

REGLA DE LEIBNITZ Y PROBLEMAS MECANICO-CUANTICOS DE EVOLUCION TEMPORAL

D. Campos *, J. F. Isaza **

Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá

RESUMEN. Con ayuda de la regla de diferenciación de Leibnitz obtenemos una formulación matricial para problemas mecánico-cuánticos de evolución temporal. Puesto que no es necesario elegir un conjunto base, se evita la evaluación de elementos matriciales del Hamiltoniano a través de productos escalares.

ABSTRACT. With the aid of the Leibnitz's differentiation rule a matrix formulation of quantum-mechanical time evolution problems is obtained. This brings about that no basis set has to be chosen, avoiding the cumbersome evaluation of Hamiltonian matrix elements through scalar products.

1. Introducción

Por lo general, en el estudio de sistemas mecánico cuánticos estamos confrontados con temas clasificados en dos grandes grupos. Por un lado, se quiere determinar la estructura del sistema, lo cual requiere solucionar ecuaciones de valores propios. De esta manera obtenemos información sobre los estados mecánico cuánticos asociados con ciertos observables y los correspondientes valores propios. La estructura electrónica de los átomos; la estructura electrónica, vibracional y rotacional de las moléculas; las bandas de energía en los cuerpos sólidos, son ejemplos de esta naturaleza. En este mismo grupo se encuentran aquellos problemas cuya solución proporciona información sobre la manera como se modifica la estructura del sistema cuando se somete a la influencia de parámetros externos, como un campo eléctrico o un campo magnético. Los datos que se obtienen al solucionar ecuaciones de valores propios permiten además hacer predicciones sobre los posibles resultados de la medición de uno o más observables.

El otro grupo de problemas tiene como objetivo estudiar la manera como un sistema mecánico-cuántico evoluciona en el tiempo, evaluar probabilidades de transición y cantidades asociadas, como son las secciones eficaces. Basicamente, en la mecánica cuántica no-relativista se debe solucionar la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo o las ecuaciones que gobiernan la evolución temporal de ciertos observables. El estudio de la dispersión de un electrón por un átomo, el estudio de reacciones químicas son ejemplos de problemas de esta naturaleza.

Entender de manera precisa los fenómenos dinámicos es de importancia básica en muchas áreas de la química y de la física. Por esta razón, se han desarrollado diferentes métodos que enfatizan un aspecto físico particular o las ventajas computacionales o numéricas de un cierto esquema de aproximación [1, 2, 3, 4]. En el presente artículo se propone un método para solucionar la ecuación de Schrödinger, el cual conduce a un sistema de ecuaciones acopladas que surge con la ayuda de la regla de Leibnitz para diferenciar un producto de funciones. A diferencia de algunos métodos tradicionales, la deducción y la aplicación del método no requiere el uso de un conjunto base.

2. Ecuación de movimiento en representación de coordenadas

Vamos a considerar un sistema mecánico-cuántico arbitrario con operadores de posición e impulso, \hat{q} y \hat{p} , canonicamente conjugados. Nuestro interés se centra en problemas de evolución temporal gobernados por una ecuación de movimiento

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = H(\hat{q}, \hat{p}, t) |\Psi(t)\rangle \quad (1)$$

donde $H(\hat{q}, \hat{p}, t)$ es una función de los operadores básicos de posición e impulso y del tiempo t . En virtud de la relación de conmutación $[\hat{q}, \hat{p}] = i\hbar$, los operadores \hat{q} y \hat{p} no se pueden tratar como números ordinarios y es necesario observar rigurosamente el orden en que aparecen. En el presente artículo suponemos que $H(\hat{q}, \hat{p}, t)$ se puede escribir en la forma

$$H(\hat{q}, \hat{p}, t) = \sum_{r=0}^R \hat{B}^r(\hat{q}, t) \hat{p}^r, \quad (2)$$

donde los operadores \hat{q} se posicionan a la izquierda de los operadores \hat{p} (orden qp). En lo anterior R es un entero positivo y usamos un símbolo sobre la letra mayúscula para rotular el operador dependiente de \hat{q} que acompaña a \hat{p}^r . El caso $R = 2$ corresponde a la ecuación de Schrödinger en la cual el Hamiltoniano del sistema H está formado por un término de energía potencial ($r=0$), uno de energía cinética ($r=2$) y un término de acoplamiento ($r=1$), análogo al que ocurre cuando una partícula cargada se encuentra en presencia de un campo electromagnético descrito por un vector potencial $\vec{A}(\vec{r}, t)$.

La ecuación de movimiento (1) se puede escribir en diferentes representaciones. En particular, en la representación de coordenadas, los operadores posición e impulso se convierten en multiplicación por q y diferenciación respecto a q y el estado se describe por una función de onda $\Psi(q, t)$; esto es, $\hat{q} \rightarrow q$, $\hat{p} \rightarrow -i\hbar \partial/\partial q$, $|\Psi(t)\rangle \rightarrow \Psi(q, t)$. Se cumple entonces la ecuación de movimiento

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi^{(0)}(q, t) = \sum_{r=0}^R (-i\hbar)^r \hat{B}^r(q, t) \Psi^{(r)}(q, t) \quad (3)$$

donde $\Psi^{(r)}(q, t)$ es la r -ésima derivada de la función de onda respecto a q .

Derivando lado y lado de esta ecuación n veces con respecto a q y usando la regla de Leibnitz para la n -ésima derivada de un producto de funciones,

$$\left(\frac{\partial}{\partial q}\right)^n \left[\hat{B}^r(q, t) \Psi^{(0)}(q, t) \right] = \sum_{m=0}^n \binom{n}{m} \hat{B}^{r(n-m)}(q, t) \Psi^{(m)}(q, t),$$

obtenemos

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi^{(n)}(q, t) = \sum_{r=0}^R (-i\hbar)^r \sum_{m=0}^n \binom{n}{m} \hat{B}^{r(n-m)}(q, t) \Psi^{(m+r)}(q, t). \quad (4)$$

El factor $n!$ al lado derecho de esta ecuación origina problemas de convergencia para valores grandes de n . Para evitar esta situación dividimos a lado y lado de (4) por $n!$, introducimos cantidades auxiliares

$$\Psi_n(q, t) := \frac{1}{n!} \left(a \frac{\partial}{\partial q} \right)^n \Psi(q) = \frac{1}{n!} a^n \Psi^{(n)}(q, t) \quad (5a)$$

$$\overset{r}{B}_k(q, t) := \frac{1}{k!} \partial_q^k \overset{r}{B}(q, t) \quad (5b)$$

$$\overset{r}{B}_{nm}(q, t) = \begin{cases} (-i\hbar)^r \overset{r}{B}_{n-m}(q, t) & \text{si } n \geq 0, m \geq 0, n \geq m \\ 0 & \text{si } n \geq 0, m \geq 0, n < m \\ 0 & \text{si } n \geq 0, m < 0, \end{cases} \quad (5c)$$

y reconocemos la validez de la identidad

$$\left(a \frac{\partial}{\partial q} \right)^r \Psi_m(q, t) = \frac{(m+r)!}{m!} \Psi_{m+r}(q, t) \quad (5d)$$

la cual se cumple bajo la suposición de que la función es infinitamente diferenciable. En (5a) hemos introducido un parámetro a que podemos elegir libremente, excepto por la condición de que $a \partial/\partial q$ sea un operador adimensional.

La ecuación (4) adopta entonces la forma

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_n(q, t) = \sum_{m=0}^n \sum_{r=0}^R a^{n-m-r} \frac{(m+r)!}{m!} \overset{r}{B}_{n,m}(q, t) \Psi_{m+r}(q, t),$$

de tal manera que mediante un cambio apropiado de índices de suma ($M = m + r$, $M \rightarrow m$) podemos reorganizar los elementos matriciales y escribir

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_n(q, t) = \sum_{m=0}^{\infty} H_{nm}(q, t) \Psi_m(q, t), \quad (6)$$

donde hemos introducido elementos matriciales

$$\begin{aligned} H_{nm}(q, t) &= a^{n-m} \sum_{r=0}^R \frac{m!}{(m-r)!} \overset{r}{B}_{n,m-r}(q, t) \\ &= a^{n-m} \sum_{r=0}^R (-i\hbar)^r \frac{m! \theta(m-r) \theta(n-m+r)}{(m-r)! (n-m+r)!} \partial_q^{n-m+r} \overset{r}{B}(q, t), \end{aligned} \quad (7)$$

A propósito, en la última expresión $\theta(x)$ es la función paso, definida como

$$\theta(x) = \begin{cases} 1 & \text{si } x \geq 0 \\ 0 & \text{si } x < 0. \end{cases}$$

En la deducción anterior el número n es arbitrario, excepto por la restricción de ser un entero mayor o igual a cero. Esto significa que al aplicar la ecuación (6) con $n = 0, 1, 2, \dots$ se genera una ecuación diferencial matricial

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(q, t) = \mathbf{H}(q, t) \Psi(q, t) \quad (8)$$

donde

$$\Psi(q, t) = \begin{bmatrix} \Psi_0(q, t) \\ \Psi_1(q, t) \\ \Psi_2(q, t) \\ \dots \end{bmatrix} \quad (9)$$

es un vector columna con infinito número de componentes, cuyos elementos son proporcionales a las derivadas de la función de onda respecto a q , evaluadas en el instante de tiempo t . La matriz infinito-dimensional

$$\mathbf{H}(q, t) = \begin{bmatrix} H_{00}(q, t) & H_{01}(q, t) & H_{02}(q, t) & \dots \\ H_{10}(q, t) & H_{11}(q, t) & H_{12}(q, t) & \dots \\ H_{20}(q, t) & H_{21}(q, t) & H_{22}(q, t) & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix}, \quad (10)$$

la cual bautizaremos con el nombre de *matriz Hamiltoniano*, es responsable por acoplar las diferentes componentes del *vector estado*, $\Psi(q, t)$. A propósito, de la relación (7) concluimos que $H_{n,m} = 0$ para $m = n+k$ y $k > R$; esto es, todos los elementos matriciales de $\mathbf{H} = (H_{nm})$ son cero sobre todas las diagonales situadas por encima de la R -ésima diagonal superior.

En el caso particular de *Hamiltonianos independientes del tiempo*, esto es, $\mathbf{H}(q, t) = \mathbf{H}(q)$ para todo t , la solución de la ecuación diferencial (8) está dada por

$$\Psi(q, t) = \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}(q) (t - t_0)\right] \Psi(q, t_0) \quad (11)$$

donde t_0 es el instante de tiempo en el cual se especifica la condición inicial, descrita por el vector estado $\Psi(q, t_0)$ evaluado en el punto q del espacio de configuración.

En este punto es importante observar que la ecuación de movimiento (8) tiene un carácter local, ya que la coordenada de posición q sólo desempeña el papel de un parámetro y la matriz Hamiltoniano es independiente de operadores diferenciales ∂_q . En otras palabras, la evolución temporal en el punto q está determinada exclusivamente por el valor de la matriz Hamiltoniano en ese punto y por la condición inicial $\Psi(q, t_0)$.

3. Ecuación de Schrödinger

Con el fin de ilustrar el método desarrollado en el presente artículo vamos a considerar la ecuación de Schrödinger asociada con el Hamiltoniano típico

$$H(\hat{q}, \hat{p}, t) = \hat{B}^0(\hat{q}, t) + \hat{B}^2(t) \hat{p}^2 \quad (12a)$$

formado por la suma de energía potencial y energía cinética. Bajo la suposición de que el segundo sumando del lado derecho es independiente del operador de posición \hat{q} , los elementos de la matriz Hamiltoniano están dados por

$$H_{n,m}(q, t) = \begin{cases} \frac{a^{n-m}}{(n-m)!} \partial_q^{n-m} \overset{0}{B}(q, t) & \text{para } m \leq n \\ -(n+1)(n+2) \left(\frac{\hbar}{a}\right)^2 \overset{2}{B}(q, t) & \text{para } m = n+2 \\ 0 & \text{para } m > n, m \neq n+2 \end{cases} \quad (12b)$$

de tal manera que aquellos ubicados sobre y debajo de la diagonal principal corresponden a la energía potencial, mientras que los situados por encima de ella están asociados con la energía cinética. La ecuación de Schrödinger adopta entonces la forma

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} \Psi_0(q, t) \\ \Psi_1(q, t) \\ \Psi_2(q, t) \\ \Psi_3(q, t) \\ \Psi_4(q, t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} V_0(q, t) & 0 & \beta(t) & 0 & \dots \\ V_1(q, t) & V_0(q, t) & 0 & 6\beta(t) & \dots \\ V_2(q, t) & V_1(q, t) & V_0(q, t) & 0 & \dots \\ V_3(q, t) & V_2(q, t) & V_1(q, t) & V_0(q, t) & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Psi_0(q, t) \\ \Psi_1(q, t) \\ \Psi_2(q, t) \\ \Psi_3(q, t) \\ \Psi_4(q, t) \end{bmatrix} \quad (13)$$

donde hemos simplificado la notación con ayuda de las definiciones

$$V(q, t) := \overset{0}{B}(q, t), \quad V_n(q, t) = \frac{a^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial q^n} V(q, t), \quad \beta(t) = -\left(\frac{\hbar}{a}\right)^2 \overset{2}{B}(q, t). \quad (14)$$

Es importante enfatizar que la coordenada de posición q desempeña el papel de un parámetro ya que en la matriz Hamiltoniano no intervienen operadores diferenciales ∂_q que actúen sobre el vector estado. Esto es, el anterior sistema de ecuaciones diferenciales acopladas describe la manera como evoluciona con el tiempo el vector estado $\Psi(q, t)$ en un punto fijo q del espacio de configuración.

4. Un ejemplo con solución analítica

Vamos a construir ahora un ejemplo exactamente soluble. Consideraremos [5] un paquete de ondas en el potencial de un oscilador armónico de masa M y frecuencia ω , adoptaremos como unidades de longitud e impulso las cantidades

$$q_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{M\omega}}, \quad p_0 = \sqrt{\hbar M\omega} \quad (15a)$$

e introduciremos las definiciones auxiliares

$$\kappa_0 = \frac{1}{\sqrt{2} q_0}, \quad \chi_0 = \frac{1}{\sqrt{2} p_0}. \quad (15b)$$

En este ejemplo, el Hamiltoniano es independiente del tiempo y las cantidades que participan en la definición de la matriz Hamiltoniano son las siguientes,

$$V_0(q) = \frac{1}{2} M \omega^2 q^2, \quad V_1(q) = M \omega^2 a q, \quad V_2(q) = \frac{1}{2} M \omega^2 a^2,$$

$$V_n(q) = 0 \text{ para } n \geq 3, \quad \beta = -\left(\frac{\hbar}{a}\right)^2 \frac{1}{2M}. \quad (16)$$

Es pertinente observar que el parámetro libre a que hemos introducido con unidades de longitud permite que todos los elementos matriciales tengan unidades de energía.

Supondremos que en $t=0$ el sistema está descrito por un paquete de ondas Gaussiano centrado en un punto $Q(0)$ del espacio de configuración,

$$\Psi_0(q, 0) = (\sqrt{\pi} q_0)^{-1/2} \exp\left[-(y - y_0)^2\right], \quad (17)$$

donde y y y_0 son cantidades adimensionales definidas como

$$y = \kappa_0 q, \quad y_0 = \kappa_0 Q(0). \quad (18)$$

Si tenemos en cuenta la relación

$$H_m(y) = (-1)^m \exp(y^2) \partial_y^m \exp(-y^2) \quad (19)$$

válida para los polinomios de Hermite $H_m(y)$, podemos construir el estado inicial $\Psi(q, 0)$ cuyas componentes están dadas por ($n = 0, 1, 2, \dots$)

$$\Psi_n(q, 0) = \frac{a^n}{n!} \Psi^{(n)}(q, 0) = a^n \left(-q_0 \sqrt{2}\right)^{-n} \frac{1}{n!} H_n(y - y_0) \Psi(q, 0). \quad (20)$$

En un problema específico dado, el vector estado $\Psi(q, t)$ asociado con el punto q y con el instante de tiempo t se obtiene solucionando el sistema de ecuaciones diferenciales acopladas (13) deducido en la sección anterior; en particular, aplicando la fórmula (11) si el Hamiltoniano es independiente del tiempo. Este procedimiento requiere analizar problemas de convergencia, pues por razones prácticas debemos aproximar la matriz Hamiltoniano infinito-dimensional por una matriz de dimensión finita; posteriormente debemos solucionar el sistema de ecuaciones diferenciales (13) por métodos numéricos o, en el caso de Hamiltonianos independientes del tiempo, diagonalizar la matriz Hamiltoniano con el fin de poder evaluar la exponencial involucrada en la ecuación (11). En el presente artículo queremos evitar complicaciones técnicas excesivas y darle prioridad a los aspectos esenciales del método aquí propuesto. Por esta razón preferimos verificar por substitución que la solución de la ecuación (13) para el problema específico bajo consideración está dada por

$$\Psi_n(q, t) = \frac{a^n}{n!} \Psi^{(n)}(q, t) = a^n \left(-q_0 \sqrt{2}\right)^{-n} \frac{1}{n!} H_n(y - s(t)) \Psi_0(q, t), \quad (21)$$

donde $n = 0, 1, 2, \dots$ numera las componentes,

$$s(t) = y_0 \exp(-i\omega t)$$

es un número complejo que lleva toda la información sobre la dependencia temporal, y

$$\Psi_0(q, t) = (\sqrt{\pi} q_0)^{-1/2} \exp\left[-(y - s(t))^2\right] \exp\left[-\frac{1}{2}(y_0^2 - s^2(t) + i\omega t)\right] \quad (22)$$

$$= (\sqrt{\pi} q_0)^{-1/2} \exp[-(y - y_0 \cos(\omega t))^2] \exp\left[-\frac{i}{2} (\omega t - y_0^2 \sin(2\omega t) + 4y_0 y \sin(\omega t))\right]$$

describe el estado del sistema en el instante de tiempo t .

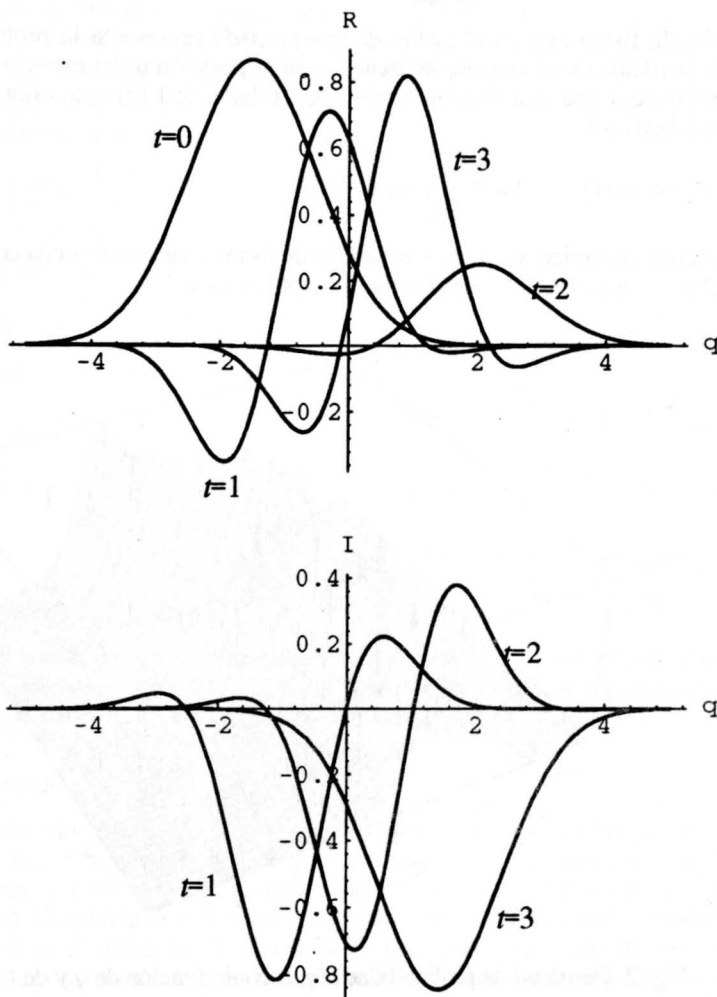


Fig.1. Parte real (R) y parte imaginaria (I) de la función de onda $\Psi_0(q, t)$ para diferentes instantes de tiempo $t = 0, 1, 2, 3$.

En las figuras 1 hemos graficado la parte real (R) y la parte imaginaria (I) de $\Psi_0(q, t)$ como función de q para diferentes instantes de tiempo t . En el instante de tiempo inicial $t = 0$ el estado es una Gaussiana puramente real, cuyo máximo hemos elegido en la posición $q = Q(0) = -1.5$. La evolución temporal genera una estructura oscilatoria de la función de

onda, tanto en su parte real como en su parte imaginaria. Su comportamiento es más evidente en la figura 2, en la cual hemos graficado la densidad de probabilidad

$$\rho(q, t) = \Psi_o^*(q, t) \Psi_o(q, t) = \frac{1}{\sqrt{\pi} q_o} \exp[-2(y - y_o \cos(\omega t))^2] \quad (23)$$

cuyo significado físico está en el hecho de que $\rho(q, t) dq$ representa la probabilidad de encontrar la partícula en el instante de tiempo t en la posición q del espacio. La función $\rho(q, t)$ corresponde a una distribución normal de probabilidad [6] con valor promedio e incertidumbre dadas por

$$Q(t) = Q(0) \cos(\omega t), \quad \Delta q = \frac{1}{\sqrt{2}} q_o,$$

de tal manera que el paquete gaussiano no cambia de forma y su centro oscila con frecuencia ω dentro del pozo de potencial, entre los puntos $-Q(0)$ y $Q(0)$.

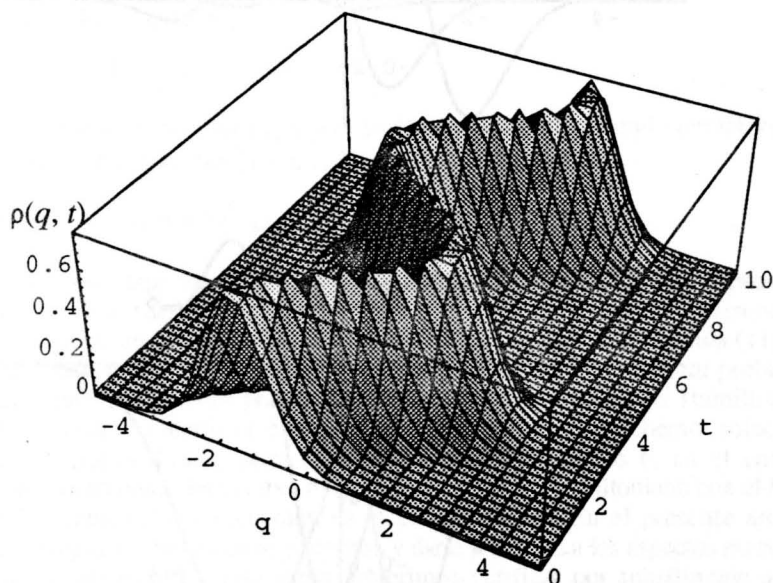


Fig. 2. Densidad de probabilidad $\rho(q, t)$ como función de q y de t .

Con el fin de caracterizar la evolución temporal del paquete de onda evaluamos los valores esperados

$$Q(t) := \langle \Psi(t) | \hat{q} | \Psi(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} q \rho(q, t) dq = Q(0) \cos(\omega t)$$

$$P(t) := \langle \Psi(t) | \hat{p} | \Psi(t) \rangle = i\hbar \kappa_0 \int_{-\infty}^{\infty} H_1(y - s(t)) \rho(q, t) dq = -p_0 \frac{Q(0)}{q_0} \sin(\omega t),$$

donde en la última expresión hemos empleado el resultado arriba citado para $\Psi_1(q, t)$ y el hecho de que la densidad de probabilidad está normalizada a la unidad. Estos valores promedios describen una trayectoria en el espacio de fase asociado con un oscilador armónico clásico con posición, impulso inicial y energía $Q(0)$, $P(0) = 0$, $E = \hbar\omega \kappa_0^2 Q^2(0)$, respectivamente. Esto es, en el espacio de fase el punto representativo del sistema describe una elipse (Fig.3)

$$\left(\frac{Q(t)}{a}\right)^2 + \left(\frac{P(t)}{b}\right)^2 = 1,$$

caracterizada por semi-ejes

$$a = \sqrt{\frac{2E}{M\omega^2}} = Q(0),$$

$$b = \sqrt{2ME} = p_0 \frac{|Q(0)|}{q_0}.$$

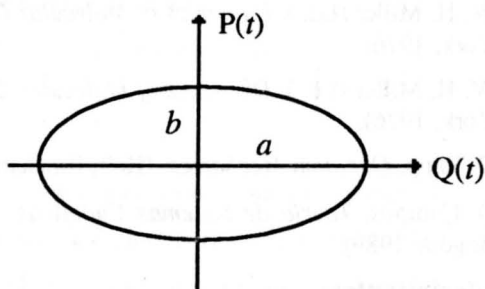


Fig. 3. Los valores esperados de posición e impulso se pueden visualizar en términos de una trayectoria en el espacio de fase.

5. Discusión

El método descrito en el presente artículo es de especial interés debido a que el cálculo de los elementos de la matriz Hamiltonianos se realiza por técnicas de diferenciación, a partir del conocimiento de las funciones que conforman el operador Hamiltoniano. En ciertos aspectos, este procedimiento es análogo al de la mecánica clásica en la cual, dado el potencial, la fuerza se obtiene por diferenciación con respecto a la coordenada de posición y ésta permite escribir inmediatamente la ecuación de movimiento. En ninguno de los dos casos se requiere la elección de un conjunto base, de tal manera que en problemas mecánico-cuánticos se evita el cálculo de los elementos matriciales del Hamiltoniano por medio de productos escalares. Esto es ventajoso puesto que se reduce sustancialmente el esfuerzo numérico necesario en aplicaciones específicas.

Puesto que el método conduce directamente a las derivadas de la función de onda con respecto a la posición, podemos calcular entonces una variedad de elementos matriciales sin necesidad de recurrir a técnicas numéricas de diferenciación. Por ejemplo, para evaluar los productos escalares $\langle \Psi(t) | \hat{q}^n | \Psi(t) \rangle$, $\langle \Psi(t) | \hat{p}^n | \Psi(t) \rangle$ para cualquier entero positivo n

sólo se requiere integrar sobre todo el espacio el producto de componentes que conforman el vector solución $\Psi(q, t)$.

El método descrito en el presente artículo fue derivado originalmente por uno de los autores (D.C) siguiendo un procedimiento completamente diferente; es decir, empleando la formulación de la mecánica cuántica en el espacio de fase y la representación de estados coherentes. El interés en este tema se originó en la importancia que han adquirido los métodos dependientes del tiempo para calcular la dinámica de sistemas cuánticos en diferentes campos de investigación [2].

6. Referencias

1. M. S. Child, *Molecular Collision Theory* (Academic Press, London, 1974).
2. K. C. Kulander (Ed), *Time-Dependent Methods for Quantum Dynamics*, Comp. Phys. Comm. 63 (1991).
3. W. H. Miller (Ed.), *Dynamics of Molecular Collisions, Part A* (Plenum Press, New York, 1976).
4. W. H. Miller (Ed.), *Dynamics of Molecular Collisions, Part B* (Plenum Press, New York, 1976).
5. D. Rapp, *Quantum Mechanics* (Holt, Rinehart and Winston, New York, 1971).
6. D. Campos, *Teoría de Sistemas Cuánticos* (Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 1989).

Agradecimientos

Uno de los autores (D.C.) agradece al CINDEC y al programa BID-ICFES por la financiación parcial de este trabajo.

* Diógenes Campos R, Profesor Titular de la Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Física, Bogotá.

** José Fernando Isaza D, Presidente de la Fundación Mazda Para el Arte y la Ciencia, Bogotá.