

Kewin Sachtleben

**ESTUDOS DE EFEITOS NÃO ADIABÁTICOS EM DINÂMICA  
QUÂNTICA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção de Grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Luis Guilherme de Carvalho Rego.

Coorientador: Prof. Dr. Kahio Tibério Mazon.

Florianópolis, SC  
2017

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

Sachtleben, Kewin  
ESTUDOS DE EFEITOS NÃO ADIABÁTICOS EM DINÂMICA  
QUÂNTICA / Kewin Sachtleben ; orientador, Luis  
Guilherme de Carvalho Rego; coorientador, Kahio  
Tibério Mazon - SC, 2017.  
117 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de  
Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e  
Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Física,  
Florianópolis, 2017.

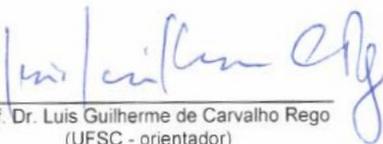
Inclui referências.

1. Física. 2. Dinâmica Quântica. 3. Transição  
Eletrônica. I. Rego, Luis Guilherme de Carvalho. II.  
Mazon, Kahio Tibério. III. Universidade Federal de  
Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física.  
IV. Título.

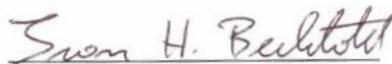
# ESTUDOS DE EFEITOS NÃO ADIABÁTICOS EM DINÂMICA QUÂNTICA

**Kewin Sachtleben**

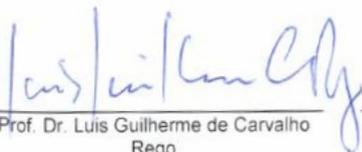
Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de **MESTRE EM FÍSICA**, na área de concentração de **Física da Matéria Condensada e Mecânica Estatística** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Física.



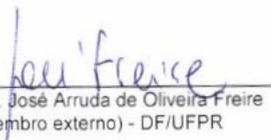
Prof. Dr. Luis Guilherme de Carvalho Rego  
(UFSC - orientador)



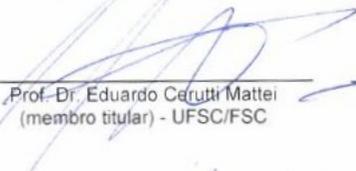
Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold  
(UFSC/FSC - Coordenador do Programa)



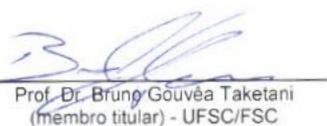
Prof. Dr. Luis Guilherme de Carvalho Rego  
(UFSC - presidente)



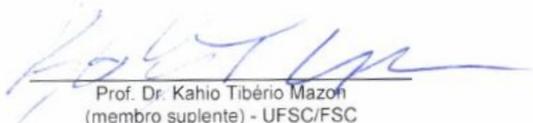
Prof. Dr. José Arruda de Oliveira Freire  
(membro externo) - DF/UFPR



Prof. Dr. Eduardo Cerutti Mattei  
(membro titular) - UFSC/FSC



Prof. Dr. Bruno Góvêa Taketani  
(membro titular) - UFSC/FSC



Prof. Dr. Kahio Tibério Mazon  
(membro suplente) - UFSC/FSC



## **Agradecimentos**

Em poucas palavras venho agradecer ao meu pai Rui Luis Sachtleben e ao meu irmão Denny Sachtleben que sempre me incentivaram a estudar, à minha mãe Marli Padilha que com mensagens de carinho sempre me tranquilizaram, à minha irmã Kitty Sachtleben que com as melhores notas me motivaram a melhorar.

À minha noiva Gabriela Ganguilhet que me acompanha a sete anos nessa jornada de estudo e pesquisa, que esteve sempre ao meu lado em todos os momentos sejam eles de frustrações ou de felicidades.

Aos meus colegas de curso que considero como amigos, Murilo Machado Costa, Graziâni Candiotto, Diego Zanellato, Ian Diaz, Marcelo Ribeiro, Giovanni Formighieri, Grazielle Bortolini, Jerdson Serejo, Carlos Gentil Oro Lemos, Eduardo Alberto Duarte Lacerda, Susane Calegari, Marcello Antonio Alves Talarico que sempre dispuseram do seu tempo para sanar as minhas dúvidas sobre algum assunto.

À todos os professores que lecionaram para mim no decorrer

da minha vida acadêmica, pois me ensinaram muito nesses anos. Em especial gostaria de agradecer ao Luis Guilherme de Carvalho Rego e ao Kahio Tibério Mazon que me aceitaram no grupo de pesquisa e me acompanham desde a iniciação científica.

A Universidade Federal de Santa Catarina pela formação acadêmica. Assim como ao Programa de Pós-Graduação em Física pela oportunidade de realizar este trabalho.

À FAPESC e a CAPES que me forneceram uma bolsa de estudos.

## Resumo

Esta dissertação apresenta um estudo teórico dos efeitos não adiabáticos produzidos pela dinâmica quântica de uma partícula. Para realizar este estudo utilizamos um modelo físico arquétipo de uma partícula num sistema unidimensional de poços retangulares acoplados, por ser bastante conhecido e intuitivo. Além disso porque permite imediata generalização de seus resultados para sistemas físicos mais realistas. O método desenvolvido para este estudo é bastante versátil e de forma semelhante ele vem sendo utilizado em simulações de dinâmica molecular no estado excitado, onde um modelo atômico tridimensional é utilizado para descrever sistemas nanoscópicos. A simplicidade do modelo físico abordado nesta dissertação permite uma visão clara e controlada dos efeitos quânticos não adiabáticos, sem interferências de outros efeitos. Podemos controlar o regime dinâmico – quasi-estático, ressonante e ultra-rápido – por meio de um parâmetro que controla o Hamiltoniano do sistema. É possível, portanto, fazer cálculos para testar a reversibilidade da dinâmica imposta ao sistema. Como uma aplicação deste estudo,

calculamos a distribuição das flutuações de trabalho para processos cíclicos e verificamos a igualdade de Jarzynski (ou igualdade de Bochkov-Kuzovlev quântica) para um sistema em que a força varia não linearmente.

Palavras-chave: igualdade de Bochkov-Kuzovlev. efeito não adiabáticos. distribuição das flutuações de trabalho. dinâmica quântica.

## **Abstract**

This dissertation presents a theoretical study of the non-adiabatic effects produced by the quantum dynamics of a particle. To perform this study we use an archetype physical model of a particle in a one-dimensional system of coupled rectangular wells, for being quite known and intuitive. In addition, because it allows immediate generalization of its results for Physicists. The method developed for this study is quite versatile and similarly it has been used in simulations of Dynamics in the excited state, where a three-dimensional atomistic model is used to describe Nanoscopic systems. The simplicity of the physical model addressed in this dissertation allows a clear and controlled view of the effects Non-adiabatic quantum, without interference from other effects. We can control the dynamic regime - quasi-static, resonant and ultra-fast - by means of a parameter that controls the Hamiltonian of the system. It is therefore possible to perform calculations to test reversibility of the dynamics imposed on the system. As an application of this study, we calculated the distribution of work fluctuations to cyclical processes and verified Jarzynski's equality

(or quantum Bochkov-Kuzovlev equality) for a system in which force varies non-linearly.

Key-words: Bochkov-Kuzovlev equality. non-adiabatic effects. distribution of work fluctuations. quantum dynamics.

## Lista de Figuras

- 1 Dois estados quânticos e o acoplamento entre eles depende parametricamente da variável clássica  $R$ . As energias obtidas pela diagonalização do hamiltoniano (adiabáticas) para qualquer ponto  $R$  são,  $E_1(R)$  e  $E_2(R)$ (vermelho), e as energias (não adiabáticas) do hamiltoniano estacionário  $E_a(R)$ ,  $E_b(R)$  (preto). . . . . 31
- 2 Corte da superfície de energia potencial ao longo da coordenada de reação  $R_{OH}$ , que representa a distância da ligação O–H. . . . . 35
- 3 Regiões do sistema de poços duplos descrito pelos números romanos. . . . . 37

4	<i>Resultado das autofunções com os poços de mesmo comprimento. O acoplamento entre os poços quebra a degenerescência criando um dubleto de energia com estados simétricos e anti-simétricos. Os estados simétricos estão descritos pelas cores vermelha e marrom, enquanto os estados anti-simétricos foram representados pelas cores magenta e azul. . . . .</i>	47
5	<i>Sistema a ser tratado. As linhas vermelhas e azuis representam os autoestados ligados do poço a esquerda e a direita respectivamente, enquanto que as linhas cinzas são os autoestados do contínuo. . . . .</i>	48
6	<i><math>l_2(t)</math> oscila entre os valores <math>\frac{l_1}{2}</math> e <math>\frac{3l_1}{2}</math>, assim variando a largura do poço 2. . . . .</i>	53
7	<i>Gráfico da variação das autoenergias para expansão e compressão do poço. Inicialmente temos apenas 4 autoestados . . . . .</i>	54
8	<i>Discretização do eixo x. . . . .</i>	57

9 Esquema que será utilizado para descrever a dinâmica do elétron. Inicia-se com a partícula descrita na base adiabática, evolui com o operador de evolução temporal, projeta na base diabática, a aproximação é feita assumindo que a função local não muda de forma significativa, e retorna com a projeção, encerrando um passo do programa. . . . . 58

10 À esquerda vemos a energia média  $\langle \mathcal{H} \rangle = \sum_{\phi} E_{\phi} |C_{\phi}(t)|^2$  da partícula no estado fundamental utilizando  $\nu_{res}$  como a frequência de ressonância para o primeiro dubleto. E à direita temos a energia média para o estado excitado utilizando  $\nu'_{res}$  como a frequência de ressonância para o segundo dubleto . . . . . 66

11 À esquerda vemos a probabilidade de encontrar a partícula nos autoestados  $|\phi = 1\rangle$  e  $|\phi = 2\rangle$ . A figura à direita nos mostra a energia média da partícula durante a dinâmica. As curvas cinzas nos mostram as autoenergias do sistema durante o ciclo de expansão/compressão, enquanto a curva magenta representa a energia média da partícula durante a dinâmica. . . . . 68

12 À esquerda vemos a probabilidade de encontrar a partícula nos autoestados  $|\phi = 1\rangle$  e  $|\phi = 2\rangle$ . A figura à direita nos mostra a energia média da partícula durante a dinâmica. As curvas cinzas nos mostram as autoenergias do sistema durante o ciclo de expansão/compressão, enquanto a curva magenta representa a energia média da partícula durante a dinâmica. . . . . 68

13 À esquerda vemos a probabilidade de encontrar a partícula nos autoestados  $|\phi = 1\rangle$  e  $|\phi = 2\rangle$ . A figura à direita nos mostra a energia média da partícula durante a dinâmica. As curvas cinzas nos mostram as autoenergias do sistema durante o ciclo de expansão/compressão, enquanto a curva magenta representa a energia média da partícula durante a dinâmica. . . . . 69

14 À esquerda vemos a probabilidade de encontrar a partícula nos autoestados  $|\phi = 1\rangle$  e  $|\phi = 2\rangle$ . A figura à direita nos mostra a energia média da partícula durante a dinâmica. As curvas cinzas nos mostram as autoenergias do sistema durante o ciclo de expansão/compressão, enquanto a curva magenta representa a energia média da partícula durante a dinâmica. . . . . 69

15 À esquerda vemos a probabilidade de encontrar a partícula nos autoestados  $|\phi = 1\rangle$  e  $|\phi = 2\rangle$ . A figura à direita nos mostra a energia média da partícula durante a dinâmica. As curvas cinzas nos mostram as autoenergias do sistema durante o ciclo de expansão/compressão, enquanto a curva magenta representa a energia média da partícula durante a dinâmica. . . . . 70

16 À esquerda vemos a probabilidade de encontrar a partícula nos autoestados  $|\phi = 1\rangle, |\phi = 2\rangle, |\phi = 3\rangle, |\phi = 4\rangle$  e  $|\phi = 5\rangle$ . A figura à direita nos mostra a energia média da partícula durante a dinâmica. As curvas cinzas nos mostram as autoenergias do sistema durante o ciclo de expansão/compressão, enquanto a curva magenta representa a energia média da partícula durante a dinâmica para  $\nu = 5\nu_{res}$ . . . . . 71

17 À esquerda vemos a probabilidade de encontrar a partícula nos autoestados  $|\phi = 1\rangle, |\phi = 2\rangle, |\phi = 3\rangle, |\phi = 4\rangle$  e  $|\phi = 5\rangle$ . A figura à direita nos mostra a energia média da partícula durante a dinâmica. As curvas cinzas nos mostram as autoenergias do sistema durante o ciclo de expansão/compressão, enquanto a curva magenta representa a energia média da partícula durante a dinâmica para  $\nu = \nu_{res}$ . . . . . 72

18 À esquerda vemos a probabilidade de encontrar a partícula nos autoestados  $|\phi = 1\rangle, |\phi = 2\rangle, |\phi = 3\rangle, |\phi = 4\rangle$  e  $|\phi = 5\rangle$ . A figura à direita nos mostra a energia média da partícula durante a dinâmica. As curvas cinzas nos mostram as autoenergias do sistema durante o ciclo de expansão/compressão, enquanto a curva magenta representa a energia média da partícula durante a dinâmica para  $\nu = \frac{\nu'_{res}}{5}$ . . . . . 72

19 À esquerda vemos a probabilidade de encontrar a partícula nos autoestados  $|\phi = 1\rangle, |\phi = 2\rangle, |\phi = 3\rangle, |\phi = 4\rangle$  e  $|\phi = 5\rangle$ . A figura à direita nos mostra a energia média da partícula durante a dinâmica. As curvas cinzas nos mostram as autoenergias do sistema durante o ciclo de expansão/compressão, enquanto a curva magenta representa a energia média da partícula durante a dinâmica para  $\nu = \frac{\nu'_{res}}{25}$ . . . . . 73

20 À esquerda vemos a probabilidade de encontrar a partícula nos autoestados  $|\phi = 1\rangle, |\phi = 2\rangle, |\phi = 3\rangle, |\phi = 4\rangle$  e  $|\phi = 5\rangle$ . A figura à direita nos mostra a energia média da partícula durante a dinâmica. As curvas cinzas nos mostram as autoenergias do sistema durante o ciclo de expansão/compressão, enquanto a curva cyan representa a energia média da partícula durante a dinâmica para  $\nu = \frac{\nu'_{res}}{50}$ . . . . . 73

- 21 Na figura acima temos o cálculo da densidade de probabilidade para  $\nu = 5\nu_{res}$  ao longo do processo de expansão/contração para a partícula no dubleto fundamental, enquanto na figura abaixo ilustramos o eixo que representa as regiões dos poços. . . . . 75
- 22 Na figura acima temos o cálculo da densidade de probabilidade para  $\nu = \nu_{res}$  ao longo do processo de expansão/contração para a partícula no dubleto fundamental, enquanto na figura abaixo ilustramos o eixo que representa as regiões dos poços. . . . . 76
- 23 Na figura acima temos o cálculo da densidade de probabilidade para  $\nu = \frac{\nu_{res}}{5}$  ao longo do processo de expansão/contração para a partícula no dubleto fundamental, enquanto na figura abaixo ilustramos o eixo que representa as regiões dos poços. . . . . 77

- 24 Na figura acima temos o cálculo da densidade de probabilidade para  $\nu = \frac{\nu_{res}}{50}$  ao longo do processo de expansão/contração para a partícula no dubleto fundamental, enquanto na figura abaixo ilustramos o eixo que representa as regiões dos poços. . . . . 78
- 25 Na figura acima temos o cálculo da densidade de probabilidade para  $\nu = 5\nu'_{res}$  ao longo do processo de expansão/contração para a partícula no dubleto excitado, enquanto na figura abaixo ilustramos o eixo que representa as regiões dos poços. . . . . 79
- 26 Na figura acima temos o cálculo da densidade de probabilidade para  $\nu = \nu'_{res}$  ao longo do processo de expansão/contração para a partícula no dubleto excitado, enquanto na figura abaixo ilustramos o eixo que representa as regiões dos poços. . . . . 80

27 Na figura acima temos o cálculo da densidade de probabilidade para  $\nu = \frac{\nu'_{res}}{5}$  ao longo do processo de expansão/contração para a partícula no dubleto excitado, enquanto na figura abaixo ilustramos o eixo que representa as regiões dos poços. . . . . 81

28 Na figura acima temos o cálculo da densidade de probabilidade para  $\nu = \frac{\nu'_{res}}{50}$  ao longo do processo de expansão/contração para a partícula no dubleto excitado, enquanto na figura abaixo ilustramos o eixo que representa as regiões dos poços. . . . . 82

29 Cálculo da probabilidade de ocupação da partícula no poço da esquerda e da direita para testar a microrreversibilidade do sistema. Em A) a partícula parte do estado fundamental, o poço possui uma frequência de oscilação  $\nu = \nu_{res}$ . Em B) a partícula parte do segundo autoestado do sistema com frequência  $\nu = \nu'_{res}$ . As linhas contínuas representam a dinâmica real, enquanto as pontilhadas mostram que o sistema é reversível quando aplicamos o operador de reversão temporal. Plotamos a ocupação da partícula no poço à esquerda e à direita  $P_n^L = \int_{-\infty}^{x_b} |\Psi(x)|^2 dx$  e  $P_n^R = \int_{x_b}^{\infty} |\Psi(x)|^2 dx$ , respectivamente. . . . . 84

30 Para a partícula confinada inicialmente no dubleto fundamental vemos na figura à cima a conservação de energia, enquanto que na figura à baixo vemos a taxa de variação da energia (potência) para o caso em que  $\nu = 5\nu_{res}$ . A potência devido à coerência foi calculada usando  $\sum_{\phi} E_{\phi}(t) \frac{d|C_{\phi}(t)|^2}{dt}$  na linha verde contínua e  $\sum_{\phi > \varphi} \langle \phi | \dot{\varphi} \rangle 2\mathcal{R}(\rho_{\phi\varphi})(E_{\varphi}^{(j)} - E_{\phi}^{(j)})$  na linha pontilhada. . . 92

31 Para a partícula confinada inicialmente no dubleto fundamental vemos na figura à cima vemos a conservação de energia, enquanto que na figura à baixo vemos a taxa de variação da energia (potência) para o caso em que  $\nu = \nu_{res}$ . A potência devido à coerência foi calculada usando  $\sum_{\phi} E_{\phi}(t) \frac{d|C_{\phi}(t)|^2}{dt}$  na linha verde continua e  $\sum_{\phi > \varphi} \langle \phi | \dot{\varphi} \rangle 2\mathcal{R}(\rho_{\phi\varphi})(E_{\varphi}^{(j)} - E_{\phi}^{(j)})$  na linha pontilhada. . . 93

32 Para a partícula confinada inicialmente no dubleto fundamental vemos na figura à cima vemos a conservação de energia, enquanto que na figura à baixo vemos a taxa de variação da energia (potência) para o caso em que  $\nu = \frac{\nu_{res}}{5}$ . A potência devido à coerência foi calculada usando  $\sum_{\phi} E_{\phi}(t) \frac{d|C_{\phi}(t)|^2}{dt}$  na linha verde continua e  $\sum_{\phi > \varphi} \langle \phi | \dot{\varphi} \rangle 2\mathcal{R}(\rho_{\phi\varphi})(E_{\varphi}^{(j)} - E_{\phi}^{(j)})$  na linha pontilhada. . . 94

33 Para a partícula confinada inicialmente no dubleto excitado vemos na figura de cima vemos a conservação de energia, enquanto que na figura à baixo vemos a taxa de variação da energia (potência) para o caso em que  $\nu = 5\nu'_{res}$ . A potência devido à coerência foi calculada usando  $\sum_{\phi} E_{\phi}(t) \frac{d|C_{\phi}(t)|^2}{dt}$  na linha verde continua e  $\sum_{\phi > \varphi} \langle \phi | \dot{\varphi} \rangle 2\mathcal{R}(\rho_{\phi\varphi})(E_{\varphi}^{(j)} - E_{\phi}^{(j)})$  na linha pontilhada. . . 95

34 Para a partícula confinada inicialmente no dubleto excitado vemos na figura à cima vemos a conservação de energia, enquanto que na figura à baixo vemos a taxa de variação da energia (potência) para o caso em que  $\nu = \nu'_{res}$ . A potência devido à coerência foi calculada usando  $\sum_{\phi} E_{\phi}(t) \frac{d|C_{\phi}(t)|^2}{dt}$  na linha verde continua e  $\sum_{\phi > \varphi} \langle \phi | \dot{\varphi} \rangle 2\mathcal{R}(\rho_{\phi\varphi})(E_{\varphi}^{(j)} - E_{\phi}^{(j)})$  na linha pontilhada. . . 96

- 35 Para a partícula confinada inicialmente no dubleto excitado vemos na figura à cima vemos a conservação de energia, enquanto que na figura à baixo vemos a taxa de variação da energia (potência) para o caso em que  $\nu = \frac{\nu'_{res}}{5}$ . A potência devido à coerência foi calculada usando  $\sum_{\phi} E_{\phi}(t) \frac{d|C_{\phi}(t)|^2}{dt}$  na linha verde continua e  $\sum_{\phi > \varphi} \langle \phi | \dot{\varphi} \rangle 2\mathcal{R}(\rho_{\phi\varphi})(E_{\varphi}^{(j)} - E_{\phi}^{(j)})$  na linha pontilhada. . . 97
- 36 trabalho devido à coerência  $\mathcal{W}_{Coe}$  calculado para o estado fundamental a) e primeiro estado excitado do poço à esquerda b). . . . . 102
- 37 Flutuação do trabalho para algumas temperaturas específicas. . . . . 106



## Conteúdo

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>29</b>
<b>2</b>	<b>Partícula em um sistema de Poços Quânticos</b>	<b>37</b>
2.1	Estados ligados do Poço Duplo . . . . .	37
2.2	Estados do contínuo do Poço Duplo. . . . .	46
<b>3</b>	<b>Potencial Dependente do Tempo</b>	<b>53</b>
3.1	Dinâmica Eletrônica . . . . .	55
3.2	Construção dos operadores de evolução temporal . . . . .	57
<b>4</b>	<b>Resultados</b>	<b>65</b>
4.1	Probabilidade eletrônica dos estados. . . . .	66
4.2	Separação Eletrônica . . . . .	75
4.3	Simetria Temporal . . . . .	83
4.4	Matriz Densidade. . . . .	84
4.5	Conservação de Energia. . . . .	85
4.6	Força de Fricção Não Adiabática . . . . .	98
4.7	Flutuação do Trabalho. . . . .	103

<b>5 Conclusão</b>	<b>107</b>
<b>A Apendice A</b>	<b>109</b>

## 1 Introdução

Muitos processos dinâmicos importantes para sistemas físicos, químicos e biológicos ocorrem no estado excitado do regime quântico, por exemplo: transporte de carga e de energia em materiais orgânicos e poliméricos [1–3], fotocatalise em complexos organometálicos, processos ultrarápidos em nanocristais e nanopartículas, fotossíntese [4, 5] e percepção luminosa [6–8] em sistemas biológicos, efeitos fotovoltaicos em sistemas orgânicos e inorgânicos [4, 9], relaxação e isomerização [8] em sistemas moleculares e sensores, etc. Ademais, a dinâmica quântica nesses casos ocorre no regime não-adiabático, pois a perturbação externa induz transições entre os autoestados do sistema.

Em mecânica quântica o operador hamiltoniano que descreve o sistema depende geralmente de parâmetros externos, além das variáveis dinâmicas. Tais parâmetros externos podem representar campos elétricos e/ou magnéticos (numa descrição clássica), a posição dos núcleos em sistemas moleculares na aproximação de Born-Oppenheimer [10], ou simplesmente um parâmetro fenomenológico dependente do tempo ( $t$ ). Assim, as soluções da equação de Schrödinger, autovalores e autovetores que descrevem o sistema, também serão funções desse parâmetro. A dependência funcional imposta pelo parâmetro externo pode induzir cruzamento de níveis de

energia [11], portanto, o elemento de matriz de acoplamento produz efeito de repulsão de níveis. Este efeito aumenta com a proximidade dos níveis não perturbados; a interação é máxima no ponto em que os estados não perturbados se encontram e tende a zero à medida que os estados se separam [12]. Um sistema de dois níveis sob influencia desse parâmetro externo  $\lambda$  ilustra o efeito com clareza: consideremos o seguinte hamiltoniano, construído na base  $\{|a\rangle, |b\rangle\}$

$$\mathcal{H}(\lambda) = \begin{bmatrix} E_a(\lambda) & V(\lambda) \\ V(\lambda) & E_b(\lambda) \end{bmatrix} .$$

As autoenergias do sistema são escritas como função do parâmetro  $\lambda$  da seguinte maneira:

$$E_n(\lambda) = \frac{E_a(\lambda) + E_b(\lambda)}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{[E_a(\lambda) - E_b(\lambda)]^2 + 4[V(\lambda)]^2}, \quad (1)$$

onde  $n = 1$  representa o estado fundamental e  $n = 2$  o estado excitado.

A Fig 1 mostra o efeito de repulsão entre os níveis<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup>Nota-se que o parâmetro  $\lambda$  que utilizamos está denotado por R.

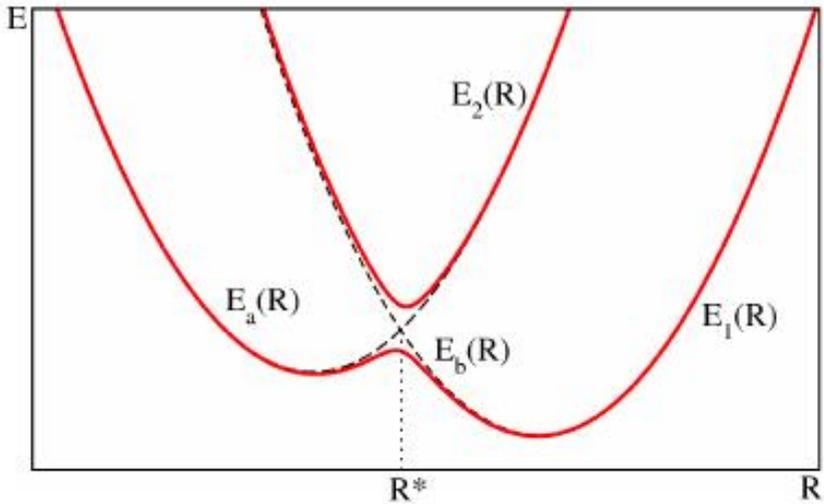


Figura 1: Dois estados quânticos e o acoplamento entre eles depende parametricamente da variável clássica  $R$ . As energias obtidas pela diagonalização do hamiltoniano (adiabáticas) para qualquer ponto  $R$  são,  $E_1(R)$  e  $E_2(R)$  (vermelho), e as energias (não adiabáticas) do hamiltoniano estacionário  $E_a(R)$ ,  $E_b(R)$  (preto).

Dizemos que os autoestados  $\{\phi_n(\lambda)\}$  da equação de Schrödinger são *estados adiabáticos*, pois dependem parametricamente de  $\lambda$ . Se o parâmetro  $\lambda(t)$  varia com o tempo – por exemplo, no caso das coordenadas nucleares em sistemas moleculares temos  $\lambda(t) \equiv \{R(t)\}$  – os estados adiabáticos também mudam de caráter com o tempo:  $|\phi(\lambda(t))\rangle$  e  $E(\lambda(t))$ . No entanto, os estados do sistema não interagente,  $\{a\}$ , não mudam de caráter com  $\lambda(t)$ , pois sem o acoplamento produzido por  $H_{ab}(\lambda(t))$  não há mistura entre eles;

tais estados são denominados *diabáticos* (ou não-adiabáticos) para diferenciá-los dos primeiros.

Em sistemas de 2 níveis é possível tratar o problema de maneira analítica: temos como exemplo as teorias de Landau-Zener [12, 13] e Stueckelberg [14] que permite calcular a probabilidade de transição de um estado quântico em  $R^*$  descrito na Fig. 1. Mas à medida que a dimensão do espaço de Hilbert e a densidade de estados quânticos aumenta, a dinâmica destes estados torna-se complexa para uma descrição analítica. Dependendo de como ocorre a variação do parâmetro externo  $\lambda$  podemos obter um cruzamento de níveis adiabático(lento) no qual não ocorre transição eletrônica, diabático(rápido) onde a ocorre uma transição de um nível ao outro, ou uma mistura coerente dos dois regimes. A coerência adquirida pela dinâmica que ocorre nesses regimes é conhecida como oscilações de Stueckelberg [14].

Para descrever de forma analítica a dinâmica de vários estados utilizaremos um sistema de poços duplos acoplados. Este modelo nos permite estudar a fundo as implicações que surgem devido a dinâmica não adiabática, podemos também estudar as propriedades de uma máquina térmica quântica. O modelo que descreve o sistema é simples, entretanto, observamos diversos efeitos contraintuitivos, por exemplo: claramente a termodinâmica clássica não preserva a

simetria temporal, enquanto que, no regime mesoscópico essa mesma simetria é preservada, surge um trabalho puramente quântico e efeitos de fricção que associaremos com a irreversibilidade termodinâmica, a produção de entropia interna e as oscilações de Stueckelberg.

O estudo da termodinâmica fora do equilíbrio tem como objetivo compreender efeitos que surgem devido a perturbações externas. Bochkov & Kuzovlev [15, 16] mostraram que para uma força externa arbitrária atuando no sistema é válida a seguinte equação

$$\langle e^{-\beta W_0} \rangle = 1, \quad (2)$$

onde  $W_0$  se trata do trabalho realizado no sistema devido a uma perturbação externa, isto implica que quando um sistema é perturbado a partir de um equilíbrio térmico, em média, o sistema só pode receber energia. De fato, pois  $\langle W_0 \rangle \geq 0$ .

O trabalho de Jarzynski [17] resultou na igualdade  $\langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\beta \Delta F}$  que lembra os trabalhos de Bochkov & Kuzovlev, entretanto, o trabalho definido por cada um é diferente, exceto quando tratamos de um sistema cíclico, pois  $\Delta F = 0$ .

De maneira geral para descrever a dinâmica de estado quântico  $\Psi(t)$  devemos utilizar a equação de Schrödinger dependente do tempo

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\lambda(t)) = \hat{\mathcal{H}}(\lambda(t)) \Psi(\lambda(t)), \quad (3)$$

que é uma equação linear cuja solução é determinada pelo estado inicial do sistema  $\Psi(t_0)$ , e a sua evolução ocorre através de transformações unitárias. Seguindo o formalismo de Born-Oppenheimer podemos representar  $\Psi(t)$  em termos da base completa de estados adiabáticos

$$|\Psi(t=0)\rangle = \sum_{\phi} C_{\phi}(0)|\phi\rangle. \quad (4)$$

Nos processos quânticos adiabáticos  $|C_{\phi}(t)|^2$  é constante de movimento, isto é, não há transições durante a dinâmica quântica.

Nos sistemas moleculares este efeito é descrito pela aproximação de Born-Oppenheimer (ABO ou adiabática). A ABO baseia-se no fato de que a massa do elétron ( $e$ ) é muito menor que a massa do núcleo ( $n$ ),  $m_e \ll m_n$ , desta forma os elétrons se ajustam instantaneamente ao movimento adiabático do núcleo, porque a energia cinética do elétron é muito maior que a do núcleo  $T_e \gg T_n$ . A aproximação adiabática só é válida quando a energia devido ao movimento nuclear é muito menor do que a energia entre os estados eletrônicos excitados e fundamental.

Para o modelo tratado usaremos o teorema adiabático que consiste em separar os regimes adiabáticos dos não adiabáticos com base no tempo de evolução total do sistema  $\tau$  [18].

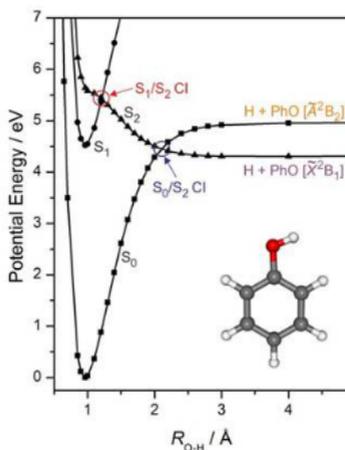


Figura 2: Corte da superfície de energia potencial ao longo da coordenada de reação  $R_{OH}$ , que representa a distância da ligação O–H.

O conhecimento adquirido com este estudo pode ser aplicado em sistemas realistas, geralmente bem mais complexos. Mesmo moléculas simples apresentam uma intrincada estrutura de níveis eletrônicos. A Fig. 2 ilustra o problema para a molécula phenol ( $C_6H_6O$ ), onde vemos a dispersão dos níveis de energia do estado singleto fundamental  $S_0$  e dos estados singletos excitados  $S_n$  com função da distância  $R_{O-H}$ . Processos de relaxação após a fotoexcitação da molécula devem ser descritos por uma teoria que leva em conta efeitos não-adiabáticos.

Para realizar este estudo o trabalho foi dividido em três

capítulos. O primeiro capítulo tem como finalidade resolver a equação de Schrödinger para um sistema de poços quânticos, calcular os autovalores de energia e suas autofunções. No segundo capítulo será introduzido um parâmetro externo a fim de realizar a dinâmica da partícula confinada em um poço quântico, e a partir disso, mostraremos os resultados obtidos. Por fim serão apresentadas as conclusões e possíveis abordagens experimentais.

## 2 Partícula em um sistema de Poços Quânticos

Neste capítulo mostraremos a resolução da equação de Schödinger independente do tempo para um sistema de poços duplos retangulares. Os poços quânticos são utilizados com o interesse de confinar partículas em uma certa região do espaço. O método encontrado neste capítulo pode ser generalizado para mais poços se necessário. Temos o interesse em analisar a repulsão de níveis, para isso, mais tarde vamos variar o comprimento do poço para simular um parâmetro  $\lambda$  externo a fim de alterar o hamiltoniano do sistema.

### 2.1 Estados ligados do Poço Duplo

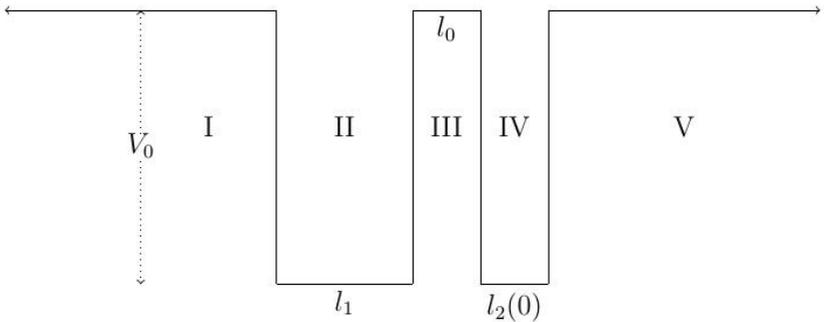


Figura 3: Regiões do sistema de poços duplos descrito pelos números romanos.

Vamos resolver um poço duplo dividindo-o em cinco partes

pelos Algarismos Romanos de I a V como mostra Fig.3. As funções de onda para cada região devem satisfazer a equação de Schrödinger:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \phi_n(x) = E_n \phi_n(x), \quad (5)$$

onde  $V(\hat{x})$  é uma função potencial seccionalmente contínua definida nos intervalos descritos pelos mesmos Algarismos Romanos I a V.

$$V(\hat{x}) = \begin{cases} V_0 & \text{se } x \in \text{I} \\ 0 & \text{se } x \in \text{II} \\ V_0 & \text{se } x \in \text{III} \\ 0 & \text{se } x \in \text{IV} \\ V_0 & \text{se } x \in \text{V} \end{cases} \quad (6)$$

Utilizamos para as regiões I, III e V um vetor de onda  $k_1$  e para as regiões II e IV, na ausência do potencial, um vetor de onda  $k_2$ . Para estados ligados consideramos apenas valores de energias na faixa  $0 < E < V_0$ , portanto

$$k_1 = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \quad (7)$$

$$k_2 = \sqrt{\frac{2m(E)}{\hbar^2}} \quad (8)$$

Desta forma temos 5 equações para resolver, uma para cada intervalo. Para a região I:

$$\frac{d^2\psi(x)_1}{dx^2} = \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}\psi(x)_1 \quad (9)$$

$$= k_1^2\psi(x)_1 . \quad (10)$$

Para a região II:

$$\frac{d^2\psi(x)_2}{dx^2} = -\frac{2m(E)}{\hbar^2}\psi(x)_2 \quad (11)$$

$$= -k_2^2\psi(x)_2 . \quad (12)$$

Para a região III:

$$\frac{d^2\psi(x)_3}{dx^2} = \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}\psi(x)_3 \quad (13)$$

$$= k_1^2\psi(x)_3 . \quad (14)$$

Para a região IV:

$$\frac{d^2\psi(x)_4}{dx^2} = -\frac{2m(E)}{\hbar^2}\psi(x)_4 \quad (15)$$

$$= -k_2^2\psi(x)_4 . \quad (16)$$

Para a região V:

$$\frac{d^2\psi(x)_5}{dx^2} = \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}\psi(x)_5 \quad (17)$$

$$= k_1^2\psi(x)_5 . \quad (18)$$

Portanto, a função solução da equação diferencial de segunda ordem pode ser escrita na forma:

$$\phi_n(x) = \begin{cases} \psi_1 = Ae^{k_1x} & \text{se } x \in \text{I} \\ \psi_2 = B \cos k_2x + C \sin k_2x & \text{se } x \in \text{II} \\ \psi_3 = De^{k_1x} + Ee^{-k_1x} & \text{se } x \in \text{III} \\ \psi_4 = F \cos k_2x + G \sin k_2x & \text{se } x \in \text{IV} \\ \psi_5 = Ie^{-k_1x} & \text{se } x \in \text{V} . \end{cases} \quad (19)$$

Além disso, a função de onda que descreve a partícula deve ser:

- unívoca: não deve haver mais de uma função para a partícula, se houver solução, então ela é única.
- contínua:  $\left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x-\varepsilon} = \left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x+\varepsilon}$ , desta forma satisfazemos a conservação do momento da partícula confinada.
- finita:  $\int |\phi_n(x)|^2 dx = 1$ .

Para satisfazer a segunda condição de contorno é necessário derivar as funções de onda,  $\psi_i$ , portanto:

$$\psi'_1 = k_1 A e^{k_1 x} \quad (20)$$

$$\psi'_2 = -B k_2 \sin k_2 x + C k_2 \cos k_2 x \quad (21)$$

$$\psi'_3 = D k_1 e^{k_1 x} - E k_1 e^{-k_1 x} \quad (22)$$

$$\psi'_4 = -F k_2 \sin k_2 x + G k_2 \cos k_2 x \quad (23)$$

$$\psi'_5 = -I k_1 e^{-k_1 x} . \quad (24)$$

A função  $\phi_n$  deve ser contínua, temos:

$$\psi_i(x_i) - \psi_{i+1}(x_i) = 0 , \quad (25)$$

onde  $x_1 = 0$ ,  $x_2 = l_1$ ,  $x_3 = l_1 + l_0 = m$  e  $x_4 = l_1 + l_0 + l_2 = n$  e trata-se da intersecção de cada região.

Pela segunda condição de contorno, na fronteira entre cada região a derivada da função deve ser a mesma para que ocorra a conservação do momento, portanto:

$$\psi'_i(x_i) - \psi'_{i+1}(x_i) = 0 , \quad (26)$$

Devemos resolver um sistema com as oito equações descritas em Eq. (25) e Eq. (26) para encontrar os coeficientes que acompanham cada solução parcial  $\psi_i$ . Optamos por resolver o problema escrevendo as equações em forma de uma matriz  $\Omega_{8 \times 8}$ , e obtemos a solução da equação  $\Omega \mathbf{X} = 0$ :

$$\begin{bmatrix}
 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 k_1 & 0 & -k_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & \cos k_2 l_1 & \sin k_2 l_1 & -e^{k_1 l_1} & -e^{-k_3 l_1} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & -k_2 \sin k_2 l_1 & k_2 \cos k_2 l_1 & -k_1 e^{k_1 l_1} & k_3 e^{-k_3 l_1} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & e^{k_1 m} & e^{-k_3 m} & -\cos k_2 m & -\sin k_2 m & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & k_1 e^{k_1 m} & -k_3 e^{-k_3 m} & k_2 \sin k_2 m & -k_2 \cos k_2 m & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cos k_2 n & \sin k_2 n & -e^{-k_3 n} & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -k_2 \sin k_2 n & k_2 \cos k_2 n & k_3 e^{-k_3 n} & 0
 \end{bmatrix}
 \begin{pmatrix}
 A \\
 B \\
 C \\
 D \\
 E \\
 F \\
 G \\
 I
 \end{pmatrix}
 = 0$$

O vetor coluna  $\mathbf{X}$  contém os coeficientes das funções de onda. Para calcular as energias que são soluções desse sistema devemos ter  $\mathbf{X}$  não nulo. Para tanto é necessário e suficiente que  $\det \Omega = 0$ , para satisfazer  $\Omega \mathbf{X} = 0$ . Uma maneira de calcular o determinante é fazer combinações de linhas para deixar  $\Omega$  em forma triangular  $\Omega'$ . Desta forma obtemos o determinante de  $\Omega'$ , simplesmente através do produto dos elementos que compõem a diagonal principal.

Calculados as autoenergias, podemos calcular os coeficientes das funções de onda, usando a relação  $\Omega' X = 0$ , escrevendo cada coeficiente em função de  $I$ , Eq. (27)

$$I = 1 \quad (27)$$

$$G = \frac{e^{-k_3 n}}{w_{15}} \quad (28)$$

$$F = \frac{-w_{14} G}{w_{13}} \quad (29)$$

$$E = \frac{F \cos(k_2 m) + G \sin(k_2 m)}{w_{12}} \quad (30)$$

$$D = \frac{-E w_{11}}{w_{12}} \quad (31)$$

$$C = \frac{k_1 (D e^{k_1 l} + E e^{-k_3 l})}{k_2 \cos(k_2 l) + k_1 \sin(k_2 l)} \quad (32)$$

$$B = \frac{k_2 C}{k_1} \quad (33)$$

$$A = B, \quad (34)$$

onde os termos  $w_{1...15}$  estão expressados no Apêndice A

Ainda falta normalizar os coeficientes para satisfazer a terceira condição de contorno, portanto integramos em todo o espaço as autofunções encontradas

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\phi_n(x)|^2 dx = \sum_{ij} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_i \psi_j dx, \quad (35)$$

e obtemos:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} |\phi_n(x; \lambda(t))|^2 dx = & \frac{1}{N} \left[ \int_{-\infty}^0 (Ae^{k_1 x})^2 dx + \right. \\ & + \int_0^{l_1} (B \cos(k_2 x) + C \sin(k_2 x))^2 dx \\ & + \int_{l_1}^m (De^{k_1 x} + Ee^{-k_3 x})^2 dx \\ & + \int_m^n (F \cos(k_2 x) + G \sin(k_2 x))^2 dx \\ & \left. + \int_n^{\infty} (Ie^{-k_3 x})^2 dx \right]. \quad (36) \end{aligned}$$

Para que  $\phi_n(x)$  seja normalizada devemos ter que o lado direito da Eq. (36) deve ser obrigatoriamente igual a 1, o que permite

encontrar  $N$ .

As funções de onda parciais, agora normalizada, são:

$$\psi_1 = \frac{A}{N} e^{k_1 x} \quad (37)$$

$$\psi_2 = \frac{B}{N} \cos k_2 x + \frac{C}{N} \sin k_2 x \quad (38)$$

$$\psi_3 = \frac{D}{N} e^{k_1 x} + \frac{E}{N} e^{-k_3 x} \quad (39)$$

$$\psi_4 = \frac{F}{N} \cos k_2 x + \frac{G}{N} \sin k_2 x \quad (40)$$

$$\psi_5 = \frac{I}{N} e^{-k_3 x} \quad (41)$$

A Fig.4 mostra as funções de onda para os estados  $n = 1, 2, 3$  e 4 para uma configuração simétrica dos poços. Para os casos em que  $n > 5$  os estados não são mais ligados

As autofunções  $\phi_n$  servirão de base adiabática para calcular a dinâmica quântica.

## 2.2 Estados do contínuo do Poço Duplo.

Quando variamos a largura de um poço quântico podemos criar novos estados ligados, se aumentarmos a largura do poço, ou podemos expulsar estados ligados para o contínuo, se diminuirmos a largura do poço. A partícula pode ter probabilidade não nula de ser

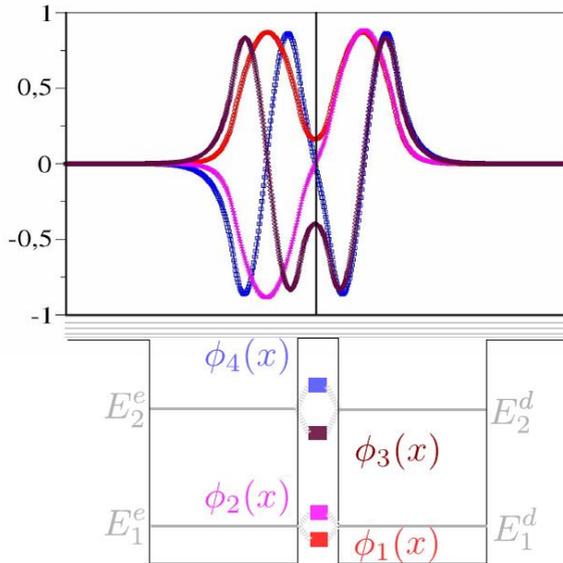


Figura 4: Resultado das autofunções com os poços de mesmo comprimento. O acoplamento entre os poços quebra a degenerescência criando um dubleto de energia com estados simétricos e anti-simétricos. Os estados simétricos estão descritos pelas cores vermelha e marrom, enquanto os estados anti-simétricos foram representados pelas cores magenta e azul.

encontrada nesses estados criados/expulsos, portanto para descrever esta variação de estados ligados resolvemos o problema confinando nosso poço duplo em um poço de potencial infinito como mostra a Fig.5. Assim discretizamos as energias do contínuo, fixamos o número total de estados do sistema que formam a base do nosso pacote, e conseguimos extrair informação se a partícula possui probabilidade de ser encontrada fora do sistema ligado.

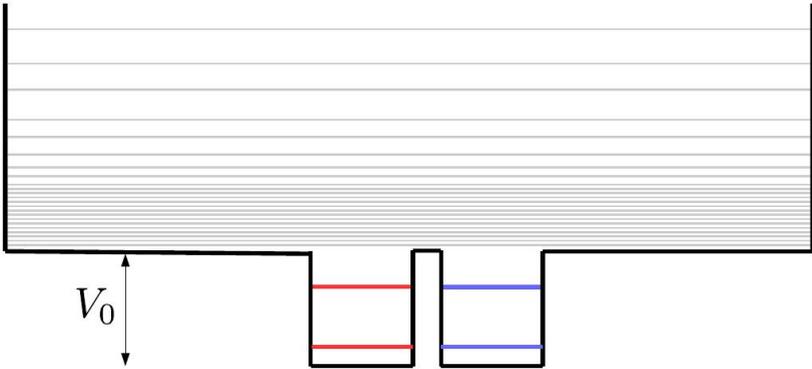


Figura 5: Sistema a ser tratado. As linhas vermelhas e azuis representam os autoestados ligados do poço a esquerda e a direita respectivamente, enquanto que as linhas cinzas são os autoestados do contínuo.

Para energias maiores que a barreira de potencial  $V_0$  as regiões I, III e V, que estão descritas na Fig.3, possui como solução exponenciais complexas porque  $k_1 = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}$  agora é complexo,  $E > V_0$ , enquanto que para as regiões II e IV temos  $k_2 = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ . Podemos contornar o problema de que  $k_1$  é complexo definindo outra constante  $k_3$ . Para as regiões I, III e V temos a seguinte equação:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}\psi(x) \quad (42)$$

$$= -\frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}\psi(x) \quad (43)$$

$$= -k_3^2\psi(x) , \quad (44)$$

desta forma  $k_3$  é real, e não precisamos tratar com números complexos.

Com a introdução dos estados do quasi-contínuo, o conjunto de funções que são solução para a equação de Schrödinger se modificam para:

$$\psi_1 = A \cos k_3 x + B \sin k_3 x \quad (45)$$

$$\psi_2 = C \cos k_2 x + D \sin k_2 x \quad (46)$$

$$\psi_3 = E \cos k_3 x + F \sin k_3 x \quad (47)$$

$$\psi_4 = G \cos k_2 x + I \sin k_2 x \quad (48)$$

$$\psi_5 = J \cos k_3 x + M \sin k_3 x , \quad (49)$$

e suas derivadas são escritas como:

$$\psi'_1 = -Ak_3 \sin k_3 x + Bk_3 \cos k_3 x \quad (50)$$

$$\psi'_2 = -Ck_2 \sin k_2 x + Dk_2 \cos k_2 x \quad (51)$$

$$\psi'_3 = -Ek_3 \sin k_3 x + Fk_3 \cos k_3 x \quad (52)$$

$$\psi'_4 = -Gk_2 \sin k_2 x + Ik_2 \cos k_2 x \quad (53)$$

$$\psi'_5 = -Jk_3 \sin k_3 x + Mk_3 \cos k_3 x . \quad (54)$$

Assumindo que a caixa que contém o sistema de poço duplo é

muito maior que a sua dimensão, podemos então dizer que não existe probabilidade de encontrar a partícula fora desse sistema, uma vez que a energia necessária para que isso ocorresse deveria ser infinitamente grande. Desta forma assumimos que  $\psi_1(l_e) = 0$  e  $\psi_5(l_d) = 0$ , sendo  $l_e$  a fronteira esquerda da caixa grande e  $l_d$  a sua fronteira à direita.

Na região do contínuo temos novos coeficientes, portanto, agora temos que diagonalizar uma matriz  $10 \times 10$ . O determinante desse sistema, que pode ser visto na próxima página, nos fornecerá as autoenergias do quasi-contínuo.





### 3 Potencial Dependente do Tempo

Agora vamos variar a geometria dos poços e calcular a evolução temporal do estado quântico. Vamos colocar o segundo poço para oscilar de acordo com a função descrito na Eq. (55), onde  $\nu$  é a frequência de oscilação do poço

$$l_2(t) = l_1 \left( 1 - \frac{\cos(\nu t)}{2} \right) . \quad (55)$$

A frequência de ressonância do sistema,  $\nu_{res}$ , é escolhida

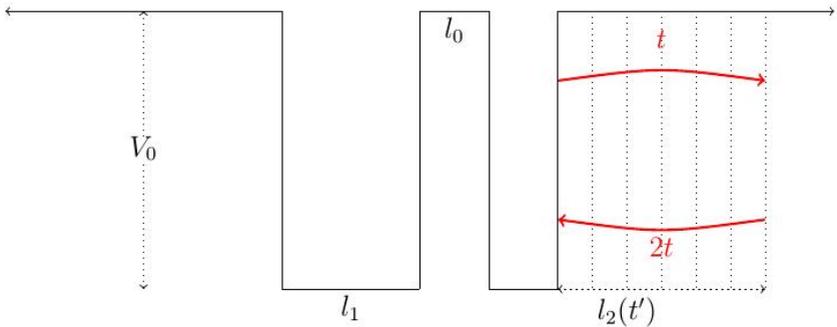


Figura 6:  $l_2(t)$  oscila entre os valores  $\frac{l_1}{2}$  e  $\frac{3l_1}{2}$ , assim variando a largura do poço 2.

pegando o menor gap de energia entre dois estados sendo que para cada dois estados diferentes existe uma frequência de ressonância também diferente.

$$\nu_{res} = \frac{\min\{\Delta E_{\phi\phi}\}}{\hbar}. \quad (56)$$

Sendo que  $\Delta E_{\phi\phi}$  é a diferença de energia entre o estado  $|\phi\rangle$  da nossa partícula e o estado  $|\varphi\rangle$  vizinho à  $|\phi\rangle$ .

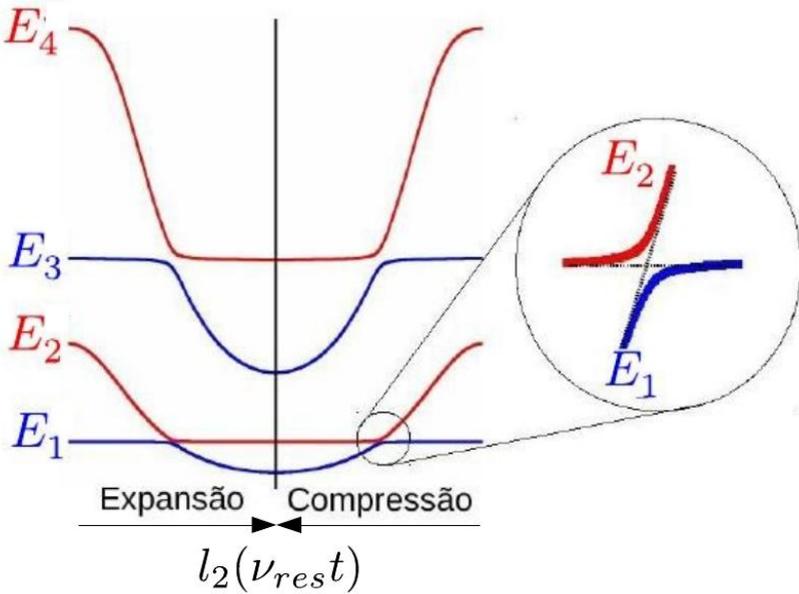


Figura 7: Gráfico da variação das autoenergias para expansão e compressão do poço. Inicialmente temos apenas 4 autoestados

Na Fig.7 temos um exemplo de como seriam os autovalores da equação de Schödinger quando fazemos o segundo poço oscilar.

### 3.1 Dinâmica Eletrônica

Para descrever uma partícula confinada em um poço de potencial independente do tempo calculamos os autoestados  $|\phi\rangle$ . Nessa base o hamiltoniano é diagonal. O estado inicial  $|\Psi(t_0 = 0)\rangle$  como combinação linear dos autoestados adiabáticos do sistema.

$$|\Psi(t_0)\rangle = \sum_{\phi} C_{\phi}(t_0) |\phi^{(0)}\rangle, \quad (57)$$

onde  $|\phi^{(0)}\rangle \equiv |\phi[\lambda(t_0)]\rangle$ .

Para encontrar os coeficientes  $C_{\phi}(t_0)$  multiplicamos a Eq. (57) por  $\langle\phi^{(0)}|$  e calculamos o produto interno.

Para fazer o cálculo numericamente discretizamos o tempo  $t_1, \dots, t_n$  em intervalos de passos infinitesimais, ou seja  $t_n = n\delta t$ , e desta forma, a dinâmica é realizada no regime que  $\delta t \rightarrow 0$ , a qual é verificada aumentando o número total de passos no programa até que não haja mais diferença entre os resultados, desta forma garantimos a convergência a cada passo de tempo. Para cada instante de tempo  $t = t_j$  temos um Hamiltoniano  $\mathcal{H}^{(j)} = \mathcal{H}[\lambda(t)]$ , uma base de estados  $\{|\phi[\lambda(t)]\rangle\}$ , e um conjunto de autovalores  $E_{\phi}^{(j)} = E_{\phi}[\lambda(t)]$ .

$$\mathcal{H}^{(j)} |\phi^{(j)}\rangle = E_{\phi}^{(j)} |\phi^{(j)}\rangle, \quad (58)$$

assim, durante o intervalo de tempo  $\delta t$ , utilizaremos o operador de evolução temporal para o Hamiltoniano independente do tempo,

$$\mathcal{U}_{AD} |\Psi(t_n)\rangle = \sum_{\phi} C(t_n) \exp[-iE_{\phi}^{(n)} \delta t / \hbar] |\phi^{(n)}\rangle. \quad (59)$$

O operador  $\mathcal{U}_{AD}$  não leva em conta efeitos não adiabáticos, para isso, definimos

$$\mathcal{U}_{NA} = \sum_{\phi, \varphi} \Omega_{\phi\varphi} |\varphi^{(n+1)}\rangle \langle \phi^{(n)}|. \quad (60)$$

O termo  $\Omega_{\phi\varphi}$  pode ser calculado diretamente fazendo o produto interno dos estados adiabáticos em tempos diferentes.

Desta forma o operador de evolução temporal total  $\mathcal{U} = \mathcal{T} \exp[-i \int_0^T \mathcal{H}[\lambda(t)] dt / \hbar]$ , onde  $\mathcal{T}$  representa o operador de ordenamento temporal se torna<sup>2</sup>

$$\mathcal{U}(t_n, t_1) = \mathcal{U}_{NA}(t_n, t_{n-1}) \mathcal{U}_{AD}(t_n) \dots \mathcal{U}_{NA}(t_2, t_1) \mathcal{U}_{AD}(t_1) \quad (61)$$

O método consiste em aplicar o operador de evolução temporal n vezes até obter o ket de estado  $\Psi(t_n)$  no tempo desejado.

---

<sup>2</sup>Os operadores  $\mathcal{U}_{NA}$  e  $\mathcal{U}_{AD}$  serão demonstrados no próximo capítulo.

Para um intervalo de tempo  $\Delta t$  finito, temos

$$|\Psi(t_n)\rangle = \mathcal{U}(t_n, t_{n-1}) \dots \mathcal{U}(t_2, t_1) \mathcal{U}(t_1, t_0) |\Psi(t_0)\rangle \quad (62)$$

Mostraremos, mais adiante, que este método corresponde a encontrar  $|\Psi(t)\rangle$  que é solução da equação de Schödinger dependente do tempo, ou seja:

$$i\hbar |\dot{\Psi}(t)\rangle = \mathcal{H}[\lambda(t)] |\Psi(t)\rangle \quad (63)$$

### 3.2 Construção dos operadores de evolução temporal

Vimos trabalhando com o nosso estado na base adiabática. No entanto também podemos representar  $\Psi(t)$  na base da posição que satisfaz a relação de completeza

$$\int dx |x\rangle \langle x| \rightarrow \sum_i |i\rangle \langle i| = \mathbb{1}. \quad (64)$$

A base  $\{|x\rangle\}$  é considerada diabática pois os autoestados do hamiltoniano nesta base não mudam com a evolução do sistema.

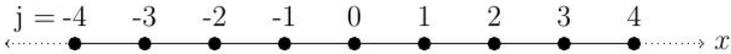


Figura 8: Discretização do eixo x.

Na Fig.8 vemos com mais clareza o que fazemos com o espaço das coordenadas, que também é discretizado no procedimento numérico. Para descrever um pacote de onda é necessário projetar nosso ket de estado  $|\Psi\rangle$  no espaço das coordenadas, logo

$$\langle i|\Psi\rangle = \sum_{\phi} C_{\phi} \langle i|\phi\rangle \tag{65}$$

$$\Psi(x_i) = \sum_{\phi} C_{\phi} \phi(x_i), \tag{66}$$

sendo  $\phi(x_i)$  as autofunções do hamiltoniano  $\mathcal{H}$ .

A dinâmica do elétron será calculada através do esquema ilustrado na Fig.9.

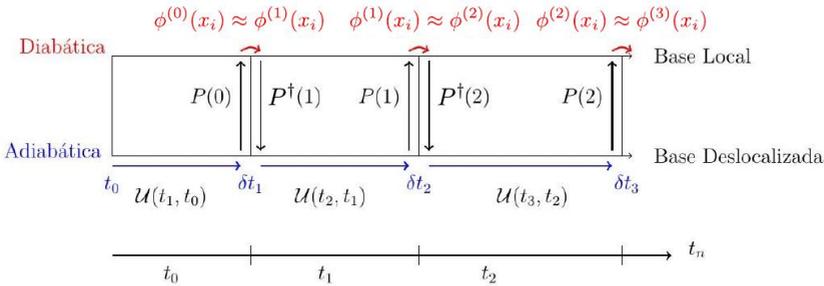


Figura 9: Esquema que será utilizado para descrever a dinâmica do elétron. Inicia-se com a partícula descrita na base adiabática, evolui com o operador de evolução temporal, projeta na base diabática, a aproximação é feita assumindo que a função local não muda de forma significativa, e retorna com a projeção, encerrando um passo do programa.

É importante que fique claro a dinâmica descrita na Fig.9. Portanto destacamos que existem duas representações nesse esquema. A representação adiabática descreve o estado na base dos auto-estados de energia  $|\phi[\lambda(t)]\rangle$  enquanto que a base diabática descreve o estado na base local discretizada  $|i\rangle$ . O operador de projeção que leva um estado escrito na base adiabática para a base diabática é

$$\hat{P}_{i\leftarrow\phi} = \sum_{\phi,i} |i\rangle \langle i|\phi\rangle \langle\phi| \quad (67)$$

$$= \sum_{\phi,i} \phi(x_i) |i\rangle \langle\phi| \quad (68)$$

Devemos garantir que o projetor seja unitário, pois qualquer mudança de base que mantenha o estado ortonormal tem que ser uma transformação unitária, assim sendo

$$\begin{aligned} \hat{P}_{j\leftarrow\varphi}^T \hat{P}_{i\leftarrow\phi} &= \left( \sum_{\varphi,j} \varphi(x_j) |j\rangle \langle\varphi| \right)^T \sum_{\phi,i} \phi(x_i) |i\rangle \langle\phi| \\ &= \sum_{\phi,i,\varphi,j} \varphi^*(x_j) \phi(x_i) |\varphi\rangle \langle j|i\rangle \langle\phi|. \end{aligned} \quad (69)$$

Lembrando que a base local é ortonormalizada,  $\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$ , e que  $\phi(x_i)$

é real, obtemos

$$\begin{aligned}
 \hat{P}_{j \leftarrow \varphi}^T \hat{P}_{i \leftarrow \phi} &= \sum_{\phi, i, \varphi} \varphi(x_i) \phi(x_i) |\varphi\rangle \langle \phi| \\
 &= \sum_{\phi, \varphi} \langle \varphi | \left( \sum_i |i\rangle \langle i| \right) |\phi\rangle |\varphi\rangle \langle \phi| \\
 &= \sum_{\phi, \varphi} \langle \varphi | \phi \rangle |\varphi\rangle \langle \phi| \\
 &= \mathbb{1} .
 \end{aligned} \tag{70}$$

Devido à evolução do Hamiltoniano para cada instante de tempo  $t_j$  teremos um operador diferente, definimos  $\hat{P}_{i \leftarrow \phi}(t_1) = \hat{P}(1)$  para  $j = 1$ . Podemos agora iniciar a evolução partindo de um estado definido na base adiabática com  $t_0 = 0$ .

$$|\Psi(t_1)\rangle = \mathcal{U}(t_1, t_0 = 0) |\Psi(0)\rangle \tag{71}$$

$$= \exp\left[\frac{-i}{\hbar} \mathcal{H}^{(0)} \delta t_0\right] \sum_{\phi} C_{\phi}^{(0)} |\phi^{(0)}\rangle \tag{72}$$

$$= \sum_{\phi} C_{\phi}^{(0)} \exp\left[\frac{-i}{\hbar} E_{\phi}^{(0)} \delta t_0\right] |\phi^{(0)}\rangle . \tag{73}$$

Conforme descrito na Fig.9, após aplicar o operador de evolução temporal adiabático  $\mathcal{U}_{AD}(t_1, t_0)$ , Eq. (59), no estado representado na base adiabática, para obter Eq. (73), é necessário fazer uma mudança de representação para a base diabática através do

operador  $\hat{P}(j)$

$$|\Psi(t_1)\rangle = \sum_{\phi} C_{\phi}^{(0)} \exp\left[\frac{-i}{\hbar} E_{\phi}^{(0)} \delta t_0\right] \left(\hat{P}(0)\right) |\phi^{(0)}\rangle \quad (74)$$

$$= \sum_{\phi} C_{\phi}^{(0)} \exp\left[\frac{-i}{\hbar} E_{\phi}^{(0)} \delta t_1\right] \sum_i \langle i|\phi^{(0)}\rangle |i\rangle \quad (75)$$

$$= \sum_i A_i^{(1)} |i\rangle, \quad (76)$$

onde definimos

$$A_i^{(1)} = \sum_{\phi} C_{\phi}^{(0)} \exp\left[\frac{-i}{\hbar} E_{\phi}^{(0)} \delta t_1\right] \langle i|\phi^{(0)}\rangle. \quad (77)$$

$$|\Psi(t_1)\rangle = \sum_i A_i^{(1)} |i\rangle. \quad (78)$$

Para continuar com a evolução devemos voltar para a base adiabática, faremos isso novamente com o operador transposto, por ser real, de  $\hat{P}$ :

$$|\Psi(t_1)\rangle = \sum_i A_i^{(1)} \left(\hat{P}^T(1)\right) |i\rangle \quad (79)$$

$$= \sum_{\phi} \left(\sum_i A_i^{(1)} \langle \phi^{(1)}|i\rangle\right) |\phi^{(1)}\rangle \quad (80)$$

$$= \sum_{\phi} C_{\phi}^{(1)} |\phi^{(1)}\rangle, \quad (81)$$

onde  $C_{\phi}^{(1)} = \sum_i A_i^{(1)} \langle \phi^{(1)}|i\rangle$ . Este procedimento está descrito

esquemáticamente na figura 9 com  $\mathcal{U}_{AD}$  em azul e  $\mathcal{U}_{NA}$  em preto.

Podemos reescrever o coeficiente  $C_\phi^{(1)}$  obtido na Eq. (81) como

$$\begin{aligned}
 C_\phi^{(1)} &= \sum_{\varphi, i} \exp \left[ \frac{-i}{\hbar} E_\varphi^{(0)} \delta t_1 \right] C_\varphi^{(0)} \langle i^{(0)} | \varphi^{(0)} \rangle \langle \phi^{(1)} | i \rangle \\
 &= \sum_{\varphi, i} \exp \left[ \frac{-i}{\hbar} E_\varphi^{(0)} \delta t_1 \right] C_\varphi^{(0)} \langle \phi^{(1)} | i \rangle \langle i | \varphi^{(0)} \rangle \\
 &= \sum_{\varphi} \exp \left[ \frac{-i}{\hbar} E_\varphi^{(0)} \delta t_1 \right] C_\varphi^{(0)} \langle \phi^{(1)} | \varphi^{(0)} \rangle
 \end{aligned} \tag{82}$$

Eliminamos a soma em  $i$  devido a completudeza na base de posição. O termo que descreve a dinâmica não adiabática é  $\Omega_{\varphi\phi} = \langle \phi^{(1)} | \varphi^{(0)} \rangle$ .

Usando a Eq. (82) para simplificar, teremos

$$\begin{aligned}
 C_\phi^{(1)} &= \sum_{\varphi} \exp \left[ \frac{-i}{\hbar} E_\varphi^{(0)} \delta t_1 \right] C_\varphi^{(0)} \langle \varphi^{(1)} | \phi^{(0)} \rangle \\
 &= \sum_{\varphi} \exp \left[ \frac{-i}{\hbar} E_\varphi^{(0)} \delta t_1 \right] C_\varphi^{(0)} \left( \langle \dot{\varphi}^{(0)} | \phi^{(0)} \rangle \delta t_1 + \delta_{\varphi\phi} \right) \\
 &= \sum_{\varphi} \left( 1 - \frac{i}{\hbar} E_\varphi^{(0)} \delta t_1 + \dots \right) C_\varphi^{(0)} \left( \langle \dot{\varphi}^{(0)} | \phi^{(0)} \rangle \delta t_1 + \delta_{\varphi\phi} \right) \\
 &= \sum_{\varphi} C_\varphi^{(0)} \left\{ \langle \dot{\varphi}^{(t_0)} | \phi^{(0)} \rangle \delta t_1 + \delta_{\varphi\phi} - \frac{i}{\hbar} E_\varphi^{(0)} \delta t_1 \delta_{\varphi\phi} + \right. \\
 &\quad \left. - \frac{i}{\hbar} E_\varphi^{(0)} \delta t_1 \langle \dot{\varphi}^{(0)} | \phi^{(0)} \rangle \delta t_1 + \dots \right\} .
 \end{aligned} \tag{83}$$

Desprezando os termos de segunda ordem em  $\delta t$ , obtemos

$$\begin{aligned} C_\phi^{(1)} &= \sum_\varphi C_\varphi^{(0)} \left( \langle \dot{\varphi}^{(t_0)} | \phi^{(0)} \rangle \delta t_1 + \delta_{\varphi\phi} - \frac{i}{\hbar} E_\varphi^{(0)} \delta t_1 \delta_{\varphi\phi} \right) \\ &= C_\phi^{(0)} - \frac{i}{\hbar} E_\phi^{(0)} \delta t_1 + \sum_\varphi C_\varphi^{(0)} \langle \dot{\varphi}^{(0)} | \phi^{(0)} \rangle \delta t_1 \end{aligned} \quad (84)$$

Expandindo até primeira ordem em  $\delta t$  temos  $C_\phi^{(1)} = C_\phi^{(0)} + \dot{C}_\phi^{(0)} \delta t_1$ . O termo  $C_\phi^{(0)}$  aparece nos dois lados da igualdade, portanto

$$\dot{C}_\phi^{(0)} \delta t_1 = -\frac{i}{\hbar} E_\phi^{(0)} C_\phi^{(0)} \delta t_1 + \sum_\varphi C_\varphi^{(0)} \langle \dot{\varphi}^{(0)} | \phi^{(0)} \rangle \delta t_1, \quad (85)$$

desta forma

$$\dot{C}_\phi^{(t_0)} + \frac{i}{\hbar} E_\phi^{(t_0)} C_\phi^{(t_0)} - \sum_\varphi C_\varphi^{(t_0)} \langle \dot{\varphi}^{(t_0)} | \phi^{(t_0)} \rangle = 0, \quad (86)$$

utilizando o fato de que  $\langle \dot{\varphi}^{(t_0)} | \phi^{(t_0)} \rangle = -\langle \phi^{(t_0)} | \dot{\varphi}^{(t_0)} \rangle$ , devido a relação

$$\underbrace{\frac{d}{dt} \langle \varphi | \phi \rangle}_0 = \langle \frac{d\varphi}{dt} | \phi \rangle + \langle \varphi | \frac{d\phi}{dt} \rangle, \quad (87)$$

obtemos a equação de Schödinger dependente do tempo para os coeficientes adiabáticos que leva em conta as transições não

adiabáticas  $\langle \phi | \dot{\psi} \rangle$

$$\dot{C}_\phi + \frac{i}{\hbar} E_\phi C_\phi + \sum_\varphi C_\varphi \langle \phi | \dot{\varphi} \rangle = 0. \quad (88)$$

## 4 Resultados

No capítulo anterior descrevemos que a partícula pode ser representada por uma combinação de autoestados do sistema. Inicialmente a partícula está confinada no poço da esquerda podendo estar no estado fundamental  $|\Psi(t_0)\rangle \approx |\phi = 1\rangle$  ou excitado<sup>3</sup>  $|\Psi(t_0)\rangle \approx |\phi = 3\rangle$ .

No início deste capítulo mostraremos como os coeficientes  $C_\phi(t)$  evoluem conforme modificamos o tempo total de simulação  $\tau$  do ciclo. Para tentar deixar mais claro os resultados, trazemos no início deste capítulo a energia média<sup>4</sup> da partícula para cinco frequências escolhidas,  $5\nu_{res}$ ,  $\nu_{res}$ ,  $\nu_{res}/5$ ,  $\nu_{res}/25$  e  $\nu_{res}/50$ , ao realizar a dinâmica para o estado fundamental. E  $5\nu'_{res}$ ,  $\nu'_{res}$ ,  $\nu'_{res}/5$ ,  $\nu'_{res}/25$  e  $\nu'_{res}/50$  para o estado excitado.

---

<sup>3</sup>o estado excitado do poço da esquerda representa na verdade o terceiro estado do sistema.

<sup>4</sup>Trataremos com mais detalhes da energia média da partícula em uma sessão futura.

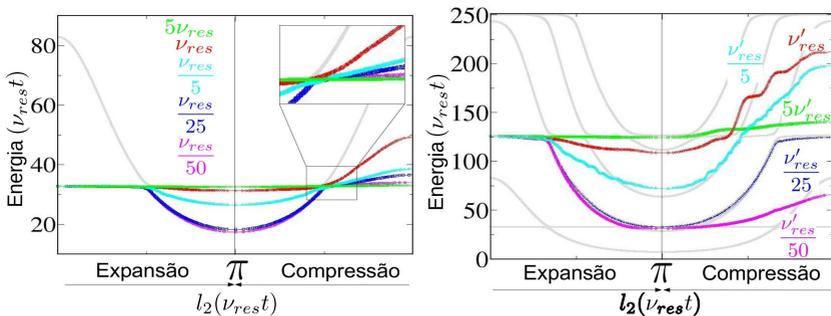


Figura 10: À esquerda vemos a energia média  $\langle \mathcal{H} \rangle = \sum_{\phi} E_{\phi} |C_{\phi}(t)|^2$  da partícula no estado fundamental utilizando  $\nu_{res}$  como a frequência de ressonância para o primeiro dubleto. E à direita temos a energia média para o estado excitado utilizando  $\nu'_{res}$  como a frequência de ressonância para o segundo dubleto

Na Fig.10 vemos como ocorre a variação da energia para todos os casos, portanto vemos que ocorre uma alteração da energia que depende da forma como o segundo poço oscila. E é importante deixar claro que  $\nu_{res} \neq \nu'_{res}$ , uma vez que para os poços iguais, temos  $|E_1 - E_2| \neq |E_3 - E_4|$ . Na nossa configuração inicial encontramos somente quatro estados ligados, portanto não obtemos energias maiores que  $E_4$ .

#### 4.1 Probabilidade eletrônica dos estados.

A probabilidade de encontrar a partícula em algum autoestado do sistema é dada pelo módulo ao quadrado do coeficiente de

expansão do nosso estado,  $|C_\phi(t)|^2$ , onde  $\phi$  representa a base adiabática em que o hamiltoniano é diagonal.

O modelo tratado nos permite alterar o parâmetro externo que altera o hamiltoniano do sistema, a fim de oscilar o poço de potencial com qualquer frequência. Portanto, podemos utilizar  $\nu < \nu_{res}$  para regimes adiabáticos, neste caso, o teorema adiabático [18] nos diz que a probabilidade de encontrar o estado colapsado em algum autoestado deve se manter o mesmo durante toda a dinâmica, ou seja,  $|C_\phi(t)|^2 = |C_\phi(0)|^2$ .

A seguir veremos que nos aproximamos do regime adiabático conforme utilizamos frequências cada vez menores que  $\nu_{res}$ . Para facilitar a compreensão mostraremos junto ao gráfico das probabilidades a energia média do pacote  $\langle \mathcal{H} \rangle = \sum_\phi E_\phi |C_\phi(t)|^2$ .

Para o estado fundamental com uma frequência de oscilação  $\nu = 5\nu_{res}$  observamos que a partícula mantém-se a maior parte no primeiro autoestado do poço da esquerda. Na Fig.11 vemos que para esse regime a variação de energia interna do sistema é praticamente nula, desta forma toda energia usada para expansão e compressão do sistema é gasta para a partícula saltar de nível quântico<sup>5</sup>.

No regime de ressonância Fig.12 temos a maior superposição de estados ao final da dinâmica. Quando  $\nu = \nu_{res}$ , temos a maior variação de energia interna.

---

<sup>5</sup>ficará mais claro na secção que estudaremos a conservação de energia do sistema

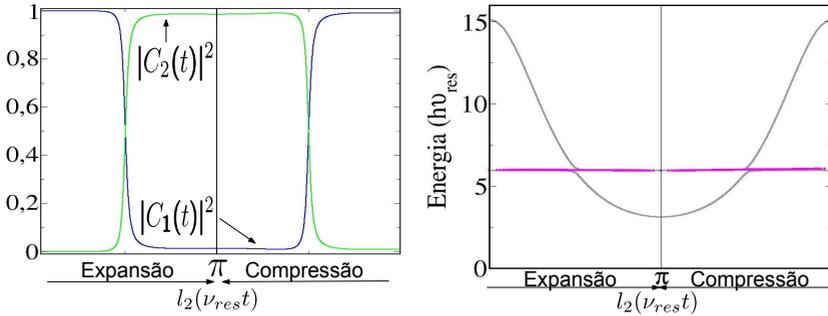


Figura 11: À esquerda vemos a probabilidade de encontrar a partícula nos autoestados  $|\phi = 1\rangle$  e  $|\phi = 2\rangle$ . A figura à direita nos mostra a energia média da partícula durante a dinâmica. As curvas cinzas nos mostram as autoenergias do sistema durante o ciclo de expansão/compressão, enquanto a curva magenta representa a energia média da partícula durante a dinâmica.

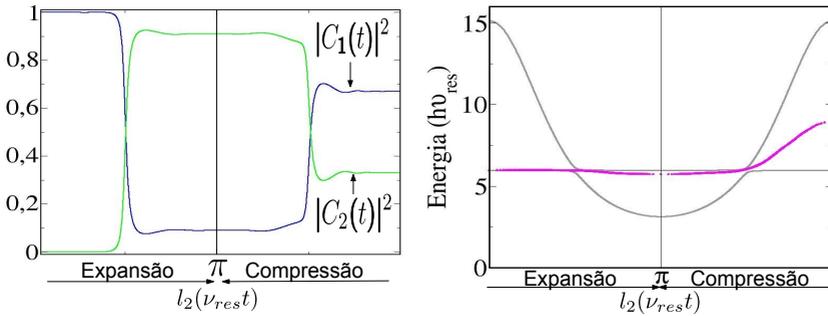


Figura 12: À esquerda vemos a probabilidade de encontrar a partícula nos autoestados  $|\phi = 1\rangle$  e  $|\phi = 2\rangle$ . A figura à direita nos mostra a energia média da partícula durante a dinâmica. As curvas cinzas nos mostram as autoenergias do sistema durante o ciclo de expansão/compressão, enquanto a curva magenta representa a energia média da partícula durante a dinâmica.

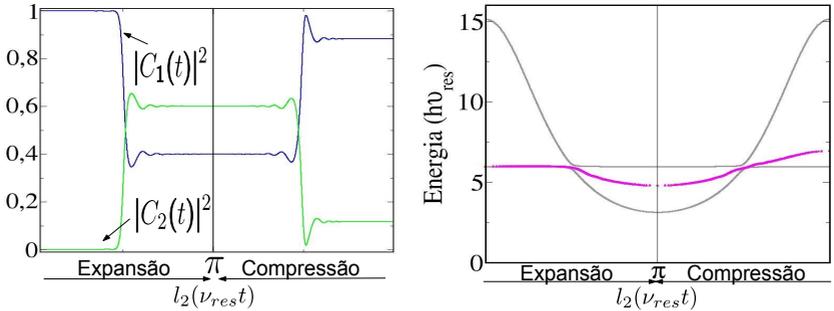


Figura 13: À esquerda vemos a probabilidade de encontrar a partícula nos autoestados  $|\phi = 1\rangle$  e  $|\phi = 2\rangle$ . A figura à direita nos mostra a energia média da partícula durante a dinâmica. As curvas cinzas nos mostram as autoenergias do sistema durante o ciclo de expansão/compressão, enquanto a curva magenta representa a energia média da partícula durante a dinâmica.

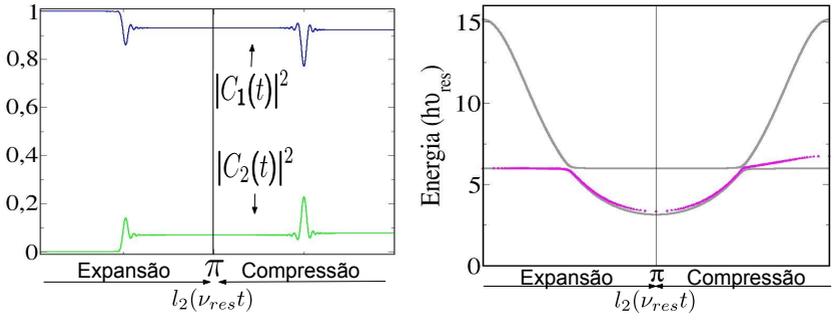


Figura 14: À esquerda vemos a probabilidade de encontrar a partícula nos autoestados  $|\phi = 1\rangle$  e  $|\phi = 2\rangle$ . A figura à direita nos mostra a energia média da partícula durante a dinâmica. As curvas cinzas nos mostram as autoenergias do sistema durante o ciclo de expansão/compressão, enquanto a curva magenta representa a energia média da partícula durante a dinâmica.

Verificamos na Fig.13 que após o cruzamento de níveis existe uma mudança significativa de  $|C_\phi(t)|^2$ , mostrando que para alcançar o regime adiabático será necessário utilizar frequências ainda menores.

Na Fig.14 utilizamos a frequência vinte e cinco vezes menor que a de ressonância, ou seja,  $\nu = \frac{\nu_{res}}{25}$ , e obtemos um regime mais próximo ao adiabático, onde não há transição de estado eletrônico. Para  $\nu = \frac{\nu_{res}}{50}$ , teremos um regime adiabático:

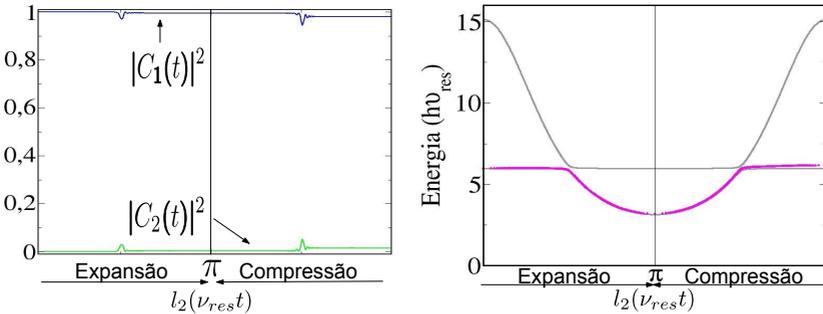


Figura 15: À esquerda vemos a probabilidade de encontrar a partícula nos autoestados  $|\phi = 1\rangle$  e  $|\phi = 2\rangle$ . A figura à direita nos mostra a energia média da partícula durante a dinâmica. As curvas cinzas nos mostram as autoenergias do sistema durante o ciclo de expansão/compressão, enquanto a curva magenta representa a energia média da partícula durante a dinâmica.

Portanto, entramos no regime adiabático quando  $\nu < \frac{\nu_{res}}{50}$ . Desta forma o coeficiente  $|C_\phi(t)|^2$  é uma constante de movimento, e se mantém inalterado durante a dinâmica.

Vamos analisar agora os casos em que iniciamos a dinâmica

no estado excitado do poço à esquerda(terceiro autoestado do sistema). Algumas observações importantes:

- Nessa configuração inicial usaremos a frequência de ressonância
 
$$\nu'_{res} = \min\{\Delta E_{3,4}\}/\hbar.$$
- Durante toda a dinâmica verificamos que  $\sum_{\phi} |C_{\phi}(t)|^2 = 1$ .
- A oscilação do poço foi feita de maneira diferente, aqui a expansão/compressão foi maior a fim de encontrar mais cruzamentos de níveis.

Para o regime ultrarrápido  $\nu = 5\nu'_{res}$ , observamos que a partícula mantém-se a maior parte no primeiro autoestado do poço da esquerda.

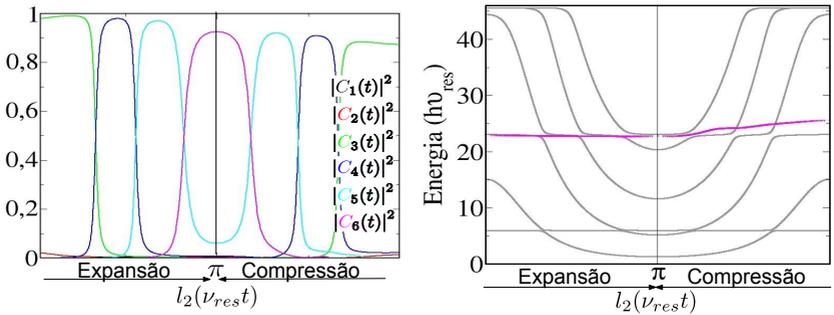


Figura 16: À esquerda vemos a probabilidade de encontrar a partícula nos autoestados  $|\phi = 1\rangle, |\phi = 2\rangle, |\phi = 3\rangle, |\phi = 4\rangle$  e  $|\phi = 5\rangle$ . A figura à direita nos mostra a energia média da partícula durante a dinâmica. As curvas cinzas nos mostram as autoenergias do sistema durante o ciclo de expansão/compressão, enquanto a curva magenta representa a energia média da partícula durante a dinâmica para  $\nu = 5\nu_{res}$ .

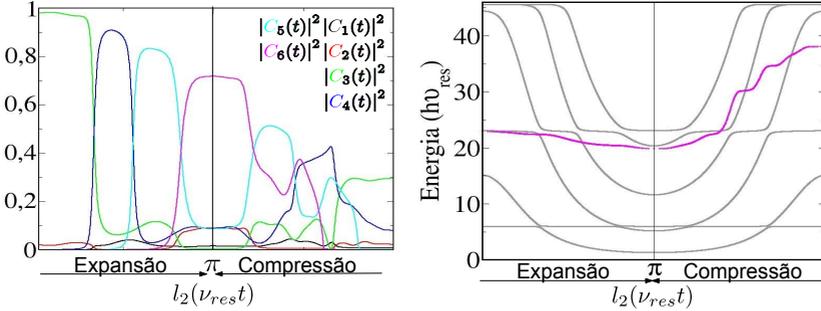


Figura 17: À esquerda vemos a probabilidade de encontrar a partícula nos autoestados  $|\phi = 1\rangle, |\phi = 2\rangle, |\phi = 3\rangle, |\phi = 4\rangle$  e  $|\phi = 5\rangle$ . A figura à direita nos mostra a energia média da partícula durante a dinâmica. As curvas cinzas nos mostram as autoenergias do sistema durante o ciclo de expansão/compressão, enquanto a curva magenta representa a energia média da partícula durante a dinâmica para  $\nu = \nu_{res}$ .

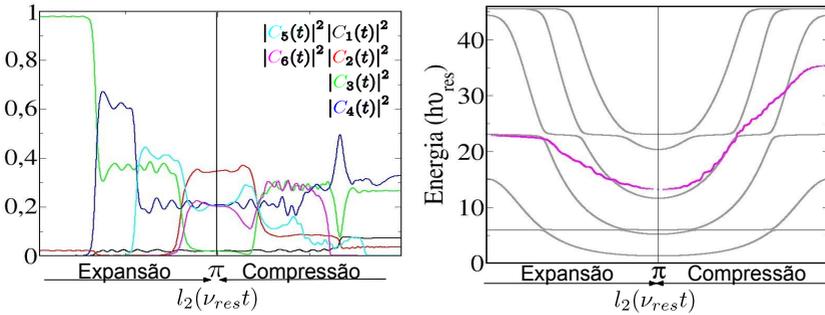


Figura 18: À esquerda vemos a probabilidade de encontrar a partícula nos autoestados  $|\phi = 1\rangle, |\phi = 2\rangle, |\phi = 3\rangle, |\phi = 4\rangle$  e  $|\phi = 5\rangle$ . A figura à direita nos mostra a energia média da partícula durante a dinâmica. As curvas cinzas nos mostram as autoenergias do sistema durante o ciclo de expansão/compressão, enquanto a curva magenta representa a energia média da partícula durante a dinâmica para  $\nu = \frac{\nu'_{res}}{5}$ .

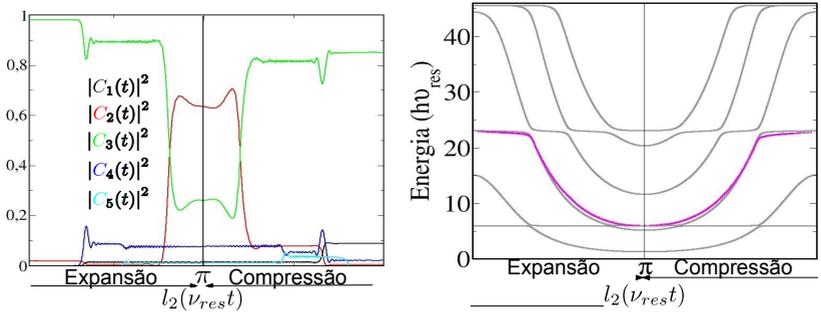


Figura 19: À esquerda vemos a probabilidade de encontrar a partícula nos autoestados  $|\phi = 1\rangle, |\phi = 2\rangle, |\phi = 3\rangle, |\phi = 4\rangle$  e  $|\phi = 5\rangle$ . A figura à direita nos mostra a energia média da partícula durante a dinâmica. As curvas cinzas nos mostram as autoenergias do sistema durante o ciclo de expansão/compressão, enquanto a curva magenta representa a energia média da partícula durante a dinâmica para  $\nu = \frac{\nu'_{res}}{25}$ .

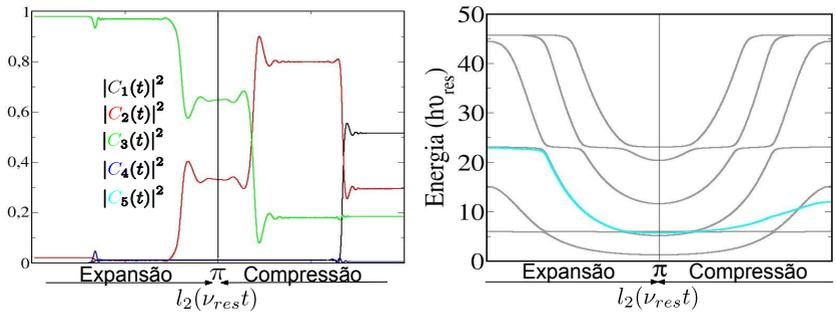


Figura 20: À esquerda vemos a probabilidade de encontrar a partícula nos autoestados  $|\phi = 1\rangle, |\phi = 2\rangle, |\phi = 3\rangle, |\phi = 4\rangle$  e  $|\phi = 5\rangle$ . A figura à direita nos mostra a energia média da partícula durante a dinâmica. As curvas cinzas nos mostram as autoenergias do sistema durante o ciclo de expansão/compressão, enquanto a curva cyan representa a energia média da partícula durante a dinâmica para  $\nu = \frac{\nu'_{res}}{50}$ .

Na Fig.17 temos o regime de ressonância  $\nu = \nu'_{res}$  que após a evolução apresenta uma superposição de estados ao final da dinâmica.

Na Fig.18 e Fig.20 utilizamos  $\nu = \frac{\nu'_{res}}{5}$  e  $\nu = \frac{\nu'_{res}}{25}$ , respectivamente. Equivalente ao estado fundamental vimos que a frequência cinco vezes menor não corresponde ao regime adiabático sendo necessário utilizar frequências ainda menores.

Verificamos na Fig.19 que para frequência  $\nu = \frac{\nu'_{res}}{50}$  a dinâmica é inicialmente adiabática, pois após o primeiro cruzamento de nível o coeficiente quase não se alterou, entretanto, a frequência escolhida é da ordem do segundo cruzamento do estado fundamental  $\frac{\nu'_{res}}{50} \approx \nu_{res}$ , o que acarreta em transição de autoestado.

Por fim, concluímos que para garantir uma dinâmica adiabática é necessário que a frequência de oscilação do poço seja menor do que qualquer gap de energia que a partícula encontrará ao decorrer da evolução.

## 4.2 Separação Eletrônica

Podemos analisar a separação eletrônica simplesmente observando a dinâmica de  $|\Psi(t)|^2$  ao longo do tempo. Como vimos na seção anterior durante a dinâmica ultrarrápida a partícula tende a ficar no poço da esquerda, vemos claramente na Fig.21 este efeito, portanto não há separação eletrônica.

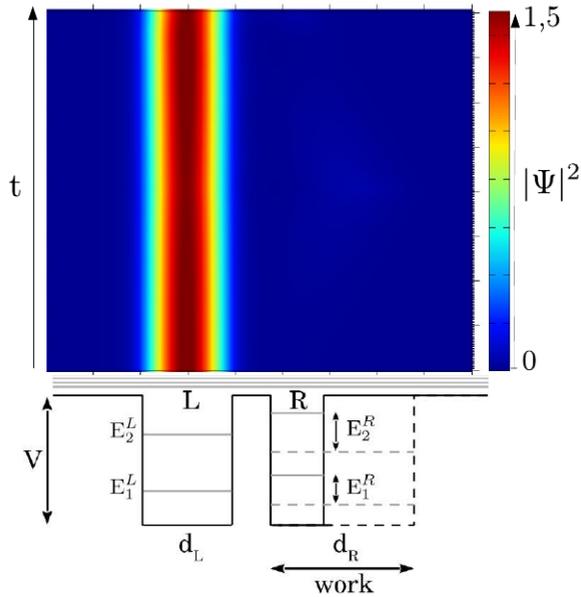


Figura 21: Na figura acima temos o cálculo da densidade de probabilidade para  $\nu = 5\nu_{res}$  ao longo do processo de expansão/contração para a partícula no dubleto fundamental, enquanto na figura abaixo ilustramos o eixo que representa as regiões dos poços.

Vimos que para o regime de ressonância ocorre uma mistura de estados após o término do ciclo (o estado termina em uma superposição dos estados), e na figura 22, podemos ver com clareza a separação eletrônica.

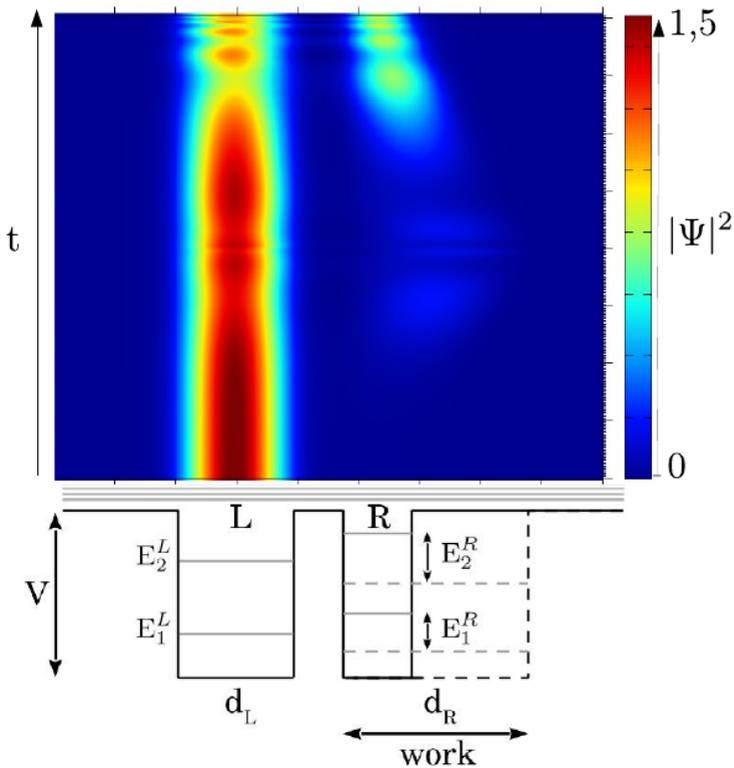


Figura 22: Na figura acima temos o cálculo da densidade de probabilidade para  $\nu = \nu_{res}$  ao longo do processo de expansão/contração para a partícula no dubleto fundamental, enquanto na figura abaixo ilustramos o eixo que representa as regiões dos poços.

Para frequências menores que a ressonante,  $\nu < \nu_{res}$ , a separação ocorre e se mantém enquanto o poço da direita for maior que o primeiro poço, conforme veremos nas figuras 23 e 24.

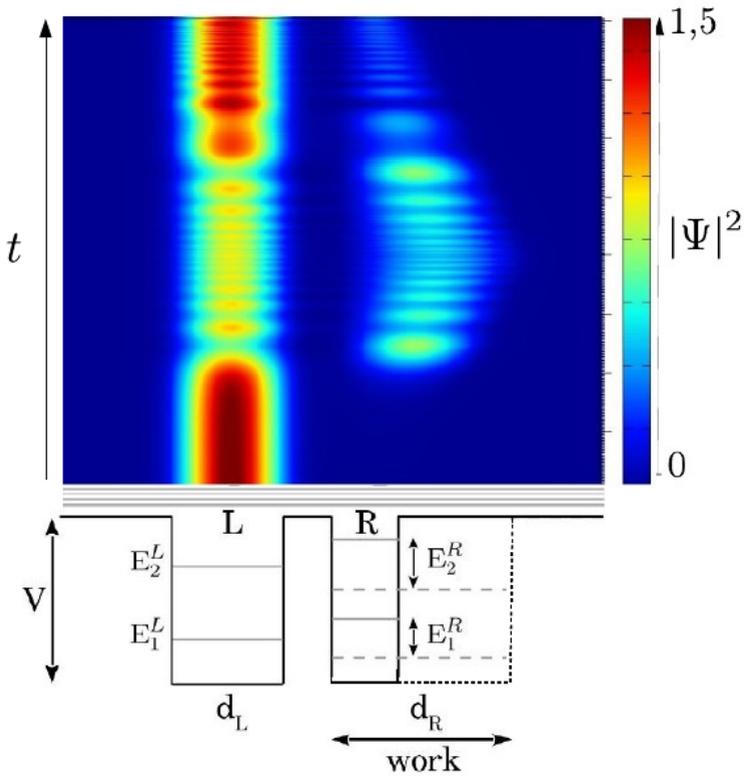


Figura 23: Na figura acima temos o cálculo da densidade de probabilidade para  $\nu = \frac{\nu_{res}}{5}$  ao longo do processo de expansão/contração para a partícula no dubleto fundamental, enquanto na figura abaixo ilustramos o eixo que representa as regiões dos poços.

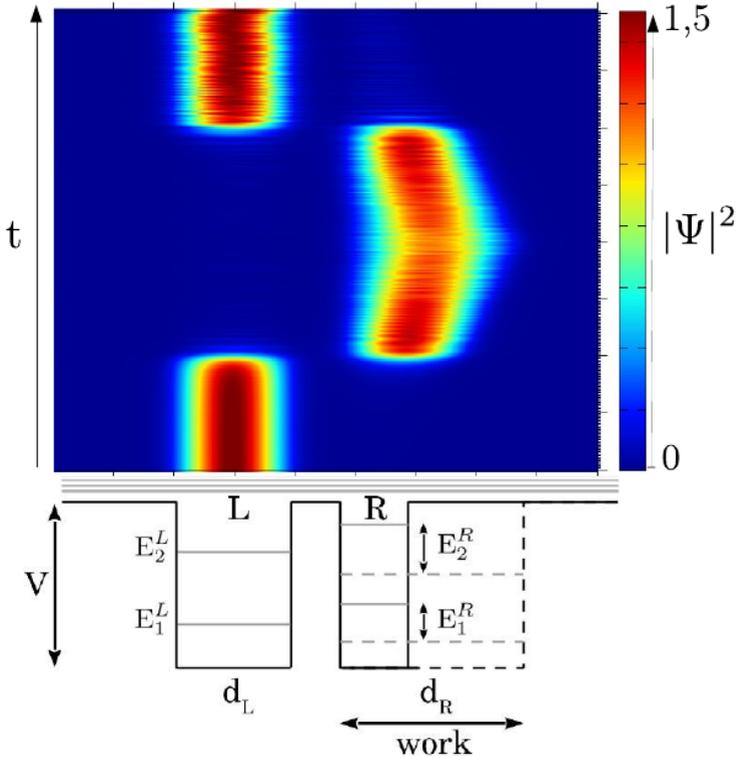


Figura 24: Na figura acima temos o cálculo da densidade de probabilidade para  $\nu = \frac{\nu_{res}}{50}$  ao longo do processo de expansão/contração para a partícula no dubleto fundamental, enquanto na figura abaixo ilustramos o eixo que representa as regiões dos poços.

Observamos que para  $\nu = \frac{\nu_{res}}{50}$  nos aproximamos do regime adiabático do sistema, ou seja,  $|C_\phi(0)|^2 \approx |C_\phi(t)|^2$ , e a partícula tende a ficar no poço que possui a menor energia (maior comprimento).

Agora veremos a probabilidade de encontrar o elétron quando escolhemos o estado excitado como configuração inicial.

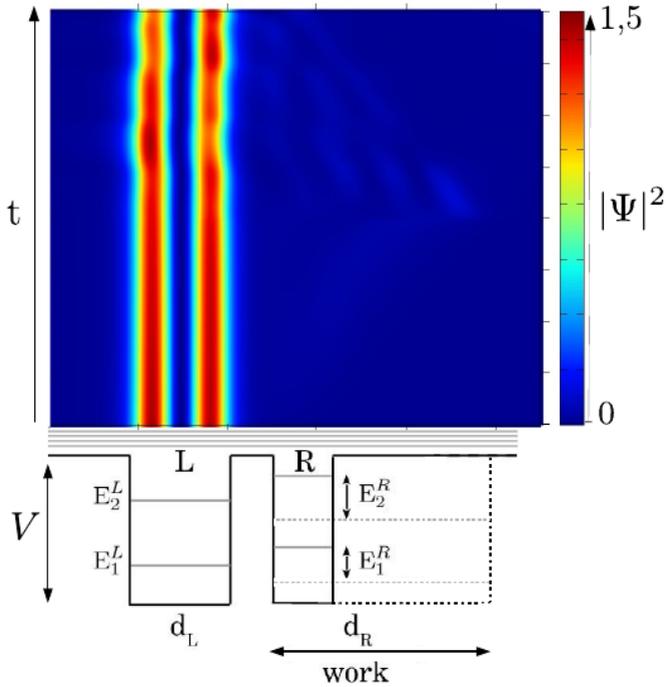


Figura 25: Na figura acima temos o cálculo da densidade de probabilidade para  $\nu = 5\nu'_{res}$  ao longo do processo de expansão/contração para a partícula no dubleto excitado, enquanto na figura abaixo ilustramos o eixo que representa as regiões dos poços.

Na Fig.25 verificamos o mesmo comportamento do regime ultrarrápido para o estado fundamental. A partícula fica aprisionada no poço de origem.

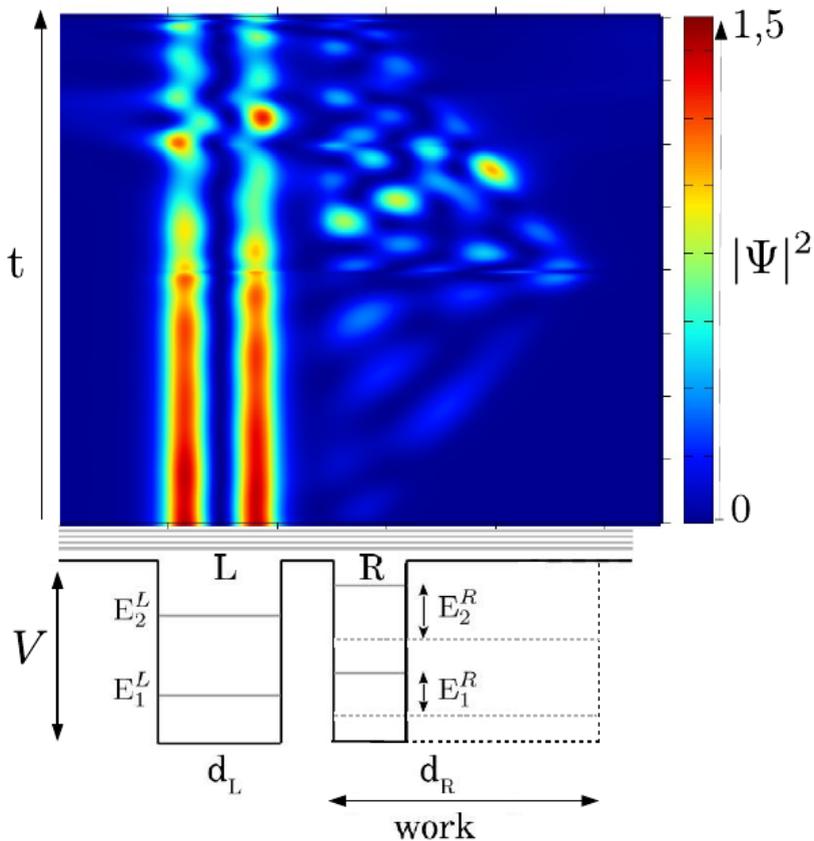


Figura 26: Na figura acima temos o cálculo da densidade de probabilidade para  $\nu = \nu'_{res}$  ao longo do processo de expansão/contração para a partícula no dubleto excitado, enquanto na figura abaixo ilustramos o eixo que representa as regiões dos poços.

Para o regime de ressonância, Fig.26, observamos uma separação significativa após o término do ciclo.

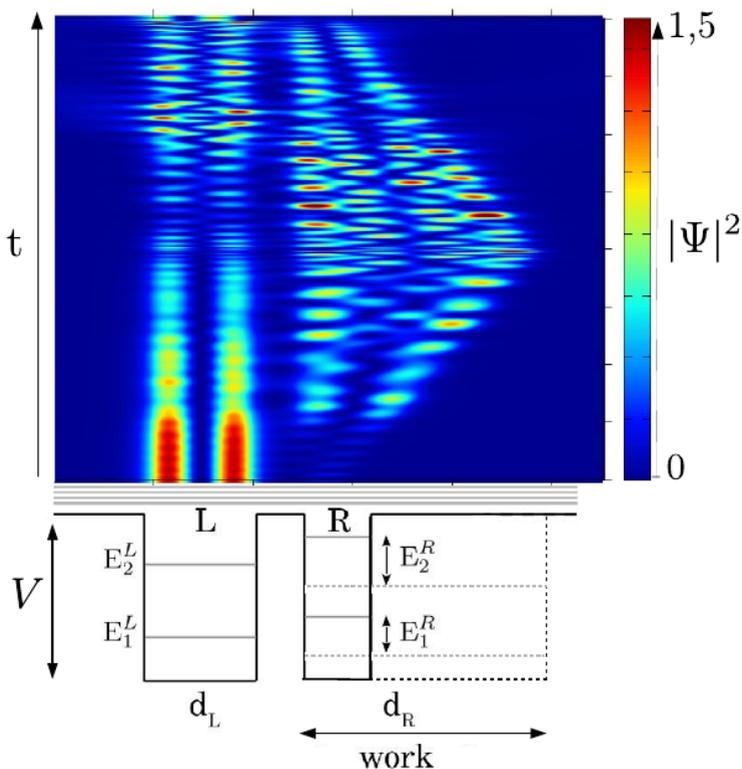


Figura 27: Na figura acima temos o cálculo da densidade de probabilidade para  $\nu = \frac{\nu'_{res}}{5}$  ao longo do processo de expansão/contração para a partícula no dubleto excitado, enquanto na figura abaixo ilustramos o eixo que representa as regiões dos poços.

A Fig.27 nos mostra a separação de carga para uma evolução com frequência  $\nu = \frac{\nu'_{res}}{5}$ .

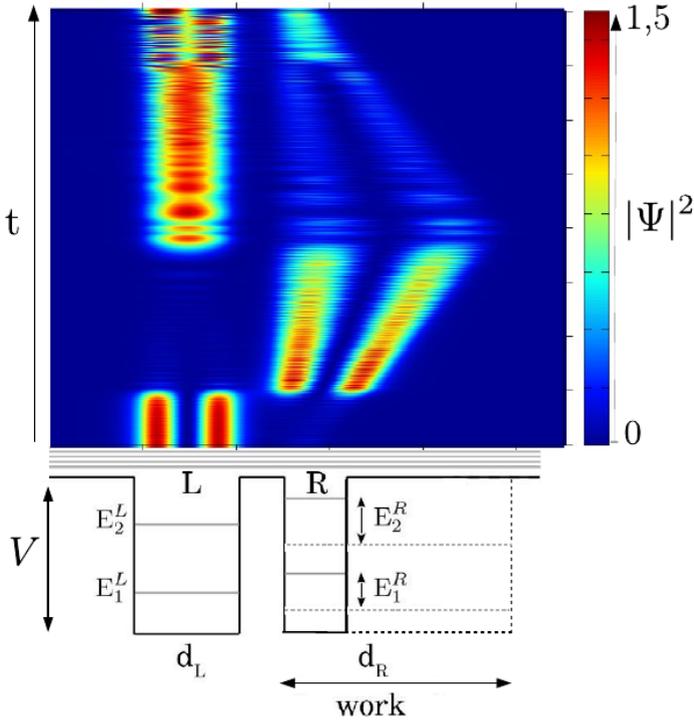


Figura 28: Na figura acima temos o cálculo da densidade de probabilidade para  $\nu = \frac{\nu'_{res}}{50}$  ao longo do processo de expansão/contração para a partícula no dubleto excitado, enquanto na figura abaixo ilustramos o eixo que representa as regiões dos poços.

Observamos na Fig.28 que para  $\nu = \frac{\nu'_{res}}{50}$  temos uma dinâmica adiabática até o segundo cruzamento de nível como foi visto também na Fig.19. Para obtermos uma evolução totalmente adiabática seria necessário utilizar como frequência  $\nu = \frac{\nu'_{res}}{250} \approx \frac{\nu_{res}}{50}$ .

### 4.3 Simetria Temporal

Como vimos na dinâmica adiabática os coeficientes que acompanham a probabilidade de encontrar o nosso sistema em algum nível não se altera durante a dinâmica, desta forma, para qualquer instante de tempo podemos ter certeza de onde temos a maior probabilidade de encontrar nossa partícula. Vimos também que na dinâmica não adiabática, temos alterações dos coeficientes ao longo do tempo, essa alteração pode induzir produção de entropia interna. Entretanto, isso só é possível se nosso sistema for temporalmente reversível [19,20].

Para verificar a microrreversibilidade [21] do nosso sistema devemos expandir o poço e ao final da expansão  $t = \tau/2$  devemos inverter todos os momentos com o operador de reversão temporal ( $\mathcal{R}$ ) para depois iniciar a compressão do poço.

Operacionalmente isso corresponde a conjugar os coeficientes do estado quântico na base da posição.

$$\langle j|\Psi(\tau/2)\rangle = A_j(\tau/2) \rightarrow \mathcal{R}A_j(\tau/2) = A_j^*(\tau/2) \quad (89)$$

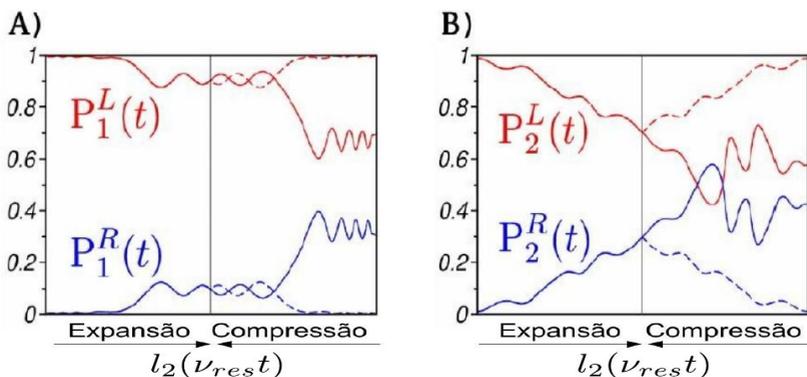


Figura 29: Cálculo da probabilidade de ocupação da partícula no poço da esquerda e da direita para testar a microrreversibilidade do sistema. Em A) a partícula parte do estado fundamental, o poço possui uma frequência de oscilação  $\nu = \nu_{res}$ . Em B) a partícula parte do segundo autoestado do sistema com frequência  $\nu = \nu'_{res}$ . As linhas contínuas representam a dinâmica real, enquanto as pontilhadas mostram que o sistema é reversível quando aplicamos o operador de reversão temporal. Plotamos a ocupação da partícula no poço à esquerda e à direita  $P_n^L = \int_{-\infty}^{x_b} |\Psi(x)|^2 dx$  e  $P_n^R = \int_{x_b}^{\infty} |\Psi(x)|^2 dx$ , respectivamente.

As Fig.29A) e Fig.29B) mostram que nosso sistema é microrreversível.

#### 4.4 Matriz Densidade.

Antes de estudarmos detalhadamente o trabalho realizado na partícula ao variarmos a geometria do poço, precisamos construir a matriz densidade do sistema. Nosso sistema quântico é termicamente isolado, isto é, corresponde a um estado quântico puro  $|\Psi(t)\rangle$ . O

operador matriz densidade neste caso é definido da seguinte maneira:

$$\rho(t) = |\Psi(t)\rangle \langle \Psi(t)| \quad (90)$$

Vamos escrever a matriz densidade na base adiabática, isto é, em termos dos autoestados instantaneos do operador  $\mathcal{H}$ .

$$\rho_{\phi\varphi}(t_j) = \langle \phi^{(j)} | \Psi(t_j) \rangle \langle \Psi(t_j) | \varphi^{(j)} \rangle , \quad (91)$$

desta forma, os elementos da matriz densidade são

$$\rho_{\phi\varphi}(t_j) = C_{\phi}^{(j)} C_{\varphi}^{*(j)} , \quad (92)$$

e a matriz densidade é

$$\rho(t_j) = \sum_{\phi\varphi} \rho_{\phi\varphi}(t_j) |\phi^{(j)}\rangle \langle \phi^{(j)}| . \quad (93)$$

#### 4.5 Conservação de Energia.

Para sistemas termodinâmicos, a conservação de energia é dada pela primeira lei da termodinâmica. Encontramos na literatura duas expressões para esta lei. A primeira segue a convenção de

Clausius

$$\delta\mathcal{U} = -\delta\mathcal{W} + \delta Q, \quad (94)$$

quando  $\delta\mathcal{W}$  representa o *trabalho realizado pelo sistema*. A segunda expressão segue a convenção de sinal de IUPAC<sup>6</sup>, neste caso  $\delta\mathcal{W}$  é o *trabalho realizado ao sistema*.

$$\delta\mathcal{U} = \delta\mathcal{W} + \delta Q. \quad (95)$$

Nos dois casos  $\delta Q$  representa a quantidade de calor trocada para o reservatório, ou banho, e  $\delta\mathcal{U}$  representa a energia interna do sistema. Em mecânica quântica a energia interna é calculada através do traço da matriz densidade com o hamiltoniano do sistema

$$\mathcal{U}(t) = \text{Tr}(\rho(t)\mathcal{H}(t)) \quad (96)$$

$$= \sum_{\phi} \langle \phi[\lambda(t_j)] | \Psi(t) \rangle \langle \Psi(t) | \mathcal{H}(t) | \phi[\lambda(t_j)] \rangle \quad (97)$$

$$= \sum_{\phi} |C_{\phi}(t)|^2 E_{\phi}(t). \quad (98)$$

E sua variação no tempo é dada por:

$$\frac{d\mathcal{U}(t)}{dt} = \sum_{\phi} \left( |C_{\phi}(t)|^2 \frac{dE_{\phi}(t)}{dt} + E_{\phi}(t) \frac{d|C_{\phi}(t)|^2}{dt} \right). \quad (99)$$

---

<sup>6</sup>International Union of Pure and Applied Chemistry.

O primeiro termo é calculado de maneira simples, pois não envolve transições quânticas que modificam as populações dos estados adiabáticos. Este é o termo que domina quando  $\nu \ll \nu_{res}$ . O segundo termo vai além da aproximação de Born-Oppenheimer, pois considera transições de autoestados,  $C_\phi(t) \neq C_\phi(0)$ .

Para calcular o segundo termo utilizamos a Eq. de Schrödinger dependente do tempo na representação adiabática, Eq. (88), para obter:

$$\begin{aligned}
 \sum_{\phi} E_{\phi}(t) \frac{d|C_{\phi}(t)|^2}{dt} &= \sum_{\phi} E_{\phi}(t) C_{\phi}^*(t) \frac{dC_{\phi}(t)}{dt} \quad (100) \\
 &+ \sum_{\phi} E_{\phi}(t) C_{\phi}(t) \frac{dC_{\phi}^*(t)}{dt} \\
 &= \sum_{\substack{\phi \neq \varphi \\ \phi, \varphi}} C_{\phi}^*(t) C_{\varphi}(t) [E_{\phi}(t) - E_{\varphi}(t)] \quad (101) \\
 &\times \langle \dot{\phi}(t) | \varphi(t) \rangle,
 \end{aligned}$$

onde o termo  $\langle \dot{\phi}(t) | \varphi(t) \rangle$  é responsável por determinar o comportamento da dinâmica no regime não adiabático, quando  $\langle \dot{\phi}(t) | \varphi(t) \rangle = 0$  temos o regime adiabático.

Portanto

$$\frac{d\mathcal{U}}{dt} = \sum_{\phi} \left( \sum_{\varphi}^{\phi \neq \varphi} C_{\phi}^* C_{\varphi} [E_{\phi} - E_{\varphi}] \langle \dot{\phi} | \varphi \rangle + |C_{\phi}|^2 \frac{dE_{\phi}}{dt} \right), \quad (102)$$

caso a equação de cima seja integrada, teremos

$$\int_0^\tau \frac{d\mathcal{U}(t)}{dt} dt = \sum_\phi \int_0^\tau dt \sum_{\varphi}^{\phi \neq \varphi} C_\phi^* C_\varphi [E_\phi - E_\varphi] \langle \dot{\phi} | \varphi \rangle \quad (103)$$

$$+ \sum_\phi \int_0^\tau dt \sum_{\varphi}^{\phi \neq \varphi} |C_\phi|^2 \frac{dE_\phi}{dt}$$

$$= \int_0^\tau dt \sum_{\phi > \varphi} 2\mathcal{R}(\rho_{\phi\varphi}) [E_\phi - E_\varphi] \langle \dot{\phi} | \varphi \rangle \quad (104)$$

$$+ \int_0^\tau dt \sum_\phi |C_\phi|^2 \frac{dE_\phi}{dt},$$

onde definimos  $\mathcal{R}(\rho_{\phi\varphi})$  como a parte real da matriz densidade  $\rho$ . O lado esquerdo da Eq. (103) também pode ser escrito usando a Eq. (96), assim

$$\int_0^\tau \frac{d\mathcal{U}(t)}{dt} dt = \int_0^\tau \frac{d}{dt} \text{Tr}(\rho(t)\mathcal{H}(t)) dt \quad (105)$$

$$\Delta\mathcal{U} = \int_0^\tau \left[ \text{Tr}(\dot{\rho}(t)\mathcal{H}(t)) + \text{Tr}(\rho(t)\dot{\mathcal{H}}(t)) \right] dt. \quad (106)$$

Aqui associaremos  $\mathcal{Q}$ , calor trocado entre o sistema e o reservatório, com o primeiro termo da Eq. (106). Esse termo deve ser nulo pois nosso sistema não está em contato com um reservatório térmico. O segundo termo da Eq. (106) representa o trabalho médio

$\mathcal{W}$ , nele devem estar inclusos as duas contribuições de variação de energia interna descritas na Eq. (103).

Começaremos demonstrando que o fluxo de calor no nosso sistema é nulo. Para isso basta mostrar que o traço de  $\dot{\rho}\mathcal{H}$  é zero.

O cálculo de  $\dot{\rho}(t)$  pode ser realizado através da equação de Liouville von-Neumann

$$\dot{\rho}(t) = \frac{i}{\hbar} [\rho(t), \mathcal{H}(t)] \quad (107)$$

$$= \frac{i}{\hbar} (\rho(t)\mathcal{H}(t) - \mathcal{H}(t)\rho(t)) , \quad (108)$$

portanto

$$Tr(\dot{\rho}(t)\mathcal{H}(t)) = Tr\left(\frac{i}{\hbar} (\rho(t)\mathcal{H}(t) - \mathcal{H}(t)\rho(t)) \mathcal{H}(t)\right) , \quad (109)$$

o traço é invariante por permutações cíclicas, ou seja,

$$Tr(ABC) = Tr(BCA) = Tr(CAB) , \quad (110)$$

onde A,B e C são matrizes quadradas. Temos também que

$$Tr(cA) = cTr(A) , \quad (111)$$

onde  $c$  é um escalar. Além disso,

$$Tr(A + B) = Tr(A) + Tr(B) , \quad (112)$$

pois o traço é um operador linear. Portanto obtemos

$$Tr(\dot{\rho}H) = \frac{i}{\hbar} Tr(\rho HH - H\rho H) \quad (113)$$

$$= \frac{i}{\hbar} [Tr(\rho HH) - Tr(H\rho H)] , \quad (114)$$

usando a permutação cíclica  $Tr(H\rho H) = Tr(\rho HH)$ . Finalmente temos que

$$Tr(\dot{\rho}H) = \frac{i}{\hbar} Tr(\rho HH - \rho HH) \quad (115)$$

$$= 0 . \quad (116)$$

Logo para qualquer ensemble puro ou misto que evolui sob ação de uma transformação unitária, o calor  $\mathcal{Q}$  trocado no sistema é nulo<sup>7</sup>. De fato, em um sistema fechado não há produção de entropia de von-Neumann, entretanto processos não adiabáticos induzem transferência de população entre os estados adiabáticos do sistema  $|\phi[\lambda(t)]\rangle$ , e pode gerar aumento de entropia interna. Desta forma,

---

<sup>7</sup>Para obtermos troca de calor é necessário modificar a equação de Liouville von-Neumann, acrescentando um termo de Lindblad. De maneira que  $\mathcal{Q} = Tr[\mathcal{L}H]$

obtemos para a energia interna

$$\Delta\mathcal{U} = \int_0^\tau \text{Tr}(\rho(t)\dot{\mathcal{H}}(t))dt = \mathcal{W}. \quad (117)$$

O mesmo resultado, Eq. (117), vale para sistemas puros ou sistemas estatísticos que evoluem sob ação de uma transformação unitária. Por exemplo sistemas que levam em conta recombinação de par elétron-buraco não preserva o traço de  $\rho$  e portanto não evolui sob transformações unitárias.

Podemos separar o trabalho em dois termos  $\mathcal{W}_{\text{Pop}}$  e  $\mathcal{W}_{\text{Coe}}$ . O primeiro termo carrega os efeitos adiabáticos com as populações “clássicas”(termos diagonais de  $\rho$ ). O segundo termo carrega as coerências “quânticas” e o parâmetro não adiabático  $\langle\phi|\dot{\phi}\rangle$ .

$$\mathcal{W} = \int_0^\tau dt \sum_{\phi,\varphi} \dot{E}_\phi^{(j)} \rho_{\phi\varphi} \delta_{\phi\varphi} \quad (118)$$

$$+ \int_0^\tau dt \sum_{\phi>\varphi} \langle\phi|\dot{\varphi}\rangle 2\mathcal{R}(\rho_{\phi\varphi}) (E_\varphi^{(j)} - E_\phi^{(j)})$$

$$= \mathcal{W}_{\text{Pop}} + \mathcal{W}_{\text{Coe}}. \quad (119)$$

Vamos analisar alguns resultados da primeira lei da termodinâmica para os regimes próximos à ressonância. Importante deixar claro que em todos os testes a igualdade da Eq. 117 é verdadeira.

Começaremos analisando o regime ultrarrápido, caso em que a partícula se mantém no mesmo nível de energia durante toda a dinâmica.

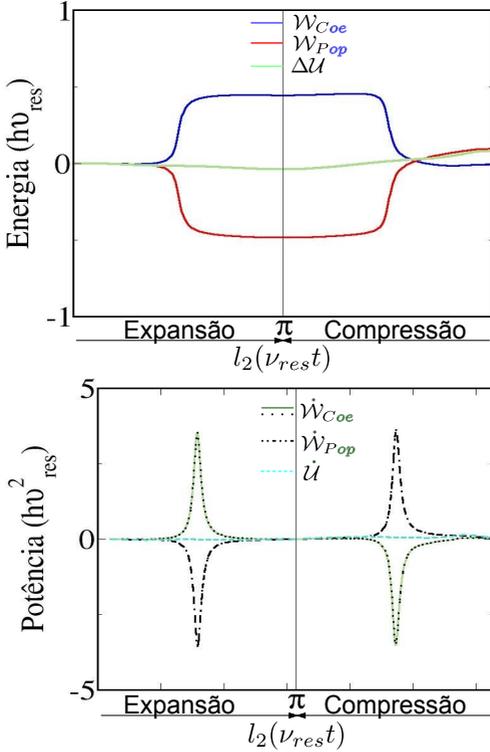


Figura 30: Para a partícula confinada inicialmente no dubleto fundamental vemos na figura à cima a conservação de energia, enquanto que na figura à baixo vemos a taxa de variação da energia (potência) para o caso em que  $\nu = 5\nu_{res}$ . A potência devido à coerência foi calculada usando  $\sum_{\phi} E_{\phi}(t) \frac{d|C_{\phi}(t)|^2}{dt}$  na linha verde continua e  $\sum_{\phi > \varphi} \langle \phi | \dot{\varphi} \rangle 2\mathcal{R}(\rho_{\phi\varphi})(E_{\varphi}^{(j)} - E_{\phi}^{(j)})$  na linha pontilhada.

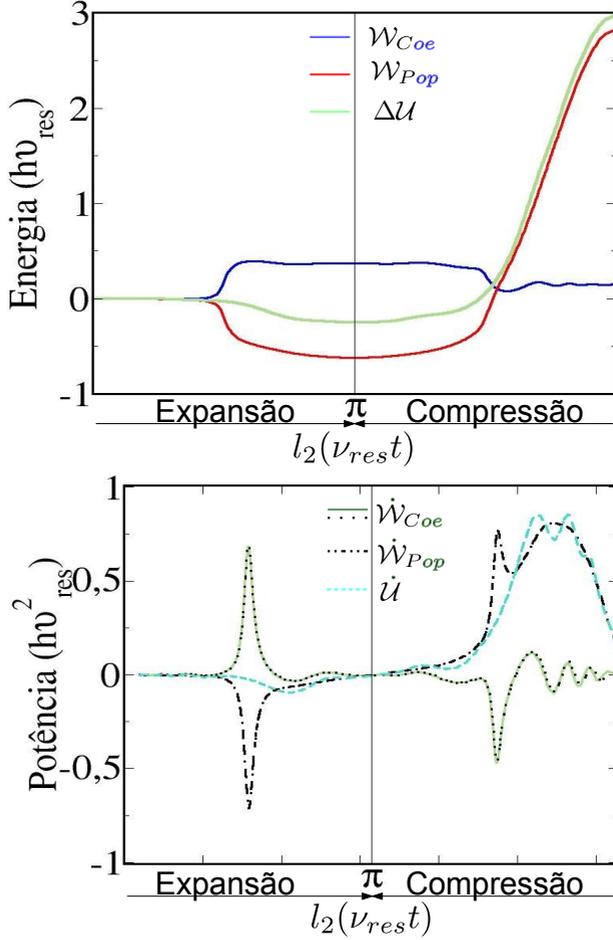


Figura 31: Para a partícula confinada inicialmente no dubleto fundamental vemos na figura à cima vemos a conservação de energia, enquanto que na figura à baixo vemos a taxa de variação da energia (potência) para o caso em que  $\nu = \nu_{res}$ . A potência devido à coerência foi calculada usando  $\sum_{\phi} E_{\phi}(t) \frac{d|C_{\phi}(t)|^2}{dt}$  na linha verde continua e  $\sum_{\phi > \varphi} \langle \phi | \dot{\varphi} \rangle 2\mathcal{R}(\rho_{\phi\varphi})(E_{\varphi}^{(j)} - E_{\phi}^{(j)})$  na linha pontilhada.

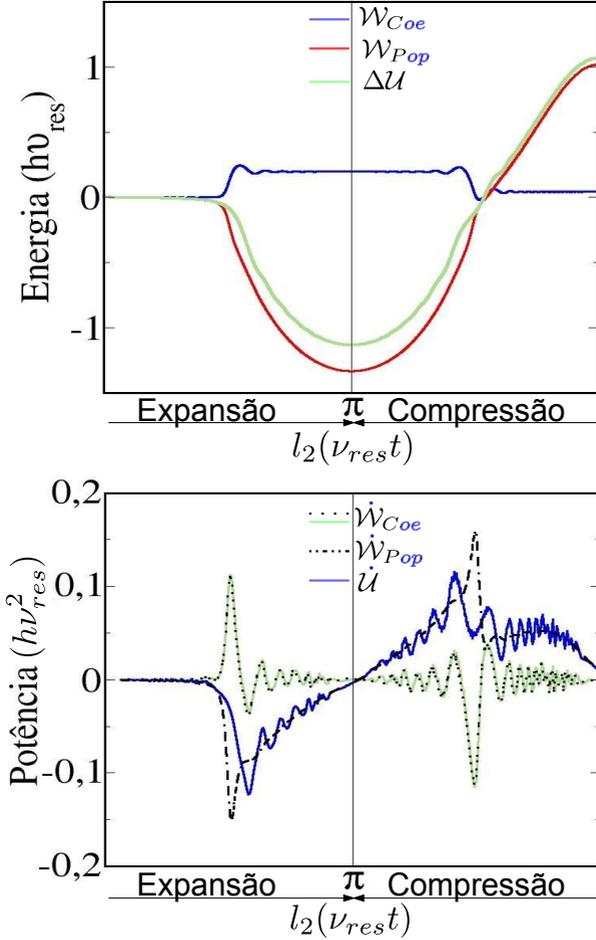


Figura 32: Para a partícula confinada inicialmente no dubleto fundamental vemos na figura à cima vemos a conservação de energia, enquanto que na figura à baixo vemos a taxa de variação da energia (potência) para o caso em que  $\nu = \frac{\nu_{res}}{5}$ . A potência devido à coerência foi calculada usando  $\sum_{\phi} E_{\phi}(t) \frac{d|C_{\phi}(t)|^2}{dt}$  na linha verde continua e  $\sum_{\phi > \varphi} \langle \phi | \dot{\varphi} \rangle 2\mathcal{R}(\rho_{\phi\varphi})(E_{\varphi}^{(j)} - E_{\phi}^{(j)})$  na linha pontilhada.

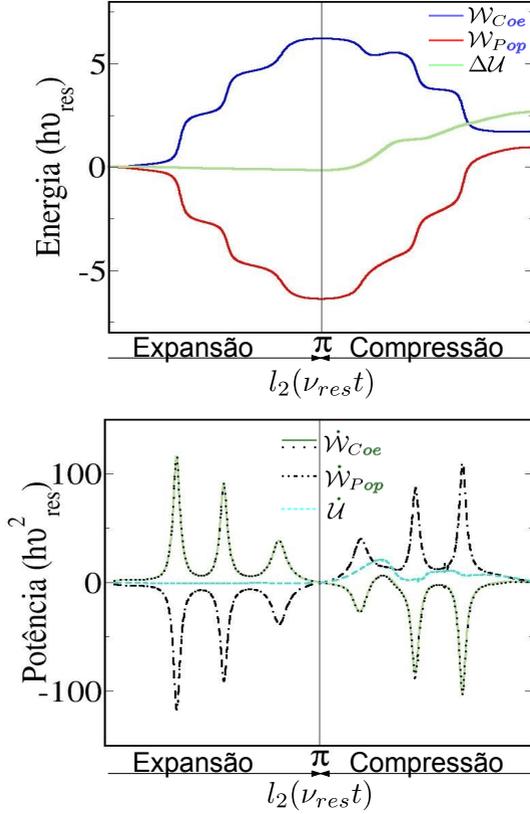


Figura 33: Para a partícula confinada inicialmente no dubleto excitado vemos na figura de cima vemos a conservação de energia, enquanto que na figura à baixo vemos a taxa de variação da energia (potência) para o caso em que  $\nu = 5\nu'_{res}$ . A potência devido à coerência foi calculada usando  $\sum_{\phi} E_{\phi}(t) \frac{d|C_{\phi}(t)|^2}{dt}$  na linha verde continua e  $\sum_{\phi > \varphi} \langle \phi | \dot{\phi} \rangle 2\mathcal{R}(\rho_{\phi\varphi})(E_{\varphi}^{(j)} - E_{\phi}^{(j)})$  na linha pontilhada.

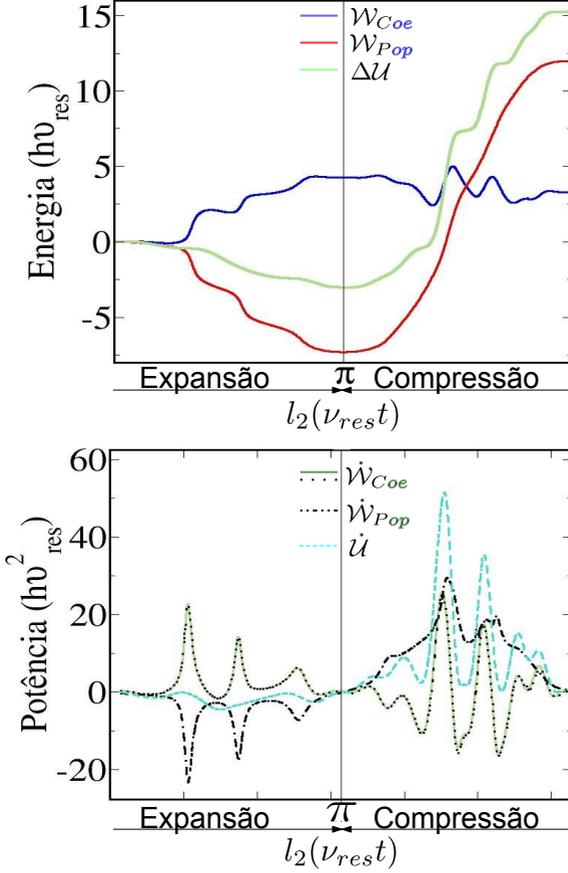


Figura 34: Para a partícula confinada inicialmente no dubleto excitado vemos na figura à cima vemos a conservação de energia, enquanto que na figura à baixo vemos a taxa de variação da energia (potência) para o caso em que  $\nu = \nu'_{res}$ . A potência devido à coerência foi calculada usando  $\sum_{\phi} E_{\phi}(t) \frac{d|C_{\phi}(t)|^2}{dt}$  na linha verde contínua e  $\sum_{\phi > \varphi} \langle \phi | \dot{\varphi} \rangle 2\mathcal{R}(\rho_{\phi\varphi})(E_{\varphi}^{(j)} - E_{\phi}^{(j)})$  na linha pontilhada.

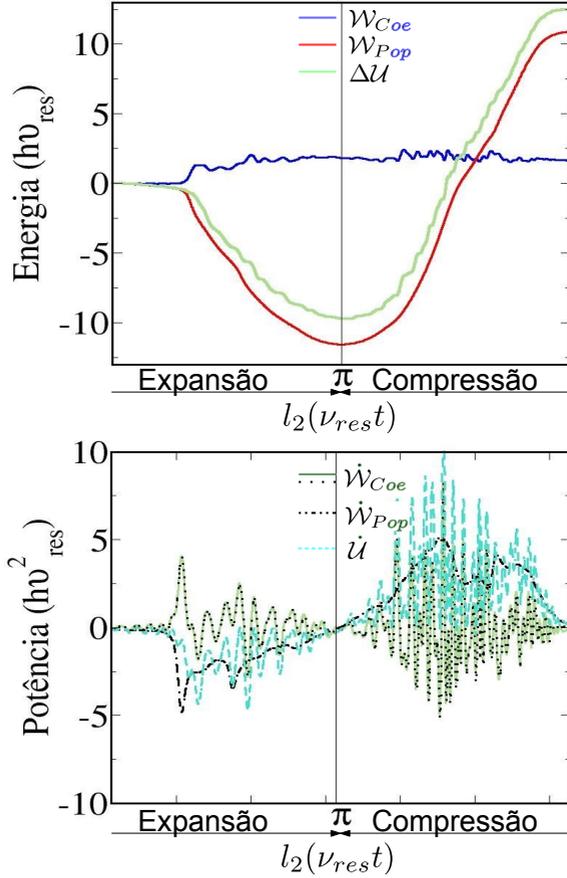


Figura 35: Para a partícula confinada inicialmente no dubleto excitado vemos na figura à cima vemos a conservação de energia, enquanto que na figura à baixo vemos a taxa de variação da energia (potência) para o caso em que  $\nu = \frac{\nu'_{res}}{5}$ . A potência devido à coerência foi calculada usando  $\sum_{\phi} E_{\phi}(t) \frac{d|C_{\phi}(t)|^2}{dt}$  na linha verde continua e  $\sum_{\phi > \varphi} \langle \phi | \dot{\varphi} \rangle 2\mathcal{R}(\rho_{\phi\varphi})(E_{\varphi}^{(j)} - E_{\phi}^{(j)})$  na linha pontilhada.

As Fig.30,31 e 32 mostram a dinâmica para uma partícula no estado fundamental enquanto as Fig.33, 34 e 35 descrevem a partícula inicialmente no estado excitado.

O trabalho  $\mathcal{W}_{Coe}$  está associado com a transição de estado eletrônico porque ele é máximo no regime ultrarrápido  $|\mathcal{W}_{Coe}| = |\mathcal{W}_{Pop}|$  e é mínimo no limite adiabático  $|\mathcal{W}_{Coe}| = 0$  quando a probabilidade de transição eletrônica é uma constante de movimento. Nota-se que o trabalho devido à coerência se opõe ao trabalho devido a diagonal de  $\rho$ .

Quando a partícula inicia no estado excitado vemos que o comportamento durante a expansão é o mesmo do estado fundamental, entretanto os diversos cruzamentos de energia que a partícula encontra durante a dinâmica faz com que sua energia se modifique. Portanto o trabalho  $\mathcal{W}_{Coe}$  deve estar associado com alguma força de fricção.

#### **4.6 Força de Fricção Não Adiabática**

Os motores quânticos que interagem devido a compressão/expansão de um gás ou líquido não são completamente controláveis pelo campo externo, pois equivalente aos motores térmicos que há perda de energia através de calor, no sistema quântico temos fenômenos de fricção que aparecem quando o hamiltoniano não

comuta com o campo de controle externo. Espera-se que o atrito se oponha a transição não adiabática dos níveis de energia, portanto a energia dissipada deve ser independente da mudança de sinal do campo externo [22, 23].

Este modelo nos permite calcular a força produzida pelo gás de elétrons. Esta força é causada pela transição não adiabática, resultado da mudança rápida dos níveis de energia do sistema. Desta forma, podemos analisar o trabalho dissipado pelo sistema devido a esta força de fricção não adiabática. Através da Eq. (118), temos que

$$\dot{W}_{Coe} = \sum_{\phi > \varphi} \langle \phi | \dot{\varphi} \rangle 2\mathcal{R}(\rho_{\phi\varphi}) \left( E_{\varphi}^{(j)} - E_{\phi}^{(j)} \right) \quad (120)$$

mas

$$\begin{aligned} \partial_{\lambda} \langle \phi | \mathcal{H} | \varphi \rangle &= \langle \partial_{\lambda} \phi | \mathcal{H} | \varphi \rangle + \langle \phi | \mathcal{H} | \partial_{\lambda} \varphi \rangle \quad (121) \\ &+ \langle \phi | \partial_{\lambda} \mathcal{H} | \varphi \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{\varphi} \partial_{\lambda} \langle \phi | \varphi \rangle + \delta_{\phi\varphi} \partial_{\lambda} E_{\varphi} &= -E_{\varphi} \langle \phi | \partial_{\lambda} \varphi \rangle + E_{\phi} \langle \phi | \partial_{\lambda} \varphi \rangle \quad (122) \\ &+ \langle \phi | \partial_{\lambda} \mathcal{H} | \varphi \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \delta_{\phi\varphi} \partial_{\lambda} E_{\varphi} &= (E_{\phi} - E_{\varphi}) \langle \phi | \partial_{\lambda} \varphi \rangle \quad (123) \\ &+ \langle \phi | \partial_{\lambda} \mathcal{H} | \varphi \rangle , \end{aligned}$$

para o termo de acoplamento não adiabático obtemos

$$\langle \phi | \dot{\varphi} \rangle = \frac{\langle \phi | \partial_\lambda \mathcal{H} | \varphi \rangle}{(E_\varphi - E_\phi)} \dot{\lambda} \quad (124)$$

reescrevemos o trabalho devido à coerência como

$$\dot{\mathcal{W}}_{Coe} = \sum_{\phi > \varphi} \langle \phi | \partial_\lambda \mathcal{H} | \varphi \rangle 2\mathcal{R}(\rho_{\phi\varphi}) \dot{\lambda}. \quad (125)$$

Em seguida vamos calcular o termo  $\langle \phi | \partial_\lambda \mathcal{H} | \varphi \rangle$ . Podemos reescrever o hamiltoniano do nosso sistema como sendo

$$\mathcal{H}(\hat{x}; \lambda(t)) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_L(\hat{x}) + V_R(\hat{x}; \lambda(t)), \quad (126)$$

onde  $V_L$  e  $V_R$  representam os poços da esquerda e da direita respectivamente. Podemos reescrever nosso  $V_R$  utilizando as funções de Heaviside  $\Theta$ , da seguinte maneira

$$V_R(\hat{x}; \lambda(t)) = V_0[\Theta(\hat{x} - \lambda(t)) - \Theta(\hat{x})], \quad (127)$$

por fim, teremos apenas que resolver  $V_0 \langle \phi | d_\lambda \Theta(\hat{x} - \lambda) | \varphi \rangle$  para encontrar  $\dot{W}_{Coe}$ .

$$V_0 \langle \phi | d_\lambda \Theta(\hat{x} - \lambda) | \varphi \rangle = \int d\hat{x} \int d\hat{x}' \phi(x') \varphi(x) \quad (128)$$

$$\times \langle \hat{x}' | \partial_\lambda \mathcal{H}(\hat{x}; \lambda) | \hat{x} \rangle$$

$$= V_0 \int d\hat{x} \int d\hat{x}' \phi(x') \varphi(x) \quad (129)$$

$$\times \langle \hat{x}' | \partial_\lambda \Theta(\hat{x} - \lambda) | \hat{x} \rangle$$

$$= -V_0 \int d\hat{x} \int d\hat{x}' \phi(x') \varphi(x) \quad (130)$$

$$\times \delta(x - \lambda) \delta(x' - x)$$

$$= -V_0 \phi(\lambda) \varphi(\lambda) . \quad (131)$$

Substituindo a Eq. (131 em Eq. (125), obtemos para o trabalho não adiabático

$$\dot{W}_{Coe} = - \sum_{\phi > \varphi} \dot{\lambda} V_0 \phi(\lambda) \varphi(\lambda) 2\mathcal{R}(\rho_{\phi\varphi}) = F_{Coe}(\lambda) \dot{\lambda} , \quad (132)$$

com

$$F_{Coe}(\lambda) = - \sum_{\phi > \varphi} V_0 \phi(\lambda) \varphi(\lambda) 2\mathcal{R}(\rho_{\phi\varphi}) . \quad (133)$$

É importante destacar que  $\phi$  e  $\varphi$  são as autofunções reais do hamiltoniano  $\mathcal{H}(\hat{x}; \lambda(t))$ . A força não adiabática, responsável pela transição de níveis de energia durante um anticruzamento, será

simplesmente o termo que acompanha  $\dot{\lambda}$ , pois  $\dot{W}_{Coe} = F_{Coe} \dot{\lambda}$

Integrando no tempo a expressão  $\sum_{\phi} E_{\phi}(t) \frac{d|C_{\phi}(t)|^2}{dt}$  obtemos o trabalho devido à coerência  $W_{coe}$ , mas integrando  $F_{Coe} \dot{\lambda}$  também obtemos o trabalho. Comparando as duas expressões, temos:

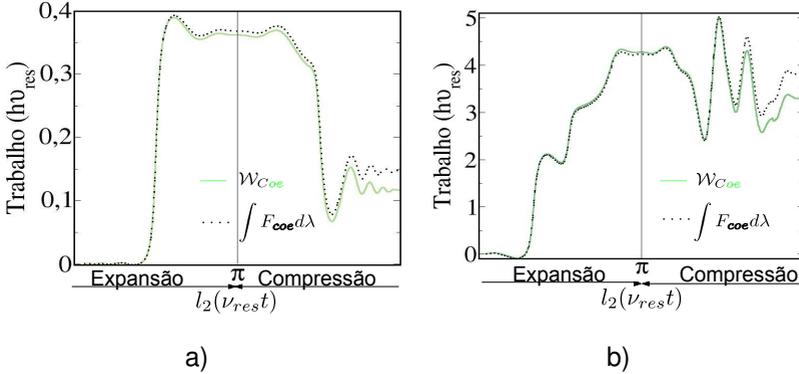


Figura 36: trabalho devido à coerência  $W_{Coe}$  calculado para o estado fundamental a) e primeiro estado excitado do poço à esquerda b).

Vemos na Fig.36 a comparação do trabalho não adiabático  $W_{Coe}$  calculado de duas maneiras distintas. Podemos observar que o resultado obtido é satisfatório, e que a pequena diferença pode ser atribuída à erros numéricos. Por fim, concluímos que é possível calcular o trabalho de maneira analítica para o caso de um sistema de poços retangulares que se deformam com o tempo. Esse trabalho depende apenas da altura do potencial, das autofunções calculadas no parâmetro externo que altera o hamiltoniano, no nosso caso descrito por  $\lambda$ , e das coerências que a partícula adquire durante a dinâmica.

## 4.7 Flutuação do Trabalho.

Nos capítulos anteriores a dinâmica foi realizada com apenas uma partícula, entretanto um conjunto de partículas não interagentes confinadas no poço duplo possui a mesma solução. Assumindo que o sistema quântico é composto por  $N$  partículas independentes, que foi termalizado com um reservatório de calor a uma temperatura  $T$ , e que satisfaz a distribuição de probabilidade de Gibbs

$$p_k = \frac{e^{-\beta \mathcal{E}_k}}{Z(0)}, \quad (134)$$

onde  $\beta = 1/k_b T$ ,  $\mathcal{E}_k$  são os autovalores de energia do hamiltoniano  $\mathcal{H}$  para a  $k$ -ésima partícula e  $Z(0) = \sum_{\varphi} e^{-\beta \mathcal{E}_{\varphi}}$  é a função partição. Então inicialmente o sistema é descrito pelo operador matriz densidade

$$\hat{\rho}(0) = \sum_k p_k |\phi_k\rangle \langle \phi_k|. \quad (135)$$

Considerando que o sistema é isolado do reservatório e a evolução é descrita por transformações unitárias  $\mathcal{U}(t, 0)$ , temos

$$\hat{\rho}(t) = \sum_{\phi} p_k \mathcal{U}(t, 0) |\phi_k\rangle \langle \phi_k| \mathcal{U}^{\dagger}(t, 0) \quad (136)$$

$$= \sum_{\phi} p_k |\Psi_k\rangle \langle \Psi_k|, \quad (137)$$

e o estado quântico  $|\Psi_k\rangle = \mathcal{U}(t, 0)|\phi_k\rangle = \sum_n C_n^k(t)|\phi_n\rangle$ . Na representação dos autoestados adiabáticos do sistema, temos  $\rho_{n,m}(t) = C_n^k(t)[C_m^k(t)]^*$ .

Para um sistema fora do equilíbrio termodinâmico o teorema de flutuação de Crooks relaciona o trabalho realizado pelo sistema com o trabalho realizado no sistema utilizando a seguinte equação

$$P(\mathcal{W}) = P(-\mathcal{W})e^{\beta(\mathcal{W}-\Delta F)}, \quad (138)$$

onde  $P(\mathcal{W})$  representa a probabilidade de observar variação da energia. Para qualquer sistema microrreversível e que esteja inicialmente termalizado podemos reescrever o teorema de Crooks para deduzir a igualdade de Jarzynski [24]

$$\langle e^{-\beta\mathcal{W}} \rangle = e^{-\beta\Delta F} \quad (139)$$

$$\int P(\mathcal{W})e^{-\beta\mathcal{W}}d\mathcal{W} = e^{-\beta\Delta F}, \quad (140)$$

que relaciona uma média do trabalho realizado no sistema fora do equilíbrio com a diferença de energia livre calculada entre estados de equilíbrio final e inicial.

Durante a dinâmica consideramos um acoplamento fraco entre o banho e os poços. Para o sistema fora do equilíbrio podemos utilizar o teorema de flutuação que permite verificar a distribuição de

trabalho. Com este fim, podemos utilizar [19]

$$P(\mathcal{W}) = \sum_{\varphi\phi} \delta \left[ \mathcal{W} - (E_{\varphi}^{(\tau)} - E_{\phi}^{(0)}) \right] \quad (141)$$

$$\times \left| \langle \varphi[\lambda(\tau)] | \mathcal{U}(\tau, 0) | \phi[\lambda(0)] \rangle \right|^2 p_{\phi}[\lambda(0)] , \quad (142)$$

para calcular a distribuição da flutuação do trabalho. A Eq. (141) pode ser simplificada pois analisaremos apenas números inteiros de ciclos completos, ou seja, depois da expansão/compressão do poço. Desta forma  $\mathcal{H}[\lambda(\tau)] = \mathcal{H}[\lambda(0)]$ , assim obtemos

$$P(\mathcal{W}) = \frac{1}{Z[\lambda(0)]} \sum_{\varphi\phi} \delta \left[ \mathcal{W} - (E_{\varphi} - E_{\phi}) \right] |C_{\varphi}^{\phi}(\tau)|^2 e^{-\beta E_{\phi}} , \quad (143)$$

onde  $Z$  é a função de partição do nosso sistema. Para verificar a validade destes argumentos calcularemos o valor médio de  $e^{-\beta\mathcal{W}}$  para comparar com a igualdade de Jarzynski

$$\langle e^{-\beta\mathcal{W}} \rangle = e^{-\beta\Delta F} , \quad (144)$$

onde  $F$  é a energia de Helmholtz, no caso de um sistema cíclico que volta à configuração inicial  $\mathcal{H}(\tau) = \mathcal{H}(0)$ , a igualdade de Jarzynski se reduz para:

$$\langle e^{-\beta\mathcal{W}} \rangle = 1 , \quad (145)$$

a qual deve ser satisfeita independentemente da quantidade de ciclos que o sistema faz.

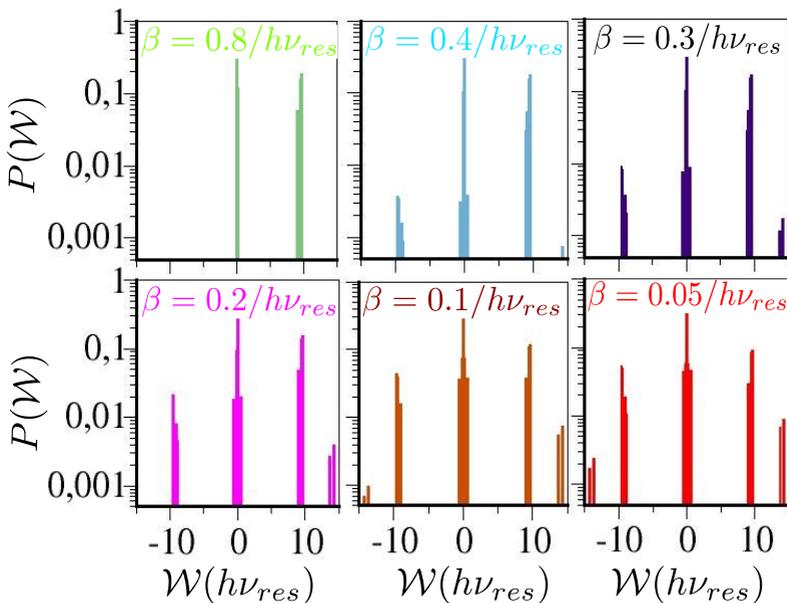


Figura 37: Flutuação do trabalho para algumas temperaturas específicas.

Para todos os quatro casos foi observado a igualdade de Jarzynski. Através do diagrama descrito na Fig.37, vemos que o sistema torna-se mais susceptível a receber energia conforme aumentamos a temperatura.

## 5 Conclusão

Os resultados dessa dissertação apontam que a variação de energia interna de um sistema quântico sem a presença de um banho térmico e que evolui de acordo com transformações unitárias pode ser descrita por dois trabalhos. O primeiro deles é responsável pelo trabalho necessário para que a partícula se mantenha no autoestado inicial, enquanto que o segundo é responsável pelo trabalho necessário para que ocorra a transição de estado quântico. Esta transição está relacionada com efeitos de dissipação [22, 25, 26].

O operador de evolução temporal utilizado para fazer a evolução da partícula descreve bem os regimes não adiabático, de ressonância e ultra-rápido. Portanto pode ser utilizado para sistemas mais complexos, desde que, exista uma base local e uma base deslocalizada para descrever a partícula [27, 28].

Para os processos cíclicos a diferença de energia livre de Helmholtz é nula, desta forma temos que a teoria de flutuação do trabalho de Bochkov-Kuzovlev [16, 29] coincide com a igualdade de Jarzynski [17], e portanto, a igualdade de Jarzynski pode ser escrita em termos do trabalho dissipado [30, 31].

Os efeitos não adiabáticos nos mostram que é possível aumentar a energia interna do sistema, este aumento pode gerar produção de entropia interna devido ao trabalho de coerência. Nesse

mesmo regime observamos que a simetria temporal é preservada [19,20].

Através da distribuição de probabilidade de trabalho verificamos que um sistema fracamente acoplado com um banho a uma temperatura inicial alta tende a receber mais energia, enquanto que, sob temperaturas baixas o sistema perde energia ao realizar trabalho [32].

Algumas abordagens experimentais são possíveis para calcular a força devido aos efeitos não adiabáticos. Podemos utilizar um sistema de poço quântico duplo simétrico e incidir um campo de laser na frequência de ressonância do dubleto formado. Desta forma o campo realiza trabalho no sistema e induz oscilações de Rabi [33–35], este trabalho quântico devido à coerência é convertido em trabalho mecânico nas paredes do sistema que podem ser detectados como fônon.

Outros sistemas físicos também são possíveis como por exemplo, o aprisionamento de íons em um sistema óptico [36], uma caixa de pares de cooper [37] ou até mesmo uma configuração optomecânica [38].

## A Apendice A

$$w_1 = \frac{k_2}{\cos(k_2 l)} \quad (146)$$

$$w_2 = -k_2 \operatorname{tg}(k_2 l) e^{k_1 l} - k_1 e^{k_1 l} \quad (147)$$

$$w_3 = -k_2 \operatorname{tg}(k_2 l) e^{-k_1 l} + k_1 e^{-k_1 l} \quad (148)$$

$$w_4 = -k_1 e^{-k_1 m} - k_1 e^{-k_1 m} \quad (149)$$

$$w_5 = k_1 \cos(k_2 m) + k_2 \operatorname{sen}(k_2 m) \quad (150)$$

$$w_6 = k_1 \operatorname{sen}(k_2 m) - k_2 \cos(k_2 m) \quad (151)$$

$$w_7 = \frac{k_2}{\cos(k_2 n)} \quad (152)$$

$$w_8 = -k_2 e^{-k_1 n} \operatorname{tg}(k_2 n) + k_1 e^{-k_1 n} \quad (153)$$

$$w_9 = \frac{k_2 \cos(k_2 l)}{k_1} + \operatorname{sen}(k_2 l) \quad (154)$$

$$w_{10} = \frac{w_1 e^{k_1 l}}{w_9} + w_2 \quad (155)$$

$$w_{11} = \frac{w_1 e^{-k_1 l}}{w_9} + w_3 \quad (156)$$

$$w_{12} = \frac{-w_{11} e^{k_1 m}}{w_{10}} + e^{-k_1 m} \quad (157)$$

$$w_{13} = \frac{w_4 \operatorname{sen}(k_2 m)}{w_{12}} + w_5 \quad (158)$$

$$w_{14} = \frac{w_4 \cos(k_2 m)}{w_{12}} + w_6 \quad (159)$$

$$w_{15} = \frac{-\cos(k_2 n) w_{14}}{w_{13}} + \operatorname{sen}(k_2 n) \quad (160)$$



## Referências

- [1] G. D. Scholes, “Quantum-coherent electronic energy transfer: Did nature think of it first?,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 1, no. 1, pp. 2–8, 2010.
- [2] C. B. Murphy, Y. Zhang, T. Troxler, V. Ferry, J. J. Martin, and W. E. Jones, “Probing Förster and Dexter energy-transfer mechanisms in fluorescent conjugated polymer chemosensors,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 5, pp. 1537–1543, 2004.
- [3] C. Brüning, J. Wehner, J. Hausner, M. Wenzel, and V. Engel, “Exciton dynamics in perturbed vibronic molecular aggregates,” *Structural Dynamics*, vol. 3, 2016.
- [4] K. E. Dorfman, D. V. Voronine, S. Mukamel, and M. O. Scully, “Photosynthetic reaction center as a quantum heat engine,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 110, no. 8, pp. 2746–2751, 2013.
- [5] A. Chenu and G. D. Scholes, “Coherence in energy transfer and photosynthesis,” *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 66, pp. 69–96, 2015.
- [6] P. J. M. Johnson, A. Halpin, T. Morizumi, V. I. Prokhorenko, O. P. Ernst, and R. J. D. Miller, “Local vibrational coherences drive the

- primary photochemistry of vision,” *Nat Chem*, vol. 7, pp. 980–986, 2015.
- [7] H. Takala, S. Niebling, O. Berntsson, A. Björling, H. Lehtivuori, H. Häkkänen, M. Panman, E. Gustavsson, M. Hoernke, G. Newby, F. Zontone, M. Wulff, A. Menzel, J. A. Ihalainen, and S. Westenhoff, “Light-induced structural changes in a monomeric bacteriophytochrome,” *Structural Dynamics*, vol. 3, no. 5, p. 054701, 2016.
- [8] P. Kukura, D. W. McCamant, S. Yoon, D. B. Wandschneider, and R. A. Mathies, “Structural observation of the primary isomerization in vision with femtosecond-stimulated raman,” *Science*, vol. 310, no. 5750, pp. 1006–1009, 2005.
- [9] K. B. Whaley, A. A. Kocherzhenko, and A. Nitzan, “Coherent and diffusive time scales for exciton dissociation in bulk heterojunction photovoltaic cells,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 47, pp. 27235–27244, 2014.
- [10] M. Born and R. Oppenheimer, “Zur quantentheorie der molekeln,” *Annalen der Physik*, vol. 389, no. 20, pp. 457–484, 1927.
- [11] A. Schiffrin, T. Paasch-Colberg, N. Karpowicz, V. Apalkov, D. Gerster, S. Mühlbrandt, M. Korbman, J. Reichert, M. Schultze, S. Holzner, *et al.*, “Optical-field-induced current in dielectrics,” *Nature*, vol. 493, no. 7430, pp. 70–74, 2013.

- [12] C. Zener, "Non-Adiabatic Crossing of Energy Levels," *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, vol. 137, pp. 696–702, Sept. 1932.
- [13] A. Nitzan, *Chemical dynamics in condensed phases : relaxation, transfer, and reactions in condensed molecular systems*. Oxford: Oxford University Press, 2013.
- [14] E. Stueckelberg, "Theory of inelastic collisions between atoms(theory of inelastic collisions between atoms, using two simultaneous differential equations)," *Helv. Phys. Acta,(Basel)*, vol. 5, pp. 369–422, 1932.
- [15] G. Bochkov and Y. E. Kuzovlev, "General theory of thermal fluctuations in nonlinear systems," *Zh. Eksp. Teor. Fiz*, vol. 72, pp. 238–243, 1977.
- [16] G. Bochkov and Y. E. Kuzovlev, "Nonlinear fluctuation-dissipation relations and stochastic models in nonequilibrium thermodynamics: I. generalized fluctuation-dissipation theorem," *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 106, no. 3, pp. 443–479, 1981.
- [17] C. Jarzynski, "Nonequilibrium equality for free energy differences," *Physical Review Letters*, vol. 78, no. 14, p. 2690, 1997.

- [18] M. S. Sarandy, L.-A. Wu, and D. A. Lidar, “Consistency of the adiabatic theorem,” *Quantum Information Processing*, vol. 3, no. 6, pp. 331–349, 2004.
- [19] J. Kurchan, “A Quantum Fluctuation Theorem,” *eprint arXiv:cond-mat/0007360*, July 2000.
- [20] M. Campisi, P. Hänggi, and P. Talkner, “Colloquium,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 83, pp. 771–791, Jul 2011.
- [21] C. Jarzynski, “Equalities and inequalities: irreversibility and the second law of thermodynamics at the nanoscale,” *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, vol. 2, no. 1, pp. 329–351, 2011.
- [22] Y. Rezek and R. Kosloff, “Irreversible performance of a quantum harmonic heat engine,” *New Journal of Physics*, vol. 8, no. 5, p. 83, 2006.
- [23] R. Kosloff and T. Feldmann, “Discrete four-stroke quantum heat engine exploring the origin of friction,” *Phys.Rev.E*, vol. 65, p. 055102, May 2002.
- [24] C. Bustamante, J. Liphardt, and F. Ritort, “The nonequilibrium thermodynamics of small systems,” *Physics today*, vol. 58, no. 7, pp. 43–48, 2005.

- [25] F. Plastina, A. Alecce, T. J. G. Apollaro, G. Falcone, G. Francica, F. Galve, N. Lo Gullo, and R. Zambrini, “Irreversible Work and Inner Friction in Quantum Thermodynamic Processes,” *Physical Review Letters*, vol. 113, p. 260601, Dec. 2014.
- [26] Y. Rezek and R. Kosloff, “Irreversible performance of a quantum harmonic heat engine,” *New Journal of Physics*, vol. 8, no. 5, p. 83, 2006.
- [27] A. Torres, R. S. Oliboni, and L. G. Rego, “Vibronic and coherent effects on interfacial electron transfer dynamics,” *The journal of physical chemistry letters*, vol. 6, no. 24, pp. 4927–4935, 2015.
- [28] R. da Silva Oliboni, G. Bortolini, A. Torres, and L. G. Rego, “A nonadiabatic excited state molecular mechanics/extended hückel ehrenfest method,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 48, pp. 27688–27698, 2016.
- [29] M. Campisi, P. Talkner, and P. Hänggi, “Quantum bochkov–kuzovlev work fluctuation theorems,” *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 369, no. 1935, pp. 291–306, 2010.
- [30] R. Kawai, J. Parrondo, and C. Van den Broeck, “Dissipation: the phase-space perspective,” *Physical review letters*, vol. 98, no. 8, p. 080602, 2007.

- [31] S. Vaikuntanathan and C. Jarzynski, "Dissipation and lag in irreversible processes," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 87, no. 6, p. 60005, 2009.
- [32] S. Deffner and E. Lutz, "Nonequilibrium work distribution of a quantum harmonic oscillator," *Physical Review E*, vol. 77, no. 2, p. 021128, 2008.
- [33] H. Kamada, H. Gotoh, J. Temmyo, T. Takagahara, and H. Ando, "Exciton rabi oscillation in a single quantum dot," *Physical Review Letters*, vol. 87, no. 24, p. 246401, 2001.
- [34] J.-M. Pirkkalainen, S. Cho, J. Li, G. Paraoanu, P. Hakonen, and M. Sillanpää, "Hybrid circuit cavity quantum electrodynamics with a micromechanical resonator," *Nature*, vol. 494, no. 7436, pp. 211–215, 2013.
- [35] A. Schülzgen, R. Binder, M. Donovan, M. Lindberg, K. Wundke, H. Gibbs, G. Khitrova, and N. Peyghambarian, "Direct observation of excitonic rabi oscillations in semiconductors," *Physical review letters*, vol. 82, no. 11, p. 2346, 1999.
- [36] O. Fialko and D. Hallwood, "Isolated quantum heat engine," *Physical review letters*, vol. 108, no. 8, p. 085303, 2012.

- [37] J. P. Pekola, P. Solinas, A. Shnirman, and D. Averin, "Calorimetric measurement of work in a quantum system," *New Journal of Physics*, vol. 15, no. 11, p. 115006, 2013.
- [38] M. Aspelmeyer, T. J. Kippenberg, and F. Marquardt, "Cavity optomechanics," *Reviews of Modern Physics*, vol. 86, no. 4, p. 1391, 2014.