

Información mutua y entropía de von Neumann en la dinámica cuántica de un modelo de acoplamiento Electrón-Núcleo

Martín, Méndez & Federico Manuel, Pont

Grupo de Teoría de la Materia Condensada (GTMC), Instituto de Física Enrique Gaviola (IFEG).

Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación (FaMAF), Universidad Nacional de Córdoba (UNC).

1. Resumen

La información mutua (MI) fue propuesta recientemente como un indicador de localización de partícula y correlación de partícula en un modelo simple de acoplamiento electrón-núcleo [1]. La MI puede computarse usando entropías diferenciales de Shannon calculadas a partir de densidades de probabilidad espaciales para el sistema global, para el electrón y para el núcleo. A pesar de algunos problemas conocidos en las interpretaciones de la entropía de Shannon, la información mutua es conocida por dar el límite continuo correcto de su contraparte discreta correspondiente [2]. Hemos hecho uso de una implementación novedosa del método de elementos finitos (FEM) [3] para resolver por primera vez los problemas de autovalores y evolución temporal asociados a una formulación débil [4] de la ecuación de Schrödinger. También, para comparar tanto los resultados de la información mutua como la evolución temporal cuántica obtenida mediante el FEM, la dinámica cuántica fue computada también usando el ya conocido y desarrollado paquete para dinámica cuántica MCTDH (Multi Configuration Time Dependent Hartree Method [5]). Además, la entropía de von Neumann fue computada para el mismo sistema cuántico y comparada con la MI.

[1] Schürger, Peter, and Volker Engel. "Information Theoretical Approach to Coupled Electron–Nuclear Wave Packet Dynamics: Time-Dependent Differential Shannon Entropies." *The Journal of Physical Chemistry Letters* 14 (2023): 334-339.

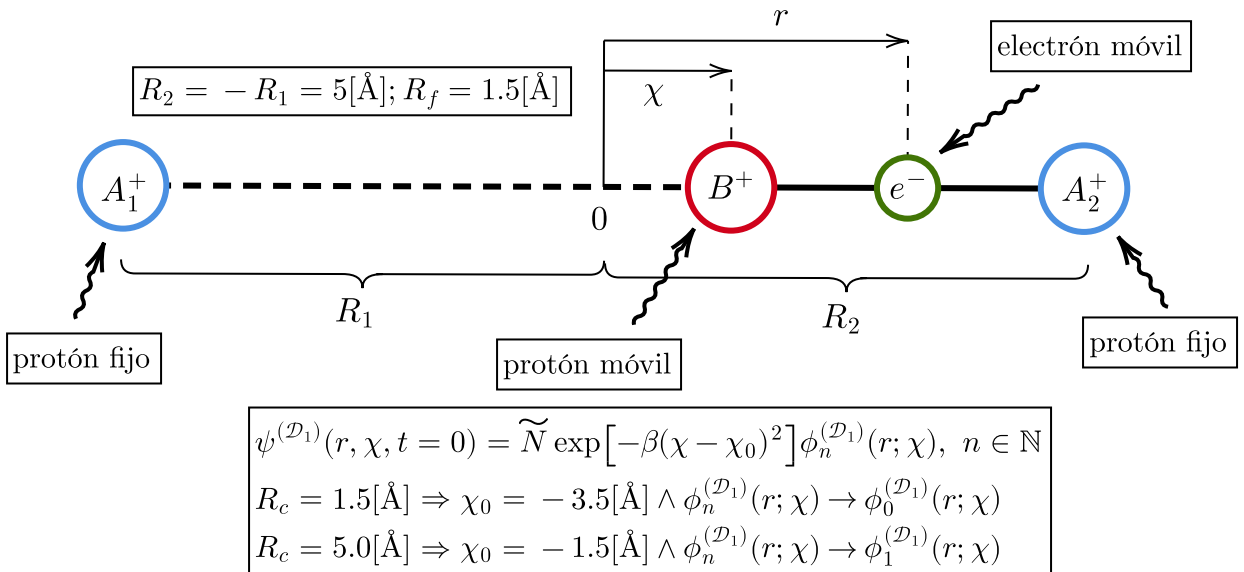
[2] Cover, Thomas M. *Elements of information theory*. John Wiley & Sons, 1999.

[3] Gridap. "GitHub - Gridap/Gridap.jl: Grid-based Approximation of Partial Differential Equations in Julia." GitHub, github.com/gridap/Gridap.jl.

[4] Larsson, Stig, and Vidar Thomée. *Partial differential equations with numerical methods*. Vol. 45. Berlin: Springer, 2003.

[5] Meyer, Hans-Dieter, Fabien Gatti, and Graham A. Worth, eds. *Multidimensional quantum dynamics: MCTDH theory and applications*. John Wiley & Sons, 2009.

El esquema del modelo es el siguiente:



2. Solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (problema de autovalores)

Buscamos diagonalizar el operador Hamiltoniano $\hat{H}^{(\mathcal{D}_1)}(r, \chi)$, donde r y χ son las coordenadas electrónica y nuclear respectivamente, entonces queremos resolver la ec. de Schrödinger independiente del tiempo (ecuación de autovalores):

$$\hat{H}(r, \chi)\phi^{(\mathcal{D}_1)}(r, \chi) = \lambda\phi^{(\mathcal{D}_1)}(r, \chi)$$

donde $\hat{H}(r, \chi) = \hat{T}(r, \chi) + \hat{V}(r, \chi)$ con

$$\begin{aligned}\hat{T}(r, \chi) &= \frac{(\hat{p}_e)^2}{2m_e} + \frac{(\hat{p}_n)^2}{2m_n} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{m_e}{m_n} \frac{\partial^2}{\partial \chi^2} \right) \\ \hat{V}(r, \chi) &= \frac{1}{|R_1 - \chi|} + \frac{1}{|R_2 - \chi|} - \frac{\text{erf}\left(\frac{|R_1 - r|}{R_f}\right)}{|R_1 - r|} - \frac{\text{erf}\left(\frac{|\chi - r|}{R_c}\right)}{|\chi - r|} - \frac{\text{erf}\left(\frac{|R_2 - r|}{R_f}\right)}{|R_2 - r|} \\ \hat{H}(r, \chi) &= \underbrace{\frac{(\hat{p}_e)^2}{2m_e} + \frac{(\hat{p}_n)^2}{2m_n}}_{:=\hat{T}^{(\Omega_{r,\chi})}(r, \chi)} + \underbrace{\frac{1}{|R_1 - \chi|} + \frac{1}{|R_2 - \chi|} - \frac{\text{erf}\left(\frac{|R_1 - r|}{R_f}\right)}{|R_1 - r|} - \frac{\text{erf}\left(\frac{|\chi - r|}{R_c}\right)}{|\chi - r|} - \frac{\text{erf}\left(\frac{|R_2 - r|}{R_f}\right)}{|R_2 - r|}}_{:=\hat{V}^{(\Omega_{r,\chi})}(r, \chi)}\end{aligned}$$

y notemos que podemos escribir la ecuación de autovalores anterior como una ecuación del tipo Sturm-Liouville con parámetros $p(r, \chi)$, $q(r, \chi)$, $r(r, \chi)$ definidos como,

$$\begin{cases} p(r, \chi) = ? (> 0) \\ q(r, \chi) = V(r, \chi) \\ r(r, \chi) = 1 (> 0) \end{cases} \Rightarrow [-\vec{\nabla}_{r,\chi} \cdot (p(r, \chi) \vec{\nabla}_{r,\chi}) + q(r, \chi)] u^{(\mathcal{D}_1)}(r, \chi) = \lambda r(r, \chi) u^{(\mathcal{D}_1)}(r, \chi)$$

sin embargo, la función $p(r, \chi)$ no es inmediata de determinar por ello, si escaleamos la coordenada nuclear como $R = \gamma\chi$ (con $\gamma = \text{cte} > 0$) entonces por regla de la cadena tendremos que

$$\frac{\partial^2}{\partial \chi^2} = \frac{\partial^2}{\partial R^2} \left(\frac{\partial R}{\partial \chi} \right)^2 + \frac{\partial}{\partial R} \frac{\partial^2 R}{\partial \chi^2} = \gamma^2 \frac{\partial^2}{\partial R^2} \text{ y definiendo } \frac{1}{\gamma^2} = \frac{m_e}{m_n} \Rightarrow \gamma = \sqrt{\frac{m_n}{m_e}} \text{ tendremos,}$$

$$\hat{T}(r, \chi) \xrightarrow{R=\gamma\chi} \hat{T}(r, R) = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{1}{m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\partial^2}{\partial R^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} (\nabla_{r,R})^2$$

y notemos que si $p(r, R) = \frac{\hbar^2}{2m_e}$ entonces,

$$\begin{aligned} [\vec{\nabla}_{r,R} \cdot (p(r, R) \vec{\nabla}_{r,R})] u^{(\mathcal{D}_2)}(r, R) &= \left(\frac{\partial}{\partial r} \hat{e}_r + \frac{\partial}{\partial R} \hat{e}_R \right) \cdot \left[\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial}{\partial r} \hat{e}_r + \frac{\partial}{\partial R} \hat{e}_R \right) \right] u^{(\mathcal{D}_2)}(r, R) \\ \Rightarrow [\vec{\nabla}_{r,R} \cdot (p(r, R) \vec{\nabla}_{r,R})] u^{(\mathcal{D}_2)}(r, R) &= \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial}{\partial r} \hat{e}_r + \frac{\partial}{\partial R} \hat{e}_R \right) \cdot \left(\frac{\partial u^{(\mathcal{D}_2)}(r, R)}{\partial r} \hat{e}_r + \frac{\partial u^{(\mathcal{D}_2)}(r, R)}{\partial R} \hat{e}_R \right) \\ &\quad \therefore [\vec{\nabla}_{r,R} \cdot (p(r, R) \vec{\nabla}_{r,R})] = \frac{\hbar^2}{2m_e} (\nabla_{r,R})^2 \end{aligned}$$

y tendremos la siguiente formulación de tipo Sturm-Liouville

$$\begin{cases} p(r, R) = \frac{\hbar^2}{2m_e} (> 0) \\ q(r, R) = V(r, R) \\ r(r, R) = 1 (> 0) \end{cases} \Rightarrow [-\vec{\nabla}_{r,R} \cdot (p(r, R) \vec{\nabla}_{r,R}) + q(r, R)] u^{(\mathcal{D}_2)}(r, R) = \lambda r(r, R) u^{(\mathcal{D}_2)}(r, R)$$

donde

$$\hat{V}(r, R) = \frac{1}{|R_1 - \gamma^{-1}R|} + \frac{1}{|R_2 - \gamma^{-1}R|} - \frac{\text{erf}\left(\frac{|R_1 - r|}{R_f}\right)}{|R_1 - r|} - \frac{\text{erf}\left(\frac{|\alpha^{-1}R - r|}{R_c}\right)}{|\gamma^{-1}R - r|} - \frac{\text{erf}\left(\frac{|R_2 - r|}{R_f}\right)}{|R_2 - r|}$$

Luego, las formas bilineales para considerar el problema débil de autovalores serán de la forma

$$\begin{cases} a(u^{(\mathcal{D}_2)}, v^{(\mathcal{D}_2)}) \stackrel{\text{def}}{=} \int_{\Omega^{(\mathcal{D}_2)}} \left\{ p(r, R) \left[\vec{\nabla}_{r,R} v^{(\mathcal{D}_2)}(r, R) \cdot \vec{\nabla}_{r,R} u^{(\mathcal{D}_2)}(r, R) \right] + q(r, R) v^{(\mathcal{D}_2)}(r, R) u^{(\mathcal{D}_2)}(r, R) \right\} d\Omega^{(\mathcal{D}_2)} \\ b(u^{(\mathcal{D}_2)}, v^{(\mathcal{D}_2)}) \stackrel{\text{def}}{=} \int_{\Omega^{(\mathcal{D}_2)}} r(r, R) u^{(\mathcal{D}_2)}(r, R) v^{(\mathcal{D}_2)}(r, R) d\Omega^{(\mathcal{D}_2)} \end{cases}$$

aquí las funciones Test $(v^{(\mathcal{D}_2)}(r, R))$ y Trial $(u^{(\mathcal{D}_2)}(r, R))$ viven cada una en un espacio complejo. Finalmente con el método numérico deberemos resolver un problema de la forma $a(u^{(\mathcal{D}_2)}, v^{(\mathcal{D}_2)}) = \lambda b(u^{(\mathcal{D}_2)}, v^{(\mathcal{D}_2)})$.

Una vez obtenidas las autofunciones en el domino escalado $\mathcal{D}_2 := \text{Dom}\{r, R\}$ podremos mapear dichas funciones al dominio original $\mathcal{D}_1 := \text{Dom}\{r, \chi\}$ teniendo en cuenta que

$$\phi^{(\mathcal{D}_2)}(r, R) = \phi^{(\mathcal{D}_2)}(r, \gamma\chi) \equiv \phi^{(\mathcal{D}_1)}(r, \chi)$$

y con la particularidad de que la normalización será

$$\begin{aligned} \text{norm}_{L_2} \left\{ \phi^{(\mathcal{D}_2)}(r, R) \right\} &= \sqrt{\int [\phi^{(\mathcal{D}_2)}(r, R)]^* \phi^{(\mathcal{D}_2)}(r, R) dr dR} \equiv \sqrt{\gamma \int [\phi^{(\mathcal{D}_2)}(r, \gamma\chi)]^* \phi^{(\mathcal{D}_2)}(r, \gamma\chi) dr d\chi} \\ &\Rightarrow \text{norm}_{L_2} \left\{ \phi^{(\mathcal{D}_2)}(r, R) \right\} = \sqrt{\gamma} \text{norm}_{L_2} \left\{ \phi^{(\mathcal{D}_1)}(r, \chi) \right\} \end{aligned}$$

y si se cumple que $\text{norm}_{L_2} \left\{ \phi^{(\mathcal{D}_2)}(r, R) \right\} = 1$ entonces también se cumplirá que $\text{norm}_{L_2} \left\{ \phi^{(\mathcal{D}_1)}(r, \chi) \right\} = \frac{1}{\sqrt{\gamma}}$ por lo que debemos multiplicar las autofunciones $\phi^{(\mathcal{D}_1)}(r, \chi)$ por un factor $\sqrt{\gamma}$ para asegurar una correcta normalización.

3. Calculo de densidades de probabilidad reducidas

Para calcular las densidad de probabilidad electrónica y nuclear, a partir de la densidad de probabilidad global del sistema hicimos uso de la función delta de Dirac. Entonces, por ejemplo, para la entropía electrónica tendremos por definición que $\rho_e^{(\mathcal{D}_1)}(r, t) := \int_{\chi} \rho^{(\mathcal{D}_1)}(r, \chi, t) d\chi$ y haciendo uso de la delta de Dirac tendremos,

$$\rho_e^{(\mathcal{D}_1)}(r, t) = \int_{\Omega^{(\mathcal{D}_1)}} \rho^{(\mathcal{D}_1)}(\tilde{r}, \chi, t) \delta(\tilde{r} - r) d\tilde{r} d\chi$$

y de forma análoga para la entropía nuclear tendremos por definición que $\rho_n^{(\mathcal{D}_1)}(\chi, t) := \int_r \rho^{(\mathcal{D}_1)}(r, \chi, t) dr$ entonces,

$$\rho_n^{(\mathcal{D}_1)}(\chi, t) = \int \rho^{(\mathcal{D}_1)}(r, \tilde{\chi}, t) \delta(\tilde{\chi} - \chi) dr d\tilde{\chi}$$

Ahora bien, estas integrales las debemos hacer para cada cada par de coordenadas r_i y R_i discretas. Entonces nos fabricaremos una matriz de valores discretos (tanto temporales como espaciales) para ambas densidades de la forma

$$\rho_e^{(\mathcal{D}_1)}(r, t) \approx \begin{pmatrix} \rho_e^{(\mathcal{D}_1)}(r_1, t_1) & \rho_e^{(\mathcal{D}_1)}(r_1, t_2) & \dots & \rho_e^{(\mathcal{D}_1)}(r_1, t_{n_t}) \\ \rho_e^{(\mathcal{D}_1)}(r_2, t_1) & \rho_e^{(\mathcal{D}_1)}(r_2, t_2) & \dots & \rho_e^{(\mathcal{D}_1)}(r_2, t_{n_t}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \rho_e^{(\mathcal{D}_1)}(r_{n_r}, t_1) & \rho_e^{(\mathcal{D}_1)}(r_{n_r}, t_2) & \dots & \rho_e^{(\mathcal{D}_1)}(r_{n_r}, t_{n_t}) \end{pmatrix}$$

$$\rho_n^{(\mathcal{D}_1)}(\chi, t) \approx \begin{pmatrix} \rho_n^{(\mathcal{D}_1)}(\chi_2, t_1) & \rho_n^{(\mathcal{D}_1)}(\chi_2, t_2) & \dots & \rho_n^{(\mathcal{D}_1)}(\chi_2, t_{n_t}) \\ \rho_n^{(\mathcal{D}_1)}(\chi_2, t_1) & \rho_n^{(\mathcal{D}_1)}(\chi_2, t_2) & \dots & \rho_n^{(\mathcal{D}_1)}(\chi_2, t_{n_t}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \rho_n^{(\mathcal{D}_1)}(\chi_{n_\chi}, t_1) & \rho_n^{(\mathcal{D}_1)}(\chi_{n_\chi}, t_2) & \dots & \rho_n^{(\mathcal{D}_1)}(\chi_{n_\chi}, t_{n_t}) \end{pmatrix}$$

donde

$$\rho_e^{(\mathcal{D}_1)}(r_i, t) = \int_{(\mathcal{D}_1)} \rho^{(\mathcal{D}_1)}(r, \chi, t) \delta(r - r_i) dr d\chi$$

$$\rho_n^{(\mathcal{D}_1)}(\chi_i, t) = \int \rho^{(\mathcal{D}_1)}(r, \chi, t) \delta(\chi - \chi_i) dr d\chi$$

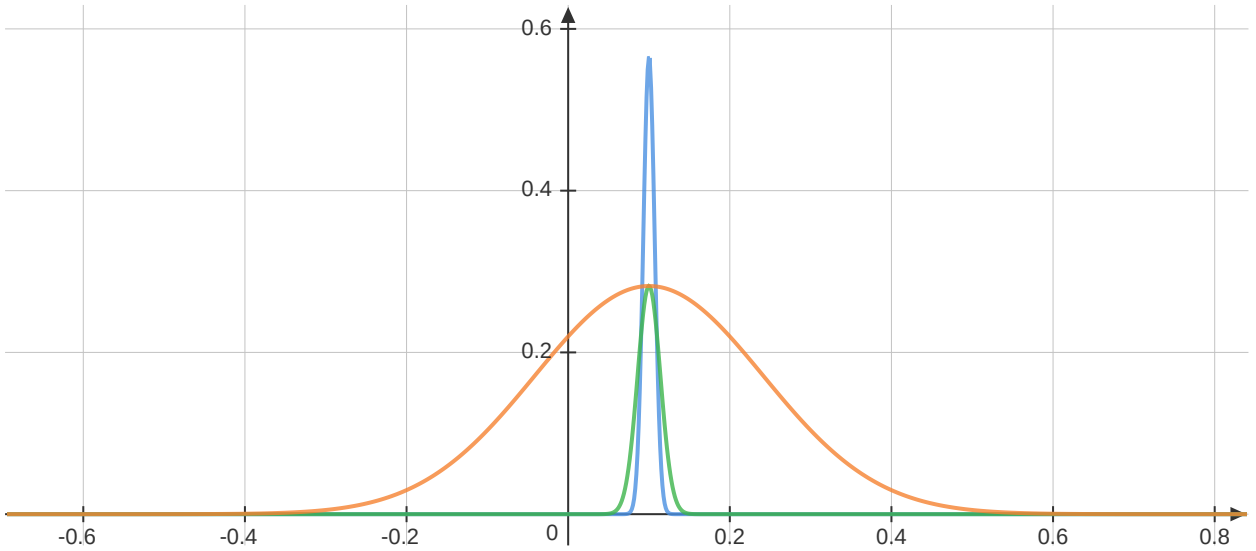
para valores de $\{r_i, \chi_i\} \in \mathcal{D}_1$.

3.1. Aproximación de la función generalizada delta de Dirac

Bump function

Teniendo en cuenta que la función generalizada delta de Dirac no existe en Julia, para aproximarla utilizamos la propiedad que involucra la sucesión de funciones tipo bump:

$$\delta(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \lim_{b \rightarrow 0} \frac{1}{|b|} \exp\left[-\left(\frac{x}{b}\right)^2\right]$$



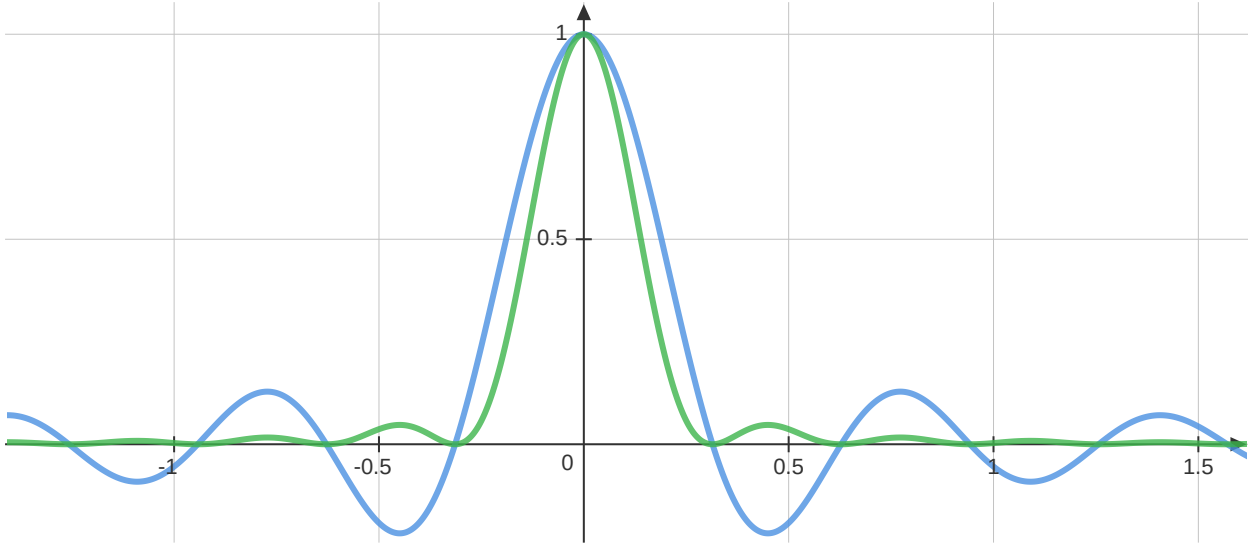
Bump Function - Wikipedia, https://en.wikipedia.org/wiki/Bump_function#Citations.

Rectangular function

$$\delta(x) = \lim_{a \rightarrow 0} f(x; a); f(x; a) = \begin{cases} \frac{1}{a} & \text{for } \frac{-a}{2} \leq x \leq \frac{a}{2} \\ 0 & \text{for other} \end{cases}$$

Other functions

$$\delta(x) = \frac{1}{\pi} \lim_{a \rightarrow \infty} \frac{\sin(ax)}{x} \wedge \delta(x) = \frac{1}{\pi a} \lim_{a \rightarrow \infty} \frac{\sin^2(ax)}{x^2}$$



Dirac Delta Function, <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59436-5.00025-8>.

La mejor opción de las aproximaciones mencionadas resultó ser la función rectangular, lo cual tiene cierto sentido entendiendo que los que buscamos en realidad no es una buena aproximación a la delta de Dirac sino una función de tipo Delta de Kronecker.

3.1.1. Normalización de las funciones delta de Dirac

Además en cada caso agregamos la condición de normalización de las funciones delta en el dominio de elementos finitos en el cual actúa como

$$\delta(r - r_i) \Big/ \int \delta(r - r_i) dr = 1 \wedge \delta(\chi - \chi_i) \Big/ \int \delta(\chi - \chi_i) d\chi = 1$$

entonces cómo sólo podemos realizar integraciones en el dominio bidimensional tendremos que

$$\delta_{norm}(r - r_i) \Big/ \int \delta_{norm}(r - r_i) dr d\chi = (\chi_{end} - \chi_{start})$$

$$\Rightarrow \delta_{norm}(r - r_i) = \frac{\delta(r - r_i)}{\left[\widetilde{N}_1 / (\chi_{end} - \chi_{start}) \right]}; \quad \widetilde{N}_1 = \int \delta(r - r_i) dr d\chi$$

$$\delta_{norm}(\chi - \chi_i) \Big/ \int \delta_{norm}(r - r_i) dr d\chi = (r_{end} - r_{start})$$

$$\Rightarrow \delta_{norm}(\chi - \chi_i) = \frac{\delta(\chi - \chi_i)}{\left[\widetilde{N}_2 / (r_{end} - r_{start}) \right]}; \quad \widetilde{N}_2 = \int \delta(\chi - \chi_i) dr d\chi$$

4. Cálculo de entropías diferenciales de Shannon e Información mutua

Una vez obtenido el cálculo para las densidades de probabilidad total ($\rho^{(\mathcal{D}_1)}(r, \chi, t)$), electrónica ($\rho_e^{(\mathcal{D}_1)}(r, t)$) y nuclear $\rho_n^{(\mathcal{D}_1)}(\chi, t)$ podremos obtener las entropías asociadas a cada una de ellas, como así también la información mutua ($I(t)$) tendremos

$$\begin{cases} S^{(\mathcal{D}_1)}(t) = - \int_{\Omega^{(\mathcal{D}_1)}} \rho^{(\mathcal{D}_1)}(r, \chi, t) \ln[\rho^{(\mathcal{D}_1)}(r, \chi, t)] dr d\chi \\ S_e^{(\mathcal{D}_1)}(t) = - \int_r \rho_e^{(\mathcal{D}_1)}(r, t) \ln[\rho_e^{(\mathcal{D}_1)}(r, t)] dr \\ S_n^{(\mathcal{D}_1)}(t) = - \int_\chi \rho_n^{(\mathcal{D}_1)}(\chi, t) \ln[\rho_n^{(\mathcal{D}_1)}(\chi, t)] d\chi \end{cases}$$

$$\Rightarrow I^{(\mathcal{D}_1)}(t) = \int_{\Omega^{(\mathcal{D}_1)}} \rho^{(\mathcal{D}_1)}(r, \chi, t) \ln \left[\frac{\rho^{(\mathcal{D}_1)}(r, \chi, t)}{\rho_e^{(\mathcal{D}_1)}(r, t) \rho_n^{(\mathcal{D}_1)}(\chi, t)} \right] dr d\chi = [S_n^{(\mathcal{D}_1)}(t) + S_e^{(\mathcal{D}_1)}(t) - S^{(\mathcal{D}_1)}(t)]$$

Por otro lado, como el problema de autovalores y evolución temporal se resuelve en un dominio bidimensional de elementos finitos la integral para $S(t)$ (integración en dominio bidimensional) se computa utilizando todas las herramientas de Gridap, sin embargo, las integrales parciales para $S_e(t)$ y $S_n(t)$ (integraciones en dominio unidimensional) podrían resolverse en el dominio bidimensional utilizando nuevamente la delta de Dirac de la siguiente manera:

$$S_e^{(\mathcal{D}_1)}(t) \equiv - \int_{\Omega^{(\mathcal{D}_1)}} \rho_e^{(\mathcal{D}_1)}(r, t) \ln[\rho_e^{(\mathcal{D}_1)}(r, t)] \delta(\chi) dr d\chi = \int_{\Omega^{(\mathcal{D}_1)}} f_e^{(\mathcal{D}_1)}(r, t) \delta(\chi) dr d\chi$$

$$S_n^{(\mathcal{D}_1)}(t) \equiv - \int_{\Omega^{(\mathcal{D}_1)}} \rho_n^{(\mathcal{D}_1)}(\chi, t) \ln[\rho_n^{(\mathcal{D}_1)}(\chi, t)] \delta(r) dr d\chi = \int_{\Omega^{(\mathcal{D}_1)}} f_n^{(\mathcal{D}_1)}(\chi, t) \delta(r) dr d\chi$$

Notemos que, como contamos con valores discretos de $\rho_e(r, t)$ y $\rho_n(\chi, t)$, antes de computar la integración, deberemos realizar una interpolación de las funciones discretas $f_e(r, t)$ y $f_n(\chi, t)$ y luego si, integrar con las herramientas de Gridap. Otra opción sería realizar las integraciones parciales para $S_e(t)$ y $S_n(t)$ utilizando algún método de integración numérica, por ejemplo, regla del Trapecio o regla de Simpson.

5. Solución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (evolución temporal)

Según la definición del operador evolución unitaria tenemos que,

$$|\psi(t)\rangle = \exp\left(\frac{-i\hat{H}t}{\hbar}\right) |\psi_0\rangle$$

y, si utilizamos la base de autoestados de \hat{H} el estado inicial podrá escribirse como combinación lineal de estos como

$$|\psi_0\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} c_n |\phi_n\rangle \text{ donde los } |\phi_n\rangle \text{ son } \hat{H}|\phi_n\rangle = E_n |\phi_n\rangle, n \in \mathbb{N}$$

La condición inicial debido empleada para la evolución del del estado cuántico fue,

$$\psi^{(\mathcal{D}_1)}(r, \chi, t = 0) = \widetilde{N} \exp[-\beta(\chi - \chi_0)^2] \phi_n^{(\mathcal{D}_1)}(r; \chi), n \in \mathbb{N}$$

donde \widetilde{N} es la constante de normalización tal que $\sqrt{\langle \psi_0^\chi | \psi_0^\chi \rangle} = 1$, observemos además que el estado $\phi_n^{(\mathcal{D}_1)}(r; \chi)$ corresponde al autoestado del problema electrónico (problema 1D manteniendo fija la coordenada nuclear y variando la coordenada electrónica). Además, debemos notar que tendremos dos condiciones iniciales distintas dependiendo el factor del parámetro screening R_c es decir,

$$R_c = 1.5[\text{\AA}] \Rightarrow \chi_0 = -3.5[\text{\AA}] \wedge \phi_n^{(\mathcal{D}_1)}(r; \chi) \rightarrow \phi_0^{(\mathcal{D}_1)}(r; \chi)$$

$$R_c = 5.0[\text{\AA}] \Rightarrow \chi_0 = -1.5[\text{\AA}] \wedge \phi_n^{(\mathcal{D}_1)}(r; \chi) \rightarrow \phi_1^{(\mathcal{D}_1)}(r; \chi)$$

entonces la evolución se podrá escribir como

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \exp\left(\frac{-iE_n t}{\hbar}\right) |\phi_n\rangle; |\psi_0\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} c_n |\phi_n\rangle; \hat{H}|\phi_n\rangle = E_n |\phi_n\rangle$$

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \exp\left(\frac{-iE_n t}{\hbar}\right) |\phi_n\rangle = e^{\left(\frac{-i}{\hbar}t\right)} (c_1 e^{E_1} |\phi_1\rangle + c_2 e^{E_2} |\phi_2\rangle + \dots + c_n e^{E_n} |\phi_n\rangle)$$

Ahora bien, para cálculo de coeficientes c_i pensemos en un problema general donde podríamos tener una base de autoestados no ortogonales entre si. Entonces, utilizando notación de Eintein (suma implícita sobre índices repetidos) recordamos que $|\psi_0\rangle = c_i |\phi_i\rangle$ entonces tendremos las siguientes ecuaciones proyectando sobre cada $|\phi_j\rangle$ particular,

$$\begin{aligned} \langle \phi_1 | \psi_0 \rangle &= c_i \langle \phi_1 | \phi_i \rangle \equiv c_1 \langle \phi_1 | \phi_1 \rangle + c_2 \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle + \dots + c_n \langle \phi_1 | \phi_n \rangle \\ \langle \phi_2 | \psi_0 \rangle &= c_i \langle \phi_2 | \phi_i \rangle \equiv c_1 \langle \phi_2 | \phi_1 \rangle + c_2 \langle \phi_2 | \phi_2 \rangle + \dots + c_n \langle \phi_2 | \phi_n \rangle \\ &\vdots \\ \langle \phi_n | \psi_0 \rangle &= c_i \langle \phi_n | \phi_i \rangle \equiv c_1 \langle \phi_n | \phi_1 \rangle + c_2 \langle \phi_n | \phi_2 \rangle + \dots + c_n \langle \phi_n | \phi_n \rangle \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \begin{pmatrix} \langle \phi_1 | \psi_0 \rangle \\ \langle \phi_2 | \psi_0 \rangle \\ \vdots \\ \langle \phi_n | \psi_0 \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle \phi_1 | \phi_1 \rangle & \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle & \dots & \langle \phi_1 | \phi_n \rangle \\ \langle \phi_2 | \phi_1 \rangle & \langle \phi_2 | \phi_2 \rangle & \dots & \langle \phi_2 | \phi_n \rangle \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle \phi_n | \phi_1 \rangle & \langle \phi_n | \phi_2 \rangle & \dots & \langle \phi_n | \phi_n \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} \equiv (\vec{b} = A\vec{x})$$

entonces podremos encontrar el vector de coeficientes \vec{x} invirtiendo la matriz A y pre-multiplicando la inversa de esta al vector \vec{b} . Numéricamente, esta inversión de matriz podremos calcularla utilizando el operador backslash $\vec{x} = \vec{A} \backslash \vec{b}$ en Julia. Y el producto interno para construir la matriz a invertir sería numéricamente como

$$\langle \phi_m | \phi_n \rangle = \text{sum} \left(\int_{\Omega} [\phi_m(x_i)]^* \phi_n(x_j) d\Omega \right)$$

Además, la matriz A puede ser optimizada teniendo en cuenta las propiedades de simetría que presenta

$$A = \begin{pmatrix} \langle \phi_1 | \phi_1 \rangle & \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle & \dots & \langle \phi_1 | \phi_n \rangle \\ (\langle \phi_1 | \phi_2 \rangle)^\dagger & \langle \phi_2 | \phi_2 \rangle & \dots & \langle \phi_2 | \phi_n \rangle \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ (\langle \phi_1 | \phi_n \rangle)^\dagger & (\langle \phi_2 | \phi_n \rangle)^\dagger & \dots & \langle \phi_n | \phi_n \rangle \end{pmatrix}$$

entonces sólo debemos calcular la diagonal principal y la parte triangular superior de la matriz, luego por simetría obtenemos la parte triangular inferior.

Finalmente, para el caso en que los autoestados ortonormales (como sería nuestro caso particular) tendremos que los coeficientes vienen dados simplemente como

$$c_n = \langle \phi_i | \psi_0 \rangle = \text{sum} \left(\int_{\Omega} [\phi_n(x_i)]^* \psi_0(x_j) d\Omega \right) \text{ sin requerir una inversión de la matriz } A.$$

5.1. Chequeo de convergencia del método

Por un lado sabemos que un estado inicial normalizado se descompone en una base de autoestados del

Hamiltoniano del sistema como $|\psi^{(n)}(t=0)\rangle = \sum_{j=1}^n c_j |\phi_j\rangle$ entonces la evolución temporal vendrá

dada por la expresión $|\psi^{(n)}(t)\rangle = \sum_{j=1}^n c_j \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\epsilon_j t\right) |\phi_j\rangle$; $\langle\phi_i|\phi_j\rangle = \delta_{ij}$. Ahora bien, el valor n

tiene en cuenta que en la sumatoria se han tenido en cuenta solo n autoestados, entonces un criterio de convergencia posible sería comparar qué tanto difiere el estado $|\psi^{(n)}(t)\rangle$ con el estado $|\psi^{(n+q)}(t)\rangle$ donde este último cuenta con q autoestados adicionales que aportan a la precisión de los resultados, entonces

$$\begin{aligned} \langle\psi^{(n)}(t)|\psi^{(n+q)}(t)\rangle &= \left[\sum_{j=1}^n (c_j)^* \exp\left(\frac{i}{\hbar}\epsilon_j t\right) \langle\phi_j| \right] \left[\sum_{k=1}^{(n+q)} c_k \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\epsilon_k t\right) |\phi_k\rangle \right] \\ &\Rightarrow \langle\psi^{(n)}(t)|\psi^{(n+q)}(t)\rangle = \sum_{j=1}^n (c_j)^* c_j \end{aligned}$$

la sumatoria anterior en el caso en que los q autoestados adicionales no aporten mayor precisión a los resultados debería cumplirse que $|\psi^{(n)}(t)\rangle \approx |\psi^{(n+q)}(t)\rangle$ entonces $\langle\psi^{(n)}(t)|\psi^{(n+q)}(t)\rangle \approx 1$. Por lo tanto, se computó para cada simulación la sumatoria anterior y se comparó qué tanto se alejaba de la unidad, de esta forma podríamos saber cuántas autoenergías y autoestados agregar a la evolución temporal para mejorar la precisión de los resultados.

6. Cálculo de entropías de von Neumann

Para el cálculo de entropías de von Neumann utilizamos el paquete de dinámica cuántica MCTDH donde dicha entropía viene dada por

$$S_{\text{VN}} = -\text{Tr}[\hat{\rho} \ln(\hat{\rho})] = -\sum_j \lambda_j \ln(\lambda_j); \hat{\rho}|j\rangle = \lambda_j |j\rangle$$

donde $\hat{\rho}$ es el operador densidad.

7. Cálculo de entropías de Rènyi

Para el cálculo de entropías de Rènyi nuevamente hacemos uso de las densidades de probabilidad obteniendo,

$$S_{\text{Rènyi}}^{\Omega}(t; \alpha) := \frac{1}{(1-\alpha)} \ln \left\{ \int_{\Omega} [\rho^{\Omega}(\vec{x}, t)]^{\alpha} d\Omega \right\}; 0 < \alpha \in \mathbb{R} < 1$$

donde se reemplaza $\rho^{\Omega}(\vec{x}, t)$ por la correspondiente densidad de probabilidad total, electrónica y nuclear respectivamente.

8. Conclusiones

Hemos realizado con éxito una implementación novedosa del FEM para resolver la ecuación de Schrödinger independiente y dependiente del tiempo, logrando replicar los resultados del artículo estudiado. En particular se logró observar que,

Para $R_c = 1.5[\text{\AA}]$:

- El electrón se adapta instantáneamente a los cambios en la geometría nuclear (oscilación en fase).

Y el mismo comportamiento se observa para las desviaciones estándar con las entropías diferenciales de Shannon y von Neumann (oscilan en fase).

- La entropía diferencial de Shannon nuclear, la entropía de Shannon total, la información mutua y la entropía de von Neumann exhiben un mínimo al mismo tiempo ($\approx 5[\text{fs}]$) en que obtenemos más información sobre la localización del protón, ya que, su densidad de probabilidad presenta un fenómeno de squeezing.
- Para este caso en que el electrón se encuentra en su estado fundamental tenemos una dinámica de Born-Oppenheimer.

Para $R_c = 5.0[\text{\AA}]$:

- La coordenada electrónica se encuentra localizada alrededor del protón fijo derecho. Y la entropía diferencial de Shannon electrónica es aproximadamente constante.
- No existe correlación entre la dinámica nuclear y electrónica, en consecuencia la información mutua es aproximadamente cero para todo tiempo y estamos en presencia de un estado producto. Además, existe una correlación entre la información mutua y entropía de von Neumann con la desviación estándar.

9. Anexo

Notemos que, podríamos realizar todos los cálculos en el dominio escaleado \mathcal{D}_2 y al final realizar una transformación específica para obtener las mismas propiedades en el dominio de interés \mathcal{D}_1 .

Condición inicial

$$\begin{aligned}\psi^{(\mathcal{D}_1)}(r, \chi, t = 0) &= \widetilde{N} \exp[-\beta(\chi - \chi_0)^2] \phi_n^{(\mathcal{D}_1)}(r; \chi) \\ \Rightarrow \psi^{(\mathcal{D}_1)}(r, \chi, t = 0) &= \widetilde{N} \exp\left[-\beta\left(\frac{R}{\gamma} - \chi_0\right)^2\right] \phi_n^{(\mathcal{D}_1)}\left(r; \frac{R}{\gamma}\right) \\ \Rightarrow \psi^{(\mathcal{D}_1)}(r, \chi, t = 0) &= \widetilde{N} \exp\left[-\beta\left(\frac{R}{\gamma} - \chi_0\right)^2\right] \phi_n^{(\mathcal{D}_2)}(r; R), \quad n \in \mathbb{N}\end{aligned}$$

Densidades de probabilidad total, electrónica y nuclear

$$\begin{aligned}\rho^{(\mathcal{D}_2)}(r, R, t) &= \rho^{(\mathcal{D}_2)}(r, \gamma\chi, t) = \rho^{(\mathcal{D}_1)}(r, \chi, t) \\ \rho_e^{(\mathcal{D}_2)}(r_i, t) &= \int_{\Omega^{(\mathcal{D}_2)}} \rho^{(\mathcal{D}_2)}(r, R, t) \delta(r - r_i) dr dR = \int_{\Omega^{(\mathcal{D}_2)}} \rho^{(\mathcal{D}_2)}(r, \gamma\chi, t) \delta(r - r_i) dr (\gamma d\chi) \\ &\Rightarrow \rho_e^{(\mathcal{D}_2)}(r_i, t) = \gamma \int_{\Omega^{(\mathcal{D}_1)}} \rho^{(\mathcal{D}_1)}(r, \chi, t) \delta(r - r_i) dr d\chi = \gamma \rho_e^{(\mathcal{D}_1)}(r_i, t) \\ \rho_n^{(\mathcal{D}_2)}(R_i, t) &= \int_{\Omega^{(\mathcal{D}_2)}} \rho^{(\mathcal{D}_2)}(r, R, t) \delta(R - R_i) dr dR = \int_{\Omega^{(\mathcal{D}_1)}} \rho^{(\mathcal{D}_2)}(r, \gamma\chi, t) \frac{\delta(\chi - \chi_i)}{\gamma} dr (\gamma d\chi) \\ &\Rightarrow \rho_n^{(\mathcal{D}_2)}(R_i, t) = \int_{\Omega^{(\mathcal{D}_1)}} \rho^{(\mathcal{D}_1)}(r, \chi, t) \delta(\chi - \chi_i) dr d\chi = \rho_n^{(\mathcal{D}_1)}(\chi_i, t)\end{aligned}$$

Entropías diferenciales de Shannon total, electrónica y nuclear

$$\begin{aligned}S^{(\mathcal{D}_2)}(t) &= - \int_{\Omega^{(\mathcal{D}_2)}} \rho^{(\mathcal{D}_2)}(r, R, t) \ln[\rho^{(\mathcal{D}_2)}(r, R, t)] dr dR \\ \Rightarrow S^{(\mathcal{D}_2)}(t) &= - \int_{\Omega^{(\mathcal{D}_1)}} \rho^{(\mathcal{D}_2)}(r, \gamma\chi, t) \ln[\rho^{(\mathcal{D}_2)}(r, \gamma\chi, t)] dr (\gamma d\chi) = \gamma S^{(\mathcal{D}_1)}(t)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
S_e^{(\mathcal{D}_2)}(t) &= - \int_{\Omega^{(\mathcal{D}_2)}} \rho_e^{(\mathcal{D}_2)}(r, t) \ln[\rho_e^{(\mathcal{D}_2)}(r, t)] \delta(R) dr dR \\
\Rightarrow S_e^{(\mathcal{D}_2)}(t) &= - \int_{\Omega^{(\mathcal{D}_1)}} \gamma \rho_e^{(\mathcal{D}_1)}(r_i, t) \ln[\gamma \rho_e^{(\mathcal{D}_1)}(r_i, t)] \frac{\delta(\chi)}{\gamma} dr(\gamma d\chi) \\
\Rightarrow S_e^{(\mathcal{D}_2)}(t) &= \gamma \left[\underbrace{-\ln(\gamma) \int_{\Omega^{(\mathcal{D}_1)}} \rho_e^{(\mathcal{D}_1)}(r_i, t) \delta(\chi) dr d\chi}_{=1} - \int_{\Omega^{(\mathcal{D}_1)}} \rho_e^{(\mathcal{D}_1)}(r_i, t) \ln[\rho_e^{(\mathcal{D}_1)}(r_i, t)] \delta(\chi) dr d\chi \right] \\
&\Rightarrow S_e^{(\mathcal{D}_2)}(t) = \gamma [S_e^{(\mathcal{D}_1)}(t) - \ln(\gamma)]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
S_n^{(\mathcal{D}_2)}(t) &= - \int_{\Omega^{(\mathcal{D}_2)}} \rho_n^{(\mathcal{D}_2)}(R, t) \ln[\rho_n^{(\mathcal{D}_2)}(R, t)] \delta(r) dr dR \\
\Rightarrow S_n^{(\mathcal{D}_2)}(t) &= - \int_{\Omega^{(\mathcal{D}_2)}} \rho_n^{(\mathcal{D}_1)}(\chi, t) \ln[\rho_n^{(\mathcal{D}_1)}(\chi, t)] \delta(r) dr(\gamma d\chi) = \gamma S_n^{(\mathcal{D}_1)}(t)
\end{aligned}$$

Valores de expectación electrónica y nuclear

$$\begin{aligned}
\langle \hat{r}^{(\mathcal{D}_2)} \rangle &= \int_{\Omega^{(\mathcal{D}_2)}} [\psi^{(\mathcal{D}_2)}(r, R, t)]^* r \psi^{(\mathcal{D}_2)}(r, R, t) dr dR \\
\Rightarrow \langle \hat{r}^{(\mathcal{D}_2)} \rangle &= \int_{\Omega^{(\mathcal{D}_1)}} [\psi^{(\mathcal{D}_2)}(r, \gamma\chi, t)]^* r \psi^{(\mathcal{D}_2)}(r, \gamma\chi, t) dr(\gamma d\chi) \\
\Rightarrow \langle \hat{r}^{(\mathcal{D}_2)} \rangle &= \gamma \int_{\Omega^{(\mathcal{D}_1)}} [\psi^{(\mathcal{D}_1)}(r, \chi, t)]^* r \psi^{(\mathcal{D}_1)}(r, \chi, t) dr d\chi = \gamma \langle \hat{r}^{(\mathcal{D}_1)} \rangle
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle \hat{R}^{(\mathcal{D}_2)} \rangle &= \int_{\Omega^{(\mathcal{D}_2)}} [\psi^{(\mathcal{D}_2)}(r, R, t)]^* R \psi^{(\mathcal{D}_2)}(r, R, t) dr dR \\
\Rightarrow \langle \hat{R}^{(\mathcal{D}_2)} \rangle &= \int_{\Omega^{(\mathcal{D}_1)}} [\psi^{(\mathcal{D}_2)}(r, \gamma\chi, t)]^* (\gamma\chi) \psi^{(\mathcal{D}_2)}(r, \gamma\chi, t) dr(\gamma d\chi) \\
\Rightarrow \langle \hat{R}^{(\mathcal{D}_2)} \rangle &= \gamma^2 \int_{\Omega^{(\mathcal{D}_1)}} [\psi^{(\mathcal{D}_1)}(r, \chi, t)]^* \chi \psi^{(\mathcal{D}_1)}(r, \chi, t) dr d\chi = \gamma^2 \langle \hat{\chi}^{(\mathcal{D}_1)} \rangle
\end{aligned}$$

Desviaciones estándar electrónica y nuclear

$$\begin{aligned}
\langle (\hat{r}^{(\mathcal{D}_2)})^2 \rangle &= \gamma^2 \langle (\hat{r}^{(\mathcal{D}_1)})^2 \rangle; \quad \langle (\hat{R}^{(\mathcal{D}_2)})^2 \rangle = \gamma^3 \langle (\hat{\chi}^{(\mathcal{D}_1)})^2 \rangle \\
\Delta r^{(\mathcal{D}_1)} &= \sqrt{\langle (\hat{r}^{(\mathcal{D}_1)})^2 \rangle - \langle \hat{r}^{(\mathcal{D}_1)} \rangle^2} = \sqrt{\frac{\langle (\hat{r}^{(\mathcal{D}_2)})^2 \rangle}{\gamma^2} - \left(\frac{\langle \hat{r}^{(\mathcal{D}_2)} \rangle}{\gamma} \right)^2} = \frac{1}{\gamma} \Delta r^{(\mathcal{D}_2)} \\
\Delta \chi^{(\mathcal{D}_1)} &= \sqrt{\langle (\hat{\chi}^{(\mathcal{D}_1)})^2 \rangle - \langle \hat{\chi}^{(\mathcal{D}_1)} \rangle^2} = \sqrt{\frac{\langle (\hat{R}^{(\mathcal{D}_2)})^2 \rangle}{\gamma^3} - \left(\frac{\langle \hat{R}^{(\mathcal{D}_2)} \rangle}{\gamma^2} \right)^2} \\
&\Rightarrow \Delta \chi^{(\mathcal{D}_1)} = \frac{1}{\gamma^2} \sqrt{\gamma \langle (\hat{R}^{(\mathcal{D}_2)})^2 \rangle - \langle \hat{R}^{(\mathcal{D}_2)} \rangle^2}
\end{aligned}$$