



Curso de Introducción a la Investigación. Marzo 2018

DINÁMICA CUÁNTICA MOLECULAR

Juan Ortigoso

Talk Outline

- PART I. Introduction to Quantum Dynamics
- PART II. The Quantum Adiabatic Theorem
- PART III. Dynamics for time-periodic systems

Quantum dynamics

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = H(x, t) \psi(x, t)$$

$$\psi(x, t) = U(t, t_0) \psi(x, t_0)$$

Solutions for time-independent systems

$$\psi(x, t) = e^{-iEt} \phi(x) \quad , \quad H(x)\phi(x) = E\phi(x)$$

Wavepackets

$$\Psi(x, t) = \sum_n e^{-iE_n t} \phi_n(x)$$

- **Spectroscopy**: Transitions between stationary energy levels of the molecular Hamiltonian.
- **Dynamics**: Control of the time evolution from an initial state to a target state (not necessarily a stationary state) with an external perturbation (i.e. a laser field).

Born Oppenheimer approximation

<https://youtu.be/ZFS1F-3XVtk?t=3m15s>

A BOA molecular Hamiltonian is the sum of a nuclear kinetic energy term, an electronic-energy term plus a term that takes into account nuclear-nuclear repulsions

$$H = KE + E(R) + V(R)$$

Terms containing derivatives of the electronic wave function with respect to nuclear coordinates have been neglected due to the small (m_e/M_N) ratios.

Eigenstates of the BO electronic H: Adiabatic states

Electronic state that does not change character as a function of the nuclear coordinates: Diabatic states

1927

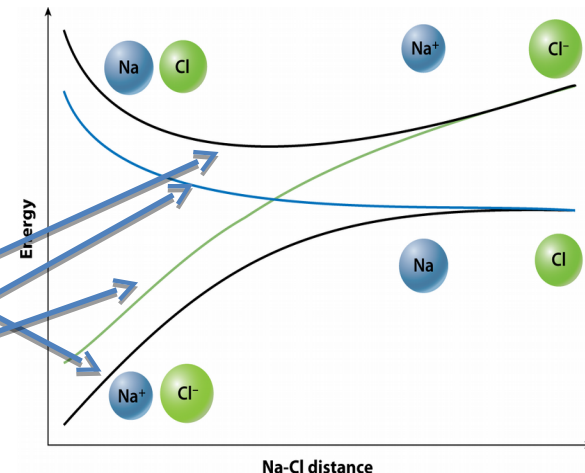
№ 20

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 84

1. Zur Quantentheorie der Molekeln;
von M. Born und R. Oppenheimer

Es wird gezeigt, daß die bekannten Anteile der Terme einer Molekel, die der Energie der Elektronenbewegung, der Kernschwingungen und der Rotationen entsprechen, systematisch als die Glieder einer Potenzentwicklung nach der vierten Wurzel des Verhältnisses Elektronenmasse zu (mittlerer) Kernmasse gewonnen werden können. Das Verfahren liefert u. a. eine Gleichung für die Rotationen, die eine Verallgemeinerung des Ansatzes von Kramers und Pauli (Kreisell mit eingebautem Schwungrad) darstellt. Ferner ergibt sich eine Rechtfertigung der von Franck und Condon angestellten Betrachtungen über die Intensität von Bandenlinien. Die Verhältnisse werden am Beispiel der zweiatomigen Molekeln erläutert.



Voorhis TV, et al. 2010.

Annu. Rev. Phys. Chem. 61:149–70
traten aber Kernschwingungen und Rotationen in der gleichen
(weiter) Ordnung auf, was dem empirischen Befund (bei kleinen

Time-independent systems

$$U(t, t_0) = e^{-iH(t-t_0)}$$

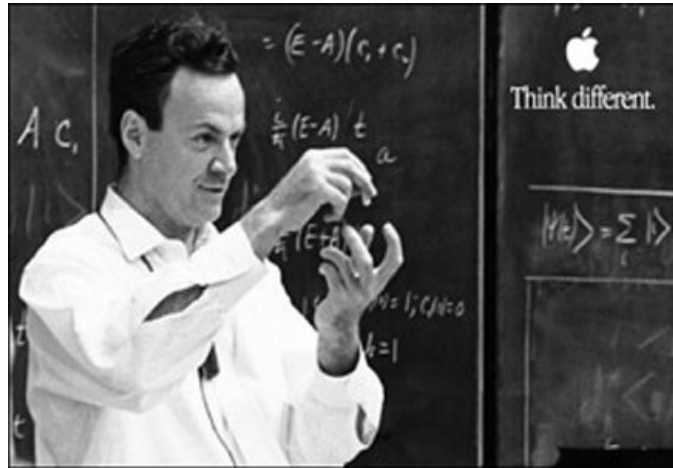
Time-dependent systems

$$U(t_f, t_i) \neq \exp\left[-i \int_{t_0}^{t_f} H(t) dt\right]$$

Numerical methods to calculate U

- Monte Carlo. The amount of computer resources grow as polynomial functions of the system size: **TRACTABLE PROBLEMS**
- Look for suitable expansion of the propagator in polynomials: Chebyshev, Lanczos. Exponential growth: **INTRACTABLE PROBLEMS**

In 1982 Feynman pointed out



Simulating the full time evolution, that is, calculating the U operator for arbitrary quantum systems in a classical computer is an **INTRACTABLE PROBLEM**

Some numbers

- The state of a system with 40 spin-1/2 particles requires storage of 10^{12} numbers. Its time evolution requires the exponentiation of a matrix containing 10^{24} entries (4TB).
- The state of 80 particles requires 5×10^{12} Tbytes. 10 000 larger than the information stored by humankind as of 2007
- The calculation of the ground state of a single water molecule with enough precision to make predictions (0.1 Kcal/mol) barely can be done in current supercomputers

Quantum computers

- **Hypothetical devices** based on quantum physics that can outperform classical computers.
- In 2010 a Canadian company (**D-Wave**) announced the first commercial quantum computer.
- In 2013 Google and NASA bought a few D-Wave machines by 10^7 US \$ a piece.
- Critics argue: 1) it is not clear at all if the machine uses QM; 2) if it uses QM it is not clear whether it offers advantages over a classical computer.

Message: Approximations are needed to calculate the time evolution of quantum systems

- Semiclassical approximations
- Adiabatic approximation
- Perturbative series expansions
- Combination of both to deal with special cases

Part II

The adiabatic theorem & applications to Molecular Orientation

Beweis des Adiabatenatzes.

Von **M. Born** und **V. Fock** in Göttingen.

(Eingegangen am 1. August 1928.)

Der Adiabatenatz in der neuen Quantenmechanik wird für den Fall des Punktspektrums in mathematisch strenger Weise bewiesen, wobei er sich auch bei einer vorübergehenden Entartung des mechanischen Systems als gültig erweist.

In der alten Quantenmechanik besagte der von Ehrenfest aufgestellte Adiabatenatz, daß die gequantelten Wirkungsvariablen $J = nh$ gegenüber einer unendlich langsamen (adiabatischen) Änderung des mechanischen Systems invariant sind*. Daraus konnte man folgern, daß, falls das System vor der adiabatischen Änderung in einem durch bestimmte Quantenzahlen charakterisierten Zustand sich befand, sein Zustand nach der Änderung durch dieselben Quantenzahlen charakterisiert ist.

Analoges besagt der Adiabatenatz auch in der neuen Quantenmechanik. Numeriert man die Zustände eines Systems mit den Nummern der entsprechenden Energieniveaus, so behauptet der Adiabatenatz, daß, falls das System sich anfangs in einem Zustand mit einer bestimmten Nummer befand, bei einer adiabatischen Änderung die Wahrscheinlichkeit des Übergangs des Systems in einen Zustand mit einer anderen Nummer unendlich klein ist, trotzdem die Energieniveaus nach der Änderung sich von ihren Anfangswerten um endliche Größen unterscheiden können.

Der Adiabatenatz ist in die neue Quantenmechanik von einem der Verfasser** bereits im Jahre 1926 übertragen worden. Jedoch ist sowohl der ursprüngliche als auch der von Fermi und Persico*** gegebene Beweis mathematisch nicht einwandfrei. Beide Beweise beziehen sich nur auf den Fall, wo während der adiabatischen Änderung keine der Frequenzen verschwindet, d. h. keine Entartung eintritt. Es fehlte also die Verallgemeinerung, welche der von Laue**** für die alte Quantenmechanik entspräche.

* Die Literatur über den Adiabatenatz in der alten Quantenmechanik ist im Literaturverzeichnis am Ende dieser Arbeit angegeben.

** M. Born, Das Adiabatenprinzip in der Quantenmechanik, ZS. f. Phys. **40**, 167, 1926.

*** E. Fermi und F. Persico, Il principio delle adiabatiche e la nozione de forza vivo nella nuova meccanica ondulatoria. Lincei Rend. (6) **4**, 452—457, 1926.

**** M. v. Laue, Ann. d. Phys. **76**, 619, 1925.



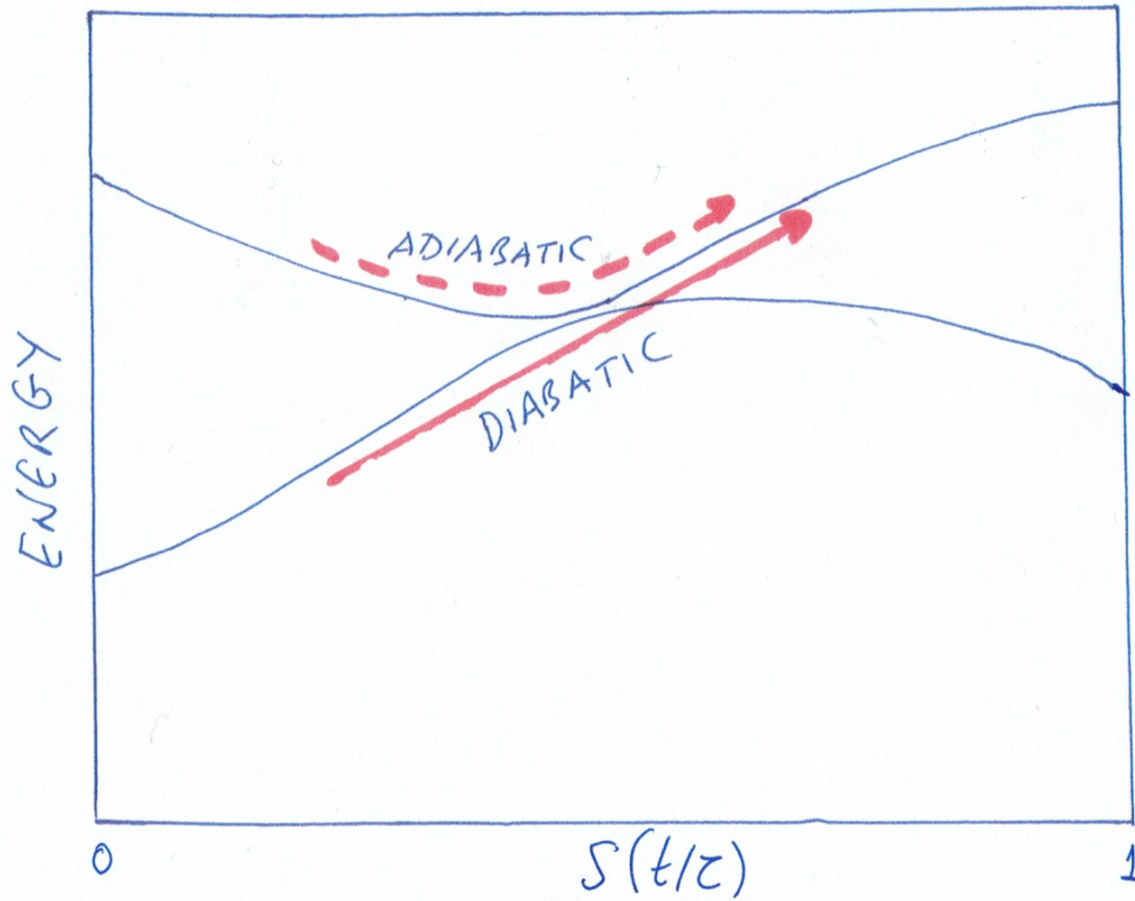
Adiabatic theorem

Born and Fock statement: If $H(s)$, where $s = t/\tau$, possesses an instantaneous energy level $E_1(s)$ isolated in the spectrum for all $s \in [0, 1]$, then a system prepared in the eigenstate corresponding to $E_1(s = 0)$ will evolve to an eigenstate corresponding to $E_1(s = 1)$, in the limit $\tau \rightarrow \infty$.

$$|\Psi(s)\rangle = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_0^s (E_n(s) + i\langle E_n(s) | \dot{E}_n(s) \rangle) ds \right] |E_n(s)\rangle + O(1/\tau)$$

$$\text{If } |\Psi(0)\rangle = |E_1(0)\rangle \longrightarrow |\Psi(1)\rangle = e^{i\alpha} |E_1(1)\rangle$$

GAP CONDITION



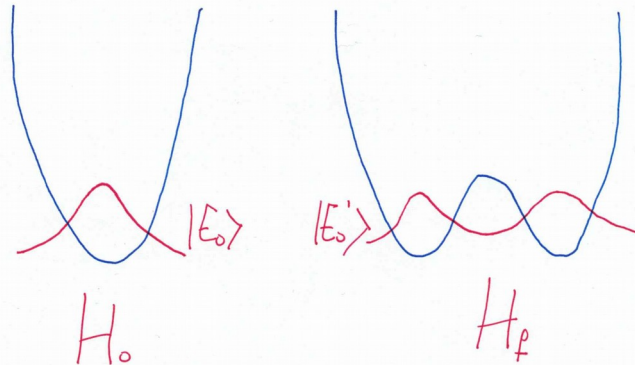
Quantitative conditions for practical problems

$$\left| \frac{\langle E_n(t) | \dot{E}_m(t) \rangle}{E_n(t) - E_m(t)} \right| \ll 1, \quad m \neq n \quad t \in [0, T]$$

Under these conditions $H(t)$ evolves SLOWLY ENOUGH

Adiabatic Switching

$$H = H_0(1-s) + sH_f$$



$$\Psi(0) = |E_0\rangle$$

$$\Psi(s=1) = U|E_0\rangle$$

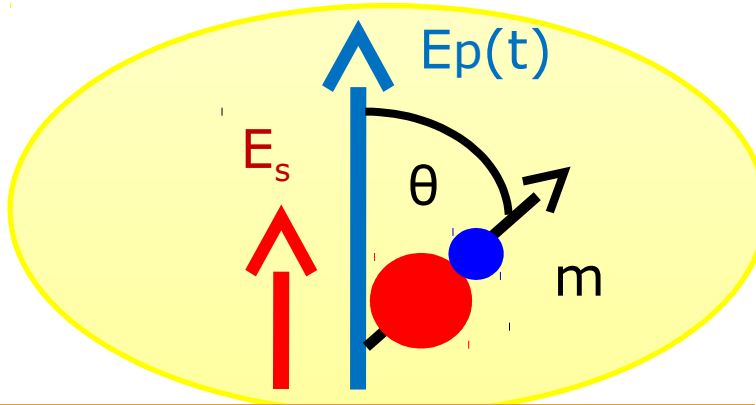
But if the evolution is adiabatic

$$\Psi(s=1) = |E'_0\rangle$$

Control del alineamiento y orientación de una molécula aislada

Molécula diatómica + campo eléctrico constante
+ pulso láser linealmente polarizado P

$$H(\theta, t) = BJ^2 - E_s \mu \cos \theta - G(t)(\alpha_p - \alpha_\perp) E_p^2 \cos^2 \theta$$



Se controla:

Alineamiento $\langle \cos^2(\theta) \rangle$

Orientación $\langle \cos(\theta) \rangle$

☞ θ : ángulo entre el eje molecular y el espacial

☞ La orientación rompe la paridad y produce la mezcla de J par e impar para una molécula polar

estado estacionario de H_0

$$\Psi_i(\theta, t) = e^{-iE_i t / \hbar} |J\rangle$$

paquete de ondas rotacional:

$$\Psi_i(\theta, t) = \sum_j c_j(t, \{p\}) |J\rangle e^{-iE_j t / \hbar}$$

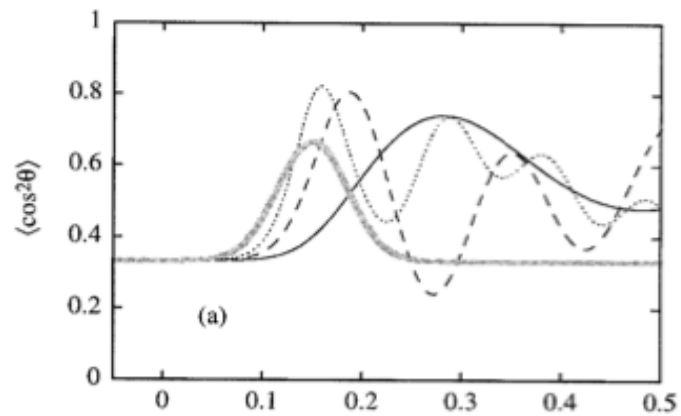
Métodos:

☞ **Fuerza bruta:**

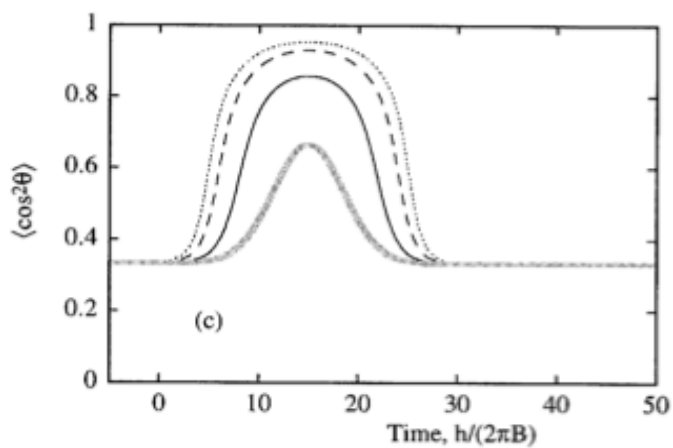
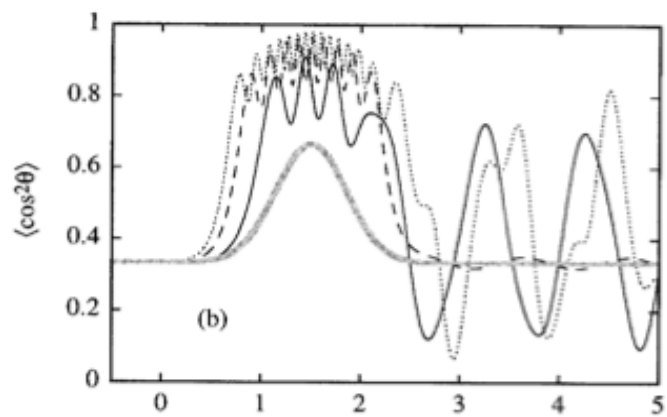
Campo estático (moléculas muy polares)
Pulso láser no resonante adiabático
(estados pendulares – con o sin orientación)

☞ **Pulso corto (recurrencias)**

☞ **Estados cíclicos en un tren de pulsos (orientación y alineamiento de duración "ilimitada")**

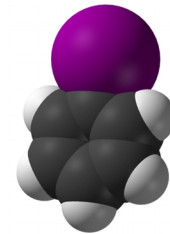
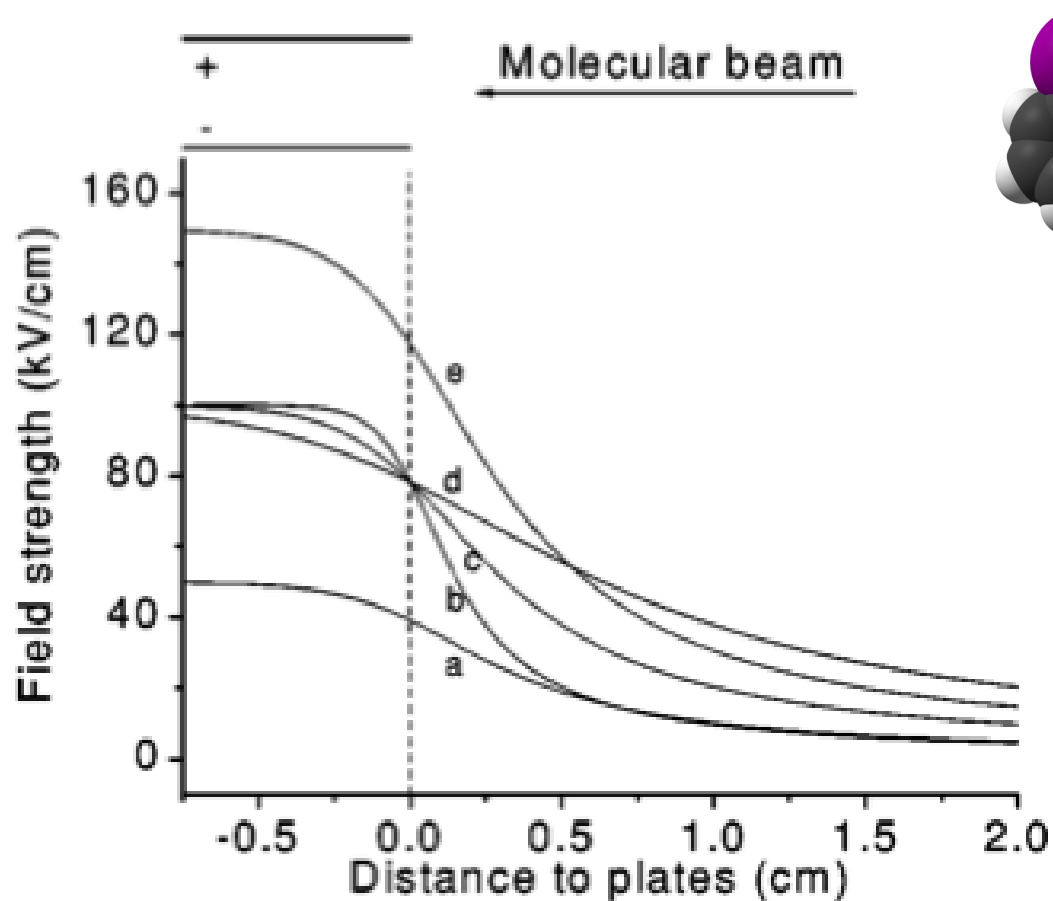


Nonadiabatic



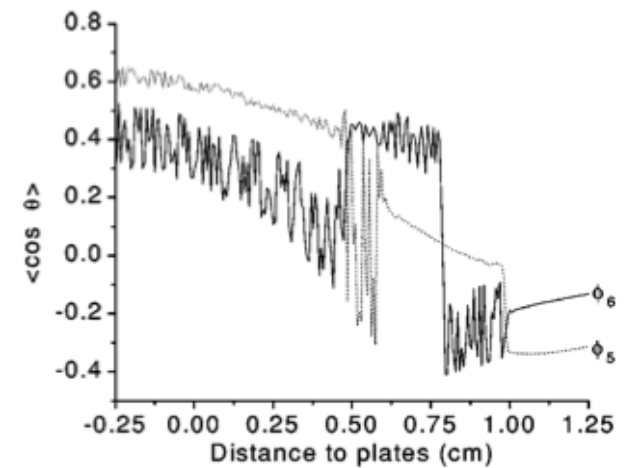
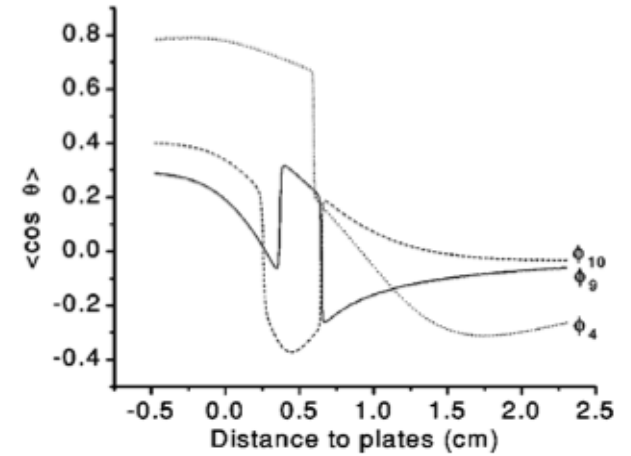
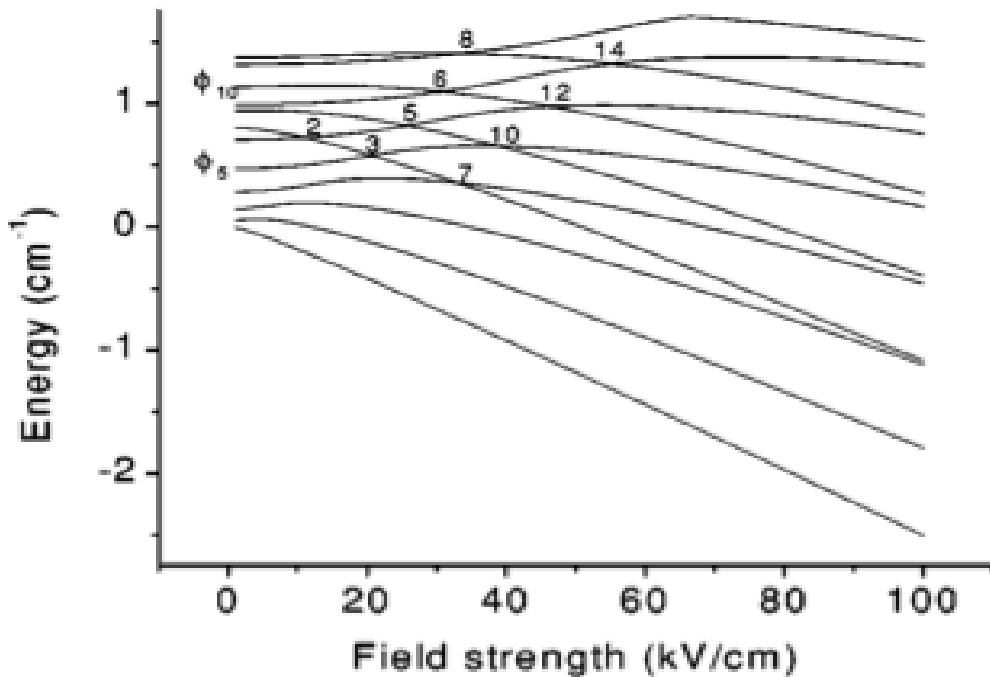
adiabatic

Fringe-field effects on the time evolution of molecular orientation



Orientation

Energy levels



Part III. Systems periodic in time

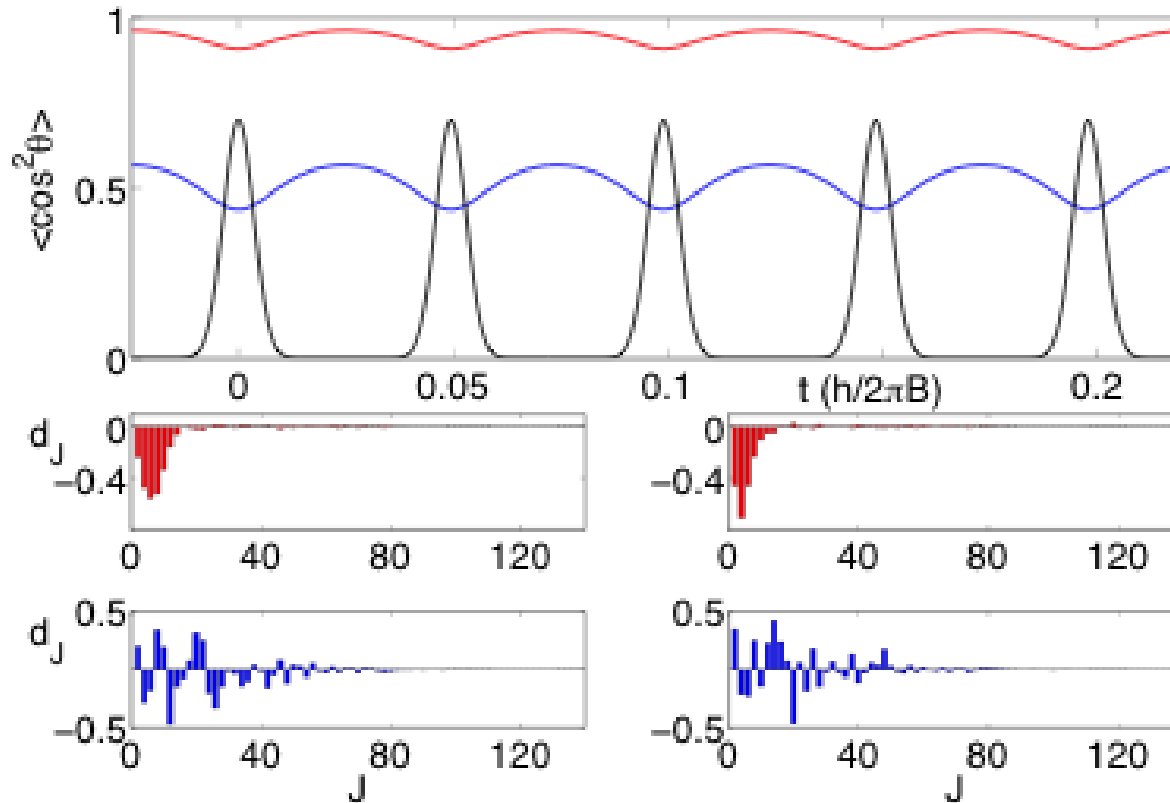
- Experimental observation: Selected atomic Rydberg states in polarized microwave fields are nondispersing
- Theoretical explanation: These nondispersing states are a subset of the eigenstates of the Floquet Hamiltonian

Floquet Theorem

$$\Psi(x, t) = e^{-i\epsilon t/\hbar} \phi(x, t) \quad , \quad \phi(x, t) = \phi(x, t + T)$$

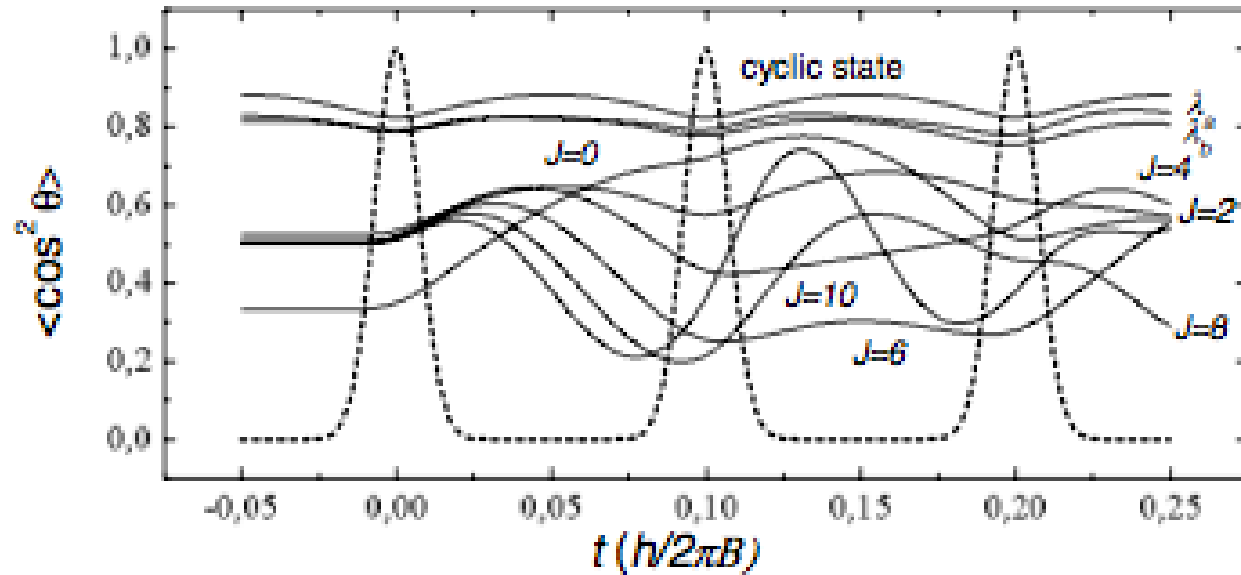
$$\left(H - i \frac{\partial}{\partial t} \right) \phi(x, t) = \epsilon \phi(x, t)$$

$$H(t+T)=H(t)$$



Cyclic states vs energy states.

Phys. Rev. Lett. 073001



Why do Floquet states conserve properties during their time evolution?

- The Floquet Hamiltonian and the time propagator are spectrally equivalent
- Floquet eigenstates projected into the standard Hilbert space are cyclic. A quantum system which initially is in a Floquet eigenstate will return at the end of each period of the periodic perturbation to the same state
- If a given Floquet eigenstate is well aligned/oriented during a single pulse, it remains well aligned/oriented during a sequence of identical pulses

Work related to this talk

- Field-free alignment due to adiabaticity breakdown. With Bretislav Friedrich (Berlin)
- Conservation of alignment in IVR. With Brooks Pate (Virginia) and Jerry Fraser (NIST)
- Labeling of spectra for nonrigid molecules by diabatic following. With Jon Hougen (NIST)
- Spectra of Floquet operators. With Viktor Szalay and Attila Karpáti (Budapest)
- Torsional alignment. With Laurent Coudert (Paris), and Luis Fernandez (Madrid)
- Transport in optical lattices. With Mirta Rodríguez (Barcelona), Julio Santos, Rafael Molina and Delia Fernández Torres (Madrid)
- Molecular orientation by single cycle pulses
- Tailored microwave pulses to create rotational coherent states