

Dinámica cuántica de una molécula de CO inmersa en un campo eléctrico dependiente del tiempo

Pohl Javier Moreno Roncancio^{1,*}

¹*Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Ciudad Universitaria, Bogotá, Colombia*
(Junio 2023)

Se expone el estudio teórico y computacional del comportamiento de una molécula de CO inmersa en un campo eléctrico dependiente del tiempo. La dinámica del sistema se estudia mediante la matriz de densidad de este y el formalismo de ecuación maestra, de manera semiclásica. Los parámetros necesarios para la molécula de CO se calculan empleando técnicas de química cuántica y computacional. Se logra describir satisfactoria la evolución temporal del sistema en estudio bajo diversas circunstancias.

Keywords: Dinámica cuántica, estructura electrónica, molécula, semiclásico

I. INTRODUCCIÓN

Aunque muchos fenómenos de la Mecánica Cuántica pueden ser estudiados dejando de lado el problema de la evolución temporal de la función de onda, existen ciertos sistemas cuya riqueza sólo puede ser explorada si se tiene en cuenta esta dependencia temporal. En la actualidad existen diversos métodos para estudiar la dinámica de la función de onda Ψ , desde la propagación de una cierta base de autoestados, pasando por métodos como el de Split-Operator, integrales de camino, teoría de perturbaciones dependiente del tiempo e integrales de camino, entre otras. El presente proyecto plantea estudiar una alternativa a estos métodos, se pretende emplear el llamado formalismo de ecuación maestra con el fin de estudiar la dinámica de un sistema cuántico particular: un sistema de dos niveles.

En este caso, el sistema de dos niveles corresponde a una molécula de CO inmersa en un campo eléctrico dependiente del tiempo, de modo que se puede tomar como base del sistema de dos niveles a los estados basal (ground state) $|g\rangle$ y el primer estado excitado (excited state) $|e\rangle$ de la molécula. La dinámica se realiza a través de la ecuación GSKL, cuyos parámetros se obtienen a partir de cálculos de estructura electrónica sobre la molécula mencionada, hechos a partir del paquete *Gaussian16*. Cabe aclarar que el propósito de este estudio dista de dar una descripción completamente realista del sistema en estudio, pues deben realizarse muchas simplificaciones con el fin de poder realizar un trabajo computacional más cómodo; aún así, sí se pretende mostrar las principales ventajas del formalismo de ecuación maestra y las propiedades del operador de matriz de densidad $\hat{\rho}$. Como se verá, este formalismo permite estudiar sistemas abiertos en Mecánica Cuántica, lo cual puede ser una base para estudiar sistemas más complejos que no interactúen con su medio por medio de intercambio de energía, sino por medio de intercambio de partículas.

II. MÉTODOS TEÓRICOS

En primera instancia debemos establecer que a la hora de estudiar la dinámica de un sistema cuántico, estamos tratando en realidad con un ensamble de probabilidades, i.e., tenemos un conjunto de estados, cada uno con una probabilidad asociada y evolucionando de acuerdo a una regla dada por el hamiltoniano del sistema \hat{H} , el generador de la dinámica del mismo. En este orden de ideas, se hace muy útil la introducción del operador de matriz de densidad

$$\hat{\rho} = \sum_i \rho_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \quad (1)$$

La cual describe un ensamble de estados puros $|\psi_i\rangle$ cada uno preparado con una probabilidad ρ_i .

Por otra parte, el sistema que buscamos estudiar dista de evolucionar de manera unitaria, pues interactúa con su entorno mediante la absorción y emisión de energía. Es posible demostrar que bajo estas condiciones, la dinámica del sistema puede ser descrita por una ecuación de la forma

$$\dot{\hat{\rho}} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}] + \sum_i \gamma_i \left(\hat{L}_i \hat{\rho} \hat{L}_i^\dagger - \frac{1}{2} \{ \hat{L}_i^\dagger \hat{L}_i, \hat{\rho} \} \right) \quad (2)$$

donde \hat{H} es el hamiltoniano del sistema; los γ_i son llamados coeficientes de amortiguamiento y los superoperadores de Linblad \hat{L}_i y ellos representan los efectos de disipación (interacción del sistema con su entorno) en la dinámica. La ecuación 2 recibe el nombre de ecuación maestra de GSKL.

Para el caso de la molécula de CO interactuando con un campo eléctrico dependiente del tiempo, bajo la aproximación dipolar y sin considerar efectos nucleares, podemos llegar a que la expresión 2 luce como??

$$\dot{\hat{\rho}} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}] + \gamma \{ 2\hat{\sigma} \hat{\rho} \hat{\sigma}^\dagger - \hat{\rho} \hat{\sigma}^\dagger \hat{\sigma} - \hat{\sigma}^\dagger \hat{\sigma} \hat{\rho} \} \quad (3)$$

donde tomando la base $\{|g\rangle, |e\rangle\}$, tendremos las expresiones $\hat{\sigma} = |g\rangle \langle e|$ y $\hat{\sigma}^\dagger = |e\rangle \langle g|$ para los operadores de Linblad y el factor de amortiguamiento estará dado por

* pomorenor@unal.edu.co

$$\gamma = \frac{|\hat{d}|^2 \omega_0}{3\pi c^3 \hbar \epsilon_0} \quad (4)$$

donde $|\hat{d}|^2$ es el momento dipolar de transición entre los estados $|g\rangle$ y $|e\rangle$ y $\omega_0 = \omega_e - \omega_g = \omega_e$. El hamiltoniano posee una parte de evolución libre \hat{H}_0 y una parte de término de forzamiento \hat{H}_I , lo escribimos como

$$\hat{H} = \hbar\omega_0 \hat{\sigma}^\dagger \hat{\sigma} + \hbar\hat{\Omega}(\hat{\sigma}e^{i\omega_I t} + \hat{\sigma}^\dagger e^{-i\omega_I t}) \quad (5)$$

Con $\hat{\Omega}$ llamado frecuencia de Rabi y descrito por la relación

$$\hat{\Omega} = \frac{1}{\hbar} \varepsilon_{\hat{k}_0} \alpha_{\hat{k}_0} \hat{d} \cdot \hat{\varepsilon}_{\hat{k}_0} \quad (6)$$

Ahora bien, si se busca resolver la ecuación de movimiento 2 para el sistema en estudio, se debe encontrar una expresión matricial para la misma. Con este fin, se emplea la base $\{|g\rangle, |e\rangle\}$ para encontrar esta representación. Una vez hecha el álgebra, se encuentra el sistema de ecuaciones diferenciales de primer orden acopladas que se describe a continuación, donde por simplificar la notación se deja de usar el símbolo de operador.

$$\dot{\rho}_{gg} = 2\gamma\rho_{ee} - i\Omega(\rho_{eg}e^{i\omega_I t} - \rho_{ge}e^{-i\omega_I t}) \quad (7)$$

$$\dot{\rho}_{ge} = -\gamma\rho_{ge} + i\omega_0\rho_{ge} - i\Omega(\rho_{ee} - \rho_{gg})e^{i\omega_I t} \quad (8)$$

$$\dot{\rho}_{eg} = \gamma\rho_{eg} - i\omega_0\rho_{ge} + i\Omega(\rho_{ee} - \rho_{gg})e^{-i\omega_I t} \quad (9)$$

$$\dot{\rho}_{ee} = -2\gamma\rho_{ee} + i\Omega(\rho_{eg}e^{i\omega_I t} - \rho_{ge}e^{-i\omega_I t}) \quad (10)$$

Sin embargo, sólo dos de estas ecuaciones son independientes puesto que la matriz de densidad debe cumplir en todo instante la relación $\rho_{gg} + \rho_{ee} = 1$, además del hecho que $\rho_{eg} = \rho_{ge}^*$.

Así pues, para terminar de describir este sistema de ecuaciones diferenciales, se necesitan los parámetros γ y Ω . Con esto presente, se hacen entonces necesarias las técnicas de la Estructura Electrónica para calcular \hat{d} y $|\hat{d}|^2$.

El uso de la Química Cuántica y Computacional se hace necesario para poder encontrar el estado base y el estado excitado del sistema, de modo así sea posible encontrar también los correspondientes valores dipolares. De hecho, en la notación empleada en química, podemos escribir $|\Psi_0\rangle = |g\rangle$ y $|\Psi_a^r\rangle = |e\rangle$. Esta última notación resalta un hecho fundamental sobre este trabajo: se está buscando un estado excitado, el hecho de que este sea real o no es de nuestra incumbencia; si se quiere hacer un trabajo más cercano a la realidad, basta con correr mejores cálculos, encontrar un estado excitado adecuado y cambiar los parámetros.

III. IMPLEMENTACIÓN COMPUTACIONAL

Para encontrar los estados $|\Psi_0\rangle$ y $|\Psi_a^r\rangle$ de la molécula de CO, se recurrió al paquete de química computacional *Gaussian16*. En un inicio se realizó una optimización de geometría al nivel de teoría *Hartree-Fock* con base 6-311G, para así encontrar una distancia interatómica adecuada para la molécula de CO; de esta forma también se obtuvo la función de onda del estado basal y el momento dipolar de dicho estado.

Una vez obtenida la geometría optimizada, se procedió a calcular el primer estado triplete excitado de la molécula en cuestión, para esto se empleó la misma base 6-311G, sin embargo, este cálculo se hizo a dos niveles de teoría distintos: primero se empleó CIS y luego se empleó TD-DFT. Las diferencias entre los resultados con ambos métodos no fueron muy grandes, sin embargo, se optó por utilizar los datos de DFT como los parámetros del sistema de ecuaciones diferenciales a resolver.

Una vez obtenidos los valores necesarios, se procedió a reescribir las formas de 4 y 6 en unidades atómicas, para así evitar errores numéricos. Cabe resaltar que con el fin de estudiar mejor la fenomenología del sistema, se prefirió expresar Ω en términos de γ , esto es, por ejemplo $\Omega = 2\gamma$. Los resultados de esta forma de proceder se expondrán más adelante.

Por otra parte, una vez obtenidos los datos necesarios, se procedió a resolver el sistema de ecuaciones diferenciales dependientes del tiempo descrito en II con un código escrito en el lenguaje de programación C++. Particularmente, se empleó la librería *boost* con la sección *odeint*, y se escogió el método *Runge-Kutta 4* con paso $dt = 0.05$ durante $\Delta t = 10.0$ para integrar estas ecuaciones.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En primera instancia se expone el dato de distancia interatómica encontrado para la molécula de CO:

Cantidad	Calculado [nm]	Experimental[1] [nm]	Diferencia %
R	0.11237	0.11283	0.4

TABLE I: Distancia interatómica

Ahora se exponen los valores encontrados para las cantidades requeridas del primer estado excitado, sus valores son comparables y similares a los reportados en [3]

Cantidad	CIS	TD-DFT	Diferencia %
ω_e [eV]	5.7985	5.8208	0.4
Total Energy[HF]	-112.486402663	-113.081746121	0.5
$\langle S^2 \rangle$	2.00	2.00	0.0

TABLE II: Parámetros de la primera excitación

De esa forma, con los valores encontrados mediante

los cálculos de estructura electrónica, se construyeron los parámetros del sistema de ecuaciones y se procedió a estudiar los diversos escenarios que pueden ocurrir.

Si $\Omega = 0$, entonces no se tiene un bombeo de energía al sistema (no hay un ente forzante), por lo que es natural que este caiga en uno de los dos estados estudiados. Esto se evidencia en la gráfica 1.

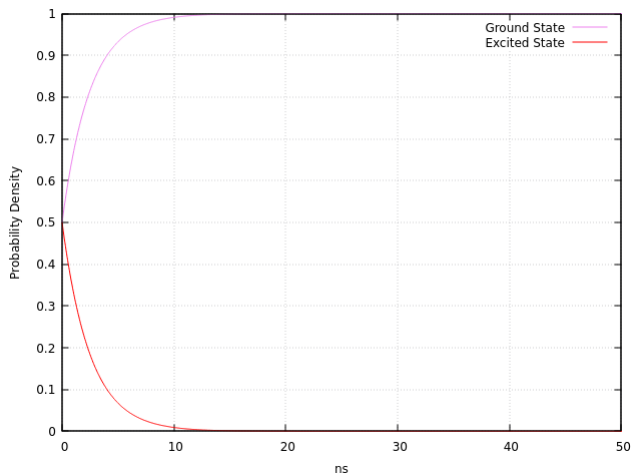


FIG. 1: Evolución temporal sin ente forzante

Por otra parte, diferentes relaciones entre el término de decaimiento y el de bombeo llevan a resultados interesantes, como el que se describe en la figura 2 donde el sistema comienza oscilando entre los dos estados hasta quedar en un estado de superposición

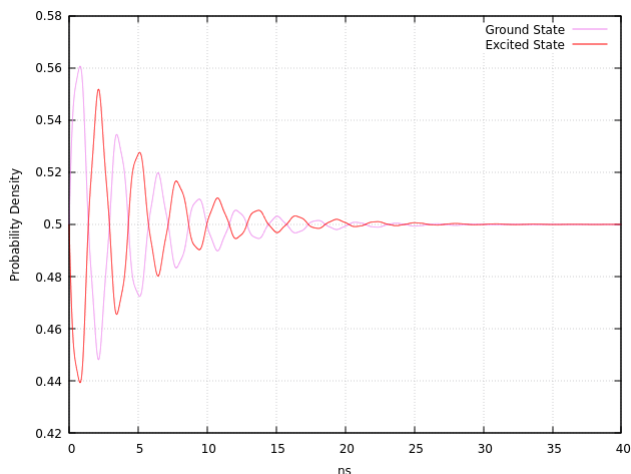


FIG. 2: Evolución temporal con decaimiento y ente forzante

Si se estudia el sistema de ecuaciones diferenciales sin decaimiento y sin las oscilaciones ópticas rápidas, en teoría debería obtenerse un comportamiento de oscilaciones de Rabi entre el estado basal $|\Psi_0\rangle$ y el estado excitado $|\Psi_a^r\rangle$. El desarrollo computacional permite, en

efecto, evidenciar esto, como se ve observa en la gráfica 3.

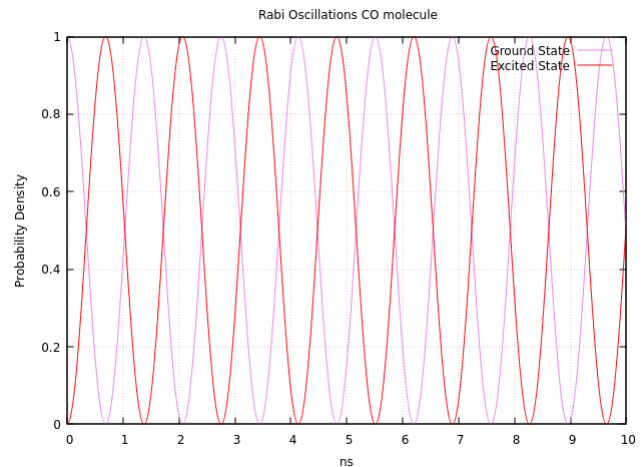


FIG. 3: Oscilaciones de Raabi para el sistmea en estudio

V. CONCLUSIONES

Fue posible estudiar la dinámica de un sistema cuántico abierto a través del uso del formalismo de ecuación maestra. Las diversas configuraciones de ente forzante y amortiguamiento coinciden con el comportamiento esperado del sistema molecular estudiado. Adicionalmente, aunque los resultados no buscan producir resultados exactos, los valores temporales coinciden en el orden de magnitud con trabajos publicados en el área [2].

Se logró realizar una implementación computacional combinando técnicas de propagación de función de onda junto a algunos cálculos simples de estructura electrónica. De esta forma se pudo observar de manera teórico-computacional el decaimiento de una molécula de CO a su estado basal y también bajo otra configuración de parámetros las oscilaciones de Rabi entre su estado basal y su primer estado excitado triplete.

Aunque se obtuvieron algunos resultados satisfactorios, el modelo dista mucho de ser realista, pues ignora efectos nucleares y adicionalmente, se basa en un tratamiento semiclásico. Así pues, caben bastantes mejoras al estudio del comportamiento de una molécula como la de CO inmersa en un campo eléctrico dependiente del tiempo.

REFERENCES

- [1] Carbon Monoxide Quantum Calculations https://cms.gutow.uwosh.edu/gutow/Chem_371_S09/Tue%202009%20web%20posters/DLSR%20Web%20Pages/CO%20Calculations/CO%20Calculations.html
- [2] Rezai, M. Wrachtup, J., Gerhardt, I. New Journal of Physics.(2019) Detuning dependent Rabi os-

- cillations of a single molecule IOPScience. Recuperado de <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1367-2630/ab130e/pdf>
- [3] A TDDFT study of carbon monoxide. Recuperado de <https://www.diracprogram.org/doc/master/tutorials/dft/tddft.html>
- [4] Calculating Excited States using Gaussian. Recuperado de https://thesis.library.caltech.edu/7086/36/Sprague_Matthew_Thesis_App_C.pdf
- [5] Genes Claudiu. Quantum Physics of Light-Matter Interactions. Recuperado de https://mpl.mpg.de/fileadmin/user_upload/LectureNotes.pdf