b)Anticruzamento duplo, (c)Forte acoplamento adiabático com reflexão.

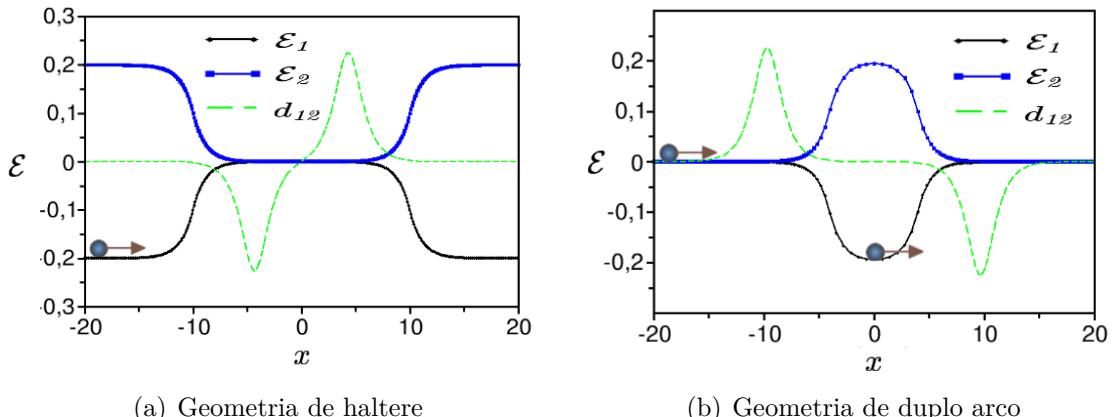


Figura 12 – Os dois modelos elaborados pelo Joseph E. Subotnik que lembram a forma de um Haltere (a) e dois arcos (b).

ou seja,

$$\mathcal{E}_{\pm} = \frac{V_{11} + V_{22} \pm \sqrt{(V_{22}^2 - V_{11})^2 + 4V_{12}^2}}{2}. \quad (2.90)$$

Através da Eq.2.90 vemos que o sistema de dois níveis não é degenerado, pois possui um termo perturbativo $V_{12} \neq 0$. Substituindo \mathcal{E}_\pm nas Eqs. 2.87 e 2.88, obtemos

$$\begin{aligned} |\phi_\pm\rangle &= \frac{2V_{12}}{\sqrt{4V_{12}^2 + (V_{22} - V_{11} \pm \Delta)^2}} \left(\frac{1}{\frac{\mathcal{E}_\pm - V_{11}}{V_{12}}} \right) \\ &= \frac{2V_{12}}{\sqrt{4V_{12}^2 + (V_{22} - V_{11} \pm \Delta)^2}} \left(\frac{1}{\frac{V_{22} - V_{11} \pm \Delta}{2V_{12}}} \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{4V_{12}^2 + (V_{22} - V_{11} \pm \Delta)^2}} \left(\frac{2V_{12}}{V_{22} - V_{11} \pm \Delta} \right) \end{aligned} \quad (2.91)$$

onde $\Delta = \sqrt{(V_{22}^2 - V_{11})^2 + 4V_{12}^2}$. O termo de acoplamento não adiabático $\langle\phi_-|\nabla\phi_+\rangle$ para um sistema de 2 níveis pode ser calculado analiticamente, através da seguinte expressão

$$\langle\phi_-|\nabla\phi_+\rangle = \frac{1}{(V_{22} - V_{11})^2 + 4V_{12}^2} \left[(V_{22} - V_{11}) \frac{dV_{12}}{dx} - V_{12} \left(\frac{dV_{22}}{dx} - \frac{dV_{11}}{dx} \right) \right], \quad (2.92)$$

a qual está deduzida no *Apêndice A: Cálculo do acoplamento para um sistema de 2 níveis*.

Além disso, para as simulações assumimos que o sistema foi preparado no estado de energia mais baixa, na região assintótica negativa x , com momento positivo. As equações de movimento são integradas até que as partículas saiam totalmente da região de interação, à direita das Fig.(11 e 12).

Como mencionado no final da seção anterior, o método FSSH possui limitações, principalmente, quando decoerência se torna fundamental para a dinâmica. A implementação de A-FSSH para um sistema de dois níveis não é complicada e difere do FSSH basicamente em dois pontos:

1. Assume-se que partículas virtuais se deslocam com δR e δP agindo sob ação forças adiabáticas;
2. Um novo número aleatório é gerado ao longo da dinâmica e um colapso da função de onda eletrônica ocorre quando alguma partícula virtual se afasta suficientemente do pacote de onda excitado.

Podemos verificar o que difere do algoritmo FSSH para o A-FSSH na Fig.13, onde damos destaque para a cor verde que é exclusiva ao A-FSSH. Maiores detalhes sobre o funcionamento do método SH e suas aplicações são apresentados a seguir.

2.4.2 Anti-cruzamento simples

Nesta tese, implementamos o método A-FSSH (Augmented-FSSH) para simular a dinâmica não-adiabática semiclássica de uma partícula nos potenciais modelo. Desta forma, conseguimos comparar os resultados obtidos em sistemas onde a coerência espúria é importante através de um método que considera decoerência do FSSH de Tully. Realizamos comparações com resultados da literatura, obtidos com o método FSSH original [18] e métodos variantes que incluem efeitos de decoerência, tais como DISH (Decoherence-induced Surface Hopping) [59] e o A-FSSH [20]. No Capítulo *Inteligência Artificial*, segunda parte

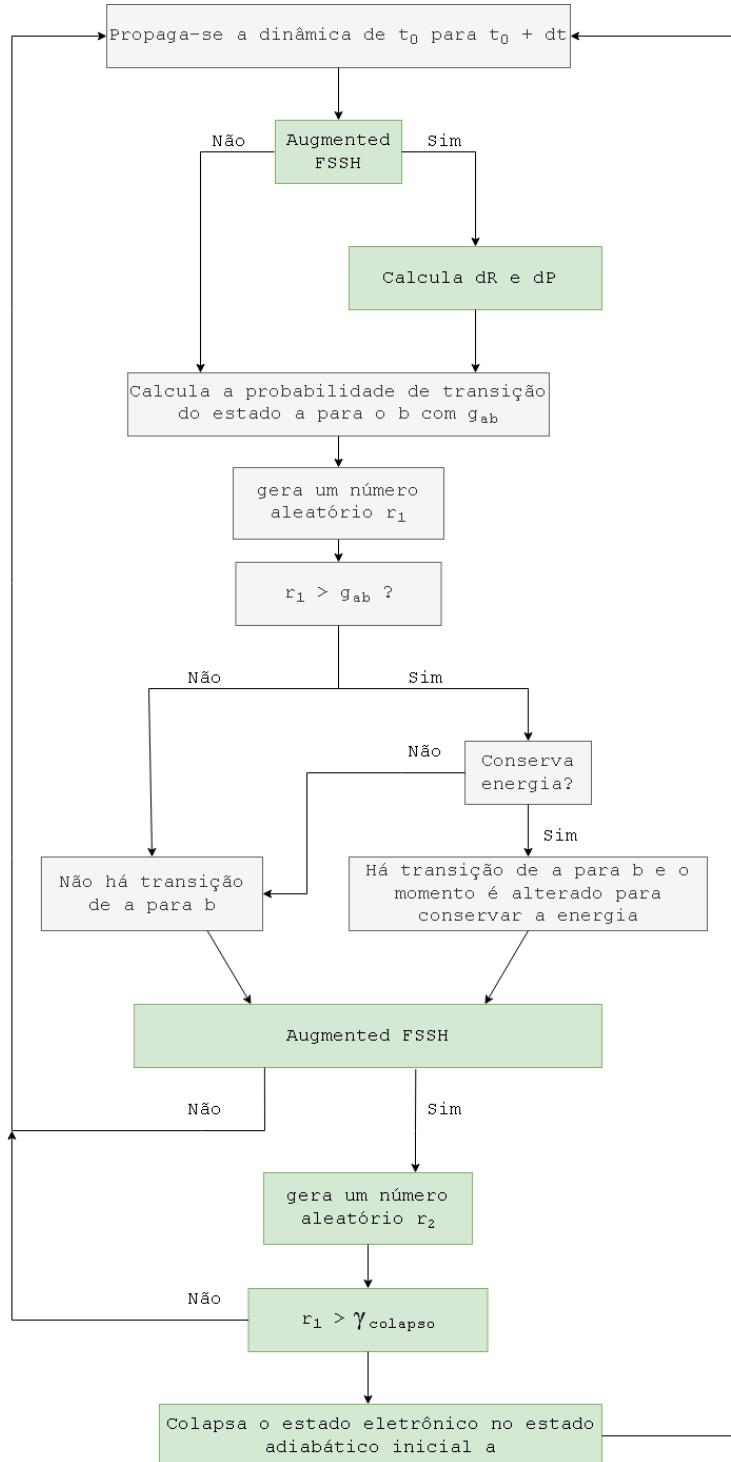


Figura 13 – Representação esquemática do algoritmo FSSH e A-FSSH.

desta tese, vamos descrever nosso trabalho para implementar um método de IA para realizar estas simulações.

Os elementos de matriz V_{ij} para o primeiro modelo, Fig.11-a, são

$$V_{11}(x) = \begin{cases} A[1 - \exp(-Bx)], & x > 0 \\ -A[1 - \exp(Bx)], & x < 0 \end{cases}; \quad (2.93)$$

$$V_{22}(x) = -V_{11}(x) \text{ e}$$

$$V_{12}(x) = V_{21}(x) = C\exp(-Dx^2)$$

com $A = 0.01$, $B = 1.6$, $C = 0.005$ e $D = 1$, todos em unidades atômicas. O resultado das simulações são apresentados na Figura 14. Para energias cinéticas abaixo da energia assintótica da curva de potencial superior, $E < 0.02$ u.a. (ou $k < 8.9$ u.a.) não pode haver transição para o estado eletrônico superior devido à conservação de energia. Se a partícula tem energia cinética inicial na faixa de $\min\{\mathcal{E}_2\} < \mathcal{E} < 0.02$ ou em termos do momento inicial $7.7 < k < 8.9$, é possível que ela fique momentaneamente presa no poço de potencial formado na superfície de energia potencial superior. Em razão do anti-cruzamento de níveis, a partícula pode retornar para x negativo (retroespalhamento), como mostra a Fig.14.

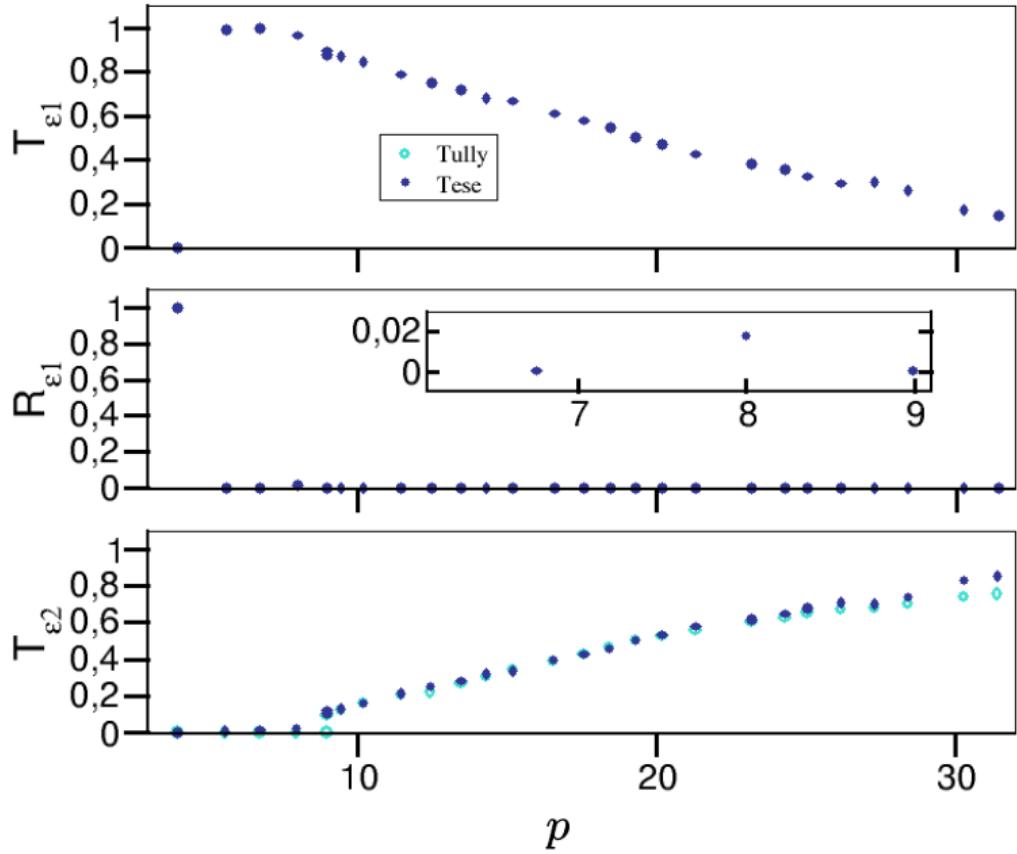


Figura 14 – Probabilidade de encontrar a partícula ao final de uma dinâmica em função de seu momento inicial. (a) transmissão no estado fundamental, (b) reflexão no estado fundamental e (c) transmissão no estado excitado.

2.4.3 Anti-cruzamento duplo

Os elementos de matriz V_{ij} para o segundo modelo, Fig.11-b, são

$$\begin{aligned} V_{11}(x) &= 0, \\ V_{22}(x) &= -Ae^{-Bx^2} + E \quad \text{e} \\ V_{12}(x) &= V_{21}(x) = Ce^{-Dx^2}, \end{aligned} \tag{2.94}$$

com $A = 0.1$, $B = 0.28$, $C = 0.015$, $D = 0.06$ e $E = 0.05$ todos em unidades atômicas. Os

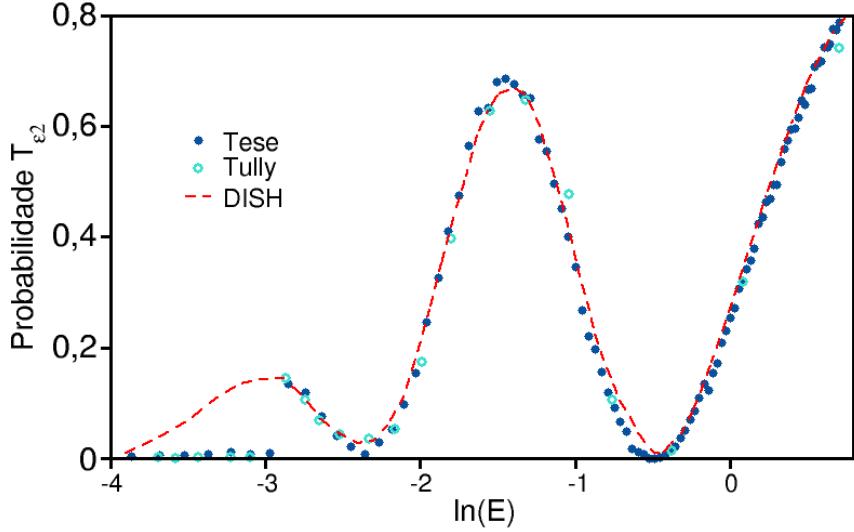


Figura 15 – Probabilidade de encontrar a partícula ao final de uma dinâmica em função do logaritmo natural de energia cinética inicial (a) transmissão no estado fundamental; (b) reflexão no estado fundamental; (c) transmissão no estado excitado.

resultados das simulações são apresentados na Figura 15. O método FSSH funciona muito bem para altas energias da partícula incidente, mas sua concordância é apenas razoável para baixas energias através do algoritmo FSSH de Tully[57]. Quando a decoerência é adicionada (método DISH, ver [59]), os resultados mantém a precisão para altas energias, mas em baixas energias eles são apenas parcialmente corrigidos, diminuindo de 14% para 8% o coeficiente de reflexão. No entanto, o resultado exato mostra que menos de 2% das trajetórias são refletidas [20].

2.4.4 Modelos para estudo da coerência espúria em dinâmica quântica não adiabática

A sobre-coerência ou coerência espúria é, atualmente, um problema que não pode ser resolvido pelo método FSSH de Tully. Esse problema ocorre por que a função de onda eletrônica é transmitida precisamente ao longo de uma única superfície de energia potencial, através de uma trajetória nuclear específica e estocástica. Como cada trajetória

tem uma memória infinita de seu passado, as componentes da função de onda eletrônica em várias superfícies eletrônicas sempre permanecem coerentes (ou seja, em fase). Como resultado, mesmo quando um conjunto de trajetórias se divide em várias superfícies adiabáticas – devido ao número de trajetórias necessárias para descrever a média em uma dinâmica de FSSH – cada trajetória individual não carrega informação das outras dinâmicas realizadas. As consequências da coerência espúria não são eliminadas pela média das trajetórias do FSSH isto leva a resultados errados sobre a dinâmica quântica não adiabática. Consequentemente, em sistemas no qual o gap das superfícies adiabáticas é suficientemente pequeno, existem mais transições eletrônicas, conforme vimos na probabilidade de transição eletrônica descrita por Landau Zener.

2.4.4.1 Forte acoplamento adiabático com reflexão

Os elementos de matriz V_{ij} para o terceiro modelo, Fig.11-c, são

$$\begin{aligned} V_{11}(x) &= A, \\ V_{22}(x) &= -A, \\ V_{12}(x) = V_{21}(x) &= \begin{cases} Be^{Cx}, & x < 0 \\ B(2 - e^{-Cx}), & x > 0, \end{cases} \end{aligned} \tag{2.95}$$

com $A = 0.1$, $B = 0.28$, $C = 0.015$ todos em unidades atômicas. Os resultados das simulações são apresentados na Figura 16. Para este modelo fica claro a necessidade de se incluir o efeito de decoerência no método FSSH convencional. Neste caso a taxa de transição g_{12} , Eq. (2.85), cresce rapidamente em torno de $r=0$, devido ao crescimento de d_{12} (vide Figura 16-a). Isto aumenta a coerência ρ_{12} do grau de liberdade eletrônico associado às superfícies ε_1 e ε_2 . No entanto, devido à falta do efeito de decoerência, ρ_{12} permanece alto mesmo depois de uma transição eletrônica. Essa sobre-coerência continua gerando altas probabilidade de transição g_{12} ao longo de toda a dinâmica, mesmo depois das trajetórias (superior e inferior) se desacoplarem. Para minimizar essas transições quânticas excessivas é necessário incluir o efeito de decoerência no método FSSH, para fazer $\rho_{12} \rightarrow 0$ depois da região de acoplamento.

2.4.4.2 Geometria de haltere e Geometria de duplo arco

Os elementos de matriz V_{ij} para o quarto modelo, Fig.12(a), são

$$\begin{aligned} V_{11}(x) &= A, \\ V_{22}(x) &= -A \text{ e} \\ V_{12}(x) = V_{21}(x) &= \begin{cases} Be^{C(x-Z)} + B(2 - e^{C(x+Z)}), & x < -Z \\ Be^{C(x-Z)} + Be^{-C(x+Z)}, & -Z < x < Z \\ Be^{-C(x+Z)} + B(2 - e^{-C(x-Z)}), & x > Z \end{cases} \end{aligned} \tag{2.96}$$

com $A = 0.1$, $B = 0.28$, $C = 0.015$ e $Z = 10$, todos em unidades atômicas.

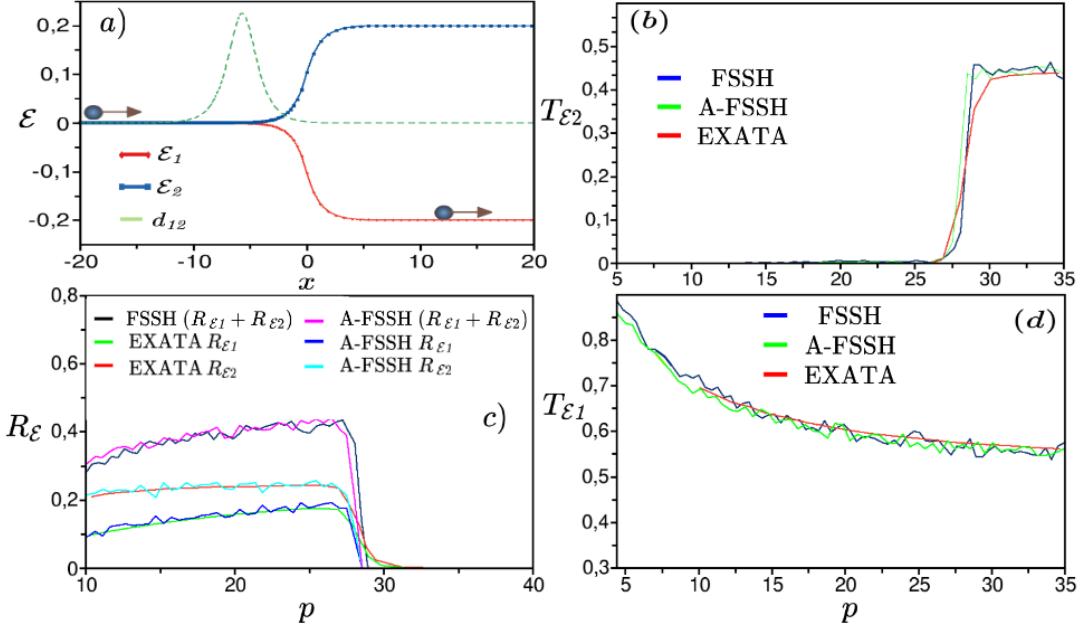


Figura 16 – (a) descrição das energias adiabáticas e do acoplamento não adiabático; Comparando a dinâmica usando nossos modelos de Surface Hopping baseados nos métodos FSSH e A-FSSH com a solução exata: (b) probabilidade de transmissão para o estado mais energético, (c) probabilidade de reflexão e (d) probabilidade de transmissão no estado fundamental ao final da trajetória em função do momento inicial.

Os elementos de matriz V_{ij} para o quarto modelo, Fig.12(b), são

$$\begin{aligned}
 V_{11}(x) &= A, \\
 V_{22}(x) &= -Ae \\
 V_{12}(x) = V_{21}(x) &= \begin{cases} -Be^{C(x-Z)} + Be^{C(x+Z)}, & x < -Z \\ -Be^{C(x-Z)} - Be^{-C(x+Z)} + 2B, & -Z < x < Z \\ Be^{-C(x-Z)} - Be^{-C(x+Z)}, & x > Z \end{cases} \quad (2.97)
 \end{aligned}$$

com $A = 0.1$, $B = 0.28$, $C = 0.015$ e $Z = 4$, todos em unidades atômicas.

Esses dois últimos modelos demonstram a dificuldade que o método FSSH tem em resolver sistemas nos quais os níveis de energia permanecem próximos por um longo tempo. Isto se deve a coerência espúria mencionado no início deste capítulo. Os resultados obtidos com o método A-FSSH são comparados com resultados obtidos pela solução exata retirada do artigo de Subotnik[60]. Ademais, demonstraremos a implementação do FSSH no DynEMol, ver *Apêndice B: Método Surface Hopping no Programa DynEMol*, para as bases nitrogenadas do DNA.

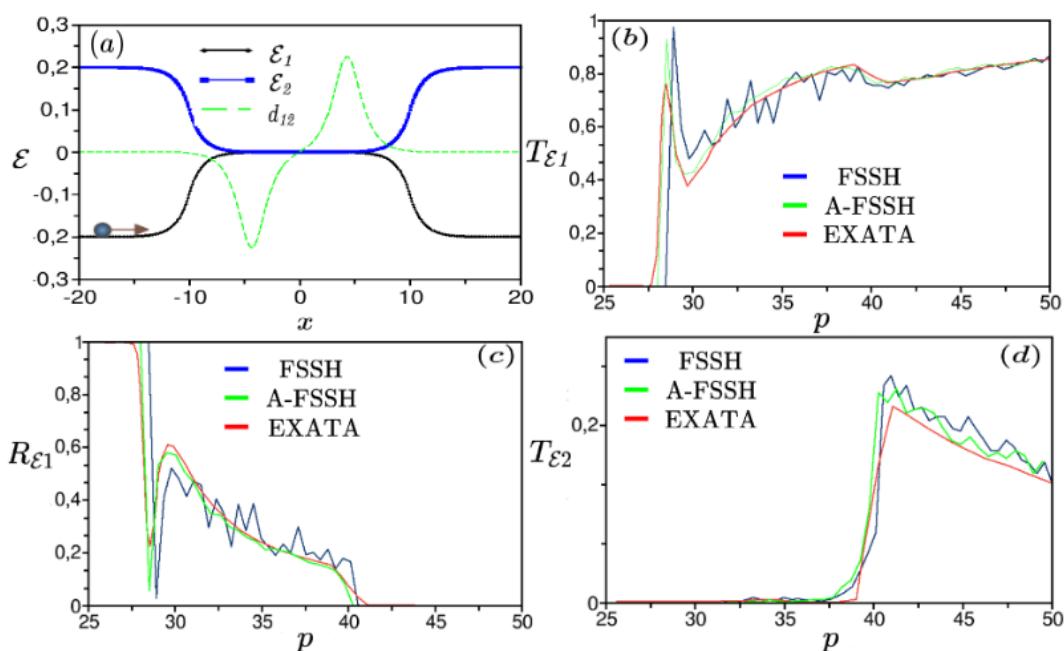


Figura 17 – (a) descrição das energias adiabáticas e do acoplamento não adiabático; Comparando a dinâmica usando nossos modelos de Surface Hopping baseados nos métodos FSSH e A-FSSH com a solução exata: (b) probabilidade de transmissão para o estado mais energético, (c) probabilidade de reflexão e (d) probabilidade de transmissão no estado fundamental ao final da trajetória em função do momento inicial.

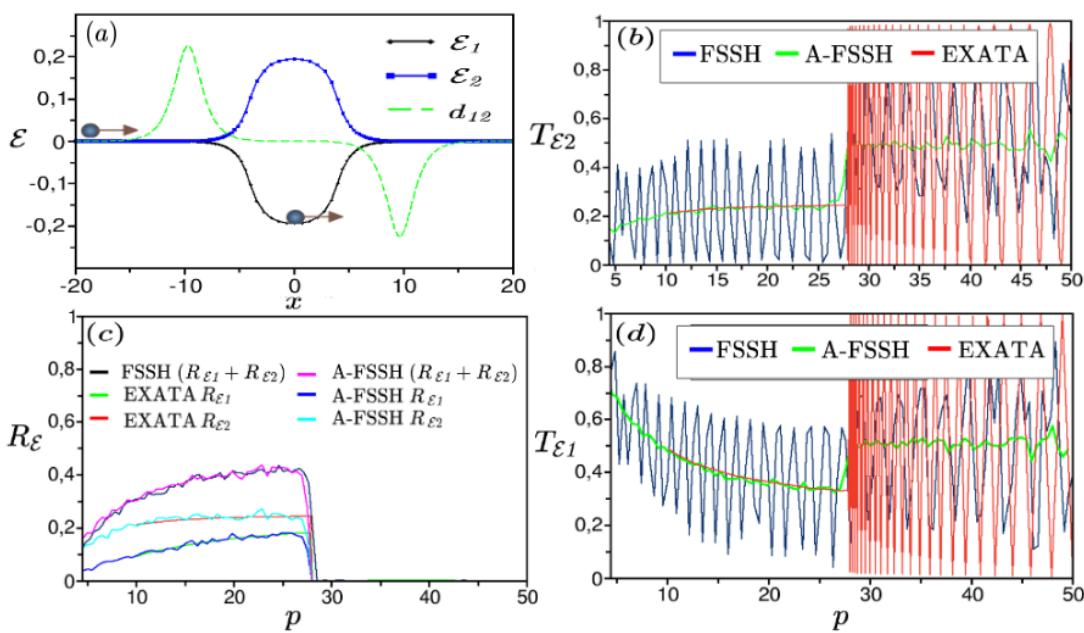


Figura 18 – (a) descrição das energias adiabáticas e do acoplamento não adiabático; Comparando a dinâmica usando nossos modelos de Surface Hopping baseados nos métodos FSSH e A-FSSH com a solução exata: (b) probabilidade de transmissão para o estado mais energético, (c) probabilidade de reflexão e (d) probabilidade de transmissão no estado fundamental ao final da trajetória em função do momento inicial.

3 INTELIGÊNCIA ARTIFICIAL

3.1 INTRODUÇÃO

A estatística tradicional se preocupa principalmente em como usar os dados para estimar o valor de um item desconhecido. Um exemplo básico seria estimar a gravidade da Terra usando dados obtidos com um pêndulo simples.

O objetivo do aprendizado de máquina, um subcampo da inteligência artificial (IA), é desenvolver algoritmos que possam aprender com os dados. Um agente de IA deve ser capaz de reconhecer coisas em seu ambiente e prever seu comportamento para tomar decisões inteligentes. Como resultado, os métodos de aprendizado de máquina tendem a se concentrar na previsão e não na estimativa.

Problemas de estimativa e previsão podem ser resolvidos usando uma estrutura conceitual comum. Em ambos os casos, um observável do sistema que estamos estudando (por exemplo, gravidade) está relacionado com algum parâmetro w (por exemplo, comprimento do pêndulo) de um modelo $p(x|w)$ descrito pela probabilidade condicional

$$p(x|w) = \frac{p(x, w)}{p(w)} \quad (3.1)$$

de observar x dado w [61]. O passo inicial para ajustar um modelo geralmente é escolher w que melhor explica os dados. A acurácia de w está relacionada com questões de estimativa, enquanto a capacidade do modelo de prever dados futuros está relacionada com questões de previsão, que é o assunto desta tese.

Muitos projetos de aprendizado de máquina e ciência de dados começam com os mesmos componentes. O primeiro componente é o conjunto de dados com n amostras $D = (\mathbf{X}^{(i)}, y_i)_{i=1}^n$, onde \mathbf{X} é uma matriz de variáveis independentes, e $\mathbf{X}^{(i)}$ é um vetor de alguma observação i que compõe essa matriz, ademais \mathbf{y} é um vetor de variáveis dependentes e y_i é o rótulo do evento i . O segundo passo consiste em descrever o problema através de um modelo $y_i = f(\mathbf{X}^{(i)}; \mathbf{w})$, que é uma função $f : X \rightarrow y$ com os parâmetros \mathbf{w} . Da mesma forma, f é uma função que prevê uma saída de um conjunto de valores de entrada. A terceira componente é a função de custo $C(\mathbf{y}_i, f(\mathbf{X}^{(i)}; \mathbf{w}))$, que nos permite avaliar o desempenho do modelo nas observações \mathbf{y} . O modelo é ajustado encontrando-se o valor de w que minimiza a função de custo.

O conjunto de treinamento normalmente contém a maioria dos dados (por exemplo, 90%), enquanto o conjunto de teste contém o restante. O modelo é ajustado usando apenas os dados do conjunto de treinamento, para minimizar a função custo, vide Eq.3.2.

$$w = \arg \min_w C(\mathbf{y}_{treino}, f(\mathbf{X}_{treino}; \mathbf{w})) \quad (3.2)$$

Finalmente, para avaliar o desempenho do modelo, a função custo é calculada usando o conjunto de testes $C(\mathbf{y}_{teste}, f(\mathbf{X}_{teste}; \mathbf{w}))$. O valor da função de custo no conjunto de teste é o erro dentro da amostra E_{in} , enquanto o valor da função de custo no conjunto de treino é o erro fora da amostra E_{out} .

3.2 APRENDIZADO SUPERVISIONADO

No aprendizado (treinamento) supervisionado cada amostra é pareada com um rótulo em um conjunto de dados que contém recursos. Por exemplo, podemos criar um conjunto de dados contendo informações sobre a dinâmica do pêndulo, como o tempo t , o ângulo θ_t e o comprimento l , além de um rótulo, como $\theta_{t+\delta t}$ por exemplo. Este conjunto de dados pode ser estudado por um sistema de aprendizado supervisionado, com o objetivo de prever a evolução de distintos pêndulos com base em suas características e condição inicial. A frase “aprendizado supervisionado” vem da ideia de que o rótulo y é fornecido junto com os dados de entrada, para instruir o aprendizado do modelo. Uma vez conhecida a importância das características na descrição da dinâmica de um pêndulo simples, podemos utilizar essas informações para direcionar o modelo.

Um rótulo, bem como um conjunto de características, está incluído na amostra de análise. Por exemplo, se desejamos utilizar um sistema de aprendizado para reconhecer objetos de fotografias, devemos primeiro identificar quais objetos aparecem em cada foto. Podemos usar um código numérico, com 0 indicando uma pessoa, 1 indicando um carro, 2 indicando um gato e assim por diante. Como demonstraremos mais adiante nesta tese, o mesmo método pode ser usado para expressar um rótulo contínuo em termos de um conjunto discreto de N rótulos. Aplicaremos um método semelhante ao aprendizado supervisionado para descrever a propagação de partículas em um sistema de potenciais modelados acoplados.

Uma matriz de design é uma abordagem padrão para descrever um conjunto de dados na qual cada linha tem um exemplo diferente, ou neste caso, um tempo t diferente. Cada coluna da matriz corresponde a uma característica do sistema a ser estudado. O conjunto de dados de um pêndulo simples, por exemplo, pode ter M passos com três atributos para cada caso. Isso significa que o conjunto de dados pode ser representado por uma matriz de design $X \in R^{150 \times 3}$, onde $X_{i,j}$ é a uma característica j (ângulo, comprimento e massa) indicado no tempo t_i , e assim por diante.

3.2.1 Regressão Linear

Definimos a norma L_d de um vetor $x = (x_1, x_2, \dots, x_p) \in R^p$ como $\|x\|_d = (\|x_1\|^d + \dots + \|x_p\|^d)^{\frac{1}{d}}$. Seguindo esta definição, a minimização de L_2 para um vetor igual à diferença entre um rótulo y_i e o preditor $f(\mathbf{X}^{(i)}; \mathbf{w})$ é definida como regressão linear de mínimos quadrados ordinários:

$$\min_{w \in R^P} \|\mathbf{X}\mathbf{w} - \mathbf{y}\|_2^2 = \min_{w \in R^P} \sum_i^n \left(\sum_j^p X_{ij} w_j - y_i \right)^2. \quad (3.3)$$

Em outras palavras, estamos procurando w que minimiza o erro dado por L_2 . O preditor $f(\mathbf{X}^{(i)}; \mathbf{w}) = \sum_j^p X_{ij} w_j$ estabelece um hiperplano em R^p do ponto de vista geométrico. Como resultado, minimizar o erro de mínimos quadrados (LS, do inglês Least Square) equivale a minimizar a soma de todas as projeções para todos os pontos X_{ij} desse hiper-

plano. Desta forma, obtemos a definição

$$\hat{\mathbf{w}}_{LS} = \arg \min_{w \in R^p} \|\mathbf{X}\mathbf{w} - \mathbf{y}\|_2^2 . \quad (3.4)$$

Devemos resolver

$$\nabla_w \|\mathbf{X}\mathbf{w} - \mathbf{y}\|_2^2 = 0 , \quad (3.5)$$

$$\nabla_w ((\mathbf{X}\mathbf{w} - \mathbf{y})^T(\mathbf{X}\mathbf{w} - \mathbf{y})) = 0 \text{ e} \quad (3.6)$$

$$\nabla_w (\mathbf{y}^T\mathbf{y} - \mathbf{w}^T\mathbf{X}^T\mathbf{y} - \mathbf{y}^T\mathbf{X}\mathbf{w} + \mathbf{w}^T\mathbf{X}^T\mathbf{X}\mathbf{w}) = 0 . \quad (3.7)$$

Analizando cada termo e usando a identidade $\nabla_w(\mathbf{w}^T\mathbf{a}) = \nabla_w(\mathbf{a}^T\mathbf{w}) = \mathbf{a}$, onde \mathbf{a} não depende de \mathbf{w} , temos:

$$\nabla_w (\mathbf{w}^T\mathbf{X}^T\mathbf{y}) = \mathbf{X}^T\mathbf{y} , \quad (3.8)$$

$$\nabla_w (\mathbf{y}^T\mathbf{X}\mathbf{w}) = \mathbf{X}^T\mathbf{y} , \quad (3.9)$$

$$\nabla_w (\mathbf{w}^T\mathbf{X}^T\mathbf{X}\mathbf{w}) = \mathbf{X}^T\mathbf{X}\mathbf{w} + (\mathbf{w}^T\mathbf{X}^T\mathbf{X})^T = 2\mathbf{X}^T\mathbf{X}\mathbf{w} \text{ e} \quad (3.10)$$

$$\nabla_w (\mathbf{y}^T\mathbf{y}) = 0 , \quad (3.11)$$

de maneira que

$$\nabla_w \|\mathbf{X}\mathbf{w} - \mathbf{y}\|_2^2 = 0 \text{ e} \quad (3.12)$$

$$-\mathbf{X}^T\mathbf{y} + \mathbf{X}^T\mathbf{X}\mathbf{w} = 0 . \quad (3.13)$$

Assumindo que $\mathbf{X}^T\mathbf{X}$ possui inversa, sendo geralmente verdade quando $n \gg p$, então $\hat{\mathbf{w}}_{L_2} = (\mathbf{X}^T\mathbf{X})^{-1}\mathbf{X}^T\mathbf{y}$. Assim, podemos calcular a melhor reta, $\hat{\mathbf{y}}$, que se ajusta aos nossos dados \mathbf{X} , através da relação $\hat{\mathbf{y}} = \mathbf{X}\hat{\mathbf{w}}_{LS}$, tal que $\hat{\mathbf{w}}_{LS} = \mathbf{X}^{-1}\hat{\mathbf{y}}$. Esta equação pode ser reescrita em termos de um projetor $P_{\mathbf{x}}\mathbf{y}$, sendo que $P_{\mathbf{x}} = \mathbf{X}(\mathbf{X}^T\mathbf{X})^{-1}\mathbf{X}^T$ é a matriz de projeção que opera em y e o projeta no espaço coluna de \mathbf{X} quando encontramos a solução dos mínimos quadrados, como ilustrado na Figura 19.

A regressão linear também pode ser usada para simular relações não lineares entre entrada e saída, substituindo funções não lineares $\Phi(\mathbf{x})$ pela entrada \mathbf{X} . Este procedimento é conhecido como expansão da função base[62], [63]. Ele preserva a linearidade em função dos parâmetros \mathbf{w} , desde que o modelo seja definido pelo seu produto interno $\Phi(\mathbf{x})^T\mathbf{w}$, de tal maneira que $\Phi : R^p \rightarrow R^m$ e a minimização da norma L_2 nos fornece

$$\hat{\mathbf{w}}_{LS} = \arg \min_{w \in R^m} \sum_i^n \left(\sum_j^m \Phi_{ij} w_j - y_i \right)^2 . \quad (3.14)$$

Portanto, podemos expandir nossa função de base $\Phi(x)$ em bases de Fourier, bases gaussianas, Wavelets, Spline, polinômios, entre outras.

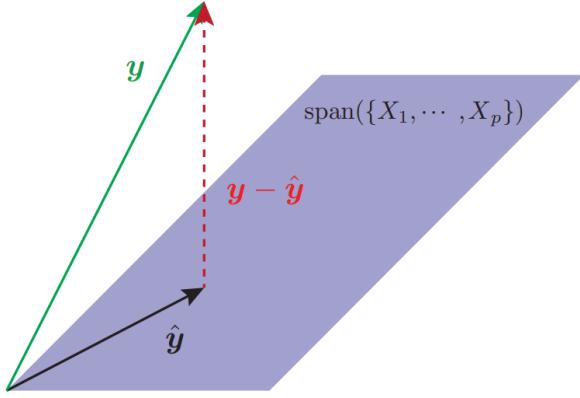


Figura 19 – Ilustração da projeção do rótulo \mathbf{y} no hiperplano $\hat{\mathbf{y}}$ através de $P_{\mathbf{x}}$.

3.2.2 ARIMA

O método ARIMA (do inglês, Autoregressive Integrated Moving Average) é comumente usado para analisar dados de séries temporais, com os dados $(X^{(i)}, y_i)_{i=1}^n$ representando informações sobre uma variável que é monitorada durante um período de tempo. Este modelo é baseado nos pressupostos de estacionariedade dos dados, ruído branco residual e distribuição normal[64], e no conceito de regressão. A variável de resposta e as variáveis de previsão podem ser determinadas para criar um modelo de regressão para esses dados de série temporal. Desta forma, Y_t é a variável de resposta e Y_{t-p} é a variável preditora, com p denotando a memória do sistema. Um modelo autorregressivo é usado na série temporal de regressão. Para $p = 2$, neste método, temos algo como

$$\begin{aligned} y_t &= w_0 + w_1 y_{t-1} + w_2 y_{t-2} + \varepsilon_t \\ &= w_0 + w_1 \Phi(y_{t-1}) + w_2 \Phi(y_{t-2}) + \varepsilon_t . \end{aligned} \quad (3.15)$$

Um estudo interessante que fornece o poder deste método, foi realizado para predizer a inflação dos alimentos na Indonésia[64]. Através da combinação do modelo de ARIMA com a expansão em base de Fourier, o estudo foi capaz de descrever a inflação ao longo dos anos de 2007 a 2017 com $R^2 > 99\%$, onde

$$R^2 = \left(1 - \frac{(\hat{y} - y)^2}{(y - \bar{y})^2} \right) . \quad (3.16)$$

Isto indica que o valor previsto \hat{y} é muito próximo do rótulo y . Para esses resultados foi utilizado a expansão de Fourier, de forma que

$$\Phi_{ij} = \frac{1}{2}a_0 + \gamma_i X_{ij} + a_{i1}\cos(X_{i1}) + \dots + a_{iK}\cos(KX_{i1}) , \quad (3.17)$$

sendo,

$$\Phi(x) = \frac{1}{2}a_0 + \gamma x + \sum_k^K a_k \cos(kx) .$$

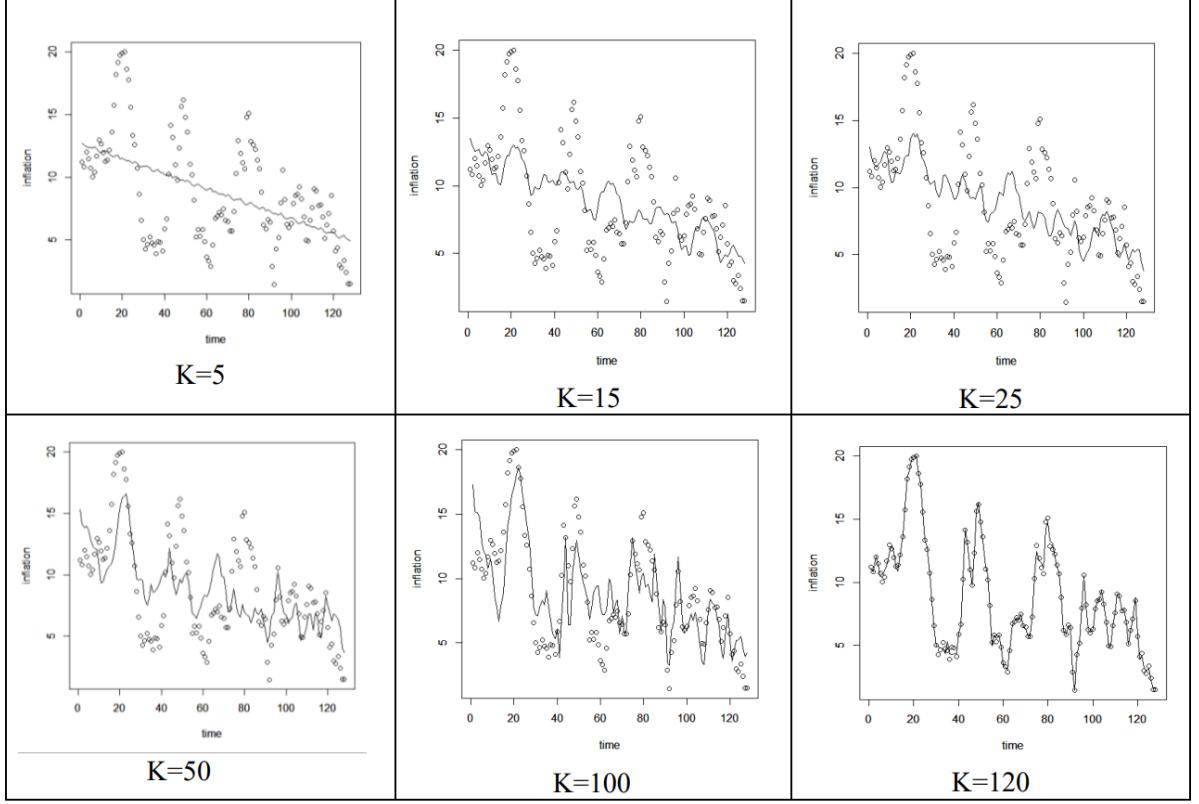


Figura 20 – Gráfico da inflação dos alimentos na Indonésia ao longo dos anos 2007 a 2017. Com $K = 5$ obtiveram $R^2 = 88.19\%$, mas para $K = 120$ encontraram $R^2 = 99.71\%$ e $\sigma = 2.24$ [64].

Determinar K é crucial para obter um $R^2 \approx 1$, conforme vemos na Fig.20. No entanto, a otimização $R^2 \rightarrow 1$ ao custo de aumentar a dimensão do modelo, ou seja, aumentar o número de parâmetros K , deve ser realizado com cuidado. Quando $K \rightarrow n$, o modelo não aprende devido ao ruído intrínseco dos dados e, definitivamente, não aprenderá caso $K \gg n$.

O argumento fundamental de Wolpert (1995)[65], conhecido como teorema NFL (do inglês, No-Free-Lunch), diz que não é possível obter um algoritmo que resolva todos os problemas. Podemos apenas aumentar a quantidade de dados de treino para melhorar a performance de um algoritmo. Em essência, não há um algoritmo de ML (do inglês, Machine Learning) que seja sempre melhor que todos os outros em qualquer problema, mas, sim, algoritmos ML que tem melhor desempenho que outros dependendo do conjunto de dados e do modelo. Desta forma, por causa do teorema NFL, nenhum algoritmo de uso geral pode superar uma soluçãometiculosamente planejada e otimizada para aproveitar as características únicas da situação em questão, como restrições, vínculos, e outros fatores possíveis.

Isso, reforça o conceito de que devemos sempre alinhar os dados certos com as perguntas certas para que um algoritmo de aprendizado de máquinas funcione. Interpretar os dados adquiridos e escolher corretamente as melhores funções fazem parte deste processo[66], [67].

3.2.3 Regularização

A regularização, é uma técnica para minimizar o erro entre as amostras de treino e teste. Vamos nos concentrar em dois tipos de regularização: a primeira, chamada Ridge Regression[68], emprega uma penalidade L_2 ; e a segunda, chamada LASSO[68], emprega uma penalidade L_1 . Temos, portanto, que

$$\hat{\mathbf{w}}_{Ridge} = \arg \min_{w \in R^p} (||\mathbf{X}\mathbf{w} - \mathbf{y}||_2^2 + \lambda ||w||_2^2) \quad \text{e} \quad (3.18)$$

$$\hat{\mathbf{w}}_{LASSO} = \arg \min_{w \in R^p} (||\mathbf{X}\mathbf{w} - \mathbf{y}||_2^2 + \lambda ||w||_1) . \quad (3.19)$$

O objetivo em ambos os casos é encontrar λ tal que minimize o erro. Quando \mathbf{X} for ortogonal, podemos simplificar e encontrar uma relação direta e visual de \hat{w}_{ridge} em função de \hat{w}_{LS} ,

$$\hat{\mathbf{w}}_{Ridge} = \frac{\hat{w}_{LS}}{1 + \lambda} \quad (3.20)$$

e \hat{w}_{LASSO} em função de \hat{w}_{LS}

$$\hat{\mathbf{w}}_{LASSO}^j = sign(\hat{w}_{LS}^j)(|\hat{w}_{LS}^j| - \lambda)_+ , \quad (3.21)$$

onde $(x)_+$ representa a parte positiva de x e \hat{w}_{LS}^j é a componente j da solução dos mínimos quadrados. Desta maneira, vemos que a regularização de Ridge serve como uma variação na inclinação da regressão linear inicial, enquanto a de LASSO representa um deslocamento.

3.2.4 Regressão Logística

Até então, consideramos conjuntos de dados que possuem como resposta uma variável contínua. Um exemplo é resolver a equação linear para aprender os coeficientes de um polinômio e prever o comportamento de y_i em dados não observados, com base em seus fatores independentes x_i . No entanto, uma grande variedade de problemas, incluindo classificação, têm a ver com resultados dicotômicos que aceitam resultados de verdadeiro ou falso. É adequado utilizar das características de classificação para o aprendizado das probabilidades. Uma das propostas desta tese é aplicar métodos de IA para prever a probabilidade de transmissão de partículas através dos potenciais modelo acoplados, como foi feito na Seção 2.4.

Na regressão logística trabalhamos com variáveis dependentes \vec{y} , nas quais apenas um elemento do vetor é verdadeiro (1) e o restante nulo. Considerando uma situação com um conjunto contendo M dados, $\vec{y} \in R^M$, o objetivo principal, contudo, é de encontrar qual elemento é o verdadeiro através da probabilidade

$$P(y_{im'} = 1 | x_i, \{\mathbf{w}_k\}_{k=0}^{M-1}) = \frac{e^{-x_i^T \mathbf{w}_{m'}}}{\sum_{m=0}^{M-1} e^{-x_i^T \mathbf{w}_m}} , \quad (3.22)$$

onde $y_{im'} \equiv [y_i]_{m'}$ é a m' -ésima componente do vetor y_i . Dado um conjunto de dados $\mathcal{D} = \{(y_i, x_i)\}$ com rótulos binários $y_i \in \{0, 1\}$. Na regressão logística buscamos maximizar o logaritmo natural da distribuição de probabilidades (log likelihood function, ℓ), w , da

seguinte forma

$$\begin{aligned}\hat{w} &= \arg \max \ell(w) \\ &= \arg \max \sum_{i=1}^n \sum_{m=0}^{M-1} y_{im} \ln(P(y_{im} = 1 | x_i, \mathbf{w}_m)) \\ &\quad + (1 - y_{im}) \ln(1 - P(y_{im} = 1 | x_i, \mathbf{w}_m))\end{aligned}\tag{3.23}$$

que maximiza os acertos e a função custo será o negativo de $\ell(w)$

$$\begin{aligned}C(\mathbf{w}) &= - \sum_{i=0}^n \sum_{m=0}^{M-1} y_{im} \ln P(y_{im} = 1 | x_i, \mathbf{w}_m) \\ &\quad + (1 - y_{im}) \ln(1 - P(y_{im} = 1 | x_i, \mathbf{w}_m)).\end{aligned}\tag{3.24}$$

3.2.5 Redes Neurais

As redes neurais tornaram-se uma das abordagens de aprendizado supervisionado mais potentes e populares nos últimos dez anos. Embora as redes neurais profundas (DNNs, do inglês Deep Neural Networks) tenham uma longa história [24], [69], elas ganharam mais popularidade em meados dos anos 2000[70], [71], quando Alex Krizhevsky, Ilya Sutskever e Geoff Hinton utilizaram um modelo DNN baseado em GPU[72] para reduzir a taxa de erro no desafio de reconhecimento visual de 28% para 16%. Em 2016 o erro caiu ainda mais para apenas 3,57%[73]. Desde então, as DNNs e o aprendizado profundo passaram a ser consideradas a principal técnica de IA aplicada ao reconhecimento de imagens.

A física quântica é outro campo em que o aprendizado profundo apresenta aplicações fascinantes. As DNNs podem ser usadas para identificar e investigar uma variedade de transições de fase quânticas[74]–[78], incluindo fases topológicas[79]–[81], e o modelo de Ising de campo transversal[82]. Mesmo sistemas de muitos corpos fora do equilíbrio[78], [83]–[85] e a caracterização de estados quânticos foto-excitados[86], podem ser tratados por DNNs. DNNs foram usadas em experimentos para localizar regiões críticas em átomos frios[87]. A tomografia de estado quântico[88] e a representação de estados quânticos[89]–[92] em termos de DNNs são duas realizações notáveis que demonstram a potencialidade do aprendizado profundo para facilitar a compreensão de sistemas quânticos. Além disso, estudos para examinar dispositivos de spin-qubit[93], identificar configurações eletrônicas em quantum-dots[94] e estudar processos quânticos coerentes[95], foram realizados aplicando métodos de aprendizado de máquina de redes neurais.

No cérebro, as sinapses são os locais de interações funcionais entre os neurônios que podem ser de dois tipos: químicas ou elétricas[97]. São essas interações que um modelo de rede neural visa simular ao executar uma precisão (tarefa). Por analogia, associamos as sinapses ao vetor w no formalismo DNN.

O modelo matemático descrito para construir uma rede neural profunda tem como objetivo imitar o aprendizado de um sistema biológico de um conjunto de neurônios, vide Fig.21, através de diversas camadas ocultas. Os dendritos do primeiro neurônio recebem diversas informações, sejam elas químicas ou elétricas, através de x_0 . Em seguida, cada dendrite transforma a informação ($x_0 w_0$), via sinapse, e os neurotransmissores levam a

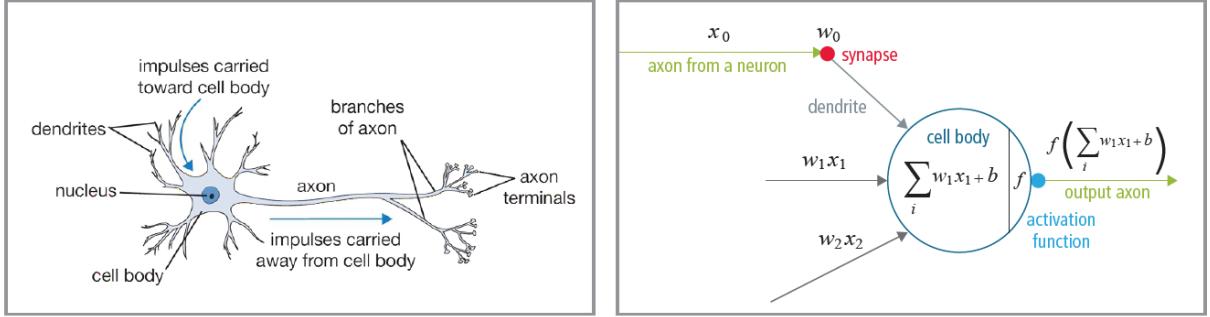


Figura 21 – Estrutura biológica simplificada de uma célula de neurônio à esquerda e o modelo matemático à direita.[96].

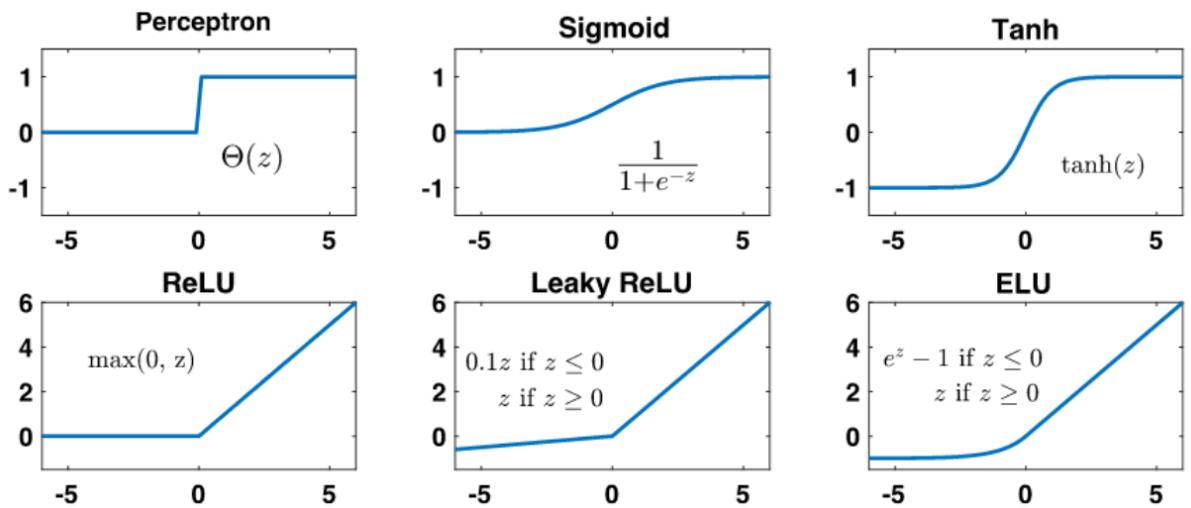


Figura 22 – Funções de ativação $\sigma(z)$ mais utilizadas em redes neurais profundas.[96].

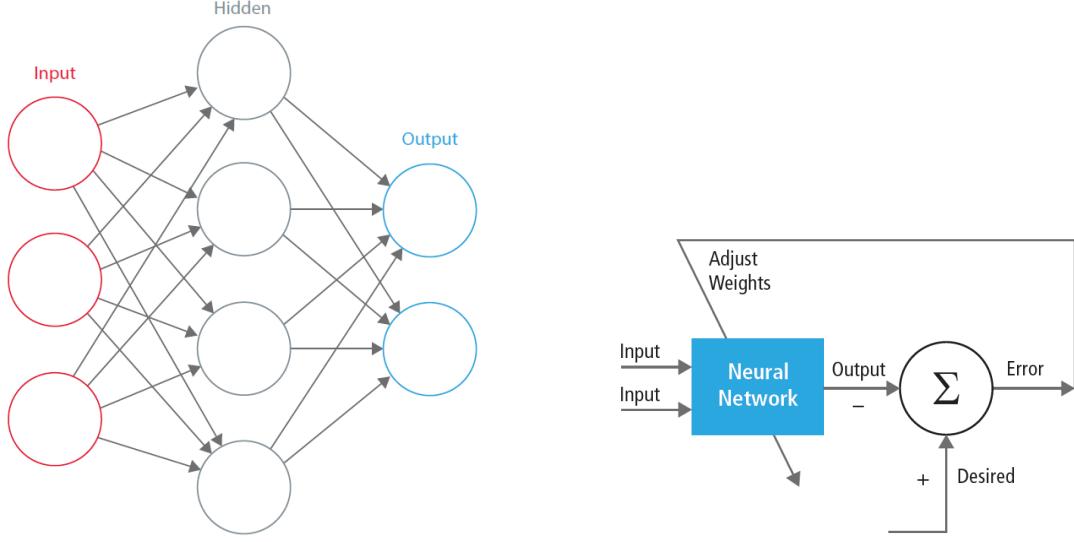
informação processada para o corpo celular, onde são somadas ($\sum_i x_i w_i$). Se essa soma for maior que um limiar predeterminado, o neurônio dispara e envia um impulso elétrico ao longo de seu axônio, por meio da despolarização da membrana plasmática que fica em sua volta. Os modelos tradicionais de redes neurais e os tratados nesta tese assumem que a frequência dos disparos que transmitem informações, bem como a duração dos disparos, ocorrem a uma taxa constante. Desta forma, a função de ativação f , vide Fig.22, que determina a frequência dos picos ao longo do axônio, é usada para simular a taxa¹ de disparo do neurônio.

O modelo de algoritmo usado para redes neurais segue o seguinte padrão:

1. Os dendritos dos neurônios na primeira camada recebem a informação (\mathbf{x}_0) e as transmitem para o núcleo celular

$$\mathbf{z}^{(1)} = \mathbf{W}^{(1)} \mathbf{x}_0 + \mathbf{b}^{(1)}, \quad (3.25)$$

¹ Modelos de redes neurais que levam em consideração diferentes taxas de frequência de disparo são conhecidas como Spiking Neural Network (SNN)[98], [99]



(a) Exemplo de uma estrutura simples de rede neural de apenas uma camada. As DNNs são aquelas que possuem mais de uma camada escondida (cinza).

(b) Esquema de aprendizado de uma rede neural.

Figura 23 – Figuras retiradas de [96]

onde $W_{ij}^{(1)}$ é o elemento da matriz de pesos da camada 1 para o neurônio i e o dendrito j,

2. Uma função de ativação (σ) determina se a informação será transmitida pelo axônio

$$\mathbf{y}^{(1)} = \vec{\sigma}^{(1)}(\mathbf{z}^{(1)}) . \quad (3.26)$$

Para redes profundas a rotina segue os dois próximos passos para cada camada oculta, ou seja, começando com $k = 2$ até $k = L$, onde

(a) Os dendritos dos neurônios da camada k recebem a informação da camada $k - 1$ e as transmitem para o núcleo celular

$$\mathbf{z}^{(k)} = \mathbf{W}^{(k)} \mathbf{y}^{(k-1)} + \mathbf{b}^{(k)} ; \quad (3.27)$$

(b) Uma função de ativação determina se a informação será transmitida pelo axônio

$$\mathbf{y}^{(k)} = \vec{\sigma}^{(k)}(\mathbf{z}^{(k)}) . \quad (3.28)$$

Diferentemente dos modelos de regressão em que os pesos w são obtidos naturalmente, aqui eles são escolhidos e ajustados conforme vemos na Fig.23(b). Por causa disso, os resultados obtidos podem variar dependendo da escolha do modelo. O mais indicado atualmente[100] é ajustar os pesos a uma distribuição normal, com um desvio padrão $1/\sqrt[4]{2}$, sendo L o número de camadas ocultas.

Funções degrau, sigmoide e tangente hiperbólica foram escolhas historicamente populares para funções de ativação não-lineares em redes neurais. Unidades lineares retificadas (ReLUs, do inglês Rectified Linear Unit), unidades lineares retificadas com va-

zamento (Leaky ReLUs) e unidades lineares exponenciais (ELUs, do inglês Exponential Linear Unit) estão sendo usadas com mais frequência atualmente. A razão disso é que tais funções são facilmente diferenciáveis em relação a w e b . Diferentes não-linearidades resultam em diferentes características computacionais e de treinamento para os neurônios.

Antes das RELUs se tornarem mais populares, *tanh* ou *sigmoid* eram as mais usadas, mas apresentavam uma desvantagem significativa. Essas funções de ativação saturam quando os pesos (w) de entrada aumentam, o que acontece frequentemente ao longo do treinamento, e a derivada da saída em relação a w se aproxima de zero, isto é $\partial\sigma/\partial v \rightarrow 0$. Para ajustar os pesos e bias via gradiente descendente, primeiro é necessário definir a função custo entre Erro Quadrático Médio (Regressão Linear) e Entropia Cruzada (Regressão Logística).

Seguindo com a rotina, os próximos passos são:

3. Calcular a função custo $C(\mathbf{y}_{ref}, \mathbf{y}^{(L)})$;
4. Calcular a derivada da função custo da última camada escondida em relação ao seu sinal de ativação

$$\frac{\partial C}{\partial y_i^{(L)}} ; \quad (3.29)$$

5. Calcular a derivada da função de ativação da última camada escondida em relação à informação obtida no núcleo celular

$$\frac{\partial \sigma^{(L)}}{\partial z_i^{(L)}} ; \quad (3.30)$$

6. Aplicar a regra da cadeia para calcular \mathbf{g} ;

$$\mathbf{g} = \frac{\partial C}{\partial y_i^{(L)}} \frac{\partial \sigma^{(L)}}{\partial z_i^{(L)}} ; \quad (3.31)$$

7. Corrigir os pesos da camada L através de $\mathbf{w}^{(L)} = \mathbf{w}^{(L)} - \eta \nabla \mathbf{w}^{(L)}$, onde

$$\nabla w^{(L)} = \mathbf{g}(\mathbf{y}^{(L-1)})^T ; \quad (3.32)$$

8. Corrigir o bias da camada L através de $b^{(L)} = b^{(L)} - \eta \nabla b^{(L)}$, onde

$$\nabla b^{(L)} = \mathbf{g} \quad (3.33)$$

para a camada k de $L-1$ até 2:

- (a) Calcular \mathbf{g}_1 , com

$$\mathbf{g}_1 = (w^{(k+1)})^T \mathbf{g} ; \quad (3.34)$$

- (b) Calcular \mathbf{g}_2 , com

$$\mathbf{g}_2 = \frac{\partial \sigma^{(k)}}{\partial \mathbf{z}^k} \quad (3.35)$$

- (c) Calcular \mathbf{g}

$$\mathbf{g} = \mathbf{g}_1 \mathbf{g}_2 ; \quad (3.36)$$

(d) Corrigir os pesos da camada k

$$\nabla w^{(k)} = \mathbf{g}(\mathbf{y}^{(k-1)})^T ; \quad (3.37)$$

(e) Corrigir o bias da camada k através de $b^{(k)} = b^{(k)} - \eta \nabla b^{(k)}$, onde

$$\nabla b^{(k)} = \mathbf{g} ; \quad (3.38)$$

9. Calcular \mathbf{g}_1 , com

$$\mathbf{g}_1 = (w^{(2)})^T \mathbf{g} ; \quad (3.39)$$

10. Calcular \mathbf{g}_2 , com

$$\mathbf{g}_2 = \frac{\partial \sigma^{(1)}}{\partial \mathbf{z}^1} ; \quad (3.40)$$

11. Calcular \mathbf{g}

$$\mathbf{g} = \mathbf{g}_1 \mathbf{g}_2 ; \quad (3.41)$$

12. Corrigir os pesos da camada k

$$\nabla w^{(1)} = \mathbf{g}(\mathbf{y}^{(1)})^T ; \quad (3.42)$$

13. Corrigir o bias da camada k através de $b^{(1)} = b^{(1)} - \eta \nabla b^{(1)}$, onde

$$\nabla b^{(1)} = \mathbf{g}. \quad (3.43)$$

Se temos n amostras em $D = (\mathbf{X}^{(i)}, y_i)_{i=1}^n$, a rotina acima será realizada n vezes, uma vez para cada amostra. Ao repetir este processo para as n amostras, dizemos que uma época foi concluída. Se o erro encontrado ao final de uma época não for baixo o suficiente, um embaralhamento nos dados deve ser realizado a fim de evitar que ocorra um aprendizado vinculado à sequência de eventos e uma nova época é realizada. Na Fig.24, mostramos um diagrama de como devemos proceder com a rotina com base no resultado do erro obtido após cada época.

Na Eq.3.41, vemos que o termo \mathbf{g}_2 , que representa a derivada da função de ativação $\sigma(x)$, é recorrente e influencia proporcionalmente os pesos e bias utilizados na rede neural. Portanto, à medida que os ajustes na rede são realizados ao longo do treinamento, pode ocorrer uma estagnação no aprendizado, principalmente quando utilizamos funções de ativação $\sigma(x)$ que saturam para $x \rightarrow \pm\infty$ como no caso de *tanh* e *sigmoid*.

3.2.6 Redes Neurais Convolucionais

Geralmente, as informações que temos sobre um sistema físico são incorporadas diretamente em nossos modelos. Por exemplo, se o sistema é invariante por translação, podemos considerar apenas acoplamentos locais em nosso Hamiltoniano modelo ou operar diretamente no espaço dos momentos. Analogamente, a rede neural convolucional (CNN, do inglês Convolutional Neural Network) é invariante por translação e respeita a localidade dos dados de entrada. Além disso, é composta de dois tipos diferentes de camadas fundamentais: 1. A camada convolucional que usa filtros para calcular a convolução da

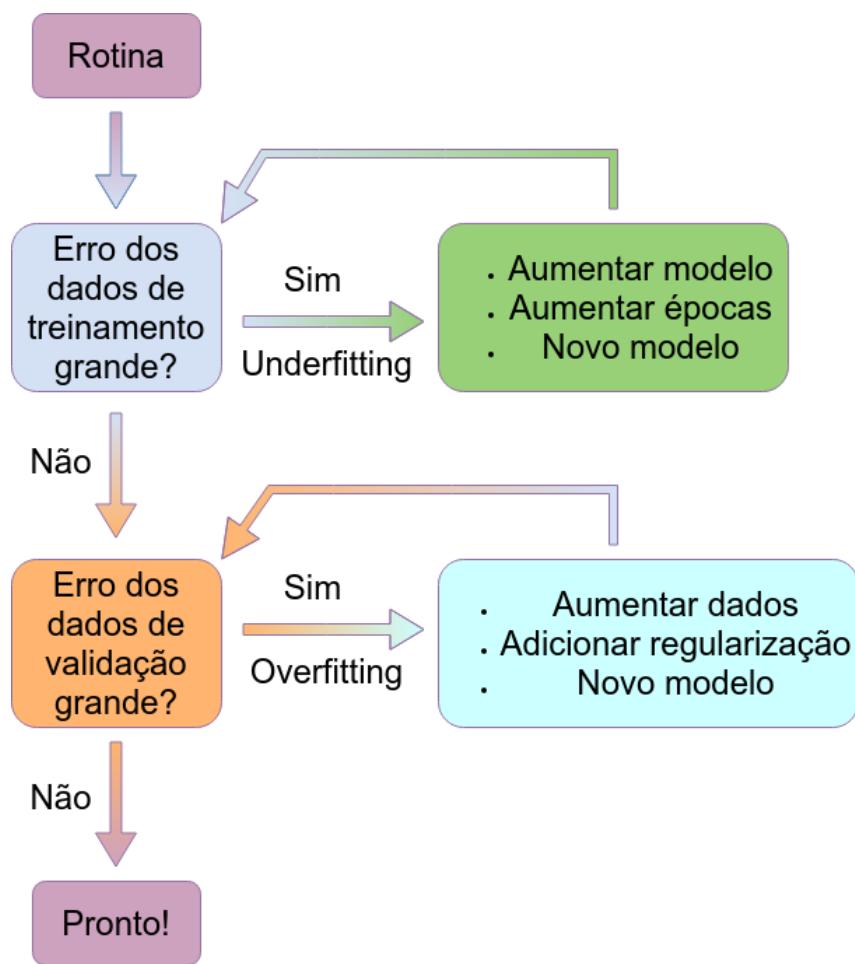


Figura 24 – Algoritmo para estabelecer a melhor taxa de erro.

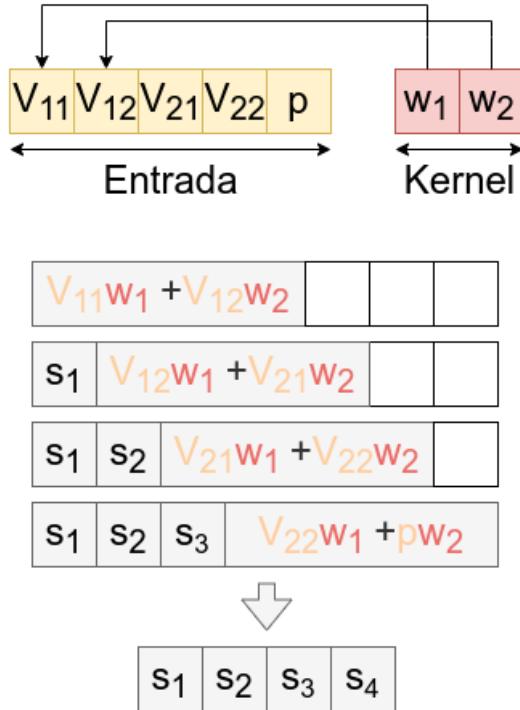


Figura 25 – Comportamento de uma camada de convolução para um exemplo no qual $\mathbf{X}^{(i)} = (V_{11}, V_{12}, V_{21}, V_{22}, p)$.

entrada com algum padrão escolhido e 2. A camada de agrupamento que granula a entrada enquanto preserva a localidade e a estrutura espacial. As camadas de agrupamento (Pooling Layers) filtram informações espaciais para uma subamostragem.

Esta CNN, que é um exemplo de CNN 1D, vide Fig.25, oferece vantagens práticas e computacionais significativas, além de adicionar novas estruturas como invariância translacional e localidade. Um único conjunto de pesos e bias pode ser usado para descrever todos os neurônios em uma determinada camada porque todos representam o mesmo filtro. Isso resulta em menos parâmetros livres para cada camada.

Sistemas invariantes por translação podem ser parametrizadas por seus modos normais, declarando seu momento (número de onda) e forma funcional (sen, cos, etc.), enquanto sistemas que não possuem esta simetria precisam de muito mais informações.

3.2.7 Redes Neurais Recorrentes (Long Short-Term Memory)

Uma arquitetura específica de rede neural recorrente (RNN, do inglês Recurrent Neural Network) foi criada por Sepp Hochreiter e Juergen Schmidhuber como uma solução para o problema da dependência de longo prazo no gradiente descendente e nomeada como LSTMs (do inglês Long Short-Term Memory).[101] Isto é, o gradiente descendente pode não ser capaz de prever corretamente o estado atual se o estado anterior que está influenciando a previsão atual não for recente. Por exemplo, suponha que desejamos prever a frase: "Noah é alérgico a ovo. Ele não pode comer panqueca". Ao preparar uma refeição sabemos que não podemos usar ovo, considerando o contexto de uma alergia a ovo. O desafio de uma RNN é conectar a causa e efeito armazenando na memória as

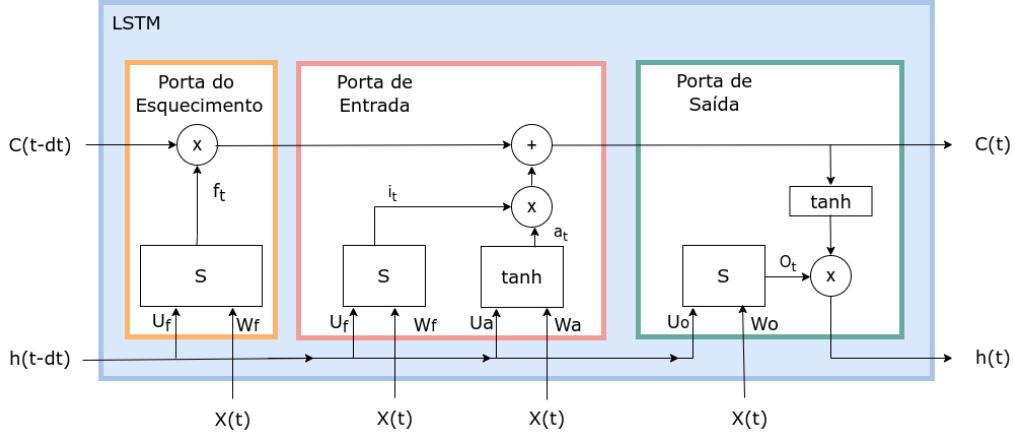


Figura 26 – Ilustração da célula de LSTM.

informações mais relevantes.

Nas camadas profundas da rede neural, as LSTMs têm "células" que possuem três portas, vide Fig.26: uma porta de entrada, uma porta de saída e uma porta de esquecimento. Essas portas regulam o fluxo das informações necessárias para a rede prever a saída. Por exemplo, é possível deixar de fora do estado da célula os pronomes de gênero como "ele", se estes foram usados repetidamente em frases anteriores.

Na Figura 26, o termo que representa a memória curta é a letra c . Este fator é multiplicado pela porta de esquecimento e somado com a porta de entrada para cada instante de tempo. A porta de esquecimento remove as informações não desejadas através de S , representando a função de ativação σ . Podemos alterar a quantidade de informações retiradas do estado da célula LSTM, variando o valor de σ e variando os valores dos pesos U_f e W_f . Assim, $f_t = \sigma(W_f X(t) + U_f h(t - dt) + b_f)$.

A porta de entrada é responsável pelo controle da memória curta, adicionando um valor que pode acrescentar ou diminuir o valor de c entre $[-1,1]$. O quanto essa porta influencia c depende do peso i_t . Isto é,

$$i_t = \sigma(W_i X(t) + U_i h(t - dt) + b_i); \quad (3.44)$$

$$a_t = \tanh(W_a X(t) + U_a h(t - dt) + b_a) \text{ e} \quad (3.45)$$

$$c(t) = c(t - dt) f_t + i_t a_t. \quad (3.46)$$

A porta de saída fornece o valor $h(t) = \tanh(c(t))O_t$ onde $O_t = \sigma(W_o X(t) + U_o h(t - dt) + b_o)$ e que será usado como parâmetro de entrada para $t+dt$. A ideia principal é supor que essa estrutura de IA será capaz de armazenar informações da MD e reproduzir a densidade de probabilidade para alguma dinâmica molecular com configuração semelhante.

3.3 APLICAÇÃO DE UM MÉTODO DE IA PARA SIMULAR A DINÂMICA NÃO-ADIABÁTICA DE SURFACE HOPPING

Ao longo desta tese, foram vistos diversos exemplos de dinâmica quântica não-adiabática e foram apresentados diferentes métodos para lidar com este problema. Ainda considerando o problema da dinâmica não-adiabática, nesta seção apresentamos um método baseado em IA capaz de aprender a dinâmica não-adiabática de SH em potenciais modelo de dois níveis. O objetivo maior, contudo, é utilizar este método para prever a dinâmica não-adiabática em novos potenciais, sem fazer uso das equações da dinâmica clássica ou da equação de Schrödinger. Vários problemas em ciência básica estão sendo tratados por métodos de IA. A maioria dessas aplicações estão ligadas a processos de reconhecimento de padrões, classificação, interpolação ou para calcular de maneira rápida taxas que são utilizadas em equações diferenciais que governam o comportamento do sistema. A utilização de IA para substituir as próprias equações de movimento, ainda não é comum. A proposta é utilizar a rede neural previamente treinada com dados gerados pelo método SH para prever a dinâmica não-adiabática em potenciais modelo arbitrários, de maneira rápida e sem a necessidade de realizar médias sobre trajetórias, como requerem os métodos de SH. A seguir descrevemos a preparação dos dados de treinamento, a montagem do método de IA e os resultados obtidos.

3.3.1 Preparação dos Dados

Antes de descrever o algoritmo de IA que será utilizada para substituir as equações dinâmicas, vamos descrever a elaboração dos dados de treinamento e de teste do algoritmo. Para isso, vamos nos basear na proposta de Bing-Yang Xiao e colaboradores[102], que constroem um mosaico contendo centenas de potenciais diferentes a partir de um pequeno conjunto de superfícies de potenciais independentes. Com base neste mosaico de potenciais, e considerando 90 valores distintos para a energia cinética de incidência, são geradas as trajetórias de SH pelo método tradicional A-FSSH (Augumented-FSSH) que serão utilizadas no treinamento do algoritmo de IA.

Definimos a primeira família de potenciais $V_{11}^{[i]}$, com $i = 1, \dots, 5$, como

$$\begin{aligned} V_{11}^{[1]}(x) &= E_1, \\ V_{11}^{[2]}(x) &= \begin{cases} E_2 - A_1[1 - e^{B_1 x}], & x < 0 \\ E_2 + A_1[1 - e^{-B_1 x}], & x > 0 \end{cases}, \\ V_{11}^{[3]}(x) &= \begin{cases} -E_2 + A_1[1 - e^{B_1 x}], & x < 0 \\ -E_2 - A_1[1 - e^{-B_1 x}], & x > 0 \end{cases}, \\ V_{11}^{[4]}(x) &= E_1 + A_2 e^{-B_2 x^2} \text{ e} \\ V_{11}^{[5]}(x) &= E_1 - A_2 e^{-B_2 x^2}. \end{aligned} \tag{3.47}$$

Da mesma forma, definimos a segunda família de potenciais $V_{22}^{[j]}$, com $j = 1, \dots, 5$, como

$$\begin{aligned} V_{22}^{[1]}(x) &= E_2, \\ V_{22}^{[2]}(x) &= \begin{cases} E_3 - A_1[1 - e^{B_1 x}], & x < 0 \\ E_3 + A_1[1 - e^{-B_1 x}], & x > 0 \end{cases}, \\ V_{22}^{[3]}(x) &= \begin{cases} E_1 + A_1[1 - e^{B_1 x}], & x < 0 \\ E_1 - A_1[1 - e^{-B_1 x}], & x > 0 \end{cases}, \\ V_{22}^{[4]}(x) &= E_2 + A_2 e^{-B_2 x^2} \text{ e} \\ V_{22}^{[5]}(x) &= E_2 - A_2 e^{-B_2 x^2}. \end{aligned} \quad (3.48)$$

Para ambos os casos, temos $A_1 = 0.01$, $B_1 = 1.6$, $A_2 = 0.02$, $B_2 = 0.28$, $E_1 = 0$, $E_2 = 0.01$ e $E_3 = 0.02$. O mosaico formado pelo produto tensorial de potenciais $V_{11}^{[i]}$ e $V_{22}^{[j]}$ independentes, isto é $V_{11}^{[i]} \otimes V_{22}^{[j]}$, pode ser visto na Figura 27. Os elementos de

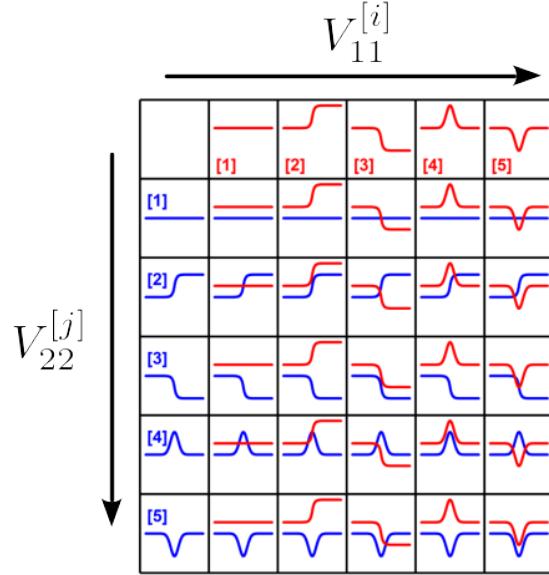


Figura 27 – Mosaico formado pelo produto tensorial de potenciais $V_{11}^{[i]}$ e $V_{22}^{[j]}$ independentes, para $V_{11}^{[i]} \otimes V_{22}^{[j]}$.

matriz associados a $V_{11}^{[i]}$ e $V_{22}^{[j]}$ correspondem aos termos diagonais do Hamiltoniano, na base diabática.

Visto que o mosaico $V_{11}^{[i]} \otimes V_{22}^{[j]}$ descreve potenciais V_{11} e V_{22} desacoplados, neste caso as transições eletrônicas não ocorreriam para produzir a dinâmica não-adiabática. Portanto, definimos a família de potenciais de acoplamento $V_{12}^{[j]} = V_{21}^{[k]}$, com $k = 1, \dots, 8$, da seguinte forma

$$V_{12}^{[k]} = V_{21}^{[k]} = A_3^{[k]} e^{-B_3^{[k]} x^2}, \quad (3.49)$$

com as constantes A_3 e B_3 dadas por:

$$\begin{aligned}
 k = 1 &\rightarrow (A_3 = 0.0025, B_3 = 0.4) , \\
 k = 2 &\rightarrow (A_3 = 0.005, B_3 = 0.4) , \\
 k = 3 &\rightarrow (A_3 = 0.02, B_3 = 0.4) , \\
 k = 4 &\rightarrow (A_3 = 0.04, B_3 = 0.4) , \\
 k = 5 &\rightarrow (A_3 = 0.0025, B_3 = 1.5) , \\
 k = 6 &\rightarrow (A_3 = 0.005, B_3 = 1.5) , \\
 k = 7 &\rightarrow (A_3 = 0.02, B_3 = 1.5) \text{ e} \\
 k = 8 &\rightarrow (A_3 = 0.04, B_3 = 1.5) .
 \end{aligned} \tag{3.50}$$

A combinação das 25 superfícies diabáticas ($V_{11}^{[i]} \otimes V_{22}^{[j]}$), com os 8 potenciais de acoplamento $V_{12}^{[j]} = V_{21}^{[k]}$ nos fornecem as 200 superfícies de energia potencial apresentadas na Figura 28 que utilizamos no treinamento da rede neural.

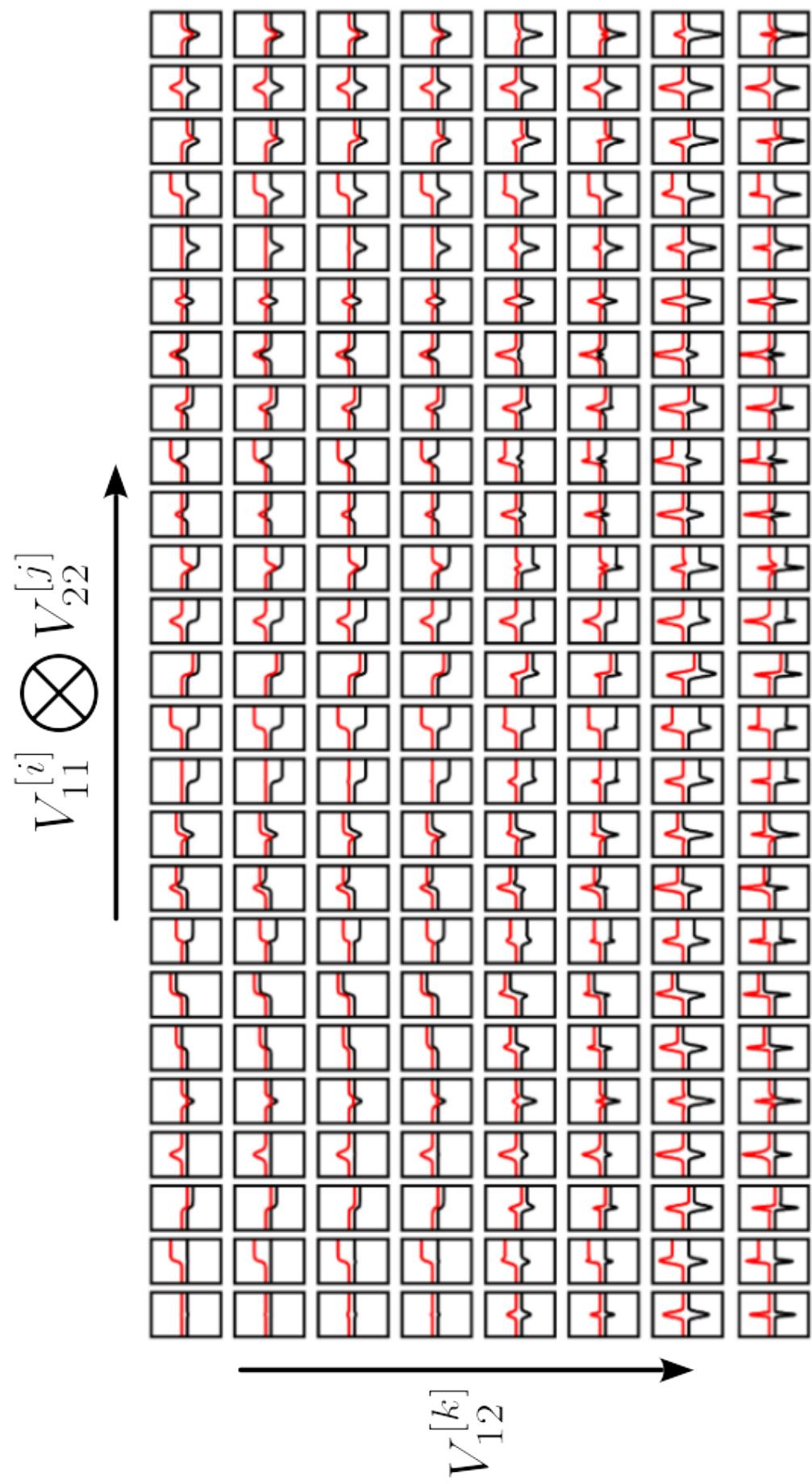


Figura 28 – 200 Hamiltonianos na base adiabática.

Após a construção do mosaico de potenciais, foram realizadas 2000 dinâmicas (simulações de trajetórias) de A-FSSH para cada um dos modelos, correspondendo aos diferentes momentos $p = \sqrt{2mE}$ de incidência da partícula. Ademais, definimos a grandeza $\eta_1(x, p)$, que representa a probabilidade de ocupação da superfície de potencial $V_1(x)$ para uma partícula com momento inicial p . A probabilidade de ocupação da superfície 2 é dada por $\eta_2(x, p) = 1 - \eta_1(x, p)$.

Apresentamos, a seguir, gráficos de $\eta(x, p) \equiv \eta_1(x, p)$ para os potenciais modelo de Tully e Subotnik[57], [103]. Por exemplo, na Figura 29, temos à direita o gráfico das superfícies adiabáticas de potencial \mathcal{E}_1 (vermelho) e \mathcal{E}_2 (azul); a curva tracejada (verde) descreve a energia de acoplamento entre as superfícies diabáticas. O ponto de cruzamento entre as superfícies diabáticas ocorre em $x = 0$. No painel à esquerda, representamos a função $\eta_1(x, p)$ utilizando o mesmo código de cores, isto é, vermelho indica que a partícula está na superfície de potencial inferior (\mathcal{E}_1) e azul que ela está na superfície superior (\mathcal{E}_2). A cor verde em $\eta_1(x, p)$ indica máxima coerência quântica entre as funções de onda das duas superfícies. As cores vermelha e azul indicam baixa coerência quântica entre as superfícies. Analisando o gráfico de $\eta_1(x, p)$ vemos que o sistema desenvolve significativa coerência quântica quando a partícula incidente tem energia cinética baixa, ou seja momento $p \approx 20$. Para energias de incidência altas, $p > 30$, a partícula é rapidamente transferida para a superfície de potencial superior, sem o sistema acumular coerências quânticas.

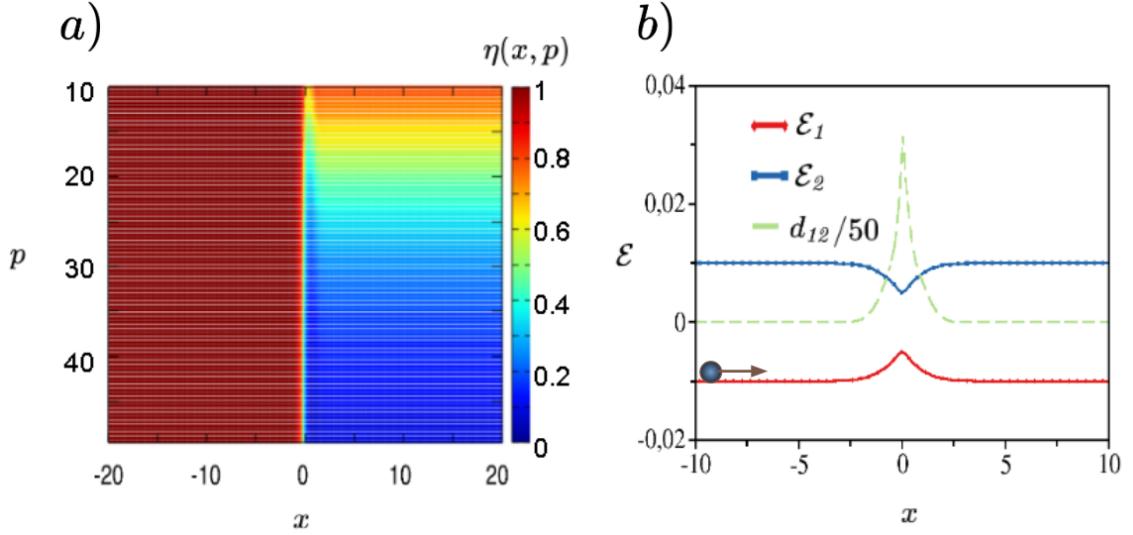


Figura 29 – a) probabilidade de ocupação no estado fundamental b) o respectivo potencial de forte acoplamento adiabático com reflexão

O critério aplicado à Figura 29 pode ser empregado na análise das outras figuras. No caso da Figura 30 vemos que a partícula permanece no potencial inferior quando incide a baixas energias, mas tunela através do potencial superior quando o momento de incidência é alto. Para momentos intermediários $p \approx 30$ ocorre a ressonância com a superfície superior. No caso da Figura 31, temos uma situação difícil de ser tratada por métodos semiclássicos. Neste caso, as superfícies \mathcal{E}_1 e \mathcal{E}_2 são degeneradas até $x \approx 0$, mas o acoplamento d_{12} começa a atuar antes das superfícies de energia se separarem, o que produz considerável coerência quântica entre as funções de onda das duas superfícies. Para baixas energias esta coerência é mantida nas trajetórias refletidas e nas trajetórias

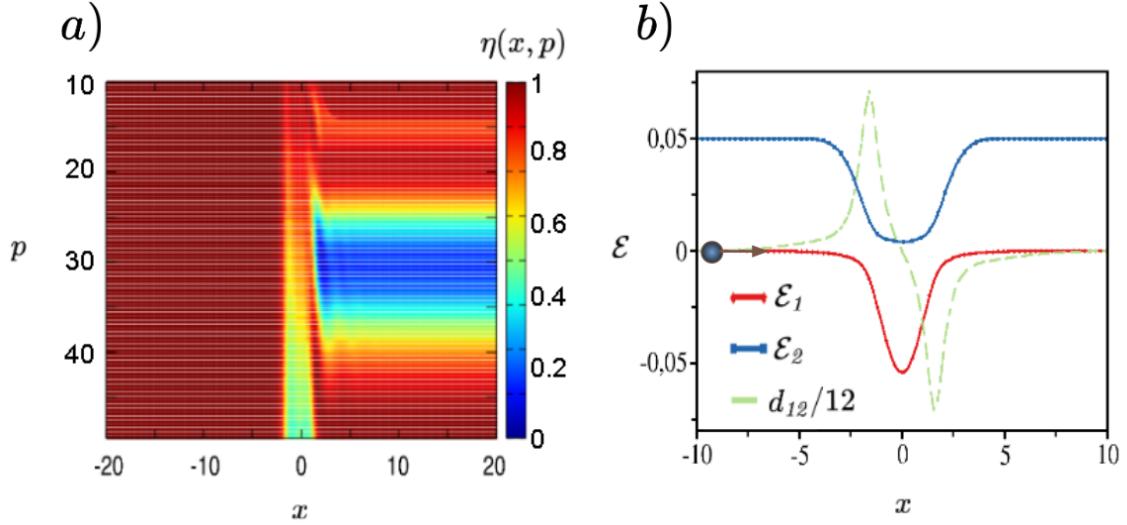


Figura 30 – a) probabilidade de ocupação no estado fundamental b) o respectivo potencial de forte acoplamento adiabático com reflexão

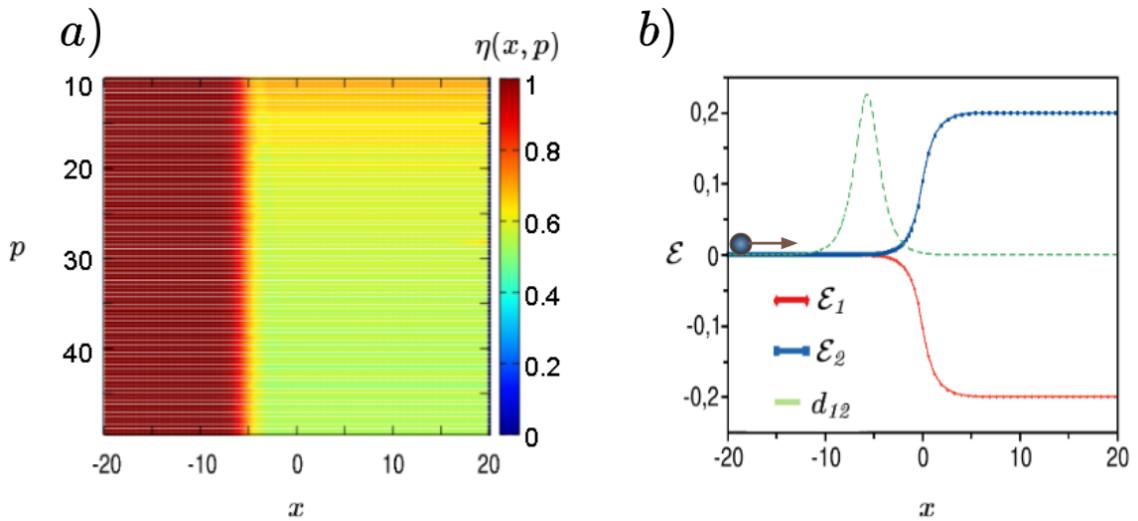


Figura 31 – a) probabilidade de ocupação no estado fundamental b) o respectivo potencial de forte acoplamento adiabático com reflexão

transmitidas em \mathcal{E}_1 . Para altas energias, temos aproximadamente 50% de transmissão em \mathcal{E}_1 e 50% de transmissão em \mathcal{E}_2 ; consulte a Figura 16.

No caso da Figura 32, análogo à Figura 17, a partícula incidente na superfície \mathcal{E}_1 é totalmente refletida para $0 \leq p \lesssim 30$. A partir de $p \approx 30$ a partícula consegue superar a primeira barreira e observa-se uma ressonância na região $-10 \leq x \leq 10$. A ressonância desaparece para $p > 40$, energia a partir da qual ocorre transmissão total por ambas as superfícies. Curiosamente, para energias (momentos) incidentes muito altas, a transmissão por \mathcal{E}_2 começa a diminuir porque não há tempo para formar coerências na região de ressonância e, assim, a partícula permanece na superfície \mathcal{E}_1 a maior parte do tempo.

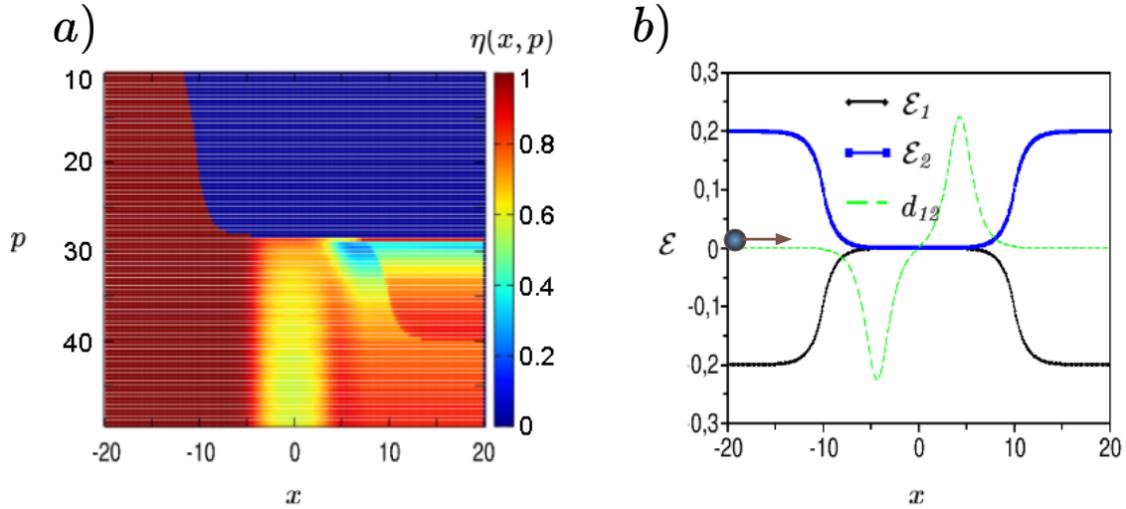


Figura 32 – a) probabilidade de ocupação no estado fundamental b) o respectivo potencial de forte acoplamento adiabático com reflexão

Por fim, o caso da Figura 33, análogo à Figura 18, também é difícil de ser descrito por métodos semiclássicos devido à ocorrência de fortes efeitos de coerência quântica. Neste caso, o acoplamento d_{12} estabelece um forte acoplamento entre quântico entre as funções de onda das superfícies degeneradas, que se separam e voltam a entrar em ressonância, produzindo um efeito de interferência na dinâmica não-adiabática da partícula. As interferências são reveladas pelas franjas azuis no painel $\eta(x, p)$.

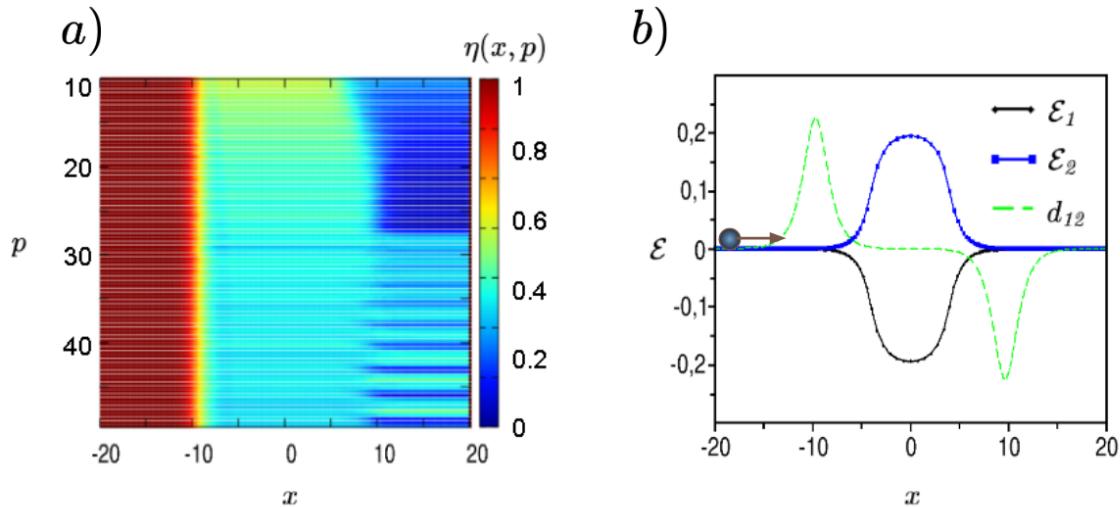


Figura 33 – a) probabilidade de ocupação no estado fundamental b) o respectivo potencial de forte acoplamento adiabático com reflexão

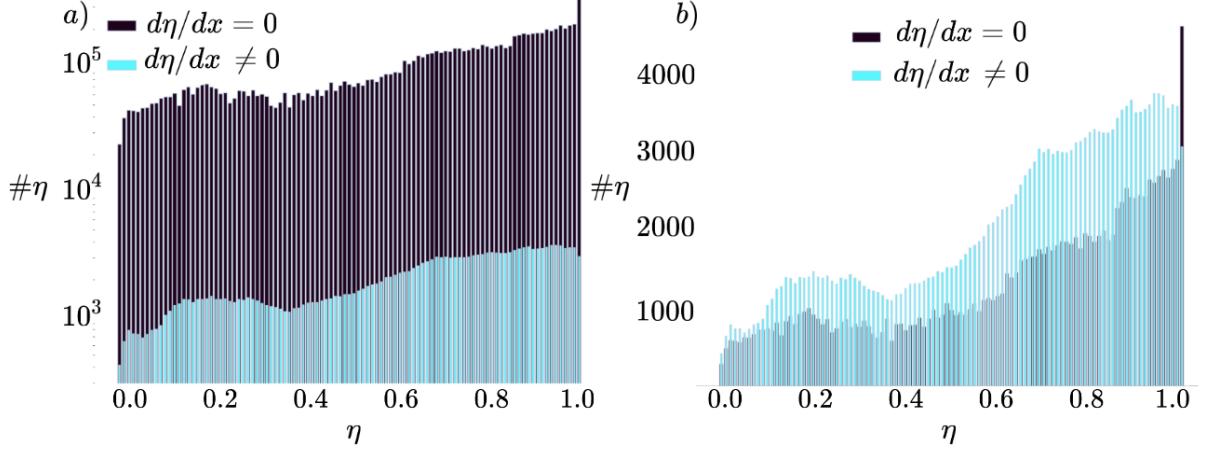


Figura 34 – *Densidade de eventos: número total de eventos em que $d\eta/dx = 0$ (em preto) e $d\eta/dx \neq 0$ (em azul) no intervalo $[\eta, \eta + d\eta]$. Antes do tratamento dos dados em a) e depois do tratamento em b).*

3.3.2 Montagem do Método de IA

Apesar de aparentemente termos muitos modelos (200 combinações de potenciais) para usar no treino da rede neural, se utilizarmos apenas a probabilidade no final da dinâmica perdemos muitos dados e informações, como mostram as Figuras 29 a 33. Por causa disso, colocamos um observador ao longo de toda a dinâmica para obtermos a probabilidade de ocupação $\eta(x, p)$ a cada integração δt das equações de movimento. Os resultados da probabilidade no espaço de fase, $\eta(x, p)$, para os modelos de Tully e Subotnik estão listados nas Figuras 29 a 33. Os dados referentes aos 200 sistemas modelo estão depositados no repositório GitHub em [ksachtleben.github.io/galleryThesis](https://github.com/ksachtleben/galleryThesis). A nossa proposta é reproduzir com o método de IA (descrito a seguir) os resultados de probabilidade de transmissão para os 5 potenciais de Tully usando os 200 de Bing-yang Xiao para o treinamento. Sendo assim, em nenhum momento utilizaremos no treinamento da rede neural a densidade de probabilidade obtida pelo método A-FSSH dos 5 sistemas modelo descritos por Tully e Subotnik.

No painel $\eta(x, p)$, cada pixel (i) representa uma configuração de treino associado com um conjunto de entrada \mathbb{X}^i para nosso modelo de IA. Entretanto, reparamos que a maior parte dos dados de treino não apresentam variação significativa na probabilidade de ocupação. A Figura 34a) mostra que menos de 1% das n amostras $D = (\mathbb{X}^{(i)}, y_i)_{i=1}^n$ obtidas possuem relevância para o aprendizado da IA. Por causa disso, fizemos os seguintes ajustes na distribuição dos dados usados para treino:

1. Definimos os subconjuntos $A = \{(\mathbb{X}^{(i)}, y_i)_{i=1}^{n_a} | d\eta/dx = 0\}$ e $B = \{(\mathbb{X}^{(i)}, y_i)_{i=1}^{n_b} | d\eta/dx \neq 0\}$, tal que $n = n_a + n_b$;
2. Para a região de incidência da partícula, em que $\eta(x) = 1$ e $d\eta/dx = 0$, descartamos aleatoriamente alguns elementos de A, tal que $n_a \rightarrow 0.3n_b$;
3. Para outras regiões em que não ocorrem transições não-adiabáticas, isto é, em $\eta(x) \neq 1$ e $d\eta/dx = 0$, descartamos elementos de A de modo que $n_a \rightarrow 0.6n_b$.

Estes ajustes nos levaram a uma distribuição mais equânime de eventos em que há variação de η , em relação aos eventos em que não se observa variação de η , como mostra a Fig.34b).

O presente método de IA visa prever $\eta(x(t + dt), p)$ dada a probabilidade $\eta(x(t), p)$. Para isso, foi construída uma rede neural – conforme vemos na Fig.35 – com 5 camadas sequenciais de LSTM, CONV1D e Average, e por fim uma camada Dense que é a camada usual em redes neurais.

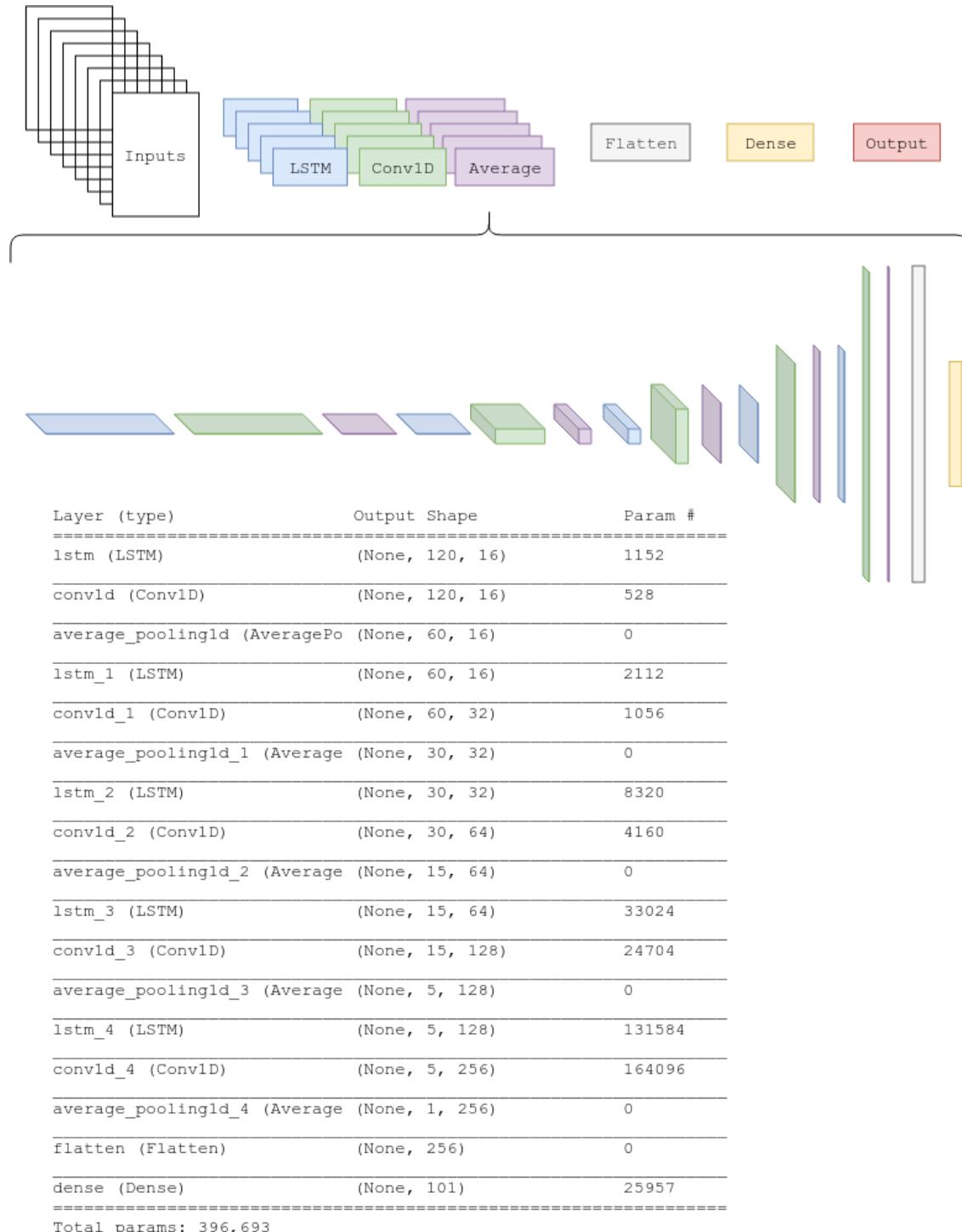


Figura 35 – Estrutura visual da rede neural criada para a resolução do problema.

A primeira camada da camada interna (LSTM) recebe o vetor $\mathbf{X}^{(i)}$ tal que $\mathbf{X} \in \mathbb{R}^{120}$. Isto é, feito com o objetivo de memorizar os inputs mais relevantes para o aprendizado e seguido de uma camada (CONV1D) que, a partir de uma convolução, resulta em uma terceira função. A seguir, pegamos os valores médios dos neurônios. Este processo se repete cinco vezes e finaliza com uma camada (Dense), como visto no termo entre chaves da Fig.35. A probabilidade de ocupação $\eta(x, p)$ foi discretizada em um vetor $\mathbf{P}\{(p_1, p_2, p_3, \dots, p_{101})|p \in \mathbb{R}\}$. Por exemplo, no caso $\eta(x, p) = 0.78$, trabalharemos com um vetor $\mathbf{P} = (0, 0, 0, \dots, 0, 1, 0, 0, \dots, 0)$ assumindo um único valor não nulo em p_{78} . Desta forma, evitamos o overfitting – situação na qual a IA decora o aprendizado – através de uma solução trivial de pesos e bias nulos. Isso porque a probabilidade de ocupação em um instante de tempo t , geralmente, não muda drasticamente para um $t + \delta t$. Outra grande vantagem de trabalhar com esta metodologia é de expandir a informação em diferentes bias e pesos.

Cada pixel ou instante de tempo $t + \delta t$ recebe de entrada 120 elementos dos quais 101 são através de $\eta(x(t); p)$. A resposta da rede neural $y = \eta(x(t + dt); p)$ e para cada instante de tempo $t + dt$ os parâmetros de entrada são atualizados com resultado do y anterior. Além disso, os outros 19 parâmetros que complementam o vetor X são:

$$\begin{aligned} X_1 &= -2[\cos(\dot{\mathcal{E}}_\phi)\sin(\dot{\mathcal{E}}_\phi)]d_{\phi\varphi}k_0 , \\ X_2 &= -[\sin(d_{\phi\varphi}) + \cos(d_{\phi\varphi})]d_{\phi\varphi}k_0 , \\ X_3 &= -[\cos(\dot{\mathcal{E}}_\phi) + \sin(\dot{\mathcal{E}}_\phi)]d_{\phi\varphi}k_0 , \\ X_4 &= -\cos(d_{\phi\varphi}) , \\ X_5 &= -\sin(\dot{\mathcal{E}}_\phi) , \\ X_6 &= -\sin(d_{\phi\varphi}) , \\ X_7 &= -\cos(\dot{\mathcal{E}}_\phi) , \\ X_8 &= -[\cos(\dot{\mathcal{E}}_\phi)\sin(d_{\phi\varphi}) + \sin(\dot{\mathcal{E}}_\phi)\cos(d_{\phi\varphi})] , \\ X_9 &= -\sin(\dot{\mathcal{E}}_\phi)\cos(d_{\phi\varphi})d_{\phi\varphi}k_0 \text{ e} \\ X_{10} &= -\cos(\dot{\mathcal{E}}_\phi)\sin(d_{\phi\varphi})d_{\phi\varphi}k_0 , \end{aligned} \tag{3.51}$$

onde $X_{1,\dots,10}$ possuem o objetivo de capturar informações das fases geométricas conforme vimos na Eq.2.46 e

$$\begin{aligned} X_{11} &= \dot{V}_{\varphi\varphi} , \\ X_{12} &= \dot{V}_{\phi\varphi} , \\ X_{13} &= \dot{V}_{\phi\phi} , \\ X_{14} &= F_\varphi , \\ X_{15} &= F_\phi , \\ X_{16} &= \mathcal{E}_\varphi , \\ X_{17} &= \mathcal{E}_\phi , \\ X_{18} &= d_{\phi\varphi} \text{ e} \\ X_{19} &= k_0 , \end{aligned} \tag{3.52}$$

com $X_{11,\dots,19}$ fornecendo informações da dinâmica molecular.

3.4 RESULTADOS

Após o treinamento da rede neural, aplicamos a IA aos 5 sistemas modelo de Tully e Subotnik, com a condição inicial $\eta(x(t_0); p) = 1$. Em cada passo, o resultado y obtido pela rede neural é inserido no instante de tempo seguinte, $t + dt$, até $t_f = ndt$, onde $n = 4000$. Ressaltamos que a densidade de probabilidade obtida pelo método A-FSSH para os potenciais modelo acima mencionados não foi utilizada para o treinamento da rede neural. O objetivo é que a rede neural aprenda a reproduzir a dinâmica quântica não adiabática de novos potenciais.

Nas Fig.(36a,37a,38a,39a,40a) temos os resultados obtidos da nossa IA para uma única trajetória e comparamos com a média de 200 trajetórias do A-FSSH. Observamos que das 225 dinâmicas (5 potenciais e 45 condições iniciais) a rede neural performou bem em 116 dinâmicas, o que representa mais de 50% de assertividade. Ademais, destacamos que a IA encontrou duas soluções possíveis para cada potencial e o resultado oscila entre a solução verdadeira e a falsa.

Os sistemas com potencial de anti-cruzamento simples, ver Fig.(36), e o potencial de geometria de duplo arco, ver Fig.(40), obtiveram os melhores resultados nesse conjunto de condições iniciais $p_0 \in [10, 50]$.

Para o potencial de geometria de haltere com reflexão, ver Fig.(39), a IA conseguiu reproduzir corretamente o resultado na faixa de energia mais critica ($26 < p_0 < 32$). Também, reproduziu algumas condições iniciais para $p_0 > 32$, onde oscilou entre a solução verdadeira e a falsa. Mas, não reproduziu bem a região $p_0 < 26$ que se trata, exclusivamente, de reflexão.

Por fim, os dois potenciais que a IA não conseguiu reproduzir corretamente o resultado na maior parte das condições iniciais foram: o potencial anti-cruzamento duplo, ver Fig.37, e o potencial de forte acoplamento adiabático, ver Fig.38. Nesses casos, vemos que predominou a solução falsa como resultado da IA.

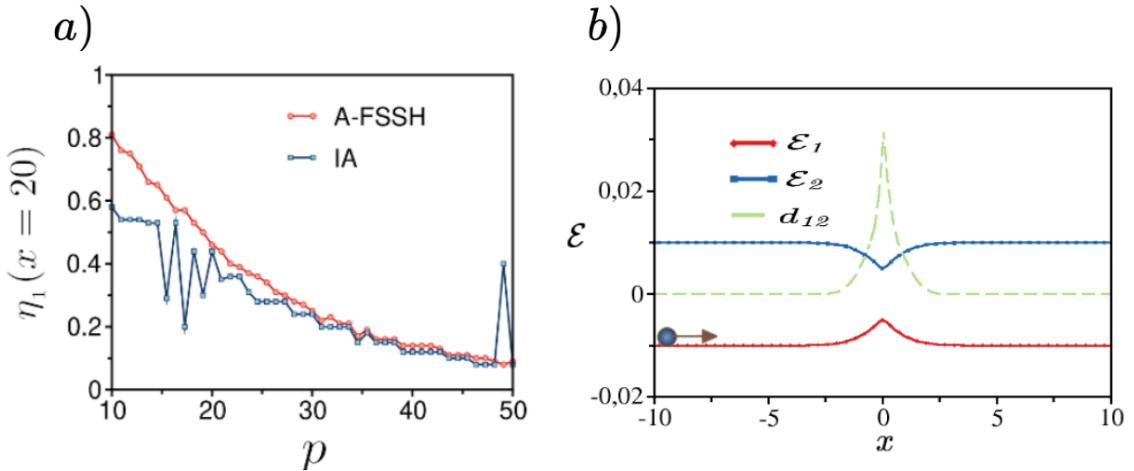


Figura 36 – a) a curva em vermelho é o resultado obtido usando A-FSSH pela média de 2000 trajetórias, e azul o resultado obtido pela rede neural em uma única trajetória. b) as autoenergias e termo de acoplamento não adiabática para o potencial de anti-cruzamento simples.

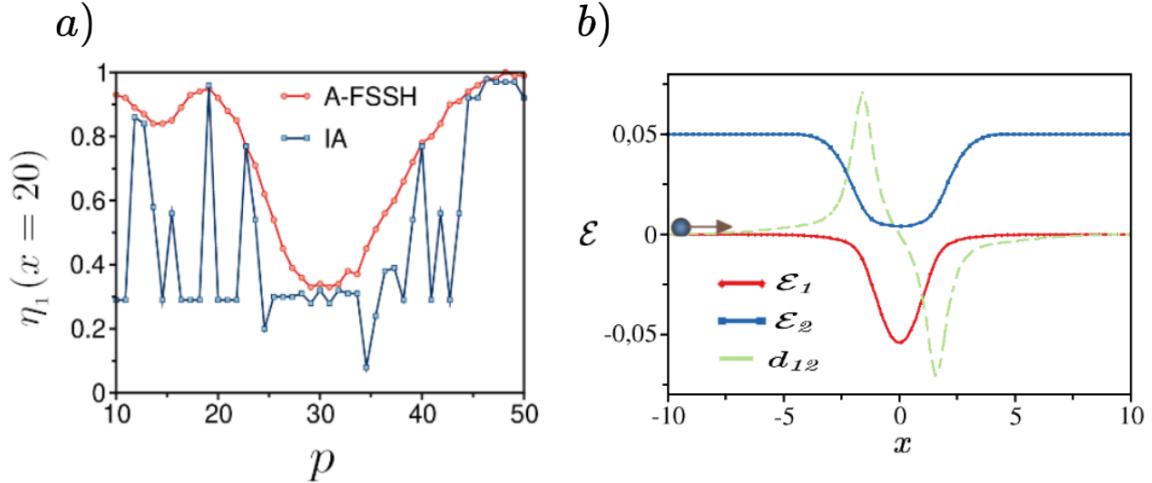


Figura 37 – a) a curva em vermelho é o resultado obtido usando A-FSSH pela média de 2000 trajetórias, e azul o resultado obtido pela rede neural em uma única trajetória. b) as autoenergias e termo de acoplamento não adiabática para o potencial de anti-cruzamento duplo.

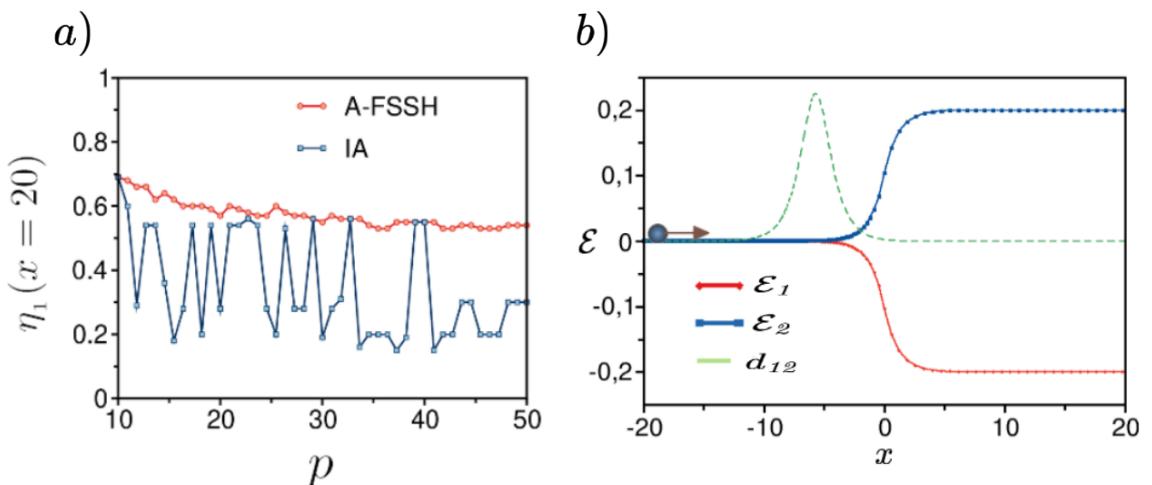


Figura 38 – a) a curva em vermelho é o resultado obtido usando A-FSSH pela média de 2000 trajetórias, e azul o resultado obtido pela rede neural em uma única trajetória. b) as autoenergias e termo de acoplamento não adiabática para o potencial de forte acoplamento adiabático com reflexão.

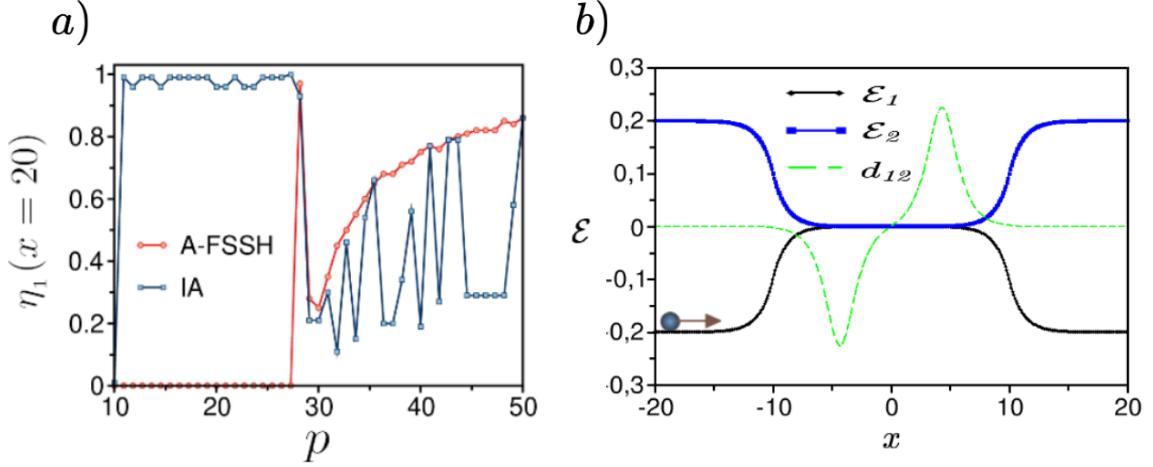


Figura 39 – a) a curva em vermelho é o resultado obtido usando A-FSSH pela média de 2000 trajetórias, e azul o resultado obtido pela rede neural em uma única trajetória. b) as autoenergias e termo de acoplamento não adiabática para o potencial de geometria de haltere.

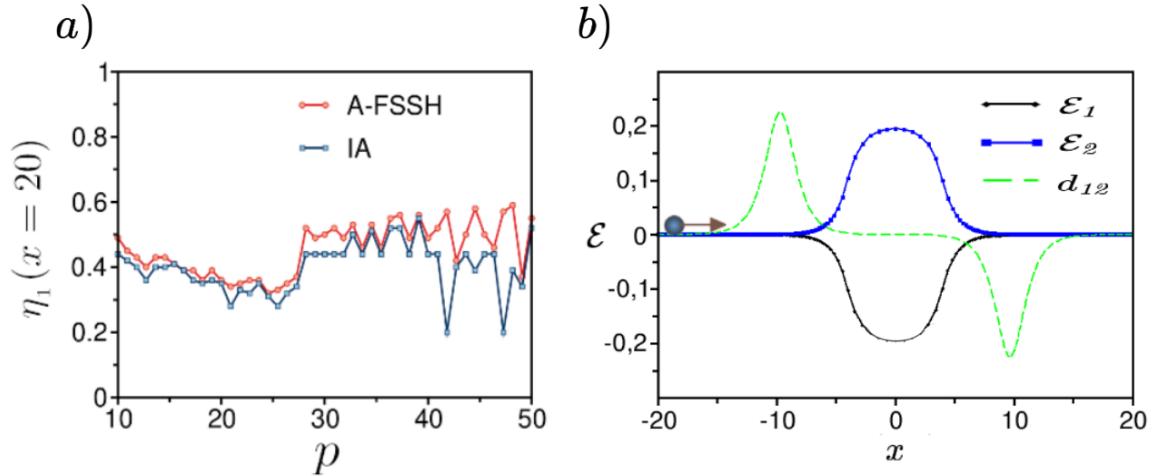


Figura 40 – a) a curva em vermelho é o resultado obtido usando A-FSSH pela média de 2000 trajetórias, e azul o resultado obtido pela rede neural em uma única trajetória. b) as autoenergias e termo de acoplamento não adiabática para o potencial de arco duplo.

Importante destacar que a solução errada encontrada pela IA, pode ser corrigida inserindo mais dados de treino. Visto que, tivemos que descartar uma quantidade enorme de dados para distribuir uniformemente as informações relevantes para treino, ver Fig.34.

4 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta tese, estudamos a dinâmica quântica de processos não-adiabáticos, isto é, incluindo as transições quânticas entre os estados estacionários, em diferentes sistemas físicos e fazendo uso de diferentes métodos teóricos e computacionais. No inicio do Capítulo *Dinâmica Quântica com Transições Eletrônicas* apresentamos os conceitos teóricos fundamentais da dinâmica quântica não-adiabática e da Teoria de Born-Oppenheimer. Ela mostra como tratar de maneira sistemática a dinâmica de um sistema formado por partículas de massas muito diferentes, tal como sistemas moleculares compostos por elétrons de valência e íons atômicos. Na prática, a efetiva descrição dos problemas de relevância exige que métodos teóricos sejam implementados por modelos computacionais. Isso dá origem a uma grande variedade de métodos para tratar a dinâmica quântica não-adiabática em sistemas moleculares.

No Capítulo 2, primeira parte desta tese, foram considerados os métodos semiclässicos tradicionais de Ehrenfest e Surface Hopping. Em cada um dos problemas abordados foram obtidos resultados interessantes e novos problemas de interesse surgiram. A aproximação de Born-Oppenheimer também é fundamental para descrever a evolução temporal de sistemas quânticos num espaço de parâmetros dependente do tempo. Em relação a este caso, a Seção 2.3 da tese estuda o comportamento de uma partícula quântica confinada em um poço de potencial duplo que varia no tempo, o que associamos a ideia de um pistão quântico.

O estudo da dinâmica não adiabática de uma partícula confinada no modelo de poços duplos acoplados (pistão quânticos) revelou que a coerência quântica é produzida no sistema ao custo do trabalho executado por uma força não mecânica, que se assemelha a uma força de atrito [12]. No entanto, por considerarmos um modelo quântico ideal, sem coerência ou dissipação, o trabalho da força coerente é reversível. Para dar continuidade a este estudo, pretendemos estudar a dinâmica do modelo de poços duplos acoplados levando em conta efeitos de decoerência. Isto pode ser feito de duas maneiras. A primeira delas seria adotar o formalismo de matriz de densidade e substituir a equação de Schrödinger por uma equação mestra. A segunda maneira é introduzir de maneira *ad-hoc* um operador de decoerência na equação de Schrödinger eletrônica, o que gera uma força de decoerência clássica no sistema nuclear; a atuação conjunta das forças de coerência e de decoerência devem produzir um efeito de dissipação na dinâmica do pistão quântico.

Na Seção 2.4, apresentamos o método de Trajetórias de Surface Hopping (TSH) como uma alternativa ao método de Trajetórias de Ehrenfest, com a vantagem de que o primeiro é capaz de incluir alguns efeitos quânticos na dinâmica semi-clássica dos núcleos. No método TSH, os efeitos decorrentes da coerência quântica espúria – consequência de utilizarmos a equação de Schrödinger para descrever a matriz densidade eletrônica – são apontados como um problema desde que o método foi inicialmente proposto por Tully [18]. Muitas correções *ad-hoc* foram aplicadas ao método original de TSH com o intuito de eliminar este e outros problemas do método TSH, como, por exemplo, a descontinuidade das trajetórias nucleares.

No Capítulo 3, segunda parte, consideramos a proposta desafiadora de criar um modelo de Inteligência Artificial, baseado em redes neurais, para descrever a dinâmica quântica não-adiabática em potenciais modelo. Ao longo desse doutoramento foi desenvolvido em Fortran um algoritmo capaz de reproduzir as redes neurais (ANN, do inglês

Artificial Neural Network), com diversas funções de ativação, múltiplas camadas e aprendizado por BackPropagation conforme descrito via algoritmo nesta tese. Estressamos ao máximo as ANN e encontramos diversas ilusões de aprendizado (overfitting). O número excessivo de hiper-parâmetros em relação ao parâmetros de entrada, a não utilização de métodos de regularização e o tempo extenso de treinamento foram as principais causas desse overfitting. Para explorar redes neurais mais complexas migramos o problema para Python, onde utilizamos bibliotecas como Keras e TensorFlow. Por fim, concluímos que os resultados obtidos através do tratamento dos dados e a rede neural – utilizando as camadas (LSTM, CONV1D e Average) – foram essenciais para o aprendizado da IA que atendeu, dentro de suas limitações, um resultado satisfatório.

Dentre as perspectivas identificamos três oportunidades de estudo interessantes. A primeira delas – mais simples – consiste em adaptar o método de "*Self-Consistent Decay of Mixing*"(SCDM) [104] ao método TSH. O que produziria efeitos de decoerência na dinâmica quântica da matriz de densidade eletrônica, assim como uma força de decoerência nas equações de movimento clássicas dos núcleos. A segunda – desafiadora – consiste em melhorar o método de TSH para obter trajetórias contínuas. Substituindo a condição imposta da conservação da energia em modificar as velocidades para modificar o trabalho \mathcal{W}_{coh} através da parte real da coerência. A terceira possibilidade – bem mais desafiadora – consiste em aperfeiçoar o modelo de IA proposto nesta tese para substituir por completo as equações dinâmicas. Dentre as opções possíveis apontamos as seguintes:

1. mudança no conjunto dos dados de treinamento: incluindo informações sobre outras variáveis físicas não consideradas no presente modelo, tais como os coeficientes de reflexão;
2. mudança no próprio algoritmo de IA;
3. introduzir elementos do método semi-clássico de integrais de caminho ao modelo de IA;
4. adicionar números complexos à IA para reproduzir mais fidedignamente as fases geométricas e dinâmicas da dinâmica quântica.

BIBLIOGRAFIA

- [1] D. Marx e J. Hutter, *Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods*. Cambridge University Press, 2009, ISBN: 9781139477192. endereço: <https://books.google.com.br/books?id=VRZUw8Wk4CIC>.
- [2] A. Nitzan, *Chemical Dynamics in Condensed Phases: Relaxation, Transfer, and Reactions in Condensed Molecular Systems* (Oxford Graduate Texts). OUP Oxford, 2013, ISBN: 9780199686681. endereço: <https://books.google.com.br/books?id=jrmznAEACAAJ>.
- [3] M. A. Garcia-Garibay, “The entropic enlightenment of organic photochemistry: strategic modifications of intrinsic decay pathways using an information-based approach,” *Photochem. Photobiol. Sci.*, v. 9, pp. 1574–1588, 12 2010. DOI: 10.1039/C0PP00248H. endereço: <http://dx.doi.org/10.1039/C0PP00248H>.
- [4] T. R. Nelson, A. J. White, J. A. Bjorgaard et al., “Non-adiabatic Excited-State Molecular Dynamics: Theory and Applications for Modeling Photophysics in Extended Molecular Materials,” *Chemical Reviews*, v. 120, n. 4, pp. 2215–2287, 2020. DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00447. eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00447>. endereço: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00447>.
- [5] F. Plasser, G. Granucci, J. Pittner, M. Barbatti, M. Persico e H. Lischka, “Surface hopping dynamics using a locally diabatic formalism: Charge transfer in the ethylene dimer cation and excited state dynamics in the 2-pyridone dimer,” *J. Chem. Phys.*, v. 137, n. 22, 22A514, 2012. DOI: 10.1063/1.4738960. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.4738960>. endereço: <https://doi.org/10.1063/1.4738960>.
- [6] P. B. Woiczkowski, T. Steinbrecher, T. Kubař e M. Elstner, “Nonadiabatic QM/MM Simulations of Fast Charge Transfer in Escherichia coli DNA Photolyase,” *J. Phys. Chem. B*, v. 115, n. 32, pp. 9846–9863, 2011. DOI: 10.1021/jp204696t. eprint: <https://doi.org/10.1021/jp204696t>. endereço: <https://doi.org/10.1021/jp204696t>.
- [7] T. Schultz, E. Samoylova, W. Radloff, I. V. Hertel, A. L. Sobolewski e W. Domcke, “Efficient Deactivation of a Model Base Pair via Excited-State Hydrogen Transfer,” *Science*, v. 306, n. 5702, pp. 1765–1768, 2004, ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.1104038. eprint: <https://science.sciencemag.org/content/306/5702/1765.full.pdf>. endereço: <https://science.sciencemag.org/content/306/5702/1765>.
- [8] A. L. Sobolewski e W. Domcke, “The chemical physics of the photostability of life,” *Europhysics News*, v. 37, n. 4, pp. 20–23, 2006. DOI: 10.1051/epn:2006405. endereço: <https://doi.org/10.1051/epn:2006405>.
- [9] G. Hofacker e R. Levine, “A non adiabatic model for population inversion in molecular collisions,” *Chemical Physics Letters*, v. 9, n. 6, pp. 617–620, 1971, ISSN: 0009-2614. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(71\)85144-8](https://doi.org/10.1016/0009-2614(71)85144-8). endereço: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009261471851448>.

- [10] A. Chenu e G. D. Scholes, “Coherence in Energy Transfer and Photosynthesis,” *Annual Review of Physical Chemistry*, v. 66, n. 1, pp. 69–96, 2015. DOI: 10.1146/annurev-physchem-040214-121713. eprint: <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040214-121713>. endereço: <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040214-121713>.
- [11] M. Bockmann, D. Marx, C. Peter, L. D. Site, K. Kremer e N. L. Doltsinis, “Multiscale modelling of mesoscopic phenomena triggered by quantum events: Light-driven azo-materials and beyond,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 13, pp. 7604–7621, 17 2011. DOI: 10.1039/C0CP01661F. endereço: <http://dx.doi.org/10.1039/C0CP01661F>.
- [12] K. Sachtleben, K. T. Mazon e L. G. C. Rego, “Superconducting Qubits as Mechanical Quantum Engines,” *Phys. Rev. Lett.*, v. 119, p. 090 601, 9 ago. de 2017. DOI: 10.1103/PhysRevLett.119.090601. endereço: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.119.090601>.
- [13] P. Shushkov, R. Li e J. C. Tully, “Ring polymer molecular dynamics with surface hopping,” *The Journal of Chemical Physics*, v. 137, n. 22, 22A549, 2012.
- [14] I. R. Craig e D. E. Manolopoulos, “A refined ring polymer molecular dynamics theory of chemical reaction rates,” *The Journal of chemical physics*, v. 123, n. 3, p. 034 102, 2005.
- [15] I. R. Craig e D. E. Manolopoulos, “Quantum statistics and classical mechanics: Real time correlation functions from ring polymer molecular dynamics,” *The Journal of chemical physics*, v. 121, n. 8, pp. 3368–3373, 2004.
- [16] I. R. Craig e D. E. Manolopoulos, “Chemical reaction rates from ring polymer molecular dynamics,” *The Journal of chemical physics*, v. 122, n. 8, p. 084 106, 2005.
- [17] G. A. Worth e L. S. Cederbaum, “BEYOND BORN-OPPENHEIMER: Molecular Dynamics Through a Conical Intersection,” *Annual Review of Physical Chemistry*, v. 55, n. 1, pp. 127–158, 2004. DOI: 10.1146/annurev.physchem.55.091602.094335. eprint: <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.55.091602.094335>. endereço: <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.55.091602.094335>.
- [18] J. C. Tully, “Molecular dynamics with electronic transitions,” *J. Chem. Phys.*, v. 93, n. 2, pp. 1061–1071, 1990. DOI: 10.1063/1.459170. eprint: <http://dx.doi.org/10.1063/1.459170>. endereço: <http://dx.doi.org/10.1063/1.459170>.
- [19] S. Hammes-Schiffer e J. C. Tully, “Proton transfer in solution: Molecular dynamics with quantum transitions,” *The Journal of chemical physics*, v. 101, n. 6, pp. 4657–4667, 1994.
- [20] J. E. Subotnik e N. Shenvi, “A new approach to decoherence and momentum rescaling in the surface hopping algorithm,” *The Journal of chemical physics*, v. 134, n. 2, p. 024 105, 2011.
- [21] M. Barbatti, “Nonadiabatic dynamics with trajectory surface hopping method,” *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, v. 1, n. 4, pp. 620–633, 2011.

- [22] D. A. Hoff, R. Silva e L. G. C. Rego, “Subpicosecond Dynamics of Metal-to-Ligand Charge-Transfer Excited States in Solvated [Ru(bpy)₃]²⁺ Complexes,” *J. Phys. Chem. C*, v. 115, n. 31, pp. 15 617–15 626, 2011. doi: 10.1021/jp2022715. eprint: <https://doi.org/10.1021/jp2022715>. endereço: <https://doi.org/10.1021/jp2022715>.
- [23] R. da Silva, D. A. Hoff e L. G. C. Rego, “Coupled quantum-classical method for long range charge transfer: relevance of the nuclear motion to the quantum electron dynamics,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 27, n. 13, p. 134 206, 2015. endereço: <http://stacks.iop.org/0953-8984/27/i=13/a=134206>.
- [24] J. Schmidhuber, “Deep learning in neural networks: An overview,” *Neural networks*, v. 61, pp. 85–117, 2015.
- [25] I. Goodfellow, Y. Bengio e A. Courville, *Deep Learning* (Adaptive Computation and Machine Learning series). MIT Press, 2016, ISBN: 9780262035613. endereço: <https://books.google.com.br/books?id=Np9SDQAAQBAJ>.
- [26] S. Liu, N. Yang, M. Li e M. Zhou, “A recursive recurrent neural network for statistical machine translation,” em *Proceedings of the 52nd Annual Meeting of the Association for Computational Linguistics (Volume 1: Long Papers)*, 2014, pp. 1491–1500.
- [27] C. Gonzalez Viejo, D. D. Torrico, F. R. Dunshea e S. Fuentes, “Development of artificial neural network models to assess beer acceptability based on sensory properties using a robotic pourer: A comparative model approach to achieve an artificial intelligence system,” *Beverages*, v. 5, n. 2, p. 33, 2019.
- [28] N. Fleming, “How artificial intelligence is changing drug discovery,” *Nature*, v. 557, n. 7706, S55–S55, 2018.
- [29] S. H. Park e K. Han, “Methodologic guide for evaluating clinical performance and effect of artificial intelligence technology for medical diagnosis and prediction,” *Radiology*, v. 286, n. 3, pp. 800–809, 2018.
- [30] D. B. Neill, “Using artificial intelligence to improve hospital inpatient care,” *IEEE Intelligent Systems*, v. 28, n. 2, pp. 92–95, 2013.
- [31] K. Jha, A. Doshi, P. Patel e M. Shah, “A comprehensive review on automation in agriculture using artificial intelligence,” *Artificial Intelligence in Agriculture*, v. 2, pp. 1–12, 2019.
- [32] D. I. Patrício e R. Rieder, “Computer vision and artificial intelligence in precision agriculture for grain crops: A systematic review,” *Computers and electronics in agriculture*, v. 153, pp. 69–81, 2018.
- [33] M. C. Garcia, M. A. Sanz-Bobi e J. Del Pico, “SIMAP: Intelligent System for Predictive Maintenance: Application to the health condition monitoring of a windturbine gearbox,” *Computers in industry*, v. 57, n. 6, pp. 552–568, 2006.
- [34] D. Acemoglu e P. Restrepo, “Artificial intelligence, automation, and work,” em *The economics of artificial intelligence: An agenda*, University of Chicago Press, 2018, pp. 197–236.
- [35] Y. Hu, K. Liu, X. Zhang, L. Su, E. Ngai e M. Liu, “Application of evolutionary computation for rule discovery in stock algorithmic trading: A literature review,” *Applied Soft Computing*, v. 36, pp. 534–551, 2015.

- [36] S. B. E. Raj e A. A. Portia, “Analysis on credit card fraud detection methods,” em *2011 International Conference on Computer, Communication and Electrical Technology (ICCCET)*, IEEE, 2011, pp. 152–156.
- [37] B. Cheatham, K. Javanmardian e H. Samandari, *Confronting the risks of artificial intelligence. McKinsey Quarterly (April)*, 2019.
- [38] R. B. Gharbi e G. A. Mansoori, “An introduction to artificial intelligence applications in petroleum exploration and production,” *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 49, n. 3-4, pp. 93–96, 2005.
- [39] S. D. Ramchurn, P. Vytelingum, A. Rogers e N. R. Jennings, “Putting the ‘smarts’ into the smart grid: a grand challenge for artificial intelligence,” *Communications of the ACM*, v. 55, n. 4, pp. 86–97, 2012.
- [40] A. Chehri e H. T. Mouftah, “Autonomous vehicles in the sustainable cities, the beginning of a green adventure,” *Sustainable Cities and Society*, v. 51, p. 101751, 2019.
- [41] E. Brynjolfsson, D. Rock e C. Syverson, “Artificial intelligence and the modern productivity paradox: A clash of expectations and statistics,” em *The economics of artificial intelligence: An agenda*, University of Chicago Press, 2018, pp. 23–57.
- [42] P. G. Breen, C. N. Foley, T. Boekholt e S. P. Zwart, “Newton versus the machine: solving the chaotic three-body problem using deep neural networks,” *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, v. 494, n. 2, pp. 2465–2470, 2020.
- [43] G. Marcucci, D. Pierangeli e C. Conti, “Theory of neuromorphic computing by waves: machine learning by rogue waves, dispersive shocks, and solitons,” *Physical Review Letters*, v. 125, n. 9, p. 093901, 2020.
- [44] *DynEMol: tools for studying Dynamics of Electrons in Molecules*, <https://sourceforge.net/projects/dynemol/>, 2017.
- [45] M. Born e J. R. Oppenheimer, “On the quantum theory of molecules,”
- “” / . . .
; , , 1927.
- [46] V. May e O. Kühn, *Charge and energy transfer dynamics in molecular systems*. John Wiley & Sons, 2008.
- [47] B. F. E. Curchod, U. Rothlisberger e I. Tavernelli, “Trajectory-Based Nonadiabatic Dynamics with Time-Dependent Density Functional Theory,” *ChemPhysChem*, v. 14, n. 7, pp. 1314–1340, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1002/cphc.201200941>. eprint: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/cphc.201200941>. endereço: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cphc.201200941>.
- [48] F. A. Bornemann, P. Nettesheim e C. Schütte, “Quantum-classical molecular dynamics as an approximation to full quantum dynamics,” *The Journal of Chemical Physics*, v. 105, n. 3, pp. 1074–1083, 1996. DOI: [10.1063/1.471952](https://doi.org/10.1063/1.471952). eprint: <https://doi.org/10.1063/1.471952>. endereço: <https://doi.org/10.1063/1.471952>.
- [49] M. Campisi, P. Hänggi e P. Talkner, “Colloquium: Quantum fluctuation relations: Foundations and applications,” *Reviews of Modern Physics*, v. 83, n. 3, p. 771, 2011.

- [50] L. Barreira e C. Valls, “Reversibility and equivariance in center manifolds of nonautonomous dynamics,” *Discrete & Continuous Dynamical Systems*, v. 18, n. 4, p. 677, 2007.
- [51] E. Stueckelberg, “Theory of Continuous Absorption of Oxygen at 1450A,” *Physical Review*, v. 42, n. 4, p. 518, 1932.
- [52] T. Yonehara, K. Hanasaki e K. Takatsuka, “Fundamental Approaches to Nonadiabaticity: Toward a Chemical Theory beyond the Born–Oppenheimer Paradigm,” *Chemical Reviews*, v. 112, n. 1, pp. 499–542, 2012, PMID: 22077497. DOI: 10.1021/cr200096s. eprint: <https://doi.org/10.1021/cr200096s>. endereço: <https://doi.org/10.1021/cr200096s>.
- [53] N. Vitanov, “Transition times in the Landau-Zener model,” *Physical Review A*, v. 59, n. 2, p. 988, 1999.
- [54] N. C. Costa, K. Seki e S. Sorella, “Magnetism and charge order in the honeycomb lattice,” *Physical Review Letters*, v. 126, n. 10, p. 107205, 2021.
- [55] P. Talkner, P. Hänggi e M. Morillo, “Microcanonical quantum fluctuation theorems,” *Physical Review E*, v. 77, n. 5, p. 051131, 2008.
- [56] M. Campisi, P. Hänggi e P. Talkner, “Erratum: Colloquium: Quantum fluctuation relations: Foundations and applications [rev. mod. phys. 83, 771 (2011)],” *Reviews of Modern Physics*, v. 83, n. 4, p. 1653, 2011.
- [57] J. C. Tully, “Molecular dynamics with electronic transitions,” *The Journal of Chemical Physics*, v. 93, n. 2, pp. 1061–1071, 1990.
- [58] E. Fabiano, T. Keal e W. Thiel, “Implementation of surface hopping molecular dynamics using semiempirical methods,” *Chemical Physics*, v. 349, n. 1, pp. 334–347, 2008, Electron Correlation and Molecular Dynamics for Excited States and Photochemistry, ISSN: 0301-0104. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2008.01.044>. endereço: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010408000785>.
- [59] H. M. Jaeger, S. Fischer e O. V. Prezhdo, “Decoherence-induced surface hopping,” *J. Chem. Phys.*, v. 137, n. 22, 22A545, 2012. DOI: 10.1063/1.4757100. eprint: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4757100>. endereço: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4757100>.
- [60] J. E. Subotnik, A. Jain, B. Landry, A. Petit, W. Ouyang e N. Bellonzi, “Understanding the surface hopping view of electronic transitions and decoherence,” *Annual review of physical chemistry*, v. 67, pp. 387–417, 2016.
- [61] M. Heffernan, “How about that Bayes: Bayesian techniques and the simple pendulum,” *arXiv preprint arXiv:2104.08621*, 2021.
- [62] K. P. Murphy, *Machine learning: a probabilistic perspective*. MIT press, 2012.
- [63] C. M. Bishop e N. M. Nasrabadi, *Pattern recognition and machine learning*. Springer, 2006, vol. 4.
- [64] A. Prahatama, T. W. Utami et al., “Modelling fourier regression for time series data-a case study: modelling inflation in foods sector in Indonesia,” em *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing, vol. 974, 2018, p. 012067.

- [65] R. Brierley, “No free lunch for Schrödinger’s cat,” *Nature Physics*, v. 18, n. 4, pp. 373–373, 2022.
- [66] K. Sharma, M. Cerezo, Z. Holmes, L. Cincio, A. Sornborger e P. J. Coles, “Reformulation of the No-Free-Lunch Theorem for Entangled Datasets,” *Physical Review Letters*, v. 128, n. 7, p. 070501, 2022.
- [67] T. F. Sterkenburg e P. D. Grünwald, “The no-free-lunch theorems of supervised learning,” *Synthese*, v. 199, n. 3, pp. 9979–10 015, 2021.
- [68] P. Mehta, M. Bukov, C.-H. Wang et al., “A high-bias, low-variance introduction to machine learning for physicists,” *Physics reports*, v. 810, pp. 1–124, 2019.
- [69] C. M. Bishop et al., *Neural networks for pattern recognition*. Oxford university press, 1995.
- [70] G. E. Hinton, S. Osindero e Y.-W. Teh, “A fast learning algorithm for deep belief nets,” *Neural computation*, v. 18, n. 7, pp. 1527–1554, 2006.
- [71] G. E. Hinton e R. R. Salakhutdinov, “Reducing the dimensionality of data with neural networks,” *science*, v. 313, n. 5786, pp. 504–507, 2006.
- [72] A. Krizhevsky, I. Sutskever e G. E. Hinton, “Imagenet classification with deep convolutional neural networks,” *Advances in neural information processing systems*, v. 25, 2012.
- [73] K. He, X. Zhang, S. Ren e J. Sun, “Deep residual learning for image recognition,” em *Proceedings of the IEEE conference on computer vision and pattern recognition*, 2016, pp. 770–778.
- [74] S. Arai, M. Ohzeki e K. Tanaka, “Deep neural network detects quantum phase transition,” *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 87, n. 3, p. 033001, 2018.
- [75] P. Broecker, F. F. Assaad e S. Trebst, “Quantum phase recognition via unsupervised machine learning,” *arXiv preprint arXiv:1707.00663*, 2017.
- [76] I. Iakovlev, O. Sotnikov e V. Mazurenko, “Supervised learning approach for recognizing magnetic skyrmion phases,” *Physical Review B*, v. 98, n. 17, p. 174411, 2018.
- [77] P. Suchsland e S. Wessel, “Parameter diagnostics of phases and phase transition learning by neural networks,” *Physical Review B*, v. 97, n. 17, p. 174435, 2018.
- [78] E. P. Van Nieuwenburg, Y.-H. Liu e S. D. Huber, “Learning phase transitions by confusion,” *Nature Physics*, v. 13, n. 5, pp. 435–439, 2017.
- [79] N. Yoshioka, Y. Akagi e H. Katsura, “Learning disordered topological phases by statistical recovery of symmetry,” *Physical Review B*, v. 97, n. 20, p. 205110, 2018.
- [80] Y. Zhang, R. G. Melko e E.-A. Kim, “Machine learning Z 2 quantum spin liquids with quasiparticle statistics,” *Physical Review B*, v. 96, n. 24, p. 245119, 2017.
- [81] P. Zhang, H. Shen e H. Zhai, “Machine learning topological invariants with neural networks,” *Physical review letters*, v. 120, n. 6, p. 066401, 2018.
- [82] T. Ohtsuki e T. Ohtsuki, “Deep learning the quantum phase transitions in random electron systems: Applications to three dimensions,” *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 86, n. 4, p. 044708, 2017.

- [83] F. Schindler, N. Regnault e T. Neupert, “Probing many-body localization with neural networks,” *Physical Review B*, v. 95, n. 24, p. 245134, 2017.
- [84] E. van Nieuwenburg, E. Bairey e G. Refael, “Learning phase transitions from dynamics,” *Physical Review B*, v. 98, n. 6, p. 060301, 2018.
- [85] J. Venderley, V. Khemani e E.-A. Kim, “Machine learning out-of-equilibrium phases of matter,” *Physical review letters*, v. 120, n. 25, p. 257204, 2018.
- [86] K. Shinjo, S. Sota, S. Yunoki e T. Tohyama, “Characterization of photoexcited states in the half-filled one-dimensional extended Hubbard model assisted by machine learning,” *Physical Review B*, v. 101, n. 19, p. 195136, 2020.
- [87] B. S. Rem, N. Käming, M. Tarnowski et al., “Identifying quantum phase transitions using artificial neural networks on experimental data,” *Nature Physics*, v. 15, n. 9, pp. 917–920, 2019.
- [88] G. Torlai, G. Mazzola, J. Carrasquilla, M. Troyer, R. Melko e G. Carleo, “Neural-network quantum state tomography,” *Nature Physics*, v. 14, n. 5, pp. 447–450, 2018.
- [89] X. Gao e L.-M. Duan, “Efficient representation of quantum many-body states with deep neural networks,” *Nature communications*, v. 8, n. 1, pp. 1–6, 2017.
- [90] J. Gao, L.-F. Qiao, Z.-Q. Jiao et al., “Experimental machine learning of quantum states,” *Physical review letters*, v. 120, n. 24, p. 240501, 2018.
- [91] Y. Levine, D. Yakira, N. Cohen e A. Shashua, “Deep learning and quantum entanglement: Fundamental connections with implications to network design,” *arXiv preprint arXiv:1704.01552*, 2017.
- [92] H. Saito e M. Kato, “Machine learning technique to find quantum many-body ground states of bosons on a lattice,” *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 87, n. 1, p. 014001, 2018.
- [93] C. Zhang e X. Wang, “Spin-qubit noise spectroscopy from randomized benchmarking by supervised learning,” *Physical Review A*, v. 99, n. 4, p. 042316, 2019.
- [94] S. S. Kalantre, J. P. Zwolak, S. Ragole et al., “Machine learning techniques for state recognition and auto-tuning in quantum dots,” *npj Quantum Information*, v. 5, n. 1, pp. 1–10, 2019.
- [95] E. Greplova, C. K. Andersen e K. Mølmer, “Quantum parameter estimation with a neural network,” *arXiv preprint arXiv:1711.05238*, 2017.
- [96] S. Hijazi, R. Kumar, C. Rowen et al., “Using convolutional neural networks for image recognition,” *Cadence Design Systems Inc.: San Jose, CA, USA*, v. 9, 2015.
- [97] A. E. Pereda, “Electrical synapses and their functional interactions with chemical synapses,” *Nature Reviews Neuroscience*, v. 15, n. 4, pp. 250–263, 2014.
- [98] E. S. Schaffer, S. Ostojic e L. F. Abbott, “A complex-valued firing-rate model that approximates the dynamics of spiking networks,” *PLoS computational biology*, v. 9, n. 10, e1003301, 2013.
- [99] S. Ghosh-Dastidar e H. Adeli, “Spiking neural networks,” *International journal of neural systems*, v. 19, n. 04, pp. 295–308, 2009.

- [100] K. He, X. Zhang, S. Ren e J. Sun, “Delving deep into rectifiers: Surpassing human-level performance on imagenet classification,” em *Proceedings of the IEEE international conference on computer vision*, 2015, pp. 1026–1034.
- [101] S. Hochreiter e J. Schmidhuber, “Long short-term memory,” *Neural computation*, v. 9, n. 8, pp. 1735–1780, 1997.
- [102] B.-y. Xiao, J.-b. Xu e L.-j. Wang, “New energy-based decoherence correction approaches for trajectory surface hopping,” *Chinese Journal of Chemical Physics*, v. 33, n. 5, p. 603, 2020.
- [103] J. E. Subotnik, “Augmented Ehrenfest dynamics yields a rate for surface hopping,” *The Journal of chemical physics*, v. 132, n. 13, p. 134112, 2010.
- [104] C. Zhu, S. Nangia, A. W. Jasper e D. G. Truhlar, “Coherent switching with decay of mixing: An improved treatment of electronic coherence for non-Born–Oppenheimer trajectories,” *J. Chem. Phys.*, v. 121, n. 16, pp. 7658–7670, 2004. DOI: 10.1063/1.1793991. eprint: <https://aip.scitation.org/doi/pdf/10.1063/1.1793991>. endereço: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1793991>.
- [105] R. da Silva Oliboni, G. Bortolini, A. Torres e L. G. Rego, “A nonadiabatic excited state molecular mechanics/extended Hückel Ehrenfest method,” *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 120, n. 48, pp. 27688–27698, 2016.
- [106] A. Torres, R. S. Oliboni e L. G. C. Rego, “Vibronic and Coherent Effects on Interfacial Electron Transfer Dynamics,” *J. Phys. Chem. Lett.*, v. 6, n. 24, pp. 4927–4935, 2015. DOI: 10.1021/acs.jpclett.5b02191. eprint: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b02191>. endereço: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b02191>.
- [107] A. Torres, L. R. Prado, G. Bortolini e L. G. C. Rego, “Charge Transfer Driven Structural Relaxation in a Push–Pull Azobenzene Dye–Semiconductor Complex,” *J. Phys. Chem. Lett.*, v. 9, n. 20, pp. 5926–5933, 2018. DOI: 10.1021/acs.jpclett.8b02490. eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b02490>. endereço: <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b02490>.
- [108] L. G. C. Rego e G. Bortolini, “Modulating the Photoisomerization Mechanism of Semiconductor-Bound Azobenzene-Functionalized Compounds,” *J. Phys. Chem. C*, v. 123, n. 9, pp. 5692–5698, 2019. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b11057. eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11057>. endereço: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11057>.
- [109] R. Hoffmann, “An extended Hückel theory. I. hydrocarbons,” *The Journal of Chemical Physics*, v. 39, n. 6, pp. 1397–1412, 1963.
- [110] C. Calladine, H. Drew, B. Luisi e A. Travers, *Understanding DNA: The Molecule and How it Works*. Elsevier Science, 2004, ISBN: 9780080474663. endereço: <https://books.google.com.br/books?id=JSe7VsroicMC>.
- [111] J.-L. Ravanat, T. Douki e J. Cadet, “Direct and indirect effects of UV radiation on DNA and its components,” *J. Photochem. Photobiol. B*, v. 63, n. 1, pp. 88–102, 2001, Consequences of exposure to sunlight:elements to assess protection, ISSN: 1011-1344. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1011-1344\(01\)00206-8](https://doi.org/10.1016/S1011-1344(01)00206-8). endereço: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1011134401002068>.

- [112] M. Barbatti, A. J. A. Aquino e H. Lischka, “The UV absorption of nucleobases: semi-classical ab initio spectra simulations,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 12, pp. 4959–4967, 19 2010. DOI: 10.1039/B924956G. endereço: <http://dx.doi.org/10.1039/B924956G>.
- [113] C. T. Middleton, K. de La Harpe, C. Su, Y. K. Law, C. E. Crespo-Hernández e B. Kohler, “DNA Excited-State Dynamics: From Single Bases to the Double Helix,” *Annual Review of Physical Chemistry*, v. 60, n. 1, pp. 217–239, 2009. DOI: 10.1146/annurev.physchem.59.032607.093719. eprint: <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.59.032607.093719>. endereço: <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.59.032607.093719>.
- [114] G. Zechmann e M. Barbatti, “Photophysics and Deactivation Pathways of Thymine,” *J. Phys. Chem. A*, v. 112, n. 36, pp. 8273–8279, 2008. DOI: 10.1021/jp804309x. eprint: <https://doi.org/10.1021/jp804309x>. endereço: <https://doi.org/10.1021/jp804309x>.
- [115] M. Barbatti, A. J. A. Aquino, J. J. Szymczak, D. Nachtigallová, P. Hobza e H. Lischka, “Relaxation mechanisms of UV-photoexcited DNA and RNA nucleobases,” *P. Natl. Acad. Sci. USA*, v. 107, n. 50, pp. 21453–21458, 2010, ISSN: 0027-8424. DOI: 10.1073/pnas.1014982107. eprint: <https://www.pnas.org/content/107/50/21453.full.pdf>. endereço: <https://www.pnas.org/content/107/50/21453>.
- [116] T. Kubař e M. Elstner, “Coarse-Grained Time-Dependent Density Functional Simulation of Charge Transfer in Complex Systems: Application to Hole Transfer in DNA,” *J. Phys. Chem. B*, v. 114, n. 34, pp. 11221–11240, 2010. DOI: 10.1021/jp102814p. eprint: <https://doi.org/10.1021/jp102814p>. endereço: <https://doi.org/10.1021/jp102814p>.
- [117] M. Tuckerman, *Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation* (Oxford Graduate Texts). OUP Oxford, 2010, ISBN: 9780191523465. endereço: <https://books.google.com.br/books?id=Lo3Jqc0pgrcC>.
- [118] D. A. Case, T. E. Cheatham III, T. Darden et al., “The Amber biomolecular simulation programs,” *Journal of Computational Chemistry*, v. 26, n. 16, pp. 1668–1688, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1002/jcc.20290>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/jcc.20290>. endereço: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jcc.20290>.
- [119] C. E. Crespo-Hernández, B. Cohen, P. M. Hare e B. Kohler, “Ultrafast Excited-State Dynamics in Nucleic Acids,” *Chem. Rev.*, v. 104, n. 4, pp. 1977–2020, 2004. DOI: 10.1021/cr0206770. eprint: <https://doi.org/10.1021/cr0206770>. endereço: <https://doi.org/10.1021/cr0206770>.
- [120] H. Kang, K. T. Lee, B. Jung, Y. J. Ko e S. K. Kim, “Intrinsic Lifetimes of the Excited State of DNA and RNA Bases,” *Journal of the American Chemical Society*, v. 124, n. 44, pp. 12958–12959, 2002, PMID: 12405817. DOI: 10.1021/ja027627x. eprint: <https://doi.org/10.1021/ja027627x>. endereço: <https://doi.org/10.1021/ja027627x>.

- [121] C. Canuel, M. Mons, F. Piuzzi, B. Tardivel, I. Dimicoli e M. Elhanine, “Excited states dynamics of DNA and RNA bases: Characterization of a stepwise deactivation pathway in the gas phase,” *The Journal of Chemical Physics*, v. 122, n. 7, p. 074316, 2005. DOI: 10.1063/1.1850469. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.1850469>. endereço: <https://doi.org/10.1063/1.1850469>.

APÊNDICE A: CÁLCULO DO ACOPLAMENTO PARA UM SISTEMA DE 2 NÍVEIS

Neste apêndice, apresentamos o cálculo do termo de acoplamento não adiabático para um sistema de dois níveis de forma analítica. Para isso, consideramos um Hamiltoniano na base local (diabática) e calculamos os auto-valores, auto-vetores e, por fim, o produto interno da seguinte forma:

$$\begin{pmatrix} V_{11} - \lambda & V_{12} \\ V_{12} & V_{22} - \lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow (V_{11} - \lambda_{\pm})v_1 + V_{12}v_2 = 0 \quad (4.1)$$

$$\Rightarrow v_2 = \frac{\lambda_{\pm} - V_{11}}{V_{12}}v_1 \quad (4.2)$$

$$\Rightarrow |\phi_{\pm}\rangle = \begin{pmatrix} v_1 \\ \frac{\lambda_{\pm} - V_{11}}{V_{12}}v_1 \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

Normalizando $\langle \phi_i | \phi_i \rangle = 1$, temos

$$v_1^2 + \frac{(\lambda_{\pm} - V_{11})^2}{V_{12}^2}v_1^2 = 1 \text{ e} \quad (4.4)$$

$$v_1 = \frac{V_{12}}{\sqrt{V_{12}^2 + (\lambda_{\pm} - V_{11})^2}}. \quad (4.5)$$

Resolvendo a Eq.4.1,

$$(V_{11} - \lambda_{\pm})(V_{22} - \lambda_{\pm}) - V_{12}^2 = 0 \quad (4.6)$$

$$\lambda_{\pm} = \frac{V_{11} + V_{22} \pm \sqrt{V_{11}^2 + V_{22}^2 - 2V_{11}V_{22} + 4V_{12}^2}}{2} \quad (4.7)$$

e o autovetor

$$|\phi_{\pm}\rangle = \frac{2V_{12}}{\sqrt{4V_{12}^2 + (V_{22} - V_{11} \pm \Delta)^2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{\lambda_{\pm} - V_{11}}{V_{12}} \end{pmatrix} \quad (4.8)$$

com $\Delta = \sqrt{V_{11}^2 + V_{22}^2 - 2V_{11}V_{22} + 4V_{12}^2} = \sqrt{(V_{22} - V_{11})^2 + 4V_{12}^2}$. O termo de acomplamento não-adiabático para um sistema de dois níveis será

$$\begin{aligned}
\left\langle \phi_- \left| \frac{d\phi_+}{dx} \right. \right\rangle &= \frac{2V_{12}}{\sqrt{4V_{12}^2 + (V_{22} - V_{11} - \Delta)^2}} \frac{d}{dx} \left[\frac{2V_{12}}{\sqrt{4V_{12}^2 + (V_{22} - V_{11} + \Delta)^2}} \right] + \\
&\quad \frac{(V_{22} - V_{11} - \Delta)}{\sqrt{4V_{12}^2 + (V_{22} - V_{11} - \Delta)^2}} \frac{d}{dx} \left[\frac{(V_{22} - V_{11} + \Delta)}{\sqrt{4V_{12}^2 + (V_{22} - V_{11} + \Delta)^2}} \right] \\
&= \frac{1}{\sqrt{4V_{12}^2 + (V_{22} - V_{11} - \Delta)^2}} \left\{ 4V_{12} \frac{d}{dx} \left[\frac{V_{12}}{\sqrt{4V_{12}^2 + (V_{22} - V_{11} + \Delta)^2}} \right] \right. \\
&\quad \left. + (V_{22} - V_{11} - \Delta) \frac{d}{dx} \left[\frac{(V_{22} - V_{11} + \Delta)}{\sqrt{4V_{12}^2 + (V_{22} - V_{11} + \Delta)^2}} \right] \right\} \\
&= \frac{1}{\sqrt{4V_{12}^2 + (V_{22} - V_{11} - \Delta)^2}} \left\{ \frac{4V_{12}}{\sqrt{4V_{12}^2 + (V_{22} - V_{11} + \Delta)^2}} \frac{dV_{12}}{dx} + \right. \\
&\quad 4V_{12}^2 \frac{d(4V_{12}^2 + (V_{22} - V_{11} + \Delta)^2)^{-1/2}}{dx} + \\
&\quad \frac{(V_{22} - V_{11} - \Delta)}{\sqrt{4V_{12}^2 + (V_{22} - V_{11} + \Delta)^2}} \frac{d(V_{22} - V_{11} + \Delta)}{dx} + \\
&\quad ((V_{22} - V_{11})^2 - V_{11}^2 - V_{22}^2 + 2V_{11}V_{22} - 4V_{12}^2) \\
&\quad \left. \frac{d(4V_{12}^2 + (V_{22} - V_{11} + \Delta)^2)^{-1/2}}{dx} \right\}, \tag{4.9}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\left\langle \phi_- \left| \frac{d\phi_+}{dx} \right. \right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{4V_{12}^2 + (V_{22} - V_{11} - \Delta)^2}} \left\{ \frac{4V_{12}}{\sqrt{4V_{12}^2 + (V_{22} - V_{11} + \Delta)^2}} \frac{dV_{12}}{dx} + \right. \\
&\quad \frac{(V_{22} - V_{11} - \Delta)}{\sqrt{4V_{12}^2 + (V_{22} - V_{11} + \Delta)^2}} \frac{d(V_{22} - V_{11} + \Delta)}{dx} \left. \right\} \\
&= \frac{1}{\sqrt{4V_{12}^2 + (V_{22} - V_{11} - \Delta)^2}} \left\{ \frac{4V_{12}}{\sqrt{4V_{12}^2 + (V_{22} - V_{11} + \Delta)^2}} \frac{dV_{12}}{dx} + \right. \\
&\quad \frac{(V_{22} - V_{11} - \Delta)}{\sqrt{4V_{12}^2 + (V_{22} - V_{11} + \Delta)^2}} \frac{d(V_{22} - V_{11} + \Delta)}{dx} \left. \right\} e \tag{4.10}
\end{aligned}$$

$$\left\langle \phi_- \left| \frac{d\phi_+}{dx} \right. \right\rangle = \frac{\left\{ 4V_{12} \frac{dV_{12}^2}{dx} + (V_{22} - V_{11} - \Delta) \frac{d(V_{22} - V_{11} + \Delta)}{dx} \right\}}{\sqrt{\left[4V_{12}^2 + (V_{22} - V_{11} - \Delta)^2 \right] \left[4V_{12} + (V_{22} - V_{11} + \Delta)^2 \right]}}. \tag{4.11}$$

Reescrevendo o denominador

$$\begin{aligned}
& [4V_{12}^2 + (V_{22} - V_{11} - \Delta)^2] [4V_{12}^2 + (V_{22} - V_{11} + \Delta)^2] = \\
& = 16V_{12}^4 + (V_{22} - V_{11} - \Delta)^2(V_{22} - V_{11} + \Delta)^2 + 4V_{12}^2[(V_{22} - V_{11} - \Delta)^2 \\
& \quad + (V_{22} - V_{11} + \Delta)^2] \\
& = 16V_{12}^4 + [(V_{22} - V_{11} - \Delta)(V_{22} - V_{11} + \Delta)]^2 \\
& \quad + 4V_{12}^2[(V_{22} - V_{11})^2 - 2(V_{22} - V_{11})\Delta + \Delta^2 \\
& \quad + (V_{22} - V_{11})^2 + 2(V_{22} - V_{11})\Delta + \Delta^2] \\
& = 16V_{12}^2[(V_{22} - V_{11})^2 + 4V_{12}^2] ,
\end{aligned} \tag{4.12}$$

$$\begin{aligned}
\left\langle \phi_- \left| \frac{d\phi_+}{dx} \right. \right\rangle &= \frac{\left\{ 4V_{12} \frac{dV_{12}}{dx} + (V_{22} - V_{11} - \Delta) \frac{d(V_{22} - V_{11} + \Delta)}{dx} \right\}}{\sqrt{16V_{12}^2[(V_{22} - V_{11})^2 + 4V_{12}^2]}} \\
&= \frac{1}{4V_{12}\sqrt{(V_{22} - V_{11})^2 + 4V_{12}^2}} \\
&\quad \times \left\{ 4V_{12} \frac{dV_{12}}{dx} + (V_{22} - V_{11} - \Delta) \frac{dV_{22}}{dx} \right. \\
&\quad \left. - (V_{22} - V_{11} - \Delta) \frac{dV_{11}}{dx} + (V_{22} - V_{11} - \Delta) \frac{d\Delta}{dx} \right\} \\
&= \frac{1}{4V_{12}\sqrt{(V_{22} - V_{11})^2 + 4V_{12}^2}} \left\{ 4V_{12} \frac{dV_{12}}{dx} + (V_{22} - V_{11} - \Delta) \right. \\
&\quad \times \left[\frac{dV_{22}}{dx} - \frac{dV_{11}}{dx} \right] + \frac{(V_{22} - V_{11} - \Delta)(V_{22} - V_{11})}{\Delta} \left[\frac{dV_{22}}{dx} - \frac{dV_{11}}{dx} \right] \\
&\quad \left. + \frac{4(V_{22} - V_{11} - \Delta)V_{12}}{\Delta} \frac{dV_{12}}{dx} \right\} e
\end{aligned} \tag{4.13}$$

$$\begin{aligned}
\left\langle \phi_- \left| \frac{d\phi_+}{dx} \right. \right\rangle &= \frac{1}{4V_{12}\sqrt{(V_{22}-V_{11})^2 + 4V_{12}^2}} \left\{ \frac{(V_{22}-V_{11}-\Delta)(V_{22}-V_{11}+\Delta)}{\Delta} \right. \\
&\quad \times \left[\frac{dV_{22}}{dx} - \frac{dV_{11}}{dx} \right] \\
&\quad \left. + \frac{4(V_{22}-V_{11})V_{12}}{\Delta} \frac{dV_{12}}{dx} \right\} \\
&= \frac{1}{4V_{12}\sqrt{(V_{22}-V_{11})^2 + 4V_{12}^2}} \left\{ \frac{(V_{22}-V_{11})^2 - \Delta^2}{\Delta} \left[\frac{dV_{22}}{dx} - \frac{dV_{11}}{dx} \right] \right. \\
&\quad \left. + \frac{4(V_{22}-V_{11})V_{12}}{\Delta} \frac{dV_{12}}{dx} \right\} \quad (4.14) \\
&= \frac{1}{4V_{12}\sqrt{(V_{22}-V_{11})^2 + 4V_{12}^2}} \left\{ -\frac{4V_{12}^2}{\Delta} \left[\frac{dV_{22}}{dx} - \frac{dV_{11}}{dx} \right] \right. \\
&\quad \left. + \frac{4(V_{22}-V_{11})V_{12}}{\Delta} \frac{dV_{12}}{dx} \right\} \\
&= \frac{1}{(V_{22}-V_{11})^2 + 4V_{12}^2} \left\{ (V_{22}-V_{11}) \frac{dV_{12}}{dx} - V_{12} \left[\frac{dV_{22}}{dx} - \frac{dV_{11}}{dx} \right] \right\}.
\end{aligned}$$

Por fim, o termo não adiabática para um sistema de dois níveis pode ser obtido através de

$$\left\langle \phi_- \left| \frac{d\phi_+}{dx} \right. \right\rangle = \frac{1}{(V_{22}-V_{11})^2 + 4V_{12}^2} \left\{ (V_{22}-V_{11}) \frac{dV_{12}}{dx} - V_{12} \left[\frac{dV_{22}}{dx} - \frac{dV_{11}}{dx} \right] \right\}. \quad (4.15)$$

APÊNDICE B: MÉTODO SURFACE HOPPING NO PROGRAMA DYNEMOL

4.1 FORMULAÇÃO BÁSICA DO MÉTODO DYNEMOL

Neste apêndice apresentamos detalhes sobre a implementação do método FSSH ao pacote computacional Dynemol [44]. O método Dynemol consiste de abordagem quântico-clássica para dinâmica não-adiabática de estados excitados, que une dois métodos simples, mas muito eficientes: mecânica Molecular e Hückel Estendido.

Este método permite estudar os efeitos de relaxação vibracional não-radiativa [105], efeitos vibrônicos na transferência eletrônica [106], e efeitos de fotoisomerização em sistema moleculares e sólidos [107], [108], sem necessitar cálculos de primeiros princípios ou outros métodos computacionais custosos.

A descrição do sistema eletrônico é baseada principalmente no formalismo de semi-empírico Estendido de Hückel, que é capaz de reproduzir de maneira realista a influência das simetrias nos níveis de energia. Os núcleos são tratados de forma clássica via Mecânica Molecular (MM). O acoplamento auto-consistente entre os graus de liberdade clássicos e quânticos é realizado pelas forças não-adiabáticas de Hellmann-Feymann-Pulay.

No formalismo semi-empírico de Hückel cada orbital atômico de valência é representado por um orbital do tipo Slater (OTS, do inglês Slater-type Orbital). A parte radial desse orbital possui um decaimento exponencial à longa distância do centro atômico e a parte angular é descrita por harmônicos esféricos. A forma matemática normalizada dos OTSs é

$$\begin{aligned} \langle \vec{r} | \alpha(n, l, m) \rangle &\equiv f_a^{STO}(\vec{r} - \mathbf{R}_A(t)) \\ &= (\zeta_a)^{n+1/2} \sqrt{\frac{1}{(2n)!}} r^{n-1} \exp[-\zeta_a |\vec{r} - \mathbf{R}_A(t)|] Y_{lm}(\theta, \varphi) \end{aligned} \quad (4.1)$$

onde ζ é um parâmetro semi-empírico relacionado à distribuição de cargas no átomo; n , l e m são, respectivamente, os números quânticos principal, secundário e magnético do orbital de valência e $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ são os harmônicos esféricos. Os OTSs não formam uma base ortonormal. Portanto, o produto interno dos orbitais atômicos α e β corresponde a sobreposição ($S_{\alpha\beta}$) entre esses orbitais

$$S_{\alpha\beta} = \langle \beta | \alpha \rangle . \quad (4.2)$$

Os orbitais moleculares (OMs, representados por: φ, ε), são uma combinação linear dos orbitais atômicos

$$|\phi\rangle = \sum_{\alpha=1}^N Q_{\alpha,\phi} |\alpha\rangle , \quad (4.3)$$

onde N representa o número de orbitais atômicos OTS utilizados para descrever o orbital molecular. Os orbitais moleculares formam um conjunto de base que são autofunções do Hamiltoniano eletrônico $\hat{H}|\phi\rangle = E_\phi|\phi\rangle$. Na representação dos orbitais de Slater, a

equação de autovalores assume a forma

$$HQ = SQdiag(E) , \quad (4.4)$$

onde Q é a matriz que contém os coeficientes do autovetor $|\phi\rangle$ armazenados em suas colunas, na forma dos elementos de matriz $Q_{\alpha,\phi}$, S é a matriz de overlap e $diag(E)$ é uma matriz diagonal contendo os autovalores de energia E_ϕ .

O Hamiltoniano de Hückel Estendido é do tipo *tight-binding* e definido em termos de um conjunto de parâmetros semi-empíricos. O elemento $H_{\alpha\alpha}$ corresponde ao potencial de ionização do orbital de valência α . O elemento $H_{\alpha\beta}$, na formulação de Hoffmann [109] é independente de cargas e é definido como

$$H_{\alpha\beta} \frac{1}{2} K_{\alpha\beta} (H_{\alpha\alpha} + H_{\beta\beta}) S_{\alpha\beta} , \quad (4.5)$$

onde $K_{\alpha\beta}$ é conhecido como parâmetro de Wolfsberg-Helmholtz, que determina a força do acoplamento entre os orbitais atômicos α e β . Ele é tratado como um parâmetro ajustável, tipicamente assumindo valores entre 1 e 2. Com intuito de obter uma melhor descrição quântica do sistema, tais parâmetros ζ , $H_{\alpha\alpha}$, e $K_{\alpha\beta}$ foram otimizados pelo método de algoritmo genético desenvolvido pelo grupo DinEMol[44]. O critério utilizado para obter os novos parâmetros, e assim reproduzir os cálculos por primeiros princípios para os orbitais moleculares, é uma função de mínimos quadrados que inclui as energias de transição entre os orbitais de fronteira e a análise de população de Mülliken.

As funções de onda do elétron, Ψ^{el} , e do buraco, Ψ^{hl} , são independentes e seus pacotes de ondas propagam-se de acordo com a equação de Schrödinger dependente do tempo

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r; R, t) = \hat{H}(r; R, t) \Psi(r; R, t) , \quad (4.6)$$

onde $\hat{H}(r; R, t)$ é o Hamiltoniano de Hückel estendido calculado para configuração molecular no instante t . É importante destacar que os átomos que compõem o sistema, vibram em torno da sua posição de equilíbrio. Uma vez que a base atômica depende da posição dos átomos, o movimento atômico gera uma dependência temporal no Hamiltoniano do sistema. Dessa forma, o Hamiltoniano do sistema eletrônico é função de $\mathbf{R}(t)$. É importante notar que a Eq. (4.6) descreve independentemente tanto elétron quanto buraco, posto que a dinâmica do buraco ocorre da mesma forma. O que difere elétron e buraco são as condições iniciais de suas funções de onda.

Daqui em diante será descrita a evolução temporal da função de onda eletrônica. Na base molecular, reescrivemos a Eq. (4.6) como:

$$\frac{d}{dt} C_n + \sum_m C_m \langle \phi_n | \frac{d}{dt} \phi_m \rangle + \frac{i}{\hbar} \mathcal{E}_n C_n = 0 . \quad (4.7)$$

A equação acima é resolvida de forma numérica através do método de propagação [23]. Para isso, a variável temporal é discretizada, isto é, $t \rightarrow t_n$. A dinâmica dos núcleos é descrita via formalismo clássico na aproximação de trajetórias pelas equações de movimento

canônicas

$$\dot{R} = P/M , \quad (4.8)$$

$$\dot{P} = -\nabla_R E(\{\mathbf{R}\}) . \quad (4.9)$$

As funções de onda do pacote eletrônico $\Psi(r; R, t)$ são utilizadas para calcular as forças que agem sobre os núcleos. Entretanto, o cálculo dessa média não é tão simples. Embora Hamiltonianos semi-empíricos sejam bons para descrever os níveis de energia eletrônicos, quando se trata de descrever potenciais interatômicos, esses Hamiltonianos não são tão confiáveis.

Na mecânica molecular, uma abordagem muito utilizada e bastante conhecida é descrever o potencial de interação através de um campo de força. Embora os campos de força sejam extremamente úteis para descrever sistemas que estão no estado fundamental, eles não descrevem corretamente reações químicas, processos de transferência de carga ou qualquer outro processo em que exista uma mudança na distribuição de cargas no sistema. Isso ocorre, pois, os campos de força são geralmente parametrizados para sistemas no estado fundamental, ademais não evoluem com o tempo à medida que a distribuição de carga é alterada.

A solução proposta pelo método DinEMol é utilizar campos de força clássicos no estado fundamental, V_{gs}^{FF} , já desenvolvidos e conhecidos e incluir o efeito da dinâmica eletrônica via um potencial de excitação, $V_{eh}^{QM} [\Psi^{el}(t), \Psi^{hl}(t)]$, produzido por um termo de Hellmann-Feynman-Pulay que considera as excitações eletrônicas.

No programa desenvolvido pelo grupo DynEMol, as estruturas as superfícies de energia potencial são implementadas como uma combinação dos campos de força da Mecânica Molecular e dos estados excitados (par elétron-buraco). Por tanto, a energia é definida como

$$E(\{\mathbf{R}\}) \approx V_{gs}^{FF} + V_{eh}^{QM} [\Psi^{el}(t), \Psi^{hl}(t)] . \quad (4.10)$$

Assim sendo, a superfície de energia potencial do estado fundamental para campos de força na Mecânica Molecular é

$$V_{gs}^{FF} = \sum_{bonds} K_b(R - R_o)^2 + \sum_{angles} K_\theta(\theta - \theta_o)^2 + \sum_{torsions} \sum_{n=0}^5 C_n(\cos\phi)^n + \sum_{i,j \neq i} 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{i,j \neq i} \frac{q_j q_i}{4\pi\epsilon_0 R_{ij}} \quad (4.11)$$

e

$$V_{eh}^{QM} [\Psi^{el}(t), \Psi^{hl}(t)] = E(\phi^{El}) - E(\phi^{Hl}) , \quad (4.12)$$

com $\rho_{nm}^{eh} = \rho_{nm}^{el} - \rho_{nm}^{hl}$. Conforme trabalhamos no dynemol com sistemas no estado excitado, a força deve ser calculada como uma contribuição dos pacotes de onda do elétron e do buraco. Essa aproximação parte do princípio que V_{gs}^{FF} descreve corretamente o estado fundamental (GS). No entanto, o estado excitado é produzido ao retirarmos um elétron do orbital ocupado de maior energia (HOMO) e colocando-o em um dos orbitais desocupados (LUMO, por exemplo). Como a mudança na energia total é pequena consideramos que o estado excitado pode ser descrito pelo potencial do estado fundamental mais uma correção que é devido à excitação do par elétron-buraco, ou seja, $V_{eh}^{QM} [\Psi^{el}(t), \Psi^{hl}(t)]$.

4.1.1 Implementação do Método Surface Hopping no Programa DynEMol

Vamos calcular, primeiramente, o vetor de acoplamento não-adiabático $\mathbf{d}_{\phi\varphi}^N = \langle \phi | \nabla_{R_N} \varphi \rangle$ seguindo o procedimento

$$\begin{aligned}\nabla_{R_N} \langle \phi | \hat{H} | \varphi \rangle &= \langle \nabla_{R_N} \phi | \hat{H} | \varphi \rangle + \langle \phi | \nabla_{R_N} \hat{H} | \varphi \rangle + \langle \phi | \hat{H} | \nabla_{R_N} \varphi \rangle \text{ e} \\ \nabla_{R_N} E_\varphi \langle \phi | \varphi \rangle &= E_\varphi \langle \nabla_{R_N} \phi | \varphi \rangle + \langle \phi | \nabla_{R_N} \hat{H} | \varphi \rangle + E_\phi \langle \phi | \nabla_{R_N} \varphi \rangle .\end{aligned}\quad (4.13)$$

Isolando o termo de interesse $\langle \phi | \nabla_{R_N} \varphi \rangle$, para $\phi \neq \varphi$, temos

$$\mathbf{d}_{\phi\varphi}^N = \frac{\langle \phi | \nabla_{R_N} \hat{H} | \varphi \rangle}{(E_\varphi - E_\phi)} = \frac{-\mathbf{F}_{\phi\varphi}^N}{(E_\varphi - E_\phi)} .\quad (4.14)$$

Para avançar com o desenvolvimento das equações, devemos utilizar os resultados das Eqs. (4.4) e (4.5) nas expressões acima. Assim, obtemos:

$$\begin{aligned}\mathbf{F}_{\phi\varphi}^N &= - \sum_{\alpha\beta} \langle \alpha | \nabla_{R_N} \beta \rangle \left(Q_\alpha^\phi \xi_{\alpha\beta} Q_\beta^\varphi + Q_\beta^\phi \xi_{\alpha\beta} Q_\alpha^\varphi - Q_\beta^\phi E_\varphi Q_\alpha^\varphi - Q_\beta^\varphi E_\phi Q_\alpha^\phi \right) \\ &= - \sum_{n \in N} \sum_{\forall \alpha} \langle f_a(\vec{r} - \vec{R}_A) | \nabla_{R_N} f_n(\vec{r} - \vec{R}_N) \rangle \\ &\quad \times (Q_\alpha^\phi Q_n^\varphi (\xi_{\alpha n} - E_\phi) + Q_n^\phi Q_\alpha^\varphi (\xi_{\alpha n} - E_\varphi))\end{aligned}\quad (4.15)$$

com $\xi_{\alpha\beta} = K_{\alpha\beta} (H_{\alpha\alpha} + H_{\beta\beta}) / 2$ e $f_a(\vec{r} - \vec{R}_A)$ dada pela Eq. (4.1).

Da Eq. (4.15), temos que a força devida a uma única superfície de energia potencial – conforme utilizado no método Surface Hopping – pode ser escrita da seguinte forma

$$\begin{aligned}\mathbf{F}_{\phi\phi}^N &= - \vec{\nabla} E_\phi \\ &= 2 \sum_{n \in N} \sum_{\forall \alpha} \langle f_a(\vec{r} - \vec{R}_A) | \nabla_{R_N} f_n(\vec{r} - \vec{R}_N) \rangle (\xi_{\alpha n} - E_\phi) Q_n^\phi Q_\alpha^\phi .\end{aligned}\quad (4.16)$$

Utilizando os resultados acima, o termo de acoplamento não adiabático $\mathbf{d}_{\phi\varphi}^N$, utilizado para definir a probabilidade de transição em SH, torna-se

$$\begin{aligned}b_{\phi\varphi} &= 2\mathbb{R}e(\rho_{\varphi\phi}) \sum_N \dot{\mathbf{R}}^N \cdot \mathbf{d}_{\phi\varphi}^N \\ &= \frac{2\mathbb{R}e(\rho_{\varphi\phi})}{(E_\varphi - E_\phi)} \sum_N \dot{\mathbf{R}}^N \cdot \mathbf{F}_{\phi\varphi}^N\end{aligned}\quad (4.17)$$

e desta forma, a probabilidade de transição de PES= ϕ para PES= φ é controlado pelo termo definido como $g_{\phi\varphi}$

$$g_{\phi\varphi} = \frac{2\Delta t}{\rho_{\phi\phi}} \frac{\mathbb{R}e(\rho_{\phi\varphi})}{(E_\varphi - E_\phi)} \sum_N \dot{\mathbf{R}}^N \cdot \mathbf{F}_{\phi\varphi}^N .\quad (4.18)$$

Uma maneira interessante de compreender como ocorre a transição entre dois estados ϕ e φ é supondo uma roleta, onde cada casa define a probabilidade de ocorrer uma transição.

Uma forma ilustrativa está descrita na Fig.41 como um exemplo de transição entre o estado 1 para o 4. Desta forma, para que a transição ocorra é necessário que



Figura 41 – Exemplo ilustrativo de uma roleta em linha para o método de Surface Hopping.

$$g_{11} + g_{12} + g_{13} < \zeta < g_{11} + g_{12} + g_{13} + g_{14} . \quad (4.19)$$

Definindo um peso de probabilidade

$$w_\varphi^\phi = \sum_{l=1}^{\phi} g_{\phi l} , \quad (4.20)$$

onde ϕ é o estado inicial, a transição de ϕ para φ pode ocorrer se

$$w_{\varphi-1}^\phi < \zeta < w_\varphi^\phi . \quad (4.21)$$

Entretanto, apenas isso não garante a transição, pois é necessário que a energia seja conservada

$$\sum_N \frac{\vec{P}_N^2}{2M_N} + E(\phi^{El}) = \sum_N \frac{\vec{P}'_N^2}{2M_N} + E(\varphi) , \quad (4.22)$$

sendo a energia cinética total do sistema nuclear dada por

$$K = \sum_N \frac{\vec{P}_N^2}{2M_N} . \quad (4.23)$$

Assim, reescrevemos a Eq.4.21 que defini a probabilidade de transição como sendo

$$w_{\varphi-1}^\phi < \zeta < w_\varphi^\phi \Theta\left(\frac{E(\phi^{El}) - E(\varphi)}{K} + 1\right) , \quad (4.24)$$

onde a função de Heaviside é

$$\Theta\left(\frac{E(\phi^{El}) - E(\varphi)}{K} + 1\right) = \begin{cases} 1, & \text{if } \frac{\vec{P}'_N^2}{2M_N} > 0 \\ 0, & \text{if } \frac{\vec{P}'_N^2}{2M_N} < 0 . \end{cases} \quad (4.25)$$

Além disso, o momento \vec{P}'_N do núcleo N após a transição deve ser

$$\vec{P}'_N = \vec{P}_N + M_N \frac{\vec{d}_{\phi\varphi}^N}{|\vec{d}_{\phi\varphi}^N|} v \quad (4.26)$$

com v sendo a correção necessária, na velocidade, para conservar a energia. Portanto, temos

$$\begin{aligned} v^2 \left(\sum_N \frac{(M_N \hat{d}_{\phi\varphi}^N)(M_N \hat{d}_{\phi\varphi}^N)}{2M_N} \right) + v \left(\sum_N (M_N \hat{d}_{\phi\varphi}^N) \dot{\mathbf{R}}_N \right) - (E(\phi^{El}) - E(\varphi)) &= 0 \text{ e} \\ v^2 \left(\sum_N \frac{M_N \hat{d}_{\phi\varphi}^N \hat{d}_{\phi\varphi}^N}{2} \right) + v \left(\sum_N (M_N \hat{d}_{\phi\varphi}^N) \dot{\mathbf{R}}_N \right) - (E(\phi^{El}) - E(\varphi)) &= 0 . \end{aligned} \quad (4.27)$$

Pelo fato de estarmos fazendo a correção na velocidade com base em uma equação de segundo grau, até duas soluções reais podem existir e optamos por escolher sempre a menor possível.

Por fim, fazendo a distinção entre elétron e buraco, temos

$$\mathbf{F}_\phi^N = - \sum_{n \in N} \sum_{\forall \alpha} 2 \langle f_a(\vec{r} - \vec{R}_A) | \nabla_{R_N} f_n(\vec{r} - \vec{R}_N) \rangle \begin{cases} + [\xi_{\alpha n} - E(\phi)] Q_n^\phi Q_\alpha^\phi, & \phi^{El} \\ - [\xi_{\alpha n} - E(\phi)] Q_n^\phi Q_\alpha^\phi, & \phi^{Hl} \end{cases} . \quad (4.28)$$

Lembrando que Q_n^ϕ é a matriz dos estados adiabáticos e n são os orbitais atômicos. No método SH implementado em DynEMol a força que atua sobre o átomo N é $\mathbf{F} = \mathbf{F}_{gs}^{FF} + \mathbf{F}_\phi^N(El, Hl)$.

4.2 EHRENFEST VS SURFACE HOPPING

Nesta seção, comparamos as forças $\mathbf{F}_{\phi\varphi}^N$ obtidas segundo os métodos de Ehrenfest e Surface Hopping no formalismo DynEMol. Para isso, vamos definir a notação $|f_\alpha\rangle = |f_a(\vec{r} - \vec{R}_A)\rangle$, onde $\alpha = \{a, A\}$, e o operador

$$\hat{f} \equiv - \sum_{n \in N} \sum_{\forall \alpha} \left(|f_\alpha\rangle \langle f_\alpha| \nabla_{R_N} f_\eta \rangle (\xi_{\alpha\eta} - E_\phi) \langle f_\eta| + |f_\eta\rangle \langle f_\alpha| \nabla_{R_N} f_n \rangle (\xi_{\eta\alpha} - E_\varphi) \langle f_\alpha| \right) , \quad (4.29)$$

onde $|f_\eta\rangle = |f_n(\vec{r} - \vec{R}_N)\rangle$.

Desta forma, a força de Ehrenfest implementada é

$$\begin{aligned} \vec{F}^{Ehr} &= \langle \Psi | \hat{f} | \Psi \rangle \\ &= \sum_{\phi\varphi} \langle \phi | C_\phi^* \hat{f} C_\varphi | \varphi \rangle \\ &= \sum_{\phi\varphi} \rho_{\varphi\phi} \langle \phi | \hat{f} | \varphi \rangle \\ &= - \sum_{n \in N} \sum_{\forall \alpha} \sum_{\phi\varphi} \rho_{\varphi\phi} \langle f_\alpha | \nabla_{R_N} f_\eta \rangle \\ &\quad \times \{ \langle \phi | f_\alpha \rangle (\xi_{\alpha\eta} - E_\phi) \langle f_\eta | \varphi \rangle + \langle \phi | f_\eta \rangle (\xi_{\eta\alpha} - E_\varphi) \langle f_\alpha | \varphi \rangle \} \\ &= - \sum_{n \in N} \sum_{\forall \alpha} \sum_{\phi\varphi} \rho_{\varphi\phi} \langle f_\alpha | \nabla_{R_N} f_\eta \rangle (Q_\alpha^\phi (\xi_{\alpha\eta} - E_\phi) Q_n^\varphi + Q_n^\phi (\xi_{\eta\alpha} - E_\varphi) Q_\alpha^\varphi) . \end{aligned} \quad (4.30)$$

Desenvolvendo a equação acima, obtemos a força de Ehrenfest escrita como

$$\vec{F}^{Ehr} = - \sum_{n \in N} \sum_{\forall \alpha} \langle f_\alpha | \nabla_{R_N} f_\eta \rangle \left(\sum_{\phi} \rho_{\phi\phi} 2Q_\alpha^\phi (\xi_{\alpha\eta} - E_\phi) Q_n^\phi \right) \quad (4.31)$$

$$+ \sum_{\varphi < \phi} \sum_{\phi} 2\Re[\rho_{\phi\varphi}] (Q_\alpha^\varphi (\xi_{\alpha\eta} - E_\varphi) Q_n^\phi + Q_n^\varphi (\xi_{\eta\alpha} - E_\phi) Q_\alpha^\phi) \quad . \quad (4.32)$$

A força de Surface Hopping, em acordo com a Eq. (4.16), é

$$\vec{F}_\phi^{SH} = \langle \phi | \hat{f} | \phi \rangle \quad (4.33)$$

$$= - \sum_{n \in N} \sum_{\forall \alpha} \langle f_\alpha | \nabla_{R_N} f_\eta \rangle 2Q_\alpha^\phi (\xi_{\alpha\eta} - E_\phi) Q_n^\phi. \quad (4.34)$$

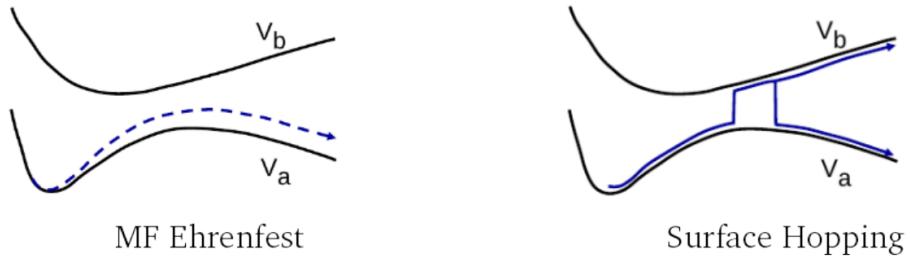


Figura 42 – Representação esquemática de 1 trajetória de Ehrenfest vs as trajetórias de SH.

Fica evidente a principal diferença entre os dois métodos quando olhamos para $\vec{F}_\phi^{SH} = \langle \phi | \hat{f} | \phi \rangle$ e $\vec{F}^{Ehr} = Tr(\hat{\rho}\hat{f})$. O método de Ehrenfest trata a força como uma campo médio que leva em consideração a contribuição de todas as superfícies adiabáticas, enquanto que SH considera a força ao longo de uma única superfície durante toda a dinâmica. Podemos ter uma ilustração da energia quântica em cada um dos métodos na Fig.42

4.2.1 Aplicação: Relaxação Vibracional Foto-induzida em Bases Nitrogenadas de DNA

A estrutura molecular das cadeias de DNA contém toda a informação genética dos seres vivos,¹ codificada em sequências das bases nitrogenadas adenina (A), citosina (C), guanina (G) e timina (T), ilustradas na Figura 43. Moléculas orgânicas são geralmente instáveis à exposição à radiação eletromagnética na faixa do ultra-violeta (UV), pois a radiação UV quebra suas ligações químicas e induz reações danosas à fisiologia dos seres vivos [111]. As quatro bases nitrogenadas apresentam fortes bandas de absorção na região do UV-vis (100 - 500 nm) [112]. É surpreendente verificar que as moléculas de DNA

¹Para uma revisão clara e concisa das propriedades estruturais, químicas e funcionais do DNA, recomendamos a leitura do livro "Understanding DNA: The Molecule and How It Works" [110].

apresentem notável estabilidade sob exposição à radiação UV. Mais interessante ainda se levarmos em conta que a vida surgiu na Terra muito antes da camada de ozônio ter sido formada, quando a intensidade de radiação UV na superfície do planeta era enorme. Tal fato deve ter imposto uma pressão evolucionária muito forte para que a natureza encontrasse moléculas orgânicas estáveis sob intensa irradiação UV [8]. Tal propriedade é denominada **fotoestabilidade**.

Experimentos mostram que o tempo de conversão interna (relaxação vibracional não-radiativa) nas bases nitrogenadas varia entre centenas de femtossegundos até alguns picossegundos, dependendo da base nucleica fotoexcitada [113]. A fotoestabilidade das quatro bases nitrogenadas, e consequentemente do DNA, deve ter sido, portanto, um critério determinante para o início do desenvolvimento da vida na Terra. Além de sua fotoestabilidade, a molécula de DNA apresenta outras propriedades físicas relevantes, relacionadas ao transporte de carga e energia.

Vários grupos já investigaram os mecanismos de conversão interna em bases nitrogenadas, isoladas [114], [115] ou em pares [7], na fase gasosa. Contudo, não há muitos estudos de dinâmica molecular não-adiabática para fitas de DNA completas, incluindo o esqueleto de açúcar-fosfato (*backbone*) e, ainda menos, para fitas de DNA em solução. Embora fora do escopo desta tese, acreditamos que esse estudo é importante porque em simulações de bases nitrogenadas isoladas, na fase gasosa, vários efeitos são desprezados, dentre eles: as transferências de carga e energia dentro da fita, o movimento do *backbone*, e a interação com os íons da solução (lembrando que a fita de DNA é carregada negativamente). Estudos que levam em conta a estrutura completa da molécula de DNA concentraram-se em investigar somente o transporte de carga, por meio de métodos efetivos que não tratam a dinâmica de elétrons e núcleos de maneira auto-consistente [6], [116].

Nós utilizamos o método FSSH, que foi implementado no pacote computacional DynEMol, para calcular o tempo de decaimento não-radiativo (conversão interna) nas 4 bases nitrogenadas em fase gasosa. Os resultados obtidos com o método FSSH são comparados com resultados obtidos pelo método de Ehrenfest, e com resultados teóricos e experimentais da literatura. A seguir descrevemos a preparação do sistema.

Antes de realizar a dinâmica não-adiabática no estado excitado, as moléculas que constituem as nucleobases são termalizadas à $T = 300$ Kelvin em contato com o termostato de Berendsen [117]. O campo de forças clássico responsável por V_{gs}^{FF} é parametrizado segundo o pacote de simulação para biomoléculas AMBER [118]. As foto-excitações das nucleobases – absorção de um fóton – são consideradas instantâneas. Isto é, consideramos como estado inicial da dinâmica molecular não-adiabática a função de onda eletrônica em um estado excitado molecular e as coordenadas nucleares na configuração ($\{R_i, P_i\}$) do estado eletrônico molecular fundamental (GS, do inglês *ground state*) termalizado. Imagens da estrutura molecular das nucleobases durante o processo de conversão interna são apresentadas na Figura 44.

Para a molécula de Adenina consideramos a transição do tipo $\pi\pi^*$ entre o HOMO (do inglês, *highest occupied molecular orbital*) e LUMO (do inglês, *lowest unoccupied molecular orbital*), isto é, $H \rightarrow L$. A Figura 45 mostra a energia da excitação elétron-buraco para as diversas trajetórias (amarelo) e a curva de energia média (vermelho) para o decaimento $S_1 \rightarrow S_0$ (primeiro estado singuleto excitado para o estado singuleto fundamental). Verificamos que o tempo de decaimento do elétron para o estado fundamental é de aproximadamente 0,35 picosegundos.

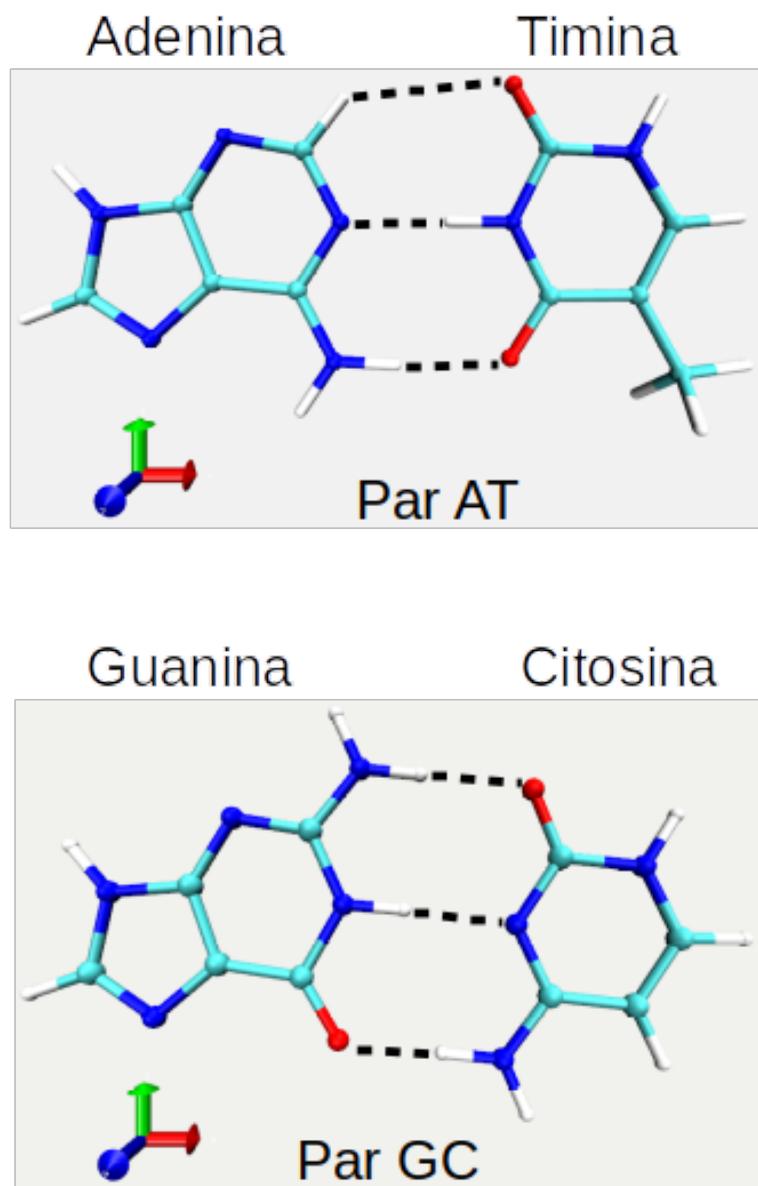


Figura 43 – A geometria dos pares AT e GC, otimizada em vácuo com o programa Gaussian-09 com o método DFT/CAMB3LYP-ccpVTZ. As linhas tracejadas representam ligações de pontes de hidrogênio.

O grupo experimental liderado por Bern Kokler mediu o decaimento bi-exponencial resultante da transição ${}^1\pi\pi^*$ em tautômeros de methyl-adenina em solvente caracterizado por constantes duas constantes de tempo [113], [119]: a curta com 0,3 ps e a longa com aproximadamente 8,0 ps. Stolow e colaboradores mediram o tempo de conversão interna para a Adenina ($\tau_1 = 40$ fs e $\tau_2 = 1,2$ ps) e para o tautômero 9-methyl-adenina ($\tau_1 = 70$ fs e $\tau_2 = 1,1$ ps). Kang e colaboradores mediram um tempo de decaimento médio de 1,0 ps para a molécula de adenina [120]. Barbatti e colaboradores utilizaram simulações

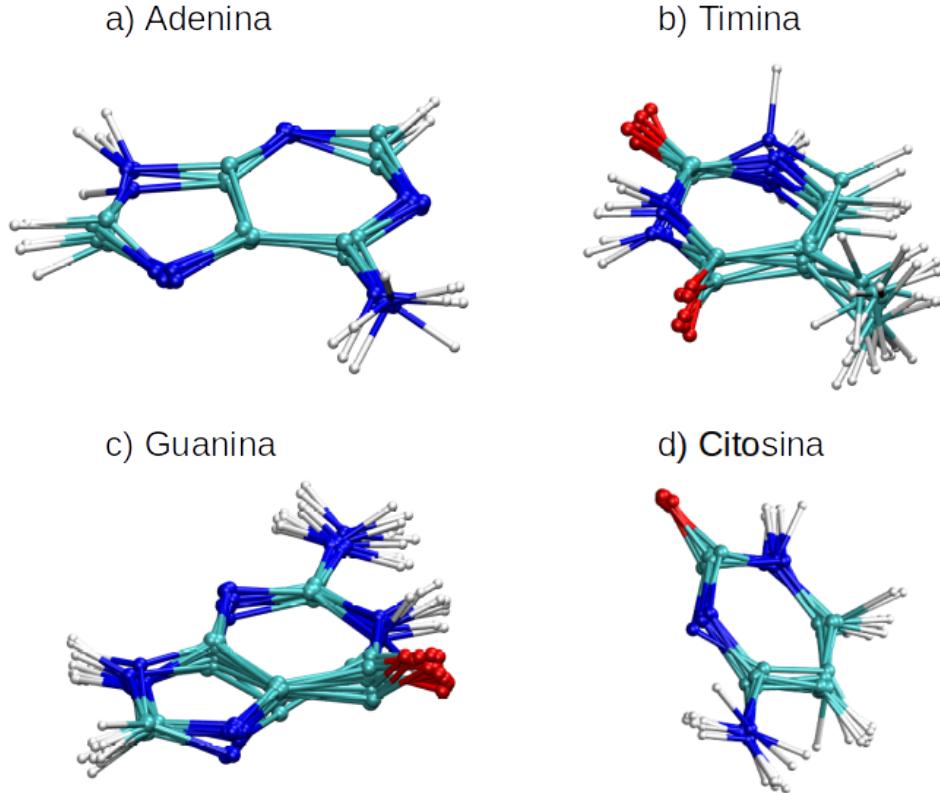


Figura 44 – Estrutura das moléculas de Adenina (a), Timina (b), Guanina (c) e Citosina (d) durante o processo de conversão interna (recombinação não-radiativa), obtidas pela dinâmica molecular não-adiabática FSSH com o código DynEMol.

de primeiros princípios e obtiveram um tempo de decaimento médio de aproximadamente 0,7 ps para a adenina [115].

A Figura 46 apresenta resultados do decaimento não-radiativo da molécula de Citosina para as transições $H \rightarrow L$ (${}^1\pi\pi^*$) e $H \rightarrow L+1$ (${}^2\pi\pi^*$). Observamos um tempo de vida de $\sim 0,12$ ps, no primeiro caso, e de $\sim 0,05$ ps, no segundo caso. Em estudos experimentais, tal decaimento foi observado com um decaimento bi-exponencial ($\tau_1 = 160$ fs e $\tau_2 = 1,9$ ps) [121], e com um tempo médio $\langle \tau \rangle \approx 3,2$ ps [120]. Cálculos de primeiros princípios obtiveram um tempo $\langle \tau \rangle \approx 0,5$ ps [115].

A Figura 47 apresenta resultados do decaimento não-radiativo da molécula de Timina para a transição $H \rightarrow L$ (${}^1\pi\pi^*$). Observamos um tempo de vida de $\sim 0,18$ ps aplicando o método FSSH. Em estudos experimentais, tal decaimento foi observado com um decaimento bi-exponencial ($\tau_1 = 100$ fs e $\tau_2 = 5$ ps) [121]. Em seu artigo de revisão Kohler apresenta tempos de decaimento $0,15 \text{ ps} < \tau < 1,0 \text{ ps}$ [119]. Utilizando simulações de primeiros princípios limitadas até 3,0 ps, Barbatti e colaboradores não observaram o decaimento na molécula de Timina [115].

Por fim, as Figura 48 apresenta resultados do decaimento não-radiativo da molécula de Guanina para as transições $H \rightarrow L$ (${}^1\pi\pi^*$) e $H \rightarrow L+1$ (${}^2\pi\pi^*$). Observamos um tempo de vida de $\sim 0,09$ ps, no primeiro caso, e de $\sim 0,2$ ps, no segundo caso. Em estudos experimentais, tal decaimento foi observado com um decaimento bi-exponencial ($\tau_1 = 150$ fs e $\tau_2 = 0,4$ ps) [121], e com um tempo médio $\langle \tau \rangle < 0,8$ ps [120]. Em seu artigo de

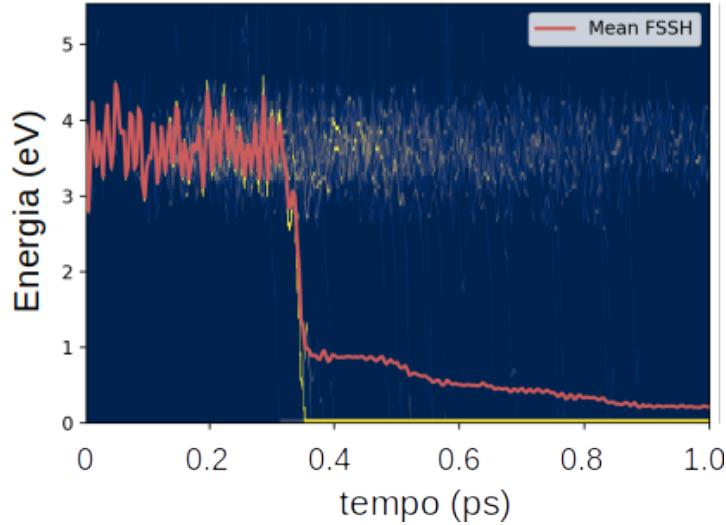
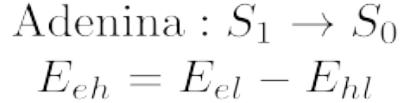


Figura 45 – Decaimento $S_1 \rightarrow S_0$ (primeiro estado singlet excitado para o estado singlet fundamental) para a molécula de Adenina em fase gasosa. Energia da excitação elétron-buraco para as diversas trajetórias (amarelo) e a curva de energia média (vermelho). 90 trajetórias foram utilizadas. A figura descreve o processo de conversão interna (recombinação não-radiativa), simulado por dinâmica molecular não-adiabática FSSH com o código DynEMol.

revisão, Kohler apresenta tempos de decaimento $0,5 \text{ ps} < \tau < 0,9 \text{ ps}$ [119]. Cálculos de primeiros princípios obtiveram um tempo $\langle \tau \rangle \approx 0,28 \text{ ps}$ [115] para a Guanina. Para esta molécula, portanto, os dados experimentais e teóricos apresentam uma boa consistência entre si.

Em resumo, o método FSSH que foi apresentado nesta tese e implementado no código DynEMol se mostrou adequado para calcular o tempo de vida de nucleobases foto-excitadas. Nossos resultados teóricos apresentam tempos de vida que variam no intervalo de centenas de femtossegundos até alguns picossegundos, assim como os resultados experimentais e teóricos de primeiros princípios. Os resultados experimentais apresentam variabilidade significativa, devido às condições experimentais e diferenças nas estruturas moleculares das amostras.

As excitações eletrônicas que definem o estado inicial do sistema também têm grande influência no tempo de vida. Devemos lembrar que o método DynEMol utiliza modelos semi-empíricos e, portanto, seus resultados devem ser tratados como uma aproximação em nível semi-quantitativo. Para buscar melhor acordo com os resultados experimentais, pode-se tentar uma otimização dos parâmetros do modelo.

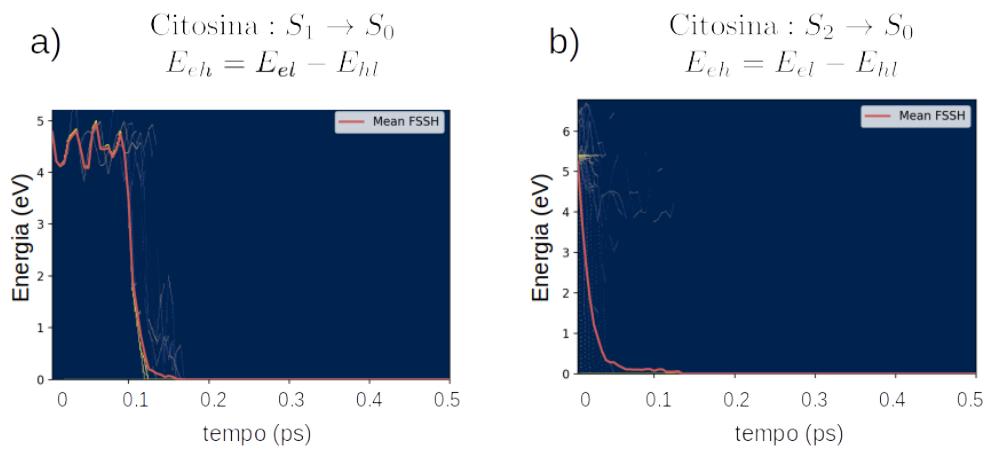


Figura 46 – Decaimento $S_1 \rightarrow S_0$ (a) e $S_2 \rightarrow S_0$ (b) para a molécula de Citosina em fase gasosa. Energia da excitação elétron-buraco para as diversas trajetórias (colorido) e a curva de energia média (vermelho). 90 trajetórias foram utilizadas. A figura descreve o processo de conversão interna (recombinação não-radiativa), simulado por dinâmica molecular não-adiabática FSSH com o código DynEMol.

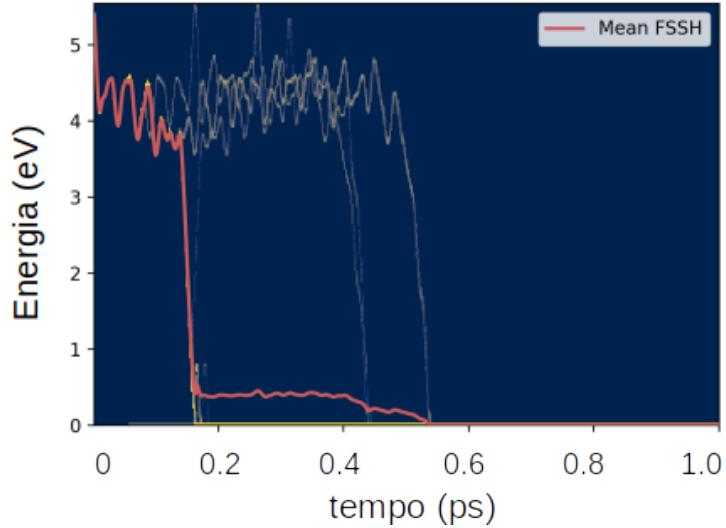
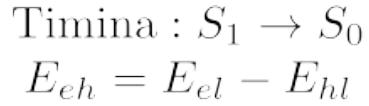


Figura 47 – Decaimento $S_1 \rightarrow S_0$ (primeiro estado singlet excitado para o estado singlet fundamental) para a molécula de Timina em fase gasosa. Energia da excitação elétron-buraco para as diversas trajetórias (amarelo) e a curva de energia média (vermelho). 90 trajetórias foram utilizadas. A figura descreve o processo de conversão interna (recombinação não-radiativa), simulado por dinâmica molecular não-adiabática FSSH com o código DynEMol.

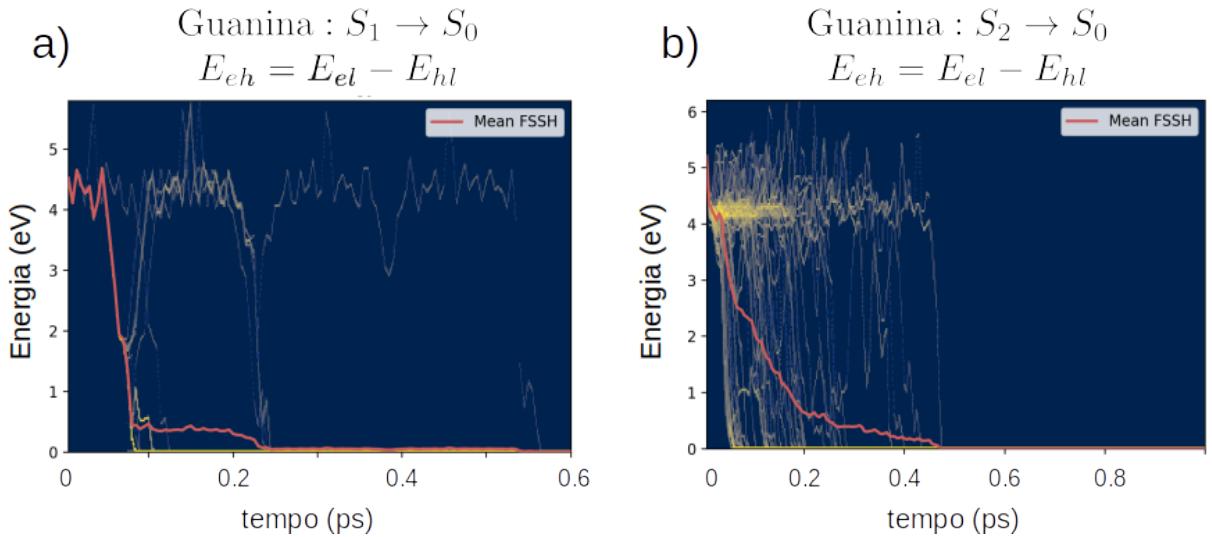


Figura 48 – Decaimento $S_1 \rightarrow S_0$ (a) e $S_2 \rightarrow S_0$ (b) para a molécula de Timina em fase gasosa. Energia da excitação elétron-buraco para as diversas trajetórias (amarelo) e a curva de energia média (vermelho). 90 trajetórias foram utilizadas. A figura descreve o processo de conversão interna (recombinação não-radiativa), simulado por dinâmica molecular não-adiabática FSSH com o código DynEMol.

ANEXO A - Artigo publicado

Superconducting Qubits as Mechanical Quantum Engines

Kewin Sachtleben, Kahio T. Mazon, and Luis G. C. Rego

Department of Physics, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900 Florianópolis, Santa Catarina, Brazil

(Received 9 February 2017; published 31 August 2017)

We propose the equivalence of superconducting qubits with a pistonlike mechanical quantum engine. The work reports a study on the nature of the nonequilibrium work exchanged with the quantum-nonadiabatic working medium, which is modeled as a multilevel coupled quantum well system subject to an external control parameter. The quantum dynamics is solved for arbitrary control protocols. It is shown that the work output has two components: one that depends instantaneously on the level populations and another that is due to the quantum coherences built in the system. The nonadiabatic coherent dynamics of the quantum engine gives rise to a resistance (friction) force that decreases the work output. We consider the functional equivalence of such a device and a rf-SQUID flux qubit.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.119.090601

Technology has evolved to the point where it is possible to design and build mesoscopic machines and molecular motors. Nature has already accomplished that, countless molecular structures operate as engines to sustain life. The most well known are the photosynthetic units [1], the light sensors in the rhodopsin membrane [2], and various molecular proton pumps. Moreover, experiments indicate that nature may use coherences to improve the efficiency of such processes—for instance, quantum coherences for light harvesting in photosynthesis [1,3] and vibrational coherences for phototransduction in visual reception [2,4]. There is, likewise, a great interest to incorporate quantum coherent dynamics into man-made nanomachines and quantum engines—including quantum computers and alike—for both fundamental research and technological applications. Presently, superconducting (SC) circuits based on Josephson junctions are amongst the most promising to produce quantum engines of mesoscopic size [5–8]. For the operation of quantum engines, the most sensitive issues are the coupling with the external control, the nonadiabatic effects caused by the finite time operation [9–11], decoherence caused by interaction with the environment, and energy fluctuations due to the smallness of the device and the nonequilibrium operation regime [12,13]. Fluctuation theorems based on time reversal symmetry provide the theoretical basis to describe the thermodynamics of small systems of both classical [14] and quantum [15,16] nature, for they reconcile the apparent irreversible arrow of time with the underlying reversible microscopic laws.

The main application in the prospect for SC circuits is quantum computation; therefore, such devices are generally treated as qubits, or simply as artificial atoms. However, in view of Landauer’s principle for energy consumption of computation, SC-based logical circuits should also be considered quantum engines, subject to energy and entropy exchange. We investigate the properties of a pistonlike

quantum engine and explore its correspondence to Josephson qubit circuits. The system consists of a quantum working medium—for instance, an ideal quantum gas—confined by a deformable double-quantum-well (DQW) system that allows for tunneling. The quantum system is driven by an external control parameter and undergoes a finite time unitary process. Its full quantum-nonadiabatic dynamics is solved for an arbitrary control protocol and energy level structure. We examine the difference between thermodynamic and microscopy reversibility, the quantum content of a work stroke, and the origin of the inner friction in quantum thermodynamic processes. The energy fluctuations of the system during cyclic work strokes are analyzed in terms of the quantum Bochkov-Kuzovlev-Jarzynski work fluctuation formalism [14,17,18].

Model system.—Let us consider a quantum particle of mass m dwelling in a DQW system where tunneling is allowed between the wells. We assume that work can be performed on the quantum system by changing the width of one of the wells, like in a piston; different work protocols can be considered for that matter as well. The Hamiltonian of the system is therefore

$$\mathcal{H}(\hat{x}; \lambda(t)) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_L(\hat{x}) + V_R(\hat{x}; \lambda(t)), \quad (1)$$

where $V_L(\hat{x})$ is the potential of the static quantum well, on the left (L). The right-side (R) quantum well is coupled to the work repository through the parameter $\lambda(t) \equiv d_R(t)$ that represents its width. The deformable potential is written in terms of Heaviside functions $\Theta(x)$ as

$$V_R(\hat{x}; \lambda(t)) = V[\Theta(\hat{x} - \lambda(t)) - \Theta(\hat{x})]. \quad (2)$$

The complete adiabatic basis is comprised of all the instantaneous eigenstates of the Hamiltonian, $\mathcal{H}(\lambda_t)|\phi_n(\lambda_t)\rangle = \mathcal{E}_n(\lambda_t)|\phi_n(\lambda_t)\rangle$, where $\lambda(t) \equiv \lambda_t$, including the states of the continuum. In the following we will

consider a unitary transformation, driven by the external parameter $\lambda(t)$, that changes the Hamiltonian from an initial configuration $\mathcal{H}_i = \mathcal{H}[\lambda_i]$ to a final $\mathcal{H}_f = \mathcal{H}[\lambda_f]$ in a finite time interval τ . The process is defined by the time variation of the parameter $\lambda(t)$ and it is described in Fig. 1. The mechanism is analogous to the behavior of rf-SQUID flux qubits [19,20], although the only necessary ingredient is the Landau-Zener transitions.

During a work stroke driven by $\lambda(t)$, the unitary evolution of a given quantum state $|\Psi(t)\rangle = \sum_n C_n(t) |\phi_n(\lambda_t)\rangle$, written in the representation of the adiabatic eigenstates, is given by the time-dependent Schrödinger equation (TDSE), which assumes the form

$$\frac{dC_n}{dt} + \sum_m C_m \langle \phi_n | \dot{\phi}_m \rangle = -\frac{i}{\hbar} \mathcal{E}_n C_n. \quad (3)$$

The nonadiabatic coupling term $\langle \phi_n | \dot{\phi}_m \rangle$ in Eq. (3) describes the transitions amongst the adiabatic eigenstates due to the finite time process. We solve Eq. (3) by means of a general method, also applied for nonadiabatic simulations of excited state quantum dynamics of molecular systems [21,22]. Herein time is discretized in small slices δt , so that $t_j = j\delta t$, with $\delta t \rightarrow 0$, which is ensured by verifying that simulations have converged. The instantaneous eigenvalue equation is $\mathcal{H}^{(j)} |\phi_n^{(j)}\rangle = \mathcal{E}_n^{(j)} |\phi_n^{(j)}\rangle$. Thus for a vanishing time slice δt the corresponding Hamiltonian $\mathcal{H}^{(j)} \equiv \mathcal{H}(j\delta t)$ can be assumed constant. Therefore, within that time slice, the adiabatic time-evolution operator assumes the simple form

$$\mathcal{U}_{\text{AD}} |\Psi(t_j)\rangle = \sum_n C_n(t_j) \exp[-i\mathcal{E}_n^{(j)} \delta t / \hbar] |\phi_n^{(j)}\rangle. \quad (4)$$

Operator \mathcal{U}_{AD} does not describe nonadiabatic effects. To take that into account we make use of the nonadiabatic coupling term

$$\mathcal{U}_{\text{NA}} = \sum_{n,m} \Omega_{n,m} |\phi_m^{(j+1)}\rangle \langle \phi_n^{(j)}|, \quad (5)$$

where

$$\Omega_{n,m} = \langle \phi_m^{(j+1)} | \phi_n^{(j)} \rangle \approx \delta_{n,m} + \langle \dot{\phi}_m^{(j)} | \phi_n^{(j)} \rangle \delta t. \quad (6)$$

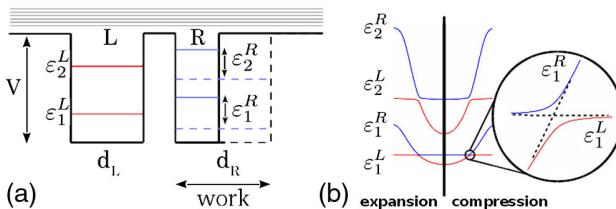


FIG. 1. (a) Energy level scheme of a double quantum well (DQW) system. The left well (L) remains static while the right one (R) exchanges energy with a work repository. There is a quasicontinuum of energy states above the wells. (b) Dynamics of the adiabatic energy levels for the DQW system, $\mathcal{E}_n(\lambda_t)$. For $d_L = d_R$, Landau-Zener (LZ) gaps arise, as shown in the inset.

The term $\Omega_{n,m}$ can be calculated directly from Eq. (6), by using the adiabatic eigenstates at successive time slices. Therefore, the overall time evolution operator $\mathcal{U} = \mathcal{T} \exp [-i \int_0^\tau \mathcal{H}[\lambda(t)] dt / \hbar]$, where \mathcal{T} stands for the time-ordering operator, becomes

$$|\Psi(t_{j+1})\rangle = [\mathcal{U}(t_{j+1}, t_j) \dots \mathcal{U}(t_2, t_1) \mathcal{U}(t_1, t_0)] |\Psi(t_0)\rangle, \quad (7)$$

with $\mathcal{U}(t_{j+1}, t_j) = \mathcal{U}_{\text{NA}}(t_{j+1}, t_j) \mathcal{U}_{\text{AD}}(t_j)$. To analyze the reversibility properties of the system, we consider a work stroke consisting of an integer number of expansion-and-compression cycles, with the cycles performed at the frequency $\omega_n^{\text{res}} \equiv \min\{|\mathcal{E}_n^R - \mathcal{E}_n^L|\}/\hbar$. For our system, it has been observed that this frequency maximizes the quantum coherence effects during the Landau-Zener (LZ) passage; there are, nonetheless, various definitions of transition times in the LZ model [23]. For a nonautonomous quantum system [16], such as the one discussed here, the microreversibility can be observed by performing the forward work stroke (expansion) from $t = 0$ to $t_f = \tau/2$ with the unitary operator $\mathcal{U}(\tau/2, 0)$, then reverting all the momenta with the time-reversal operator (\mathcal{R}) as $\Psi(\tau/2) \rightarrow \mathcal{R}\Psi(\tau/2) = \Psi^*(\tau/2)$ and, finally, performing the reverse work stroke (compression) given by $\mathcal{U}(\tau, \tau/2) = \mathcal{R}^\dagger \mathcal{U}(\tau/2, 0) \mathcal{R}$. That is simply the expansion-and-compression cycle that comprises a complete work stroke. The control protocol for nonautonomous reversibility must obey the condition $\lambda_R(t) = \lambda_F(\tau/2 - t)$, where R and F stand for reverse and forward processes. An analogous approach to test time reversal symmetry has been discussed in detail for charge qubit systems [24].

Figures 2(a) and 2(b) show the microreversibility effect for a particle starting at the first ($n = 1$) and second ($n = 2$) levels of the left QW, respectively. We plotted the particle occupation on the left, $P_n^L = \int_{-\infty}^0 |\Psi(x)|^2 dx$, and on the right, $P_n^R = \int_0^\infty |\Psi(x)|^2 dx$, which is equivalent to the diabatic state representation. Stueckelberg oscillations are clearly observed in the P_n^L and P_n^R curves after each LZ passage, which have also been observed in mesoscopic flux [25,26] and charge [27] SC qubits for analogous control protocols. The dashed line shows the microreversibility effect whereas the continuous line shows evolution without time reversal during the same cycle. For a quantum adiabatic process ($\omega \ll \omega^{\text{res}}$) both dynamics coincide. The autocorrelation function $\mathcal{A}(t) = \langle \Psi(0) | \Psi(t) \rangle$ (see Supplemental Material [28]) corroborates the effect. The irreversible character of the process is caused by the nonadiabatic transitions that accumulate during LZ passages, so that after a complete expansion-compression cycle the system moves away from the initial state.

Work exchange.—Assume that the quantum system has been thermalized with a thermal reservoir at temperature T . The first measurement of $\mathcal{H}(\lambda_0)$ is performed, with results $\mathcal{E}_k(\lambda_0)$. Therefore the system is described by the density matrix

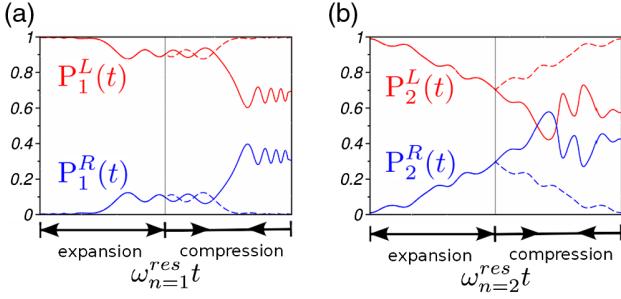


FIG. 2. Particle occupations $P_n^L = \int_{-\infty}^0 |\Psi(x)|^2 dx$ and $P_n^R = \int_0^\infty |\Psi(x)|^2 dx$ for the left-side (red) and right-side (blue) quantum wells during a single expansion-compression stroke. Solid lines represent evolution without time reversal and dashed lines describe the microreversibility effect. The effect is shown for the first ($n = 1$) (a) and second ($n = 2$) (b) LZ anticrossings.

$$\hat{\rho}(0) = \sum_k \frac{e^{-\beta\mathcal{E}_k(\lambda_0)}}{Z(\lambda_0)} |\phi_k(\lambda_0)\rangle\langle\phi_k(\lambda_0)|, \quad (8)$$

where $\beta = 1/k_B T$, $Z(\lambda_0)$ is the partition function and $p_k(\lambda_0) \equiv e^{-\beta\mathcal{E}_k(\lambda_0)}/Z(\lambda_0)$ are the Gibbs ensemble probabilities of the unperturbed system. The system is then isolated from the heat reservoir and undergoes work strokes described by the unitary transformation $\mathcal{U}(t, 0)$. Therefore, $p_k(t) = p_k(\lambda_0)$ and only the quantum states evolve in time to yield $\hat{\rho}(t) = \sum_n p_k(\lambda_0) |\Psi_k(t)\rangle\langle\Psi_k(t)| \equiv \sum_k p_k(\lambda_0) \hat{\rho}_k(t)$. Thus, to study the quantum properties we focus on the matrix $\hat{\rho}_k(t)$ before taking the ensemble average. For the quantum state $|\Psi_k(t)\rangle = \mathcal{U}(t, 0) |\phi_k(\lambda_0)\rangle = \sum_n C_n^k(t) |\phi_n(\lambda_t)\rangle$, in the representation of the adiabatic eigenstates, we have $\rho_{n,m}^k(t) = C_n^k(t) [C_m^k(t)]^*$. The average energy of the quantum system is given by $E_k(t) = \text{Tr}[\rho_k(t)\mathcal{H}(t)] = \sum_n |C_n^k(t)|^2 \mathcal{E}_n(t)$; notice that the work stroke is a nonequilibrium process. If the isolated quantum system undergoes a finite time process, driven by the time-dependent Hamiltonian $\mathcal{H}[\lambda(t)]$, within the time interval $t \in [0, \tau]$, the change of energy is

$$\Delta E_k = \int_0^\tau \{\text{Tr}[\dot{\rho}_k(t)\mathcal{H}(t)] + \text{Tr}[\rho_k(t)\dot{\mathcal{H}}(t)]\} dt. \quad (9)$$

However, for a work stroke that is carried out on a thermally isolated system, the energy exchanged with the bath (heat) is zero. In fact, $\mathcal{Q}_k = \int_0^\tau \text{Tr}[\dot{\rho}_k(t)\mathcal{H}(t)] dt = 0$, which can be demonstrated by substituting $\dot{\rho}_k(t) = (i/\hbar)[\rho_k(t), \mathcal{H}(t)]$ into the previous equation. Therefore, we have for the work stroke on a thermally isolated quantum system

$$\dot{E}_k = \dot{\mathcal{W}}_k = \text{Tr}[\rho_k(t)\dot{\mathcal{H}}(t)] \quad (10)$$

$$= \dot{\mathcal{W}}_{\text{pop}} + \dot{\mathcal{W}}_{\text{coh}} = \sum_n (P_n^k \dot{\mathcal{E}}_n + \dot{P}_n^k \mathcal{E}_n), \quad (11)$$

where $P_n^k = |C_n^k(t)|^2$. Note that \mathcal{W} , in Eq. (11), denotes the work done on the system. Thus by making use of Eq. (3) in Eq. (11), the work exchanged with the quantum system during a finite time process can be written as

$$\begin{aligned} \mathcal{W}_k = & \int_0^\tau \left(\sum_n P_n^k \frac{\partial \mathcal{E}_n}{\partial \lambda} + 2 \sum_{n>m} \text{Re}(\rho_{n,m}^k) \right. \\ & \times \left. \langle \phi_n | \partial_\lambda \phi_m \rangle (\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_n) \right) \dot{\lambda} dt, \end{aligned} \quad (12)$$

where $\dot{\mathcal{W}}_{\text{coh}} = \sum_n \dot{P}_n^k \mathcal{E}_n$ is explicitly written, with $\partial_\lambda \equiv \partial/\partial\lambda$. The first term on the right-hand side of Eq. (12) is herein denoted \mathcal{W}_{pop} because it depends on the populations $P_n^k(t)$ of the adiabatic states; it could also be associated with incoherent work for systems in equilibrium with a thermal bath. On the other hand, the term \mathcal{W}_{coh} is nonzero only if there are quantum coherences in the working fluid, as evinced by the off-diagonal elements $\rho_{n,m}^k$. In addition, this term also depends on the rate of the work stroke through the nonadiabatic coupling term $\langle \phi_n | \dot{\phi}_m \rangle$. For instance, if work is performed in the quasi-static (quantum-adiabatic) regime this term vanishes.

The term $\dot{\mathcal{W}}_{\text{coh}}$ is associated in some studies with the notion of work carried out against an inner quantum friction [9–11]. If a working medium is not completely controllable by the external field, thus $[\mathcal{H}(t + \delta t), \mathcal{H}(t)] \neq 0$ and quantum coherences arise [12,29,30] (see Supplemental Material [28]). It has also been pointed out [9] that performance characteristics for such a system can be described as a quantum engine subject to a phenomenological inner friction. We determine the reaction force produced on the movable wall (control parameter) due to the creation of quantum coherences in the working medium and, then, calculate the work performed against this force. The force exchanged between the quantum system and the work repository due to $\dot{\mathcal{W}}_{\text{coh}}$ is obtained from Eq. (12) as

$$\mathcal{F}_{\text{coh}}^k = 2 \sum_{n>m} \text{Re}(\rho_{n,m}^k) \langle \phi_n | \partial_\lambda \phi_m \rangle (\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_n). \quad (13)$$

It can be calculated analytically for the present model by using the Hellmann-Feynman theorem on $\partial_\lambda \langle \phi_n | \mathcal{H} | \phi_m \rangle$,

$$\langle \phi_n | \partial_\lambda \mathcal{H} | \phi_m \rangle = \partial_\lambda \mathcal{E}_m(\lambda) \delta_{n,m} + (\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_n) \mathbf{d}_{n,m}, \quad (14)$$

where $\mathbf{d}_{n,m} \equiv \langle \phi_n | \partial_\lambda \phi_m \rangle = -\langle \phi_m | \partial_\lambda \phi_n \rangle$. The first term on the right side of Eq. (14) describes the adiabatic force exchanged with the work repository for work strokes performed in the quantum-adiabatic regime, $\omega \ll \omega_{\text{res}}$, while the second term is associated with the population transfer between adiabatic eigenstates. The former constitute diagonal matrix elements whereas the latter give rise to off-diagonal matrix elements; notice that $d_{n,n} = 0$, for $\partial_\lambda \langle \phi_n(\lambda) | \phi_n(\lambda) \rangle = 0$. We shall focus on the nonadiabatic off-diagonal terms that yield $\mathbf{d}_{n,m} = \langle \phi_n | \partial_\lambda \phi_m \rangle = \langle \phi_n | \partial_\lambda \mathcal{H} | \phi_m \rangle / (\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_n)$, for $n \neq m$. Substitution of $\mathbf{d}_{n,m}$

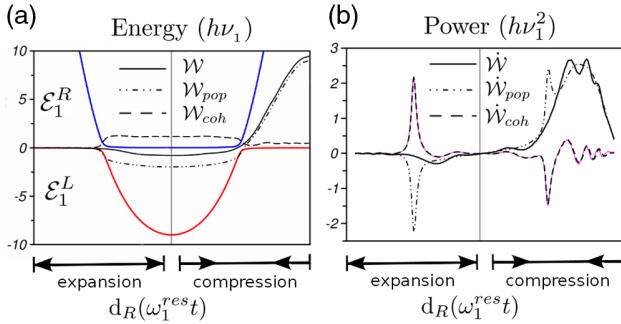


FIG. 3. (a) Energy variation of the quantum system during a single expansion-compression work stroke: $\Delta E = \mathcal{W} = \mathcal{W}_{\text{pop}} + \mathcal{W}_{\text{coh}}$. Also shown for guidance, the time evolution of the adiabatic energies \mathcal{E}_1^R (blue) and \mathcal{E}_1^L (red). Process carried out in resonance with the first ($n = 1$) LZ anticrossing. (b) Power exchanged with the work repository. The blue line is $\mathcal{F}_{\text{coh}} d\lambda/dt$ (magenta line), with \mathcal{F}_{coh} given by Eq. (15).

into Eq. (13) yields $\mathcal{F}_{\text{coh}}^k = 2 \sum_{n>m} \text{Re}(\rho_{n,m}^k) \langle \phi_n | \partial_\lambda \mathcal{H} | \phi_m \rangle$ and then, by making use of Eqs. (1) and (2), we have $\langle \phi_n | \partial_\lambda \mathcal{H} | \phi_m \rangle = -V \phi_n(\lambda) \phi_m(\lambda)$, where, in the present model, λ stands for the position of the movable wall (or width of the right-side quantum well). Also notice that $\phi_n(x; \lambda_t)$ and $\phi_m(x; \lambda_t)$ are real eigenfunctions of the Hamiltonian $\mathcal{H}(\hat{x}; \lambda(t))$. Therefore,

$$\mathcal{F}_{\text{coh}}^k = -2V \sum_{n>m} \text{Re}(\rho_{n,m}^k) \phi_n(\lambda_t) \phi_m(\lambda_t). \quad (15)$$

The average nonadiabatic reaction force acting on the wall of the quantum well is calculated with the Gibbs ensemble weights as $\mathcal{F}_{\text{coh}} = \sum_k p_k \mathcal{F}_{\text{coh}}^k$. Note that the force [Eq. (15)] is due to quantum coherences built in the working medium by the work stroke, $\dot{\mathcal{W}}_{\text{coh}} = \mathcal{F}_{\text{coh}} \dot{\lambda}$.

Two-level systems.—Let us analyze the work performed at the lowest Landau-Zener transition. We consider an expansion-compression work stroke by which the width of the movable quantum well, $d_R \equiv \lambda$, changes according to $d_R(t) = d_L [1 - \cos(\omega t)/2]$. Figures 3(a) and 3(b) describe a work stroke performed at the frequency $\omega_{n=1}^{\text{res}}$ analogous experiments are performed with SC flux qubits [25,26] by applying a radio frequency (rf) field to drive the qubit back and forth through avoided crossings, and likewise with charge qubits driven by rf gate charge sweeps [27]. Starting from the ground state $|\phi_1^L\rangle$, the LZ passage puts the system in a quantum coherent state. However, the subsequent compression does not restore the system to its original state. The average energy E does not follow the adiabatic path either, which is described in Fig. 3(a) by the evolution of the adiabatic energies $\mathcal{E}_{n=1}^{L,R}$ (red and blue curves)—the behavior for quasistatic (adiabatic) and sudden (nonadiabatic) processes are presented in the Supplemental Material [28]. For the resonant regime, there is considerable power consumed to produce quantum coherences, which is

associated with the phenomenological inner friction. As a consequence, $\mathcal{W}_{\text{coh}} > 0$ and $|\Delta E| < |\mathcal{W}_{\text{pop}}|$; thus, the efficiency for work output is decreased during the expansion stroke, and partially restored during the compression; herein work output means the total work performed during each cycle. Figure 3(b) shows the behavior of the power exchanged during the stroke, $\dot{\mathcal{W}} = \dot{\mathcal{W}}_{\text{pop}} + \dot{\mathcal{W}}_{\text{coh}}$. Notice that $\dot{\mathcal{W}}_{\text{coh}}$ changes sign for expansion and compression. For the sake of comparison we plotted together $\dot{\mathcal{W}}_{\text{coh}} = \dot{E} - \dot{\mathcal{W}}_{\text{pop}}$ (black dashed line) and $\mathcal{F}_{\text{coh}} \dot{\lambda}$ (magenta line), with \mathcal{F}_{coh} given by Eq. (15).

Work fluctuations.—An important issue for mesoscopic engines, both quantum and classical, is the work fluctuation distribution after a sequence of driving cycles [31]. Assume that the system is described at $t = 0$ by the thermalized density matrix given by Eq. (8). Then, during the work stroke it is isolated from the thermal bath (or put into a weak coupling environment), so that the unitary transformation \mathcal{U} holds. Therefore, we can use [15,16]

$$P(\mathcal{W}) = \sum_{n,m} \delta(\mathcal{W} - [\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_n]) |C_m^n(\tau)|^2 \frac{e^{-\beta \mathcal{E}_n(\lambda_0)}}{Z(\lambda_0)} \quad (16)$$

to calculate the work fluctuation distribution. For the cyclic expansion-compression stroke $\mathcal{H}(\lambda_\tau) = \mathcal{H}(\lambda_0)$; therefore, the adiabatic basis set is the same at λ_0 and at λ_τ . Thus Eq. (16) simplifies to

$$P(\mathcal{W}) = \frac{1}{Z(\lambda_0)} \sum_{n,m} \delta(\mathcal{W} - [\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_n]) |C_m^n(\tau)|^2 e^{-\beta \mathcal{E}_n(\lambda_0)}. \quad (17)$$

For a series of periodic expansion-compression cycles, we verify that the work distribution satisfies the Jarzynski-Bochkov-Kuzovlev equality $\langle e^{-\beta \mathcal{W}} \rangle = \int P(\mathcal{W}) \exp(-\beta \mathcal{W}) d\mathcal{W} = 1$. Notice that our definition of work, $d\mathcal{H}(\lambda_t)/dt = \mathcal{F} d\lambda/dt$, which is more appropriate for describing an engine, corresponds to the framework used by Bochkov and Kuzovlev [18] in their original paper. The Supplemental Material [28] presents $P(\mathcal{W})$, obtained with Eq. (17) for various initial temperatures after 20 expansion-compression cycles.

Equivalence with flux qubit.—To conclude we consider the functional equivalence of the quantum piston engine and a rf-SQUID flux qubit. The concept is herein presented for a symmetric double quantum well system [Fig. 4(a)], where the focus is on the doublet formed by the symmetric (S) and antisymmetric (AS) states that constitute the lowest 2-level system. The model system is equivalent to a flux qubit biased by an external static magnetic flux $\Phi_{\text{ext}} = \Phi_0/2$, [19,20] coupled to an electromagnetic (em) resonator [5,32] that drives the qubit with a rf, as shown in Fig. 4(b). Let us consider that one of the walls oscillates with a small amplitude (1% of the QW width) at the resonant frequency $\omega = \omega_{01}$ of the doublet, then work

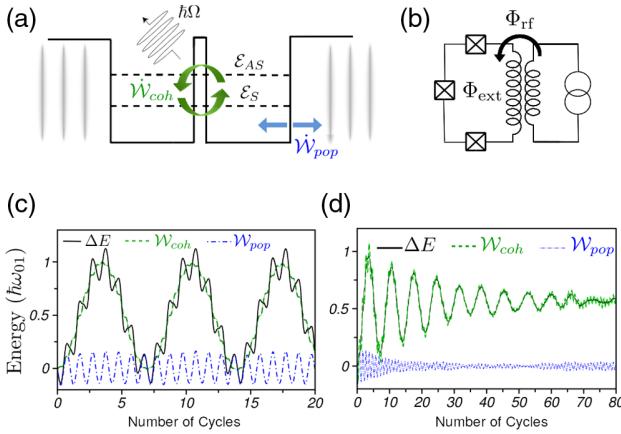


FIG. 4. (a) Symmetric double quantum well (DQW) system and the doublet formed by symmetric (S) and antisymmetric (AS) states (well width is 100 Å, barrier width is 45 Å, potential height is 250 meV, $\hbar\omega_0 = 1.7253$ meV). (b) Scheme of a rf-SQUID flux qubit. (c) Work exchange $\Delta E = \mathcal{W}_{pop} + \mathcal{W}_{coh}$ without dephasing noise. (d) Work exchange with dephasing noise.

is done on the system in two ways [Fig. 4(c)]: a classiclike work component $\mathcal{W}_{pop} = \sum_n \int P_n \dot{\mathcal{E}}_n dt$ that follows the driving with ω_0 (blue dot-dashed line), and work $\mathcal{W}_{coh} = \int \mathcal{F}_{coh} \lambda dt$ that produces coherent energy that oscillates with the Rabi frequency $\Omega = \gamma/\hbar$ (green dashed line), where γ is associated with the strength of the LZ transition. The coherent energy (\mathcal{W}_{coh}) could, in principle, be transferred to a second em resonator coupled to the SQUID and measured with a dc-SQUID magnetometer, whereby the corresponding \mathcal{F}_{coh} could be obtained. We then analyze how the quantum piston is affected by extrinsic dephasing (relaxation time T_2^*), such as noise from the leads that are coupled to read-out devices or used to apply flux or charge biases. Thus, we apply a classical Gaussian noise to the driving parameter, $\dot{\lambda}(t) = (\lambda_0 \omega_0 / 100) \cos [(\omega_0 t + \varphi(t))] t$, with noise distribution $P(\varphi) \propto \exp(-\varphi^2 / 2\omega_0^2)$, then, an ensemble average over 78 trajectories is carried out. We observe that this dephasing in the driving decreases the amplitude of the quantum coherent signal, which decays exponentially with $\Gamma_2^* \approx 0.03\Omega$ [Fig. 4(d)].

The authors are grateful for financial support from CNPq and FAPESC.

- [1] K. E. Dorfman, D. V. Voronine, S. Mukamel, and M. O. Scully, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **110**, 2746 (2013).
- [2] P. J. M. Johnson, A. Halpin, T. Morizumi, O. P. E. Valentyn I. Prokhorenko, and R. J. D. Miller, *Nat. Chem.* **7**, 980 (2015).
- [3] A. Chenu and G. Scholes, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **66**, 69 (2015).
- [4] P. Kukura, D. W. McCamant, S. Yoon, D. B. Wandschneider, and R. A. Mathies, *Science* **310**, 1006 (2005).
- [5] M. H. devoret and J. M. Martinis, *Quantum Inf. Process.* **3**, 163 (2004).
- [6] R. J. Schoelkopf and S. M. Girvin, *Nature (London)* **451**, 664 (2008).
- [7] F. Yans, S. Gustavsson, A. Kamal, J. Birenbaum, A. P. Sears, D. Hover, T. J. Gudmundsen, D. Rosenberg, G. Samach, S. Weber, J. L. Yoder, T. P. Orlando, J. Clarke, A. J. Kerman, and W. D. Oliver, *Nat. Commun.* **7**, 12964 (2016).
- [8] S. O. Valenzuela, W. D. Oliver, D. M. Berns, K. K. Berggren, L. S. Levitov, and T. P. Orlando, *Science* **314**, 1589 (2006).
- [9] R. Kosloff and T. Feldmann, *Phys. Rev. E* **65**, 055102 (2002).
- [10] Y. Rezek and R. Kosloff, *New J. Phys.* **8**, 83 (2006).
- [11] F. Plastina, A. Alecce, T. J. G. Apollaro, G. Falcone, G. Francica, F. Galve, N. Lo Gullo, and R. Zambrini, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 260601 (2014).
- [12] R. Uzdin, A. Levy, and R. Kosloff, *Phys. Rev. X* **5**, 031044 (2015).
- [13] T. Feldmann and R. Kosloff, *Phys. Rev. E* **61**, 4774 (2000).
- [14] C. Jarzynski, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2690 (1997).
- [15] P. Talkner, P. Hänggi, and M. Morillo, *Phys. Rev. E* **77**, 051131 (2008).
- [16] M. Campisi, P. Hänggi, and P. Talkner, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 771 (2011).
- [17] M. Campisi, P. Talkner, and P. Hänggi, *Phil. Trans. R. Soc. A* **369**, 291 (2011).
- [18] G. Bochkov and Y. Kuzovlev, *Physica (Amsterdam)* **106A**, 443 (1981).
- [19] J. Clarke and F. K. Wilhelm, *Nature (London)* **453**, 1031 (2008).
- [20] C. H. van der Wal, A. C. J. ter Haar, F. K. Wilhelm, R. N. Schouten, C. J. P. M. Harmans, T. P. Orlando, S. Lloyd, and J. E. Mooij, *Science* **290**, 773 (2000).
- [21] A. Torres, R. S. Oliboni, and L. G. C. Rego, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 4927 (2015).
- [22] R. S. Oliboni, G. Bortolini, A. Torres, and L. G. C. Rego, *J. Phys. Chem. C* **120**, 27688 (2016).
- [23] N. V. Vitanov, *Phys. Rev. A* **59**, 988 (1999).
- [24] F. Brito, F. Rouxinol, M. D. LaHaye, and A. O. Caldeira, *New J. Phys.* **17**, 075002 (2015).
- [25] W. D. Oliver, Y. Yu, J. C. Lee, K. K. Berggren, L. S. Levitov, and T. P. Orlando, *Science* **310**, 1653 (2005).
- [26] D. M. Berns, W. D. Oliver, S. O. Valenzuela, A. V. Shytov, K. K. Berggren, L. S. Levitov, and T. P. Orlando, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 150502 (2006).
- [27] M. Sillanpää, T. Lehtinen, A. Paila, Y. Makhlin, and P. Hakonen, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 187002 (2006).
- [28] See Supplemental Material at <http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevLett.119.090601> for supporting information.
- [29] R. Kosloff and A. Levy, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **65**, 365 (2014).
- [30] G. Katz and R. Kosloff, *Entropy* **18**, 186 (2016).
- [31] M. Campisi, *J. Phys. A* **47**, 245001 (2014).
- [32] M. J. Everitt, P. Stiffell, T. D. Clark, A. Vourdas, J. F. Ralph, H. Prance, and R. J. Prance, *Phys. Rev. B* **63**, 144530 (2001).

ANEXO B – Material Suplementar do Artigo

Supplemental Material: Supplemental Material:Supplemental Material: Superconducting qubits as mechanical quantum engines, and quantum work effects

KEWIN SACHTLEBEN, KAHIO T. MAZON, LUIS G. C. REGO

Department of Physics, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900, Florianópolis, SC - Brazil

Reversible versus irreversible dynamics. There are three general dynamical regimes in LZ theory which can be described by the parameter $\zeta \equiv |V_{mn}|^2/\hbar|\dot{\mathcal{E}}_m - \dot{\mathcal{E}}_n|$. The trivial ones are the adiabatic quasi-static regime ($\zeta \ll 1$, or $\nu \ll \nu_{res}$) and the sudden nonadiabatic regime ($\zeta \gg 1$, or $\nu \gg \nu_{res}$). The interesting regime ($\nu \approx \nu_{res}$), studied by Stueckelberg, maximizes the coherent coupling during the avoided crossing. In the resonant regime the nonadiabatic effects build up for each LZ passage, so that after a complete expansion/compression cycle we have the system far from its original state. A detailed study reveals, however, that there are, in fact, various transition times in LZ theory¹.

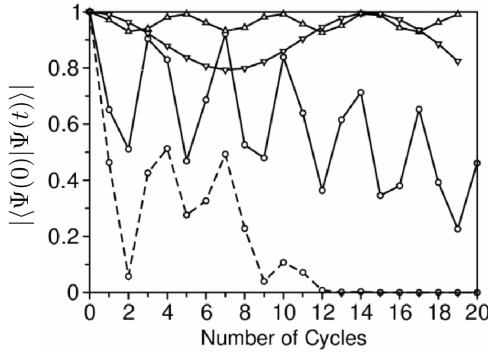


FIG. 1. Autocorrelation function $A(t) = |\langle \Psi(0)|\Psi(t)\rangle|$ plotted as a function of the number of expansion/compression cycles. The solid lines describe dynamics initiated at the fundamental LZ avoided crossing ($\mathcal{E}_1^L \leftrightarrow \mathcal{E}_1^R$). Three regimes are considered: the adiabatic quasi-static $\omega \ll \omega_1^{res}$ (triangle up), nonadiabatic sudden limit $\omega \gg \omega_1^{res}$ (triangle down) and resonant $\omega = \omega_1^{res}$ (circle). The dashed line describes dynamics initiated at the second LZ avoided avoided crossing, driven by a work strokes carried out at $\omega = \omega_2^{res}$.

In addition to the diabatic (QW state) populations shown in Figure 2 of the paper, the autocorrelation function $A(t) = |\langle \Psi(0)|\Psi(t)\rangle|$ (shown herein, details in Figure 1) enlightens the nature of the irreversible effect observed during the expansion/compression cycle. For a quantum adiabatic process ($\omega \ll \omega^{res}$, triangle up) the dynamics approximately reversible. The same holds for the sudden nonadiabatic process ($\omega \gg \omega_1^{res}$, triangle down); the recurrences are bigger but should decrease asymptotically. The irreversible effect is observed at frequency $\omega_n^{res} \equiv \min\{|\mathcal{E}_n^R - \mathcal{E}_n^L|\}/\hbar$ (circle) that gives rise to interband transitions and, thus, dephasing. This effect is amplified for a dynamics initiated at the second LZ avoided crossing (dashed-line), because it has more states

nearby and it is closer to the continuum. The effect may be associated with internal entropy production caused by the nonadiabatic transitions, via Shannon entropy $S^S = -k \sum_n P_n \ln P_n$. It is important to point out, however, that the von Neumann entropy $S^{vN} = -kTr(\rho \ln \rho)$ remains constant during for unitary processes.

Density Matrix. We consider the time evolution of the density matrix during a unitary transformation. Assume that the quantum system was initially thermalized with a thermal reservoir at temperature T . The first measurement of $\mathcal{H}(\lambda_0)$ is performed, with results $\mathcal{E}_k(\lambda_0)$. Therefore the system is described by the density matrix

$$\hat{\rho}(0) = \sum_k \frac{e^{-\beta \mathcal{E}_k(\lambda_0)}}{Z(\lambda_0)} |\phi_k(\lambda_0)\rangle \langle \phi_k(\lambda_0)| \quad (1)$$

$$= \sum_k p_k(\lambda_0) |\phi_k(\lambda_0)\rangle \langle \phi_k(\lambda_0)|, \quad (2)$$

where $\beta = 1/k_B T$, $Z(\lambda_0)$ is the partition function and $p_k(\lambda_0) \equiv e^{-\beta \mathcal{E}_k(\lambda_0)}/Z(\lambda_0)$ are the Gibbs ensemble probabilities of the unperturbed system. The system is then isolated from the heat reservoir and undergoes work strokes described by the unitary transformation $\mathcal{U}(t, 0)$. Therefore,

$$\hat{\rho}(t) = \sum_k p_k(\lambda_0) \mathcal{U}(t, 0) |\phi_k(\lambda_0)\rangle \langle \phi_k(\lambda_0)| \mathcal{U}^\dagger(t, 0) \quad (3)$$

$$= \sum_k p_k(\lambda_0) |\Psi_k(t)\rangle \langle \Psi_k(t)|, \quad (4)$$

where $|\Psi(t)\rangle = \mathcal{U}(t, 0)|\psi_k\rangle = \sum_n C_n^k(t)|\phi_n\rangle$ has undergone a quantum nonadiabatic time evolution. In the representation of the adiabatic eigenstates, we have $\rho_{n,m}^k(t) = C_n^k(t)[C_m^k(t)]^*$. Thus, to study the quantum properties we focus on the matrix $\hat{\rho}_k(t)$ before taking the ensemble average.

Work Fluctuations. In the following we present nonequilibrium work fluctuation distributions, $P(W)$, calculated for various initial temperatures. Assume that the system is described at $t = 0$ by the thermalized density matrix given by Eq. (2). Then, during the work stroke the quantum system is isolated from the thermal bath (or put into a weak coupling condition), so that the unitary transformation \mathcal{U} holds approximately. Therefore we can use^{2,3}

$$P(W) = \sum_{n,m} \delta(W - [\mathcal{E}_m^\tau - \mathcal{E}_n^0]) |\langle \phi_m(\lambda_\tau) | \mathcal{U}(\tau, 0) \phi_n(0) \rangle|^2 p_n(\lambda_0) \quad (5)$$

to calculate the work fluctuation distribution. Notice, however, that $\mathcal{H}(\lambda_\tau) = \mathcal{H}(\lambda_0)$ for the cyclic expansion/compression stroke and, thereby, the adiabatic basis

set is the same at λ_0 and λ_τ . Thus Eq. (5) simplifies to

$$P(\mathcal{W}) = \frac{1}{Z(\lambda_0)} \sum_{n,m} \delta(\mathcal{W} - [\mathcal{E}_m - \mathcal{E}_n]) |C_m^n(\tau)|^2 e^{-\beta \mathcal{E}_n(\lambda_0)}. \quad (6)$$

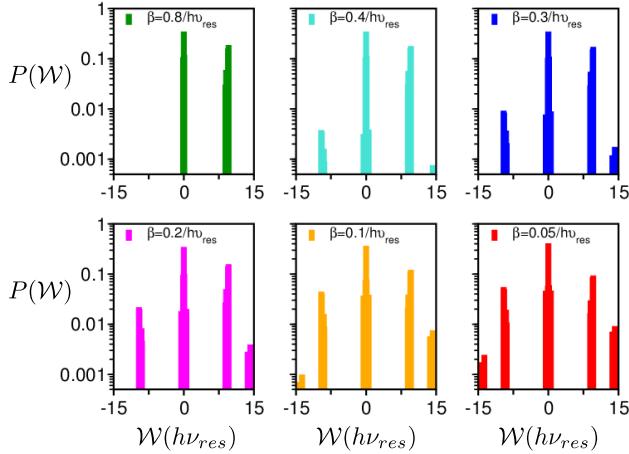


FIG. 2. Work fluctuation distributions $P(\mathcal{W})$ as a function of the energy \mathcal{W} , obtained with Eq. (6) for various temperatures, after 20 expansion/compression cycles carried out at the frequency $\omega = \omega_1^{res}$.

Figure 2 shows various graphs of nonequilibrium work distribution function $P(\mathcal{W})$, calculated for 20 expansion/compression cycles. Prior to the work strokes the quantum system was thermalized at different tempera-

tures, given by $h\nu_{res}/k_B T = 0.8, 0.4, 0.3, 0.2, 0.1$ and 0.05 , where $h\nu_{res}$ stands for the resonance energy of the lowest doublet. All of the work distributions satisfy the Jarzynski-Bochkov-Kuzovlev equality $\langle e^{-\beta \mathcal{W}} \rangle = \int P(\mathcal{W}) \exp(-\beta \mathcal{W}) d\mathcal{W} = 1$. Notice that our definition of work, $d\mathcal{H}(\lambda_t)/dt = \mathcal{F}d\lambda/dt$, corresponds to the framework used by Bochkov and Kuzovlev⁴ in their original paper, which was later denoted as *exclusive* work by Jarzynski^{5,6}. At the lower temperatures ($h\nu_{res}/k_B T = 0.8, 0.4$ and 0.3) the work distribution $P(\mathcal{W})$ is positively skewed because the quantum system is mostly receiving energy from the work repository. As the temperature increases ($h\nu_{res}/k_B T = 0.2, 0.1$ and 0.05) and higher doublets become thermally occupied the work distribution becomes more symmetric. The measurement of nonequilibrium work fluctuations in actual SC quantum devices has so far not been accomplished due to technical difficulties. However there are theoretical simulations that take the specific characteristics of SC qubits into account, for instance, for a charge qubit⁷, and the simulation results match the results obtained herein for the conceptual quantum-piston model.

Coherence and commutation relations. If a working medium is not completely controllable by the external field, thus $[\mathcal{H}(t + \delta t), \mathcal{H}(t)] \neq 0$ and quantum coherences arise^{8–10}. In fact, for the sake of the argument, if we assume otherwise that $[\mathcal{H}(t + \delta t), \mathcal{H}(t)] = 0$, then the time propagator becomes $\mathcal{U}(t, 0) \rightarrow \mathcal{U}_{AD}(t, 0)$ and the dynamics is just adiabatic. Furthermore, in regard to the work fluctuations $P(\mathcal{W})$ given by Eq. (23) in the paper, the adiabatic assumption yields $|\langle \phi_m(\lambda_\tau) | \mathcal{U}_{AD}(\tau, 0) \phi_n(0) \rangle| = \delta_{m,n}$ and, therefore, $P(\mathcal{W}) = \delta(\mathcal{W})$. In this case the work exchange is zero, as expected for a continuous engine that operates without coherence.

-
- ¹ N. V. Vitanov, Phys. Rev. A **59**, 988 (1999).
² P. Talkner, P. Hänggi, and M. Morillo, Phys. Rev. E **77**, 051131 (2008).
³ M. Campisi, P. Hänggi, and P. Talkner, Rev. Mod. Phys. **83**, 771 (2011).
⁴ G. Bochkov and Y. Kuzovlev, Physica A **106**, 443 (1981).
⁵ M. Campisi, P. Talkner, and P. Hänggi, Philos. T. R. Soc. A **369**, 291 (2010).

- ⁶ C. Jarzynski, Phys. Rev. Lett. **78**, 2690 (1997).
⁷ F. Brito, F. Rouxinol, M. D. LaHaye, and A. O. Caldeira, New Journal of Physics **17**, 075002 (2015).
⁸ R. Uzdin, A. Levy, and R. Kosloff, Phys. Rev. X **5**, 031044 (2015).
⁹ R. Kosloff and A. Levy, Annu. Rev. Phys. Chem. **65**, 365 (2014).
¹⁰ G. Katz and R. Kosloff, Entropy **18**, 186 (2016).