

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Física Gleb Wataghin

Adriano Grigolo

Dinâmica Semiclássica na Representação de Estados Coerentes

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA AO INSTITUTO DE
FÍSICA GLEB WATAGHIN DA UNICAMP PARA OBTENÇÃO DO TÍ-
TULO DE MESTRE EM FÍSICA.

Orientador:

Prof. Dr. Marcus A. M. de Aguiar

Departamento de Física da Matéria Condensada

Grupo de Sistemas Dinâmicos

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida pelo aluno
Adriano Grigolo e aprovada pela Comissão Julgadora.



Assinatura do Orientador

Campinas, 2011.

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

G877e Grigolo, Adriano
 Dinâmica semiclássica na representação de estados
coerentes / Adriano Grigolo. – Campinas, SP: [s.n.],
2011.

Orientador: Marcus Aloizio Martinez de Aguiar.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Métodos semiclássicos. 2. Estados coerentes.
3. Integrais de trajetória. I. Aguiar, Marcos Aloizio
Martinez de. II. Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

(smcc/ifgw)

- **Título em inglês:** Semiclassical dynamics in the coherent state representation
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 - 1. Semiclassical methods
 - 2. Coherent states
 - 3. Path integrals
- **Área de concentração:** Física Geral
- **Titulação:** Mestre em Física
- **Banca examinadora:**
 - Prof. Marcus Aloizio Martinez de Aguiar
 - Prof. Alfredo Miguel Ozório de Almeida
 - Prof. Silvio Antonio Sachetto Vitiello
- **Data da defesa:** 19-04-2011
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **ADRIANO GRIGOLO - RA 030809** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 19 / 04 / 2011.

COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. Marcus Alezio Martinez de Aguiar - Orientador do Candidato
DFMC/IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Alfredo Miguel Ozório de Almeida – CBPF



Prof. Dr. Silvio Antonio Sachetto Vitiello – DFMC/IFGW/UNICAMP

Página intencionalmente deixada em branco.

Resumo

O propagador é um objeto central quando se está interessado em obter soluções dependentes do tempo para a equação de Schrödinger. Ele representa a amplitude de probabilidade de que, após um certo intervalo de tempo, um dado estado inicial seja encontrado em um determinado estado final. O propagador pode ser calculado a partir de uma integral de caminhos, na qual todas as trajetórias geométricas que conectam o estado inicial ao final devem ser consideradas. Não obstante, à medida que a ação de um sistema se torna grande em comparação com a constante de Planck, verifica-se que somente aqueles caminhos que obedecem a equações de movimento clássicas contribuem significativamente para a integral. A aproximação semiclássica consiste justamente em calcular o propagador levando-se em conta apenas as contribuições provenientes das vizinhanças de tais trajetórias. Neste trabalho nos voltamos para o propagador semiclássico na representação de estados coerentes. Estados coerentes são estados de incerteza mínima os quais se adequam naturalmente à formulação semiclássica. Nesta representação, contudo, ocorre que as trajetórias clássicas que são utilizadas no cálculo do propagador semiclássico são complexas. Além disso, as condições de contorno às quais estas trajetórias estão submetidas impõem sérias dificuldades na avaliação direta de tal expressão. Como alternativa, apresentamos aqui uma representação a valores iniciais (IVR) para o propagador semiclássico escrito na base de estados coerentes. Duas versões deste método são divisadas. Os cuidados especiais que devem ser tomados ao se lidar com trajetórias complexas são enfatizados. Em seguida, aplicamos nossa fórmula IVR na resolução de alguns sistemas simples e mostramos que nossos resultados são comparáveis àqueles obtidos com o método de Herman-Kluk, que é o método mais popular dentre as IVRs semiclássicas.

Página intencionalmente deixada em branco.

Abstract

The propagator is a central object when one is interested in obtaining time-dependent solutions to the Schrödinger equation. It stands for the probability amplitude that after a certain time interval, a given initial state is found at a given final state. The propagator can be calculated from a path integral in which all geometric paths that connect the initial and final states must be considered. Nevertheless, as the action of a system becomes large when compared to Planck's constant, one finds that only those paths that obey classical equations of motion will contribute significantly to the integral. The semiclassical approximation consists in evaluating the path integral by taking into account only those contributions arising from the vicinities of such classical trajectories. Here we focus on the semiclassical propagator in the coherent state representation. Coherent states are minimum uncertainty states that naturally lend themselves to the semiclassical formulation. In this representation, however, it turns out that the classical trajectories that contribute to the semiclassical propagator are complex. Moreover, the boundary conditions to which these trajectories are subjected pose serious difficulties in the direct evaluation of such expression. As an alternative, we present an initial value representation (IVR) for the semiclassical coherent state propagator. Since it makes use of complex trajectories, we call it Complex Initial Value Representation (CIVR). Two versions of the method are devised. The special care required when dealing with complex trajectories is emphasized. Finally, we apply our CIVR formula to a few simple systems and show that our results are comparable to those obtained with the Herman-Kluk method, which is the most popular method among the semiclassical IVR formulas.

Página intencionalmente deixada em branco.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer:

- *Àqueles que contribuíram de maneira fundamental para este trabalho:*

Família: Mãe, Pai, Vini;

Grandes tutores: Prof. Pavanelli e Prof^a. Alessandra;

Grande orientador: Prof. Marcus;

- *Àqueles que na maior parte do tempo dedicaram-se à atrapalhar este trabalho:*

Amigos de Curitiba: Bito, Ciba, Divan, Fer, Gordinho, Ju, Malu, Pitoco, Preto, Ranza, Raissa, Ruffus, Violato;

Namorada: Pati;

Colegas da graduação: Camila, Clewton, Cascão, Fer, Fábio, João, Kleber, Leonardo, Luís, Rosana, Rafinha, Renato, Tamara;

- *Àqueles que testemunharam estes dois anos de mestrado:*

Pessoal do grupo e da sala de estudos: Ayana, Barrozo, Beth, Carol, Everton, Frank, Lucas, Marcelo, Pedro, Rodrigo, Thiago, Victor, Veronez, Wendell;

Antepassados: Alexandre, Eric, Matheus, Sabrina;

Demais colegas do IFGW: Bruno, César, Guilherme, Perim, Priscila, Ronaldo, Thales, Thales, Vinicius, Wellington;

(espero não ter esquecido ninguém!)

Agradeço também o apoio financeiro por parte do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Página intencionalmente deixada em branco.

Sumário

| | |
|--|--------------|
| Resumo | v |
| Abstract | vii |
| Agradecimentos | ix |
| Introdução | xviii |
| 1 Estados coerentes | 1 |
| 1.1 Estados coerentes canônicos | 1 |
| 1.1.1 Os operadores \hat{a} e \hat{a}^\dagger e a base $ n\rangle$ | 1 |
| 1.1.2 Propriedades dos estados $ z\rangle$ | 4 |
| 2 Propagador semiclássico e trajetórias complexas | 11 |
| 2.1 Propagador semiclássico | 11 |
| 2.1.1 Discretização do tempo | 11 |
| 2.1.2 Método do ponto de sela | 14 |
| 2.1.3 Duplicação do espaço de fases | 15 |
| 2.1.4 Reformulação do problema | 17 |
| 2.2 Trajetórias complexas | 19 |
| 2.2.1 Espaço de fases duplicado (<i>double phase-space</i>) | 19 |
| 2.2.2 Sistema completo de equações de movimento | 21 |
| 2.2.3 Relações entre os elementos da matriz tangente e derivadas da ação | 22 |
| 2.3 Soluções exatas | 24 |
| 2.3.1 Oscilador harmônico | 24 |
| 2.3.2 Partícula livre | 26 |
| 3 Representação a valores iniciais complexa (CIVR) | 29 |
| 3.1 CIVR - primeira versão | 29 |
| 3.2 CIVR - segunda versão | 32 |
| 3.3 Filtrando trajetórias | 34 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 3.3.1 | Trajetórias não-contribuintes | 35 |
| 3.3.2 | Filtros <i>ad hoc</i> no método CIVR | 40 |
| 4 | Aplicações | 45 |
| 4.1 | Implementação numérica | 45 |
| 4.2 | Potencial quártico | 50 |
| 4.2.1 | Regime perturbativo | 50 |
| 4.2.2 | Oscilador quártico puro | 59 |
| 4.3 | Espalhamento por barreira de potencial | 66 |
| 4.4 | O método CIVR-1 na imagem de interação | 77 |
| 4.4.1 | Oscilador harmônico de frequência errada | 78 |
| | Considerações Finais | 85 |
| A | Variáveis adimensionais | 85 |
| B | Split Time Operator Method (STOM) | 89 |
| C | O propagador de Herman-Kluk (HK) | 91 |
| | Referências Bibliográficas | 98 |

Introdução

A mecânica quântica é uma teoria mais geral do que a mecânica clássica. Espera-se, portanto, que em algum limite, as leis da última venham a *emergir* da primeira; esta é a essência do chamado *princípio da correspondência*. De fato, dentro do formalismo da teoria quântica, não faltam evidências quanto à isso: a mera existência de uma equação de Hamilton-Jacobi quântica, por exemplo, cuja forma difere da versão clássica apenas por conta de um termo que depende de \hbar , é, por si só, altamente sugestiva [1].

O princípio da correspondência pode se manifestar de diferentes formas. Normalmente, considera-se que o limite ao qual o mesmo está associado é o *limite de grandes números quânticos*. Ainda que de uma maneira um tanto quanto vaga, foi desta forma que Bohr originalmente enunciou o princípio [2]. De fato, sob estas circunstâncias (grandes números quânticos), a velha regra de quantização de Bohr-Sommerfeld¹, formulada em termos de ingredientes clássicos, é capaz de determinar com boa precisão os autovalores de energia de um sistema quântico (com análogo clássico integrável) [5, Cap.7].

O princípio da correspondência, quando entendido desta forma, mostra um caráter intrinsecamente estático: números quânticos estão fundamentalmente associados à estados estacionários – um conjunto de números quânticos corresponde à um conjunto completo de observáveis que comutam, do qual a Hamiltoniana do sistema sempre faz parte. Em contrapartida, funções de onda dinâmicas são vistas como superposições de diversos estados estacionários e, nesta situação, não fica claro como o princípio deve ser interpretado.

Alternativamente, uma maneira mais dinâmica de se encarar o princípio da correspondência inspira-se na dualidade onda-partícula, presente dentro do formalismo da mecânica quântica. Em analogia com o que ocorre dentro da eletrodinâmica de Maxwell, a transição entre o comportamento quântico e clássico da matéria se daria de maneira similar a transição entre a óptica ondulatória e a óptica geométrica: de modo semelhante ao qual a luz, no limite de comprimentos de onda pequenos (em comparação às dimensões lineares dos anteparos que a espalham), tende a se propagar em caminhos, ou raios, bem definidos, uma partícula tenderia a seguir um caminho bem definido, no limite em que seu comprimento de onda de de Broglie se tornasse pequeno em comparação com a escala de comprimento em que se pode apreciar variações do potencial ao qual está sujeita. Nessa visão pensamos em um feixe de partículas compondo a frente de onda, cada um seguindo

¹A generalização da regra de Bohr-Sommerfeld para sistemas com vários graus de liberdade é chamada *regra de quantização EBK* (Einstein, Brillouin, Keller) [3, 4].

o caminho descrito pelo raio correspondente. Para tratar uma única partícula, é necessário que a função de onda inicial possua uma densidade de probabilidade localizada (em momento e posição), isto é, que inicialmente seja um pacote de ondas [5].

Os dois exemplos de situações limites mencionados acima, às quais o princípio da correspondência está associado, apresentam certas limitações. O que dizer do spin de uma partícula, por exemplo? Claramente, uma maneira mais abrangente de se tratar a transição quântico-clássica é necessária, de modo que toda a riqueza contida no formalismo quântico seja incorporada. Espera-se que uma formulação mais rigorosa e precisa do princípio da correspondência não apenas nos traga um melhor entendimento da transição quântico-clássica, mas também nos permita tirar proveito das circunstâncias que tomam lugar no limiar desta transição ao buscarmos soluções para sistemas que se encontrem neste *regime semiclássico* – de alguma maneira, as soluções clássicas para o mesmo sistema devem desempenhar um papel fundamental nesta situação. É neste ponto que traçamos a linha entre a chamada "velha teoria quântica" e a abordagem mais sofisticada dos atuais *métodos semiclássicos*.

Para formular mais adequadamente a discussão que vêm a seguir, é interessante neste momento distinguir entre duas diferentes abordagens ao se tratar problemas em mecânica quântica: a abordagem pertencente ao *domínio energia*, ou *estática*, e a pertencente ao *domínio tempo*, ou *dinâmica*. Como a denominação sugere, a abordagem no domínio energia está relacionada com a equação de Schrödinger independente do tempo, enquanto que a no domínio tempo diz respeito à equação de Schrödinger dependente do tempo. Obviamente, dentro do formalismo da mecânica quântica, ambas são perfeitamente equivalentes, uma vez que, a partir da solução dinâmica exata, podemos encontrar autofunções estacionárias exatas, e vice-versa²:

$$\psi(q, t) = \sum_{n=0} \varphi_n(q) c_n e^{-iE_n t} \quad , \quad \varphi_n(q) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T dt \psi(q, t) e^{iE_n t} \quad .$$

Escolher entre uma e outra abordagem é uma questão de conveniência que dependerá do tipo de problema em questão.

Uma maneira mais sofisticada de atacar a equação de Schrödinger, que têm relação direta com os métodos semiclássicos que vamos apresentar, é através do formalismo de *funções de Green*. As funções de Green para equação de Schrödinger independente e dependente do tempo, comumente denotadas por G e K , respectivamente, são dadas através de [6]:

$$G(q'', q', E) = \sum_n \frac{\varphi_n^*(q') \varphi_n(q'')}{E - E_n + i\epsilon} \quad , \quad \psi(q'', \tau) = \int dq' K(q'', q', \tau) \psi(q', 0) \quad .$$

²Na segunda relação, a autofunção $\varphi_n(q)$ deve ser posteriormente normalizada.

Evidentemente, a função de Green no domínio energia se encontra diretamente associada com as autofunções $\varphi_n(q)$ enquanto que a função de Green temporal, que recebe o nome de *propagador*, está diretamente relacionada com a solução dinâmica $\psi(q, t)$.

De maneira similar à distinção feita no caso quântico, também podemos enquadrar os métodos semiclássicos em duas categorias: os no domínio energia e os no domínio tempo. De modo geral, pode-se dizer que os primeiros buscam soluções aproximadas para função de Green $G(q'', q', E)$ enquanto que os últimos buscam soluções aproximadas para $K(q'', q', \tau)$. No entanto, muito embora dentro do formalismo da mecânica quântica exista uma equivalência entre as duas abordagens (de fato, G e K estão relacionados por uma transformada de Fourier [6]), a mesma afirmação não é verdadeira quando estas funções são obtidas de maneira aproximada. Existe, em realidade, uma clara distinção, entre as classes de problemas que mais se adequam a cada tipo de abordagem semiclássica.

Dentre as aproximações semiclássicas no domínio energia, a mais notável têm sua expressão dada pela *fórmula do traço de Gutzwiller* [7, 8, 9, 10], que generaliza as regras de quantização da velha teoria quântica para os casos de sistemas com análogo clássico não-integrável, ou ainda, caótico. A celebrada fórmula do traço emprega órbitas clássicas periódicas no cálculo da função G , ou seja, ela nos diz como obter informação sobre os autoestados e energias de um sistema quântico a partir das leis da mecânica clássica. O caso particular (e mais intrigante) de contribuições à função G advindas de órbitas periódicas instáveis de sistemas caóticos recebeu muita atenção; deu-se início ao estudo do *caos quântico*.

O presente trabalho, contudo, está fundamentado no domínio tempo. Neste caso, o objeto central é o propagador $K(q'', q', \tau)$. Foi ninguém menos que Feynman quem nos mostrou que o propagador pode ser calculado mediante uma *integral de caminhos* [11, 12]: dados (q'', q', τ) cada caminho *geométrico* (q_t, p_t) que conecta a coordenada q' à coordenada q'' no intervalo de tempo τ , dá uma contribuição ao propagador. Ocorre que a *fase* \mathcal{F} de cada uma destas contribuições está intimamente relacionada com a *ação clássica* S do caminho correspondente, sendo que $i\mathcal{F} = i(S/\hbar)$. Portanto, pode haver interferência construtiva ou destrutiva entre diferentes caminhos. Este efeito é mais dramático quando $S \gg \hbar$, pois neste caso as fases oscilam muito rapidamente e mesmo caminhos muito próximos um do outro acabam interferindo destrutivamente, cancelando suas contribuições. Neste cenário, apenas os caminhos que possuem *fases estacionárias* contribuirão de maneira apreciável para a integral. A condição de fase estacionária é precisamente $\delta S = 0$, que é nada mais do que a própria expressão do princípio de extrema ação de Hamilton, o qual sabemos que dá origem às equações de movimento clássicas. Esta é a forma que o princípio da correspondência assume neste caso.

É notável que a fórmula que reconhecemos hoje como a aproximação semiclássica para o propa-

gador seja quase tão velha quanto a própria teoria ondulatória de Schrödinger [13], sendo derivada (muito antes de se falar em integrais de caminho), por Van-Vleck em 1928 [14]; o *propagador de Van-Vleck* têm sua expressão dada por:

$$K_{\tau}(q_f, q_i) = \sum_{traj.} (2\pi M_{qp})^{-\frac{1}{2}} \exp[iS_{\tau}(q_f, q_i)/\hbar] e^{-ik\pi/2} .$$

Por hora, basta saber que nesta expressão, $S(q_f, q_i, \tau)$ é a ação clássica de uma trajetória $(q(t), p(t))$ a qual obedece as equações de Hamilton usuais (governadas pela Hamiltoniana clássica correspondente à Hamiltoniana quântica do sistema em questão) e que também está sujeita às condições de contorno $q(\tau) = q_f$ e $q(0) = q_i$. São precisamente estas condições de contorno que tornam a avaliação direta do propagador de Van-Vleck bastante difícil: por envolverem tanto o instante inicial quanto o final, a trajetória que as satisfaz deve ser encontrada por algum procedimento de *busca* no espaço de fases. Existem também outras dificuldades de caráter mais técnico, as quais não mencionaremos aqui.

Nos primórdios dos métodos semiclássicos dinâmicos, argumentos heurísticos serviram como base no desenvolvimento de fórmulas que de alguma forma remediasssem as dificuldades envolvidas no cálculo do propagador de Van-Vleck. Já neste estágio perceberam-se as vantagens de se empregar *pacotes de onda gaussianos* para tal propósito [15, 16, 17, 18, 19, 20].

Os avanços nesta área eventualmente levaram ao desenvolvimento das *representações a valores iniciais* (IVRs), sendo o método de Frozen Gaussians (FG) de Heller seu precursor [21]. As IVRs, neste contexto, são *fórmulas integrais* para o propagador semiclássico, cuja principal característica é eliminar o inconveniente das condições de contorno em tempos mistos, e com isso, tornar desnecessárias as dispendiosas buscas por trajetórias. Isto é concretizado mediante a introdução de uma integral sobre *condições iniciais auxiliares* na fórmula do propagador semiclássico. Veremos com muito mais detalhes como funciona este tipo de fórmula integral, visto que o método semiclássico desenvolvido nesta tese é uma IVR.

Reconheceu-se que a combinação fortuita de pacotes de onda gaussianos e métodos IVR [22] proporcionava um grande aprimoramento dos resultados semiclássicos. Na época, um estudo influente com respeito às propriedades das diversas fórmulas IVR foi realizado por Kay [23, 24]. Em particular, uma destas, o *propagador de Herman-Kluk* [25, 26], teve grande destaque, mostrando-se altamente preciso e eficaz, sendo até hoje o mais popular método IVR.

As fórmulas IVR se beneficiaram enormemente do desenvolvimento de computadores cada vez mais velozes – tais fórmulas se mostram ideais para serem implementadas com processamento em paralelo, tendo em vista que cada trajetória que entra no cálculo se propaga independentemente das outras. Isto, juntamente com o emprego de técnicas de Monte Carlo, torna este tipo de método ideal

para tratar sistemas de alta dimensionalidade, onde, de modo geral, o tratamento quântico completo se mostra computacionalmente inviável. De fato, as aproximações semiclássicas se revelam bastante eficientes e precisas quando empregadas na resolução de problemas de alta dimensionalidade; sistemas deste tipo são frequentemente encontrados em dinâmica molecular, onde, em geral, o comportamento quântico já não se faz tão presente, e, enquanto que a abordagem puramente clássica não se justifica, o tratamento semiclássico se mostra ideal. Esta também é a razão pela qual as fórmulas IVRs são tão populares entre os químicos teóricos.

Conforme mencionamos, um ponto chave no desenvolvimento desta classe de métodos semiclássicos foi o uso de pacotes de onda gaussianos. Estes estados são precisamente os *estados quasi-clássicos*, ou *estados coerentes*, descobertos por Schrödinger, ainda nos primórdios da teoria quântica [27]. O *propagador semiclássico na representação de estados coerentes* apareceu pela primeira vez, sem uma derivação detalhada contudo, nos trabalhos de Klauder [28, 29]; uma dedução rigorosa só veio mais tarde com Weissman [30]. Mais recentemente, a dedução deste propagador foi reformulada por Baranger *et al* na linguagem das integrais de caminho [31]. O propagador semiclássico na representação de estados coerentes é o objeto central desta tese.

Ao expressar o propagador nesta representação, conforme veremos na Seção 2.1, ocorre que as trajetórias clássicas que devem ser consideradas para sua avaliação são *complexas* – isto é, as coordenadas q e p destas trajetórias são números complexos. Métodos de busca por trajetórias complexas foram desenvolvidos [32, 33, 34, 35, 36] e produziram resultados precisos e encorajadores.

Uma fórmula IVR para o propagador semiclássico na representação de estados coerentes, baseado em trajetórias complexas, era o próximo passo mais óbvio. Houveram alguns trabalhos neste sentido [37, 38], porém, uma legítima IVR com trajetórias complexas só apareceu com o recente trabalho de de Aguiar *et al* [39], no qual esta tese está essencialmente baseada.

Mostramos aqui, de maneira detalhada, o desenvolvimento da *representação a valores iniciais complexa* para o propagador semiclássico na representação de estados coerentes. Mais especificamente, o presente texto se encontra organizado da seguinte maneira: no Capítulo 1, definimos os estados coerentes e derivamos suas propriedades mais importantes; no Capítulo 2 delineamos a dedução do propagador semiclássico nesta representação; no Capítulo 3 apresentamos o método CIVR; no Capítulo 4 aplicamos nosso método na resolução de alguns sistemas simples e, por fim, fazemos algumas considerações finais. Material suplementar, com respeito ao esquema de adimensionalização de variáveis que utilizamos nas aplicações numéricas, o método STOM (que usamos para gerar resultados exatos) e o método de Herman-Kluk (com o qual comparamos resultados semiclássicos), pode ser encontrado nos Apêndices A, B e C.

Página intencionalmente deixada em branco.

Capítulo 1

Estados coerentes

Neste capítulo introdutório, apresentamos o ferramental básico que será utilizado na tese. Construímos os estados coerentes $|z\rangle$ e derivamos suas propriedades mais importantes partindo de sua definição em termos dos operadores \hat{a} e \hat{a}^\dagger . Ao mesmo tempo, exploramos as relações entre os mesmos e a base $|n\rangle$ de autoestados de número de ocupação.

1.1 Estados coerentes canônicos

Existem, de fato, diversos tipos de estados coerentes [40]. Nesta tese, o interesse estará voltado especificamente para os *estados coerentes canônicos*, também chamados *estados coerentes do oscilador harmônico*. A motivação para tal nomenclatura ficará clara no próximo capítulo.

1.1.1 Os operadores \hat{a} e \hat{a}^\dagger e a base $|n\rangle$

Começamos definindo o operador \hat{a} , e tão logo seu hermitiano conjugado \hat{a}^\dagger , a partir dos operadores canônicos de posição \hat{q} e momento \hat{p} :

$$\hat{a} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\hat{q}}{b} + \frac{ib\hat{p}}{\hbar} \right) \Rightarrow \hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\hat{q}}{b} - \frac{ib\hat{p}}{\hbar} \right). \quad (1.1)$$

O parâmetro *arbitrário* b , que possui dimensão de comprimento, serve para rotular não apenas estes operadores, mas também os estados coerentes que iremos definir mais adiante. Veremos que b possui uma interpretação física bastante simples.

As relações inversas,

$$\hat{q} = (b/\sqrt{2})(\hat{a} + \hat{a}^\dagger), \quad \hat{p} = (\hbar/ib\sqrt{2})(\hat{a} - \hat{a}^\dagger), \quad (1.2)$$

serão bastante úteis ao longo deste trabalho; de fato, as colocaremos imediatamente em uso, ao lado da bem conhecida regra de comutação $[\hat{q}, \hat{p}] = i\hbar \hat{1}$, para avaliar o comutador entre \hat{a} e \hat{a}^\dagger , o que resulta em

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{1}, \quad (1.3)$$

onde $\hat{1}$ denota o operador identidade. É um exercício elementar obter a partir de (1.3) outras duas fórmulas úteis:

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{1} \Rightarrow [\hat{a}, (\hat{a}^\dagger)^n] = n(\hat{a}^\dagger)^{n-1} \Rightarrow [\hat{a}, e^{\alpha \hat{a}^\dagger}] = \alpha e^{\alpha \hat{a}^\dagger}, \quad (1.4)$$

onde n é um natural positivo e α um complexo qualquer.

Como próximo passo, definimos o estado $|0\rangle$, ou *estado de vácuo*, através da equação

$$\hat{a}|0\rangle = 0. \quad (1.5)$$

Podemos encontrar sem dificuldades a representação de posição de $|0\rangle$: utilizamos a própria definição de \hat{a} , Eq. (1.1), para escrever

$$\begin{aligned} \langle x|\hat{a}|0\rangle &= \frac{1}{b\sqrt{2}} \langle x|(\hat{q} + ib^2\hat{p}/\hbar)|0\rangle \\ &= \frac{1}{b\sqrt{2}}(x + b^2\frac{\partial}{\partial x})\langle x|0\rangle \\ &\Rightarrow \frac{\partial \langle x|0\rangle}{\partial x} = -\frac{x}{b^2}\langle x|0\rangle. \end{aligned} \quad (1.6)$$

Integrando esta equação, chegamos em

$$\langle x|0\rangle = (\pi b^2)^{-\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2}(x/b)^2} \Rightarrow |\langle x|0\rangle|^2 = (\pi b^2)^{-\frac{1}{2}} e^{-(x/b)^2}, \quad (1.7)$$

onde o pré-fator foi determinado impondo-se a normalização do estado. Olhando para a equação da direita, nota-se que $|0\rangle$ é um estado localizado, possuindo a forma de uma Gaussiana centrada na origem do eixo x e com largura Δx igual a $b/\sqrt{2}$. Esta largura é precisamente a incerteza no valor médio da posição deste estado. De maneira semelhante, na representação de momentos, temos $\langle p|0\rangle = [\pi(\hbar/b)^2]^{-\frac{1}{4}} e^{-\frac{1}{2}(bp/\hbar)^2}$, o que nos mostra que o valor médio de momento neste estado é nulo e a incerteza Δp é $\hbar/\sqrt{2}b$. Isso significa que se trata de um estado de incerteza mínima, pois $\Delta x \Delta p = (b/\sqrt{2})(\hbar/\sqrt{2}b) = \hbar/2$. Mais adiante, retomaremos este ponto.

Dando continuidade a nossa construção, definimos os estados *número de ocupação*, $|n\rangle$, através

de

$$|n\rangle \equiv \left[(\hat{a}^\dagger)^n / \sqrt{n!} \right] |0\rangle. \quad (1.8)$$

Automaticamente, determinamos como \hat{a} e \hat{a}^\dagger operam sobre estes estados:

$$\begin{aligned} \hat{a}^\dagger |n\rangle &= \hat{a}^\dagger [(\hat{a}^\dagger)^n / \sqrt{n!}] |0\rangle & \hat{a} |n\rangle &= \hat{a} [(\hat{a}^\dagger)^n / \sqrt{n!}] |0\rangle \\ &= \sqrt{n+1} \frac{(\hat{a}^\dagger)^{n+1}}{\sqrt{(n+1)!}} |0\rangle & &= \frac{(\hat{a}^\dagger)^n}{\sqrt{n!}} \hat{a} |0\rangle + \sqrt{n} \frac{(\hat{a}^\dagger)^{n-1}}{\sqrt{(n-1)!}} |0\rangle \\ &= \sqrt{n+1} |n+1\rangle, & &= \sqrt{n} |n-1\rangle. \end{aligned} \quad (1.9)$$

Na coluna da direita, utilizamos a segunda das fórmulas (1.4) e também a definição (1.5). Combinando estas duas expressões, encontramos a bem conhecida relação

$$(\hat{a}^\dagger \hat{a}) |n\rangle = n |n\rangle. \quad (1.10)$$

Os kets $|n\rangle$ são portanto autokets do *operador hermitiano* $\hat{N} \equiv \hat{a}^\dagger \hat{a}$, o que por sua vez nos garante que estes kets formam uma base ortonormal completa do espaço de Hilbert. Logo, são válidas:

$$\sum_{n=0}^{\infty} |n\rangle \langle n| = \hat{1}, \quad \langle n|k\rangle = \delta_{nk}. \quad (1.11)$$

Por último, vamos obter a função de onda dos estados $|n\rangle$. Novamente, partindo da definição, escrevemos

$$\begin{aligned} \langle x|n\rangle &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \langle x| (\hat{a}^\dagger)^n |0\rangle \\ &= \frac{(\pi b^2)^{-\frac{1}{4}}}{\sqrt{2^n n!}} e^{-\frac{1}{2}(x/b)^2} \left[e^{(x/b)^2/2} \left(\frac{x}{b} - \frac{\partial}{\partial (x/b)} \right)^n e^{-(x/b)^2/2} \right]. \end{aligned} \quad (1.12)$$

Aqui, reconhecemos entre colchetes uma das possíveis representações de Rodriguez para os polinômios de Hermite $H_n(x/b)$ [41, Cap.13], ou seja, reconhecemos que

$$\langle x|n\rangle = (2^n n! b \sqrt{\pi})^{-1/2} H_n(x/b) e^{-\frac{1}{2}(x/b)^2}. \quad (1.13)$$

Fixando $b = \sqrt{\hbar/m\omega}$, identificamos as bem conhecidas autofunções do oscilador harmônico. Naturalmente, para este valor particular de b , a Hamiltoniana de um oscilador harmônico de frequência ω é escrita em termos dos operadores \hat{a} e \hat{a}^\dagger como $\hat{H} = \hbar\omega(\hat{a}^\dagger \hat{a} + 1/2)$.

As propriedades dos operadores \hat{a} e \hat{a}^\dagger e da base $|n\rangle$ apresentadas acima serão de enorme utilidade mais adiante, pois servirão de ponte para derivarmos a maioria das propriedades dos estados coerentes.

1.1.2 Propriedades dos estados $|z\rangle$

Tendo em mãos os ingredientes da seção anterior, vamos agora construir os estados coerentes. Seguiremos essencialmente o tratamento de Glauber [42]. Os estados coerentes $|z\rangle$ são definidos a partir do estado $|0\rangle$ e do operador \hat{a}^\dagger através de:

$$|z\rangle \equiv \exp(z\hat{a}^\dagger - z^*z/2) |0\rangle, \quad (1.14)$$

onde z é um número complexo que rotula o estado. Rigorosamente falando, talvez fosse mais correto denotar o estado coerente como $|z, b\rangle$, uma vez que o operador \hat{a}^\dagger está rotulado pelo parâmetro b – Eq. (1.1). Esta notação, contudo, é raramente empregada.

Expandindo a exponencial em (1.14), logo identificamos o produto escalar $\langle n|z\rangle$:

$$\begin{aligned} |z\rangle &= e^{-z^*z/2} \sum_{n=0}^{\infty} (z^n/n!) (\hat{a}^\dagger)^n |0\rangle \\ &= e^{-z^*z/2} \sum_{n=0}^{\infty} (z^n/\sqrt{n!}) |n\rangle \\ \Rightarrow \langle n|z\rangle &= (z^n/\sqrt{n!}) e^{-z^*z/2}, \end{aligned} \quad (1.15)$$

onde utilizamos a definição (1.8). A equação acima nos mostra que, ao realizar uma medida do operador $\hat{N} = (\hat{a}^\dagger \hat{a})$ sobre um estado $|z\rangle$, a probabilidade de medir determinado valor de n – dada pelo módulo ao quadrado de (1.15) – segue uma distribuição de Poisson, onde o valor esperado é (z^*z) . Este é um dos resultados mais bem conhecidos a respeito dos estados coerentes [43, Cap.10].

Empregamos agora (1.15) para avaliar a sobreposição $\langle z|z'\rangle$ entre dois estados coerentes distintos; inserindo a resolução da identidade na forma (1.11) entre o bra e o ket, temos que

$$\begin{aligned} \langle z|z'\rangle &= \sum_{n=0}^{\infty} \langle z|n\rangle \langle n|z'\rangle \\ &= e^{-|z|^2/2} \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} (z^*z')^n/n! \right\} e^{-|z'|^2/2} \\ &= \exp(-|z|^2/2 + z^*z' - |z'|^2/2). \end{aligned} \quad (1.16)$$

Observe, portanto, que os estados coerentes *não são* ortogonais entre si. Esta propriedade não-usual

é precisamente o que traz a possibilidade de novos recursos quando trabalhamos nesta representação [40]. Conquanto o overlap não seja nulo entre dois estados coerentes distintos, ele se anula rapidamente a medida que z e z' se distanciam, como podemos ver ao avaliar o módulo de (1.16):

$$|\langle z|z'\rangle| = \exp(-|z - z'|^2/2). \quad (1.17)$$

O passo seguinte é mostrar que os kets $|z\rangle$, ainda que não sejam ortogonais entre si, satisfazem uma relação de clausura. Para tanto, definimos o seguinte elemento de área no plano complexo z :

$$d^2z \equiv d(\text{Re}z)d(\text{Im}z), \quad (1.18)$$

e, com isso, avaliamos a integral:

$$\int d^2z |z\rangle \langle z| = \int d^2z \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} e^{-|z|^2/2} (z^n/\sqrt{n!}) |n\rangle \langle k| (z^{*k}/\sqrt{k!}) e^{-|z|^2/2}. \quad (1.19)$$

Fazendo a troca de variáveis $z = re^{i\theta}$, $d^2z = r dr d\theta$, a integral se separa

$$\begin{aligned} \int d^2z |z\rangle \langle z| &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} (n!k!)^{-\frac{1}{2}} |n\rangle \langle k| \left\{ \int_0^{\infty} dr e^{-r^2} r^{(n+k+1)} \right\} \left\{ \int_0^{2\pi} d\theta e^{i(n-k)\theta} \right\} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} (n!)^{-1} |n\rangle \langle n| \left\{ \int_0^{\infty} dr e^{-r^2} r^{(2n+1)} \right\} \{2\pi\} \\ &= 2\pi \sum_{n=0}^{\infty} (n!)^{-1} |n\rangle \langle n| \{\Gamma(n+1)/2\} \\ &= 2\pi \sum_{n=0}^{\infty} (n!)^{-1} |n\rangle \langle n| \{n!/2\} \\ &= \pi \sum_{n=0}^{\infty} |n\rangle \langle n| = \pi \hat{1}, \end{aligned} \quad (1.20)$$

onde esta última passagem segue de (1.11). Portanto, a relação de clausura, lê-se:

$$\int \frac{d^2z}{\pi} |z\rangle \langle z| = \hat{1}. \quad (1.21)$$

Desta última equação, juntamente com (1.16), concluímos que os estados coerentes $|z\rangle$, tal como definidos em (1.14) formam uma *base supercompleta* do espaço de Hilbert. Uma base é dita supercompleta quando pelo menos um elemento pertencente à mesma possa lhe ser subtraído sem que ela deixe de ser completa [40]. Ou seja, a base $|z\rangle$ contém mais elementos do que os necessários para representar um vetor qualquer do espaço de Hilbert. Esta supercompleteza se manifesta de diversas formas. A própria resolução da identidade, Eq. (1.21), sendo escrita em termos de uma integral de

área, ao invés de uma integral simples, reflete tal fato. A equação de Schrödinger na representação $|z\rangle$, fica com uma aparência não-usual, pois assume a forma de uma equação integral-diferencial, o que, não obstante, pode representar uma vantagem em certos casos [44]. Contudo, talvez a mais evidente manifestação de supercompleteza, no que se refere ao sentido de redundância do termo, vêm de uma constatação computacional: $\psi(z^*)$, que é definida sobre um *plano*, é um objeto muito maior que $\psi(x)$ ou $\psi(p)$, que são definidas sobre *eixos*; ainda assim, todas encapsulam exatamente a mesma informação. A principal vantagem, no entanto, de se trabalhar nesta base, é que ela é a que melhor se adequa ao estudo semiclássico de sistemas quânticos, conforme veremos mais adiante.

Até este ponto, nada foi dito sobre o número complexo z – ele segue sendo apenas um rótulo do estado. Veremos agora que z guarda uma relação direta com coordenadas de posição e momento de um espaço de fases clássico. Primeiramente, notamos que

$$\begin{aligned}\hat{a}|z\rangle &= \hat{a}\exp(z\hat{a}^\dagger - z^*z/2)|0\rangle \\ &= e^{-z^*z/2}(e^{z\hat{a}^\dagger}\hat{a} + ze^{z\hat{a}^\dagger})|0\rangle \\ &= ze^{-z^*z/2}e^{z\hat{a}^\dagger}|0\rangle = z|z\rangle,\end{aligned}\tag{1.22}$$

onde novamente utilizamos (1.4) e (1.5). Isso nos mostra que os estados $|z\rangle$ são autoestados do operador (não hermitiano) \hat{a} , com o respectivo autovalor z . De maneira similar, usando o hermitiano conjugado de (1.22):

$$\hat{a}|z\rangle = z|z\rangle, \quad \langle z|\hat{a}^\dagger = z^*\langle z|.\tag{1.23}$$

Avaliamos agora os valores médios $q \equiv \langle z|\hat{q}|z\rangle$ e $p \equiv \langle z|\hat{p}|z\rangle$; dispondo de (1.23), é uma tarefa mais do que simples mostrar que

$$q = \langle z|\hat{q}|z\rangle = \frac{b}{\sqrt{2}}(z + z^*), \quad p = \langle z|\hat{p}|z\rangle = \frac{\hbar}{ib\sqrt{2}}(z - z^*).\tag{1.24}$$

Da mesma forma, calculamos as variâncias associadas, Δq e Δp , o que resulta em

$$\begin{aligned}\Delta q &= \sqrt{\langle z|\hat{q}^2|z\rangle - \langle z|\hat{q}|z\rangle^2} = \frac{b}{\sqrt{2}}, \\ \Delta p &= \sqrt{\langle z|\hat{p}^2|z\rangle - \langle z|\hat{p}|z\rangle^2} = \frac{\hbar}{b\sqrt{2}},\end{aligned}\tag{1.25}$$

que, incidentalmente, são as mesmas variâncias do estado $|0\rangle$ – Eq. (1.7). Invertendo (1.24), vemos que o autovalor z está relacionado com os valores médios de posição e momento do estado coerente

correspondente, através de

$$z = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{q}{b} + \frac{ibp}{\hbar} \right) = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{q}{\Delta q} \right) + i \left(\frac{p}{\Delta p} \right) \right]. \quad (1.26)$$

Por conta destas relações, é comum encontrar a notação $|q, p\rangle$ para denotar um estado coerente. De passagem, note que, com base nestas expressões, podemos escrever o elemento de área (1.18) de três formas diferentes [31]:

$$d^2z \equiv d(\text{Re}z)d(\text{Im}z) = dqdp/2\hbar = dzdz^*/2i. \quad (1.27)$$

A última destas será particularmente útil no próximo Capítulo.

A equação (1.26) nos mostra que dado um estado coerente $|z\rangle$, as partes real e imaginária do rótulo z são iguais, a menos de fatores multiplicativos, aos valores médios de posição e momento deste estado. Considere então um espaço de fases, ou plano, (q, p) . Cada ponto (q, p) deste plano define um estado coerente distinto; aquele com valores médios de posição e momento iguais a q e p respectivamente. Isto significa que na representação de estados coerentes, um estado qualquer $|\psi\rangle$ pode ser visualizado como uma superfície (com suas partes real e imaginária) definida sobre o plano (q, p) – esta é uma das razões pelas quais esta é uma base adequada para estudar o limite clássico de sistemas quânticos.

Consideramos, em seguida, a representação de posição de um estado coerente, isto é, $\langle x|z\rangle$. Este produto escalar pode ser encontrado através da relação $\langle x|\hat{a}|z\rangle = z\langle x|z\rangle$, bastando observar que

$$\begin{aligned} \langle x|\hat{a}|z\rangle &= \frac{1}{b\sqrt{2}} \langle x|(\hat{q} + ib^2\hat{p}/\hbar)|z\rangle \\ &= \frac{1}{b\sqrt{2}} \left(x + b^2 \frac{\partial}{\partial x} \right) \langle x|z\rangle \\ \Rightarrow \frac{\partial \langle x|z\rangle}{\partial x} &= -b^{-2}(x - b\sqrt{2}z) \langle x|z\rangle. \end{aligned} \quad (1.28)$$

Esta última equação pode ser integrada diretamente, sendo o resultado igual à

$$\langle x|z\rangle = c \exp \left[-(x - b\sqrt{2}z)^2 / 2b^2 + f(z, z^*) \right]. \quad (1.29)$$

Acima, $f(z, z^*)$ e c devem ser determinados pela condição de normalização. Sabemos de antemão que f deve ser uma função de z e z^* , pois ambos aparecem na definição (1.14). A integral de normalização $\int dx |\langle x|z\rangle|^2$ é Gaussiana, e pode ser avaliada facilmente, levando à expressão

$$1 = b\sqrt{\pi}(c^*c) \exp \left[-zz^*/2 + zz^* - z^*z^*/2 + f(z, z^*) + f(z^*, z) \right], \quad (1.30)$$

com a qual encontramos os valores de c e $f(z, z^*)$ (por conveniência, escolhemos c real):

$$c = (\pi b^2)^{-1/4}, \quad f(z, z^*) = z(z - z^*)/2. \quad (1.31)$$

Assim, a representação de posição de um estado coerente $|z\rangle$ é

$$\langle x|z\rangle = (\pi b^2)^{-1/4} \exp \left[-(x/b - \sqrt{2}z)^2/2 + z(z - z^*)/2 \right]. \quad (1.32)$$

O significado desta expressão fica mais evidente se substituirmos z e z^* por q e p , com o auxílio de (1.26), o que fornece:

$$\langle x|z\rangle = (\pi b^2)^{-1/4} \exp \left[-(x - q)^2/2b^2 + ip(x - q)/\hbar + ipq/2\hbar \right], \quad (1.33)$$

e nos revela que o estado coerente $|z\rangle$ é nada mais do que um pacote de ondas Gaussiano centrado no valor médio de posição q .

De maneira semelhante, pode-se mostrar que a representação de momento de um estado $|z\rangle$ é dada por

$$\langle p|z\rangle = [\pi(\hbar/b)^2]^{-1/4} \exp \left[-(bp/\hbar + i\sqrt{2}z)^2/2 - z(z + z^*)/2 \right]. \quad (1.34)$$

Novamente, o pacote está centrado no valor médio de momento p .

Sob a luz destes resultados, podemos interpretar mais adequadamente a definição (1.14): a ação do operador $\hat{D} = \exp(z\hat{a}^\dagger - z^*z/2)$, quando aplicado no estado de vácuo $|0\rangle$, cuja representação na base $|z'\rangle$ é, de acordo com (1.16), $\langle z'|0\rangle = e^{-|z'|^2/2}$ (isto é, uma Gaussiana centrada na origem do plano complexo z'^*), faz com que este seja transladado até o ponto $z = (q/b + ibp/\hbar)/\sqrt{2}$ sem que se deforme; ou seja, o deslocamento ocorre com o estado sempre possuindo a forma de uma Gaussiana, com a mesma largura e devidamente normalizado. Mais especificamente, o termo $e^{z\hat{a}^\dagger}$ que de fato realiza a translação, enquanto que o termo $e^{-|z|^2/2}$ é incluído para manter a normalização. Não fosse por este último, a representação $\langle z|\psi\rangle$ de qualquer estado $|\psi\rangle$ seria uma função *analítica* de z^* . Em outras palavras, a não-analiticidade das funções $\langle z|\psi\rangle$ em relação à variável z^* , se deve a convenção de se definir o estado coerente $|z\rangle$ de modo que possua norma igual a unidade. Alternativamente, é possível definir estados coerentes não-normalizados (porém, perfeitamente normalizáveis) $|\tilde{z}\rangle$ de acordo com $|\tilde{z}\rangle = \exp(z\hat{a}^\dagger)|0\rangle$ sendo que o termo $e^{-|z|^2/2}$ é então absorvido na resolução da identidade, fazendo o papel de uma medida de integração. Tais estados são conhecidos como *estados de Bargmann* [45, 46] e a representação resultante é a *representação de Bargmann* que, trazendo a vantagem da analiticidade das funções $\langle z|\psi\rangle$, abre espaço para o emprego de todas as ferramentas da teoria de funções analíticas [47, 48]. Mencionamos isto a

título informativo; neste trabalho faremos uso apenas de estados coerentes normalizados.

Para finalizar, a Fig. 1.1 mostra exemplos das diversas representações de um estado coerente em outras bases, a saber, as bases de autoestados de posição, momento e número de ocupação. Estas representações são precisamente os produtos escalares $\langle x|z\rangle$, $\langle p|z\rangle$ e $\langle n|z\rangle$ que têm suas expressões dadas pelas Eqs. (1.32), (1.34) e (1.15) respectivamente. Também é mostrada a visualização de um estado coerente $|z_0\rangle$ na base de estados coerentes, isto é, a função de onda $\psi_{z_0}(z^*) = \langle z|z_0\rangle$.

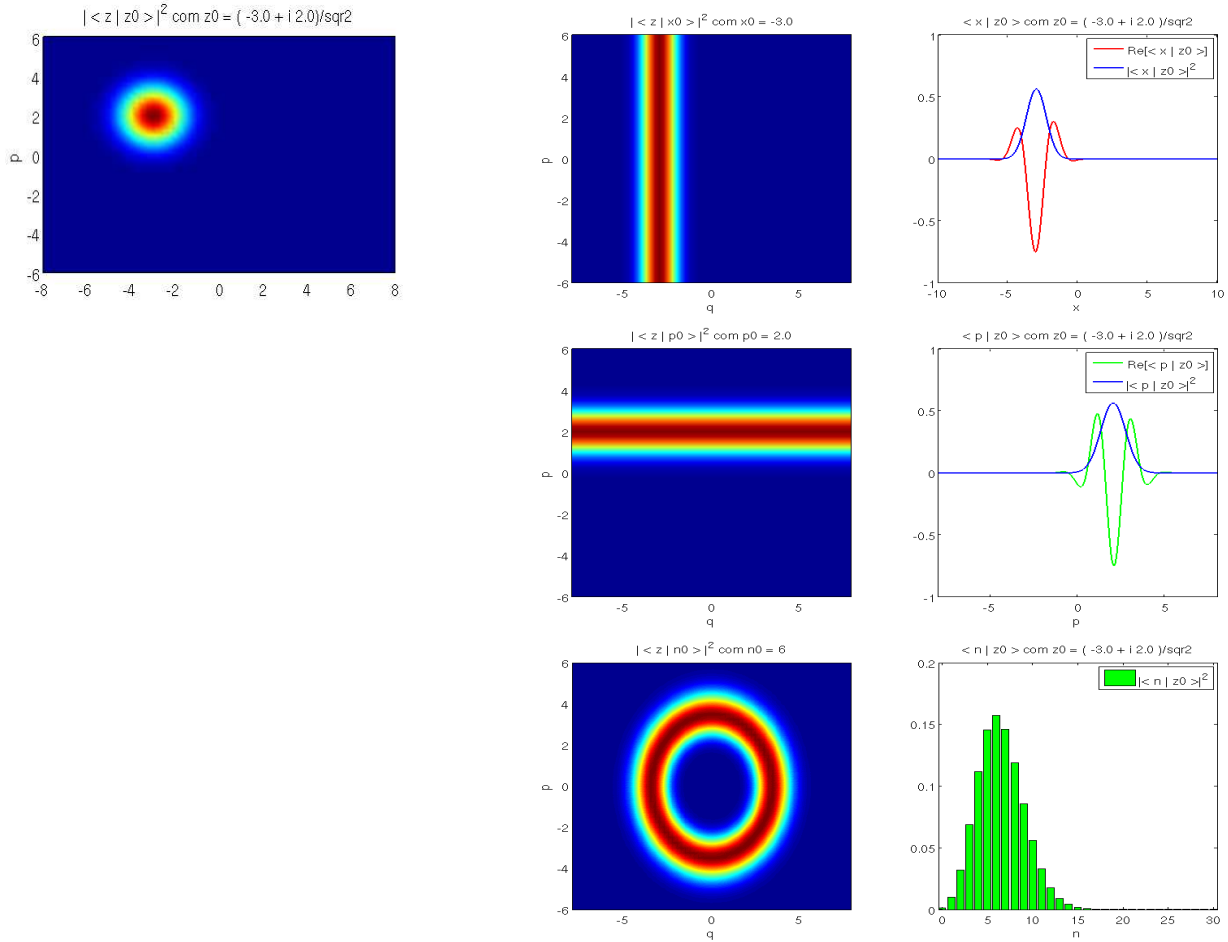


Figura 1.1: Representações de um estado coerente $|z_0\rangle$, com autovalor $z_0 = (-3.0 + 2.0i)/\sqrt{2}$ (unidades adimensionais) em outras bases e também a representação recíproca. Topo, à esquerda: $|\langle z|z_0\rangle|^2$ – esta é visualização de um estado coerente z_0 no plano (q, p) [$z = (q + ip)/\sqrt{2}$]. Painel do lado direito, de cima para baixo: (1) Esq: representação no plano (q, p) de um autoestado de *posição* $|x_0\rangle$ com autovalor $x_0 = -3.0$; dir: $|z_0\rangle$ na representação de posição x . (2) Esq: representação no plano (q, p) de um autoestado de *momento* $|p_0\rangle$, com $p_0 = 2.0$; dir: $|z_0\rangle$ na representação de momentos p . (3) Esq: representação no plano (q, p) de um autoestado de *número de ocupação* $|n_0\rangle$ com $n_0 = 6$; dir: $|z_0\rangle$ na representação de número de ocupação n (distribuição de Poisson).

Página intencionalmente deixada em branco.

Capítulo 2

Propagador semiclássico e trajetórias complexas

Neste capítulo introduzimos o propagador semiclássico na representação de estados coerentes. Ele é obtido a partir da integral de caminhos de Feynman [11, 12], através do *método do ponto de sela*, sob a suposição de que, no regime semiclássico, a ação S de um dado sistema é grande quando comparada com \hbar . Veremos que para calcular o propagador semiclássico é necessário considerar trajetórias clássicas *complexas*. Este é um ponto bastante importante, o qual receberá grande atenção neste capítulo.

2.1 Propagador semiclássico

Nesta seção delinearemos os passos mais importantes, e exporemos as principais idéias que estão envolvidas na dedução do propagador semiclássico. Não temos a intenção de mostrar a dedução completa pois trata-se de um cálculo bastante trabalhoso. Uma derivação detalhada, para o caso unidimensional, pode ser encontrada em [31], enquanto que em [49] encontra-se uma dedução para o caso de dois graus de liberdade; esta última se adequa também ao caso multidimensional.

2.1.1 Discretização do tempo

O propagador quântico é nada mais do que uma representação do operador de evolução temporal \hat{U} . No presente caso, estamos interessados especificamente na representação $|z\rangle$ de tal objeto; por definição, o operador de evolução temporal $\hat{U}(\tau, 0)$, quando aplicado em um estado $|\psi_0\rangle$, o leva até o estado $|\psi_\tau\rangle$:

$$|\psi_\tau\rangle = \exp(-i\hat{H}\tau/\hbar) |\psi_0\rangle = \hat{U}(\tau, 0) |\psi_0\rangle. \quad (2.1)$$

Tomando esta expressão, inserindo a resolução da identidade na forma (1.21) e, aplicando o bra $\langle z_f |$ em ambos os lados da igualdade, temos

$$\begin{aligned}\langle z_f | \psi_\tau \rangle &= \int \frac{d^2 z_i}{\pi} \langle z_f | \hat{U}(\tau, 0) | z_i \rangle \langle z_i | \psi_0 \rangle \\ &= \int \frac{d^2 z_i}{\pi} K_\tau(z_f^*, z_i) \psi_0(z_i^*),\end{aligned}\tag{2.2}$$

onde, portanto, $K_\tau(z_f^*, z_i) = \langle z_f | \hat{U}(\tau, 0) | z_i \rangle$ é o propagador. Observe que o mesmo não é nada mais do que a função de Green para tempos futuros da equação de Schrödinger. Obviamente, $K_{(\tau \rightarrow 0)} \rightarrow \langle z_f | z_i \rangle$.

Uma característica importante do operador \hat{U} é que a evolução temporal pode ser realizada como uma sequência de várias etapas; ou seja, $\hat{U}(t_2, t_0) = \hat{U}(t_2, t_1) \hat{U}(t_1, t_0)$. Para calcular $K_\tau(z_f^*, z_i)$, o primeiro passo consiste justamente em fatiar o operador $\hat{U}(\tau, 0)$ em T pedaços, cada um sendo responsável por efetuar a evolução temporal por um intervalo de tempo infinitesimal ε , de modo que $\tau = T\varepsilon$:

$$\hat{U}(\tau, 0) = \hat{U}(\tau = T\varepsilon, (T-1)\varepsilon) \dots \hat{U}(2\varepsilon, \varepsilon) \hat{U}(\varepsilon, 0).\tag{2.3}$$

Mais tarde, serão tomados os limites $\varepsilon \rightarrow 0$ e $T \rightarrow \infty$, mantendo-se $\tau = T\varepsilon$ finito¹. Podemos escrever explicitamente o operador $\hat{U}(t + \varepsilon, t)$, bastando expandir $\exp(-i\hat{H}\varepsilon/\hbar)$ até primeira ordem em ε , ou ainda, partindo da equação de Schrödinger, $i\hbar|\dot{\psi}\rangle = \hat{H}|\psi\rangle$, simplesmente notar que a derivada temporal escrita de maneira aproximada é $|\dot{\psi}\rangle = (|\psi_{t+\varepsilon}\rangle - |\psi_t\rangle)/\varepsilon$, o que juntamente com (2.1) resulta em

$$\hat{U}(t + \varepsilon, t) = \hat{1} - i\hat{H}\varepsilon/\hbar.\tag{2.4}$$

Substituindo (2.4) em (2.3), e, em seguida, inserindo $(T-1)$ identidades na forma (1.21), posteriormente aplicando $\langle z_f |$ à esquerda e $|z_i\rangle$ à direita, obtém-se, em uma notação extremamente compacta, que

$$K_\tau(z_f^*, z_i) = \int \left(\prod_{j=1}^{T-1} \frac{dz_j dz_j^*}{2\pi i} \right) \left[\prod_{k=0}^{T-1} \langle z_{k+1} | (\hat{1} - i\hat{H}_k \varepsilon / \hbar) | z_k \rangle \right].\tag{2.5}$$

No segundo produtório, devem valer as condições de contorno:

$$z_0 = z_i, \quad z_T^* = z_f^*.\tag{2.6}$$

¹No que segue, este limite conjunto de ε e T será abreviado simplesmente como $\varepsilon T \rightarrow \tau$

Neste ponto, convém definir a Hamiltoniana $H_{k+\frac{1}{2}}$ através de:

$$\begin{aligned} \langle z_{k+1} | [\hat{1} - i\hat{H}_k \varepsilon / \hbar] | z_k \rangle &= \langle z_{k+1} | z_k \rangle \left[1 - \frac{i\varepsilon}{\hbar} \frac{\langle z_{k+1} | \hat{H}_k | z_k \rangle}{\langle z_{k+1} | z_k \rangle} \right] \\ &= \langle z_{k+1} | z_k \rangle \left[1 - \frac{i\varepsilon}{\hbar} H_{k+\frac{1}{2}} \right] \\ &= \langle z_{k+1} | z_k \rangle \exp \left[-\frac{i\varepsilon}{\hbar} H_{k+\frac{1}{2}} \right]. \end{aligned} \quad (2.7)$$

A exponenciação nesta última passagem é permissível, pois, como já mencionado, o limite $\varepsilon \rightarrow 0$ será tomado. Note que, neste mesmo limite,

$$H_{k+\frac{1}{2}} \rightarrow \langle z | \hat{H} | z \rangle \equiv H(z^*, z). \quad (2.8)$$

A Hamiltoniana *suavizada* $\langle z | \hat{H} | z \rangle$, que será denotada simplesmente por H no restante desta tese, é também conhecida como *símbolo- Q* da Hamiltoniana quântica \hat{H} .

Voltando à (2.7), utilizamos (1.16) para escrever

$$\begin{aligned} \langle z_{k+1} | z_k \rangle \exp \left[-\frac{i\varepsilon}{\hbar} H_{k+\frac{1}{2}} \right] &= \exp \left\{ -\frac{i\varepsilon}{\hbar} H_{k+\frac{1}{2}} - \frac{1}{2} z_{k+1}^* z_{k+1} + z_{k+1}^* z_k - \frac{1}{2} z_k^* z_k \right\} \\ &= \exp \left\{ \varepsilon \left[-\frac{i}{\hbar} H_{k+\frac{1}{2}} + \frac{1}{2} z_k \left(\frac{z_{k+1}^* - z_k^*}{\varepsilon} \right) - \frac{1}{2} z_{k+1}^* \left(\frac{z_{k+1} - z_k}{\varepsilon} \right) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (2.9)$$

o que permite colocar (2.5) em uma forma mais adequada:

$$K_\tau(z_f^*, z_i) = \int \left(\prod_{j=1}^{T-1} \frac{dz_j dz_j^*}{2\pi i} \right) e^{i(\mathcal{F}/\hbar)}, \quad (2.10)$$

onde

$$\mathcal{F} = \sum_{k=0}^{T-1} \varepsilon \left[\frac{i\hbar}{2} z_{k+1}^* \left(\frac{z_{k+1} - z_k}{\varepsilon} \right) - \frac{i\hbar}{2} z_k \left(\frac{z_{k+1}^* - z_k^*}{\varepsilon} \right) - H_{k+\frac{1}{2}} \right]. \quad (2.11)$$

Até este ponto, o desenvolvimento é exato. É precisamente a equação (2.10), o propagador na representação de estados coerentes discretizado, que será o ponto de partida da aproximação semi-clássica.

2.1.2 Método do ponto de sela

A aproximação semiclássica consiste em avaliar (2.10) sob a suposição de que $\mathcal{F} \gg \hbar$ – mais tarde, veremos que \mathcal{F} é, essencialmente, a ação do sistema. A forma da equação (2.10), por sua vez, nos convida a avaliar a integral recorrendo ao método do ponto de sela, também chamado de *método dos declives mais íngremes* (*steepest descents method*) [41, Cap.9].

Imagine por um momento que \mathcal{F} seja real. Quando $\mathcal{F} \gg \hbar$ a fase do integrando em (2.10) apresentará oscilações violentas, de forma que mesmo dois pontos muito próximos no domínio de integração possuirão fases bastante diferentes. Quando a contribuição destes pontos for somada, haverá interferência destrutiva (ou quase destrutiva) e, como resultado, não haverá uma contribuição efetiva apreciável para a integral. Consequentemente, apenas quando a variação de \mathcal{F} entre dois pontos vizinhos for nula em primeira ordem haverá contribuição efetiva (a Fig. 2.1 ilustra esta situação para um caso simples, onde a integral é unidimensional). Os pontos do domínio onde $\delta\mathcal{F} = 0$ são chamados *pontos estacionários*. O mesmo argumento pode ser adaptado para o caso em que \mathcal{F} é complexa. Neste caso, os pontos onde $\delta\mathcal{F} = 0$ se encontram em um plano complexo e são chamados *pontos de sela*.

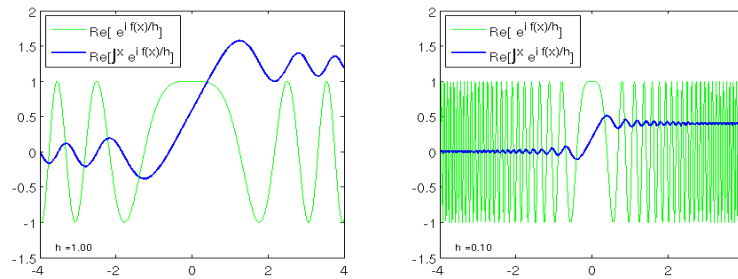


Figura 2.1: Exemplo que ilustra o método de fase estacionária. A fase $f(x) = x^2$ possui um ponto estacionário (onde $f'(x_0) = 0$) na origem. A linha verde mostra $\exp[i f(x)/\hbar]$ e a linha azul a integral cumulativa desta função. No lado esquerdo o parâmetro $\hbar = 1.00$ enquanto que no lado direito $\hbar = 0.10$. Regiões altamente oscilatórias não contribuem apreciavelmente para integral.

A idéia fundamental do método do ponto de sela é avaliar (2.10) restringindo o cálculo às vizinhanças do ponto de sela, de onde espera-se que venha a maior contribuição para a integral. No presente caso, a condição $\delta\mathcal{F} = 0$ acaba por atrelar os diversos z_k^* 's e z_k 's de tal forma que um ponto de sela corresponde, no limite $\varepsilon T \rightarrow \tau$, a um caminho contínuo específico $(z^*(t), z(t))$, o qual denomina-se *trajetória crítica*. Serão levadas em conta apenas variações de \mathcal{F} até segunda ordem em torno desta trajetória, ou seja, em (2.10) trocaremos \mathcal{F} pela expansão $\mathcal{F} = \bar{\mathcal{F}} + \frac{1}{2}\delta^2\mathcal{F}$ (uma vez que $\delta\mathcal{F} = 0$), onde a barra "-" sobre \mathcal{F} indica que este termo deve ser calculado ao longo da

trajetória crítica. Dentro desta aproximação, portanto, o propagador semiclássico K^{sc} é dado por

$$K_{\tau}^{sc}(z_f^*, z_i) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathcal{F}\right) \int \left(\prod_{j=1}^{T-1} \frac{dz_j dz_j^*}{2\pi i}\right) e^{\frac{i}{\hbar}(\delta^2 \mathcal{F}/2)}. \quad (2.12)$$

O primeiro passo, portanto, consiste em encontrar os pontos onde $\delta \mathcal{F} = 0$. Explicitamente, devemos ter:

$$\delta \mathcal{F} = \sum_{l=1}^{T-1} \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial z_l}\right) \delta z_l + \sum_{l=0}^{T-2} \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial z_{l+1}^*}\right) \delta z_{l+1}^* = 0, \quad (2.13)$$

uma vez que z_0 e z_T^* estão fixos pelas condições de contorno (2.6). Lembrando que $H_{k+\frac{1}{2}} = H_{k+\frac{1}{2}}(z_{k+1}^*, z_k)$, as equações acima implicam que:

$$\begin{aligned} (\partial \mathcal{F} / \partial z_l) &= -i\hbar(z_{l+1}^* - z_l^*) - \varepsilon(\partial H_{l+\frac{1}{2}} / \partial z_l) = 0, \quad l = 1, \dots, T-1; \\ (\partial \mathcal{F} / \partial z_{l+1}^*) &= i\hbar(z_{l+1} - z_l) - \varepsilon(\partial H_{l+\frac{1}{2}} / \partial z_{l+1}^*) = 0, \quad l = 0, \dots, T-2; \end{aligned} \quad (2.14)$$

o que no limite $\varepsilon T \rightarrow \tau$ leva às equações de movimento:

$$\dot{z} = -\frac{i}{\hbar} \frac{\partial H(z^*, z)}{\partial z^*}, \quad \dot{z}^* = \frac{i}{\hbar} \frac{\partial H(z^*, z)}{\partial z}, \quad (2.15)$$

que nada mais são do que as equações de movimento usuais, $\dot{q} = \partial H / \partial p$ e $\dot{p} = -\partial H / \partial q$, escritas nas variáveis (z^*, z) . Isto significa que, para prosseguir com nossa aproximação semiclássica, devemos encontrar a trajetória que satisfaz as equações de movimento (2.15) e também as condições de contorno:

$$z(0) = z_i, \quad z^*(\tau) = z_f^*, \quad (2.16)$$

que é a forma assumida por (2.6) no limite $\varepsilon T \rightarrow \tau$. Conforme veremos a seguir, o problema definido por (2.15) e (2.16) é sobre-determinado, de modo que será necessário considerar trajetórias clássicas (q, p) complexas.

2.1.3 Duplicação do espaço de fases

Para avaliar o propagador $K(z_f^*, z_i, \tau)$ semiclassicamente com o método do ponto de sela, é necessário encontrar a trajetória que satisfaz (2.15) e (2.16). Em termos de (q, p) as condições de

contorno (2.16) assumem a forma:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{q(0)}{b} + \frac{ibp(0)}{\hbar} \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{q_i}{b} + \frac{ibp_i}{\hbar} \right), \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{q(\tau)}{b} - \frac{ibp(\tau)}{\hbar} \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{q_f}{b} - \frac{ibp_f}{\hbar} \right). \quad (2.17)$$

Considerando (q, p) reais, para satisfazer tais condições, somos obrigados a tomar $q(0) = q_i$, $p(0) = p_i$, $q(\tau) = q_f$ e $p(\tau) = p_f$. Contudo, a dinâmica Hamiltoniana do sistema (q, p) , levará o ponto (q_i, p_i) até (q_τ, p_τ) , e não ao ponto (q_f, p_f) no qual estamos interessados, ou seja, levando-se em consideração que se trata de um sistema Hamiltoniano, as condições (2.16) são extremamente restritivas; em geral, não existirão trajetórias que as satisfaçam e, conseqüentemente, não existirão pontos de sela correspondentes. Em contrapartida, se não houverem pontos de sela, é impossível utilizar o método do ponto de sela para calcular o propagador semiclássico. Em resumo, se

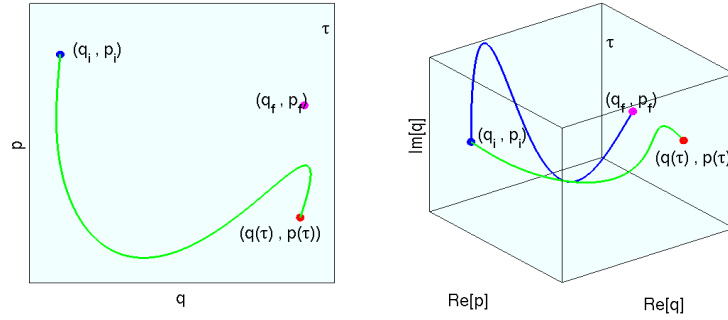


Figura 2.2: No lado esquerdo, $q(t)$ e $p(t)$ estão restritos ao espaço de fases real. A trajetória que liga os pontos (q_i, p_i) e (q_f, p_f) no tempo τ não existe. No lado direito, admite-se $q(t)$ e $p(t)$ complexos. Neste caso, a coordenada $q(t)$ desenvolve uma parte imaginária, e neste espaço de fases *duplicado* é possível encontrar uma trajetória que satisfaz todos os vínculos impostos pelas condições de contorno.

insistirmos em manter (q, p) reais, somos obrigados a admitir que a amplitude de probabilidade representada por $K(z_f^*, z_i, \tau)$ é *nula* dentro de nossa aproximação semiclássica. Alternativamente, podemos admitir (q, p) *complexos*. Neste caso, é fácil verificar que sempre existirá pelo menos uma trajetória crítica que satisfaz todos os vínculos envolvidos. Esta discussão está esquematizada na Fig. 2.2.

A constatação de que q e p devem ser complexos têm várias consequências. A primeira delas é que, dada a forma como z e z^* são escritos em termos de q e p , teremos que $(z)^* \neq z^*$, ou, de maneira um pouco mais clara:

$$(z)^* = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{q}{b} + \frac{ibp}{\hbar} \right)^* = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{q^*}{b} - \frac{ibp^*}{\hbar} \right) \neq \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{q}{b} - \frac{ibp}{\hbar} \right) = z^*. \quad (2.18)$$

Passa a ser confuso denotar por z e z^* as combinações de q e p que aparecem na equação acima,

pois, como acabamos de ver, com q e p complexos, tais combinações não são mais uma a complexa conjugada da outra. Por esta razão, é conveniente introduzir novas variáveis (u, v) , segundo as definições

$$u \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{q}{b} + \frac{ibp}{\hbar} \right), \quad v \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{q}{b} - \frac{ibp}{\hbar} \right). \quad (2.19)$$

Note que u e v são variáveis completamente independentes, por este motivo, diz-se que a complexificação das trajetórias é equivalente a uma *duplicação do espaço de fases real clássico*; esta equivalência será explorada na Seção 2.2.

2.1.4 Reformulação do problema

Tendo em vista os resultados da seção anterior, precisamos reformular nossa abordagem em termos das novas variáveis u e v . Sendo assim, a trajetória crítica que será usada na avaliação do propagador semiclássico, será denotada por $(u(t), v(t))$, e as condições de contorno (2.17) agora se traduzem em

$$u(0) = z_i, \quad v(\tau) = z_f^*. \quad (2.20)$$

Repare que nenhuma restrição é imposta sobre $v(0)$ e tampouco sobre $u(\tau)$.

O requerimento de que $\delta \mathcal{F} = 0$, por sua vez, dá origem (no limite $\varepsilon T \rightarrow \tau$), às equações [49]:

$$\dot{u} = -\frac{i}{\hbar} \frac{\partial H}{\partial v}, \quad \dot{v} = \frac{i}{\hbar} \frac{\partial H}{\partial u}, \quad (2.21)$$

submetidas às condições (2.20). Aqui, $H = H(u, v)$, que deve ser obtida a partir de $H(z^*, z) = \langle z | \hat{H} | z \rangle$ através da simples troca: $z^* \rightarrow v$ e $z \rightarrow u$.

Com isso, a aproximação semiclássica fica escrita como:

$$K_\tau(z_f^*, z_i) \approx e^{i\tilde{\mathcal{F}}/\hbar} \int \left(\prod_{j=1}^{T-1} \frac{du_j dv_j}{2\pi i} \right) e^{i(\delta^2 \mathcal{F}/2)/\hbar}. \quad (2.22)$$

Dadas as novas condições do problema, tomar o limite $\varepsilon \rightarrow 0$ de $\tilde{\mathcal{F}}$ requer muito cuidado. O limite correto é [49]:

$$\tilde{\mathcal{F}} = \int_0^\tau dt \left[\frac{i\hbar}{2} (v\dot{u} - \dot{v}u) - H(u, v) \right] + \frac{i\hbar}{2} (z_f^* z_f + z_i^* z_i) - \frac{i\hbar}{2} (z_f^* u_\tau + v_0 z_i). \quad (2.23)$$

Note os termos de contorno que aparecem fora da integral em (2.23). Eles aparecem justamente para dar conta das novas condições de contorno.

Por último, resta fazer o produto de integrais em (2.12). Este produto de integrais, é, na realidade, equivalente a uma integral Gaussiana não-diagonalizada em várias dimensões. Realizar este cálculo é a etapa mais trabalhosa do método [49]. Resulta que

$$\int \left(\prod_{j=1}^{T-1} \frac{du_j dv_j}{2\pi i} \right) e^{i(\delta^2 \mathcal{F}/2)/\hbar} = |\det M_{vv}(\tau)|^{-\frac{1}{2}} \exp \left[\frac{i\hbar}{2} \int_0^\tau dt \operatorname{Tr} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial u \partial v} \right) \right] e^{-i\sigma/2}, \quad (2.24)$$

e, portanto, a expressão final para o propagador semiclássico é

$$K_\tau^{sc}(z_f^*, z_i) = \sum |\det M_{vv}|^{-\frac{1}{2}} \exp[i(S+I)/\hbar] e^{-i\sigma/2} e^{-(z_f^* z_f + z_i^* z_i)/2}. \quad (2.25)$$

Nesta fórmula há diversos ingredientes. Em primeiro lugar:

$$S_\tau(z_f^*, z_i) = \int_0^\tau dt \left[\frac{i\hbar}{2} (v\dot{u} - \dot{v}u) - H(v, u) \right] - \frac{i\hbar}{2} (z_f^* u(\tau) + v(0)z_i). \quad (2.26)$$

Esta quantidade, $S_\tau(z_f^*, z_i)$, recebe o nome de *ação complexa*, pois compartilha das propriedades características de uma ação clássica:

$$u_\tau = \frac{i}{\hbar} \frac{\partial S(v_\tau, u_0, \tau)}{\partial v_\tau}, \quad v_0 = \frac{i}{\hbar} \frac{\partial S(v_\tau, u_0, \tau)}{\partial u_0}, \quad H = -\frac{\partial S(v_\tau, u_0, \tau)}{\partial \tau}. \quad (2.27)$$

A seguir, o termo I , que pode ser entendido como um termo de correção à ação, é definido por

$$I = \frac{1}{2} \int_0^\tau dt \operatorname{Tr} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial u \partial v} \right), \quad (2.28)$$

onde o símbolo Tr significa *traço*² [nesta expressão, a derivada segunda $H_{uv} \equiv (\partial^2 H / \partial u \partial v)$ deve ser entendida como uma função do tempo, isto é, $H_{uv}(t) = H_{uv}(u(t), v(t))$]. A referência [31] chama atenção para o fato de que este termo surge por conta do ordenamento adotado na resolução da identidade (relação de clausura) – Eq. (1.21).

Ainda em (2.25), o pré-fator envolve o determinante de M_{vv} , que é o bloco inferior direito da *matriz tangente* M [50] do sistema clássico (complexo):

$$\begin{pmatrix} \delta u_\tau \\ \delta v_\tau \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{uu} & M_{uv} \\ M_{vu} & M_{vv} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta u_0 \\ \delta v_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \partial u_\tau / \partial u_0 & \partial u_\tau / \partial v_0 \\ \partial v_\tau / \partial u_0 & \partial v_\tau / \partial v_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta u_0 \\ \delta v_0 \end{pmatrix} \quad (2.29)$$

²Estamos delineando a dedução para o caso unidimensional, não obstante, é instrutivo incluir os símbolos \det e Tr nos mesmos lugares onde eles aparecem nas fórmulas multidimensionais.

A matriz tangente M governa o movimento nas vizinhanças da trajetória (u, v) . Por esta razão, na literatura, M é por vezes chamada de *matriz de estabilidade*. Uma vez que a matriz M é complexa, escrevemos:

$$\det M_{vv} = |\det M_{vv}| e^{i\sigma}, \quad (2.30)$$

sendo este o σ que aparece em (2.25).

Por último, lembramos que em (2.25) todas as quantidades envolvidas devem ser calculadas ao longo das trajetórias críticas que satisfaçam (2.21) e respeitem as condições de contorno (2.20). Como pode haver mais de uma trajetória crítica, a contribuição de cada uma delas deve ser somada, por isso o símbolo Σ .

2.2 Trajetórias complexas

Conforme mencionamos anteriormente, o sistema Hamiltoniano clássico complexificado é equivalente a um sistema real com o dobro de graus de liberdade (complexificação = duplicação do espaço). Nesta seção, o objetivo é explorar com mais detalhes este ponto. A discussão fica mais clara se formulada em termos das variáveis (q, p) no lugar das variáveis (u, v) – a relação entre ambas é dada por (2.19).

2.2.1 Espaço de fases duplicado (*double phase-space*)

Considere o sistema Hamiltoniano³

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p}, \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q},$$

com $q \in \mathbb{C}$ e $p \in \mathbb{C}$. Primeiro, separamos as partes real e imaginária de q e p . É interessante fazer isso da seguinte maneira:

$$q = Q_R + i(b^2/\hbar)P_I, \quad p = P_R + i(\hbar/b^2)Q_I, \quad (2.31)$$

onde Q_R, Q_I, P_R e P_I são reais. Também separamos a Hamiltoniana de acordo com:

$$H(q, p) = H_R(Q_R, Q_I, P_R, P_I) + iH_I(Q_R, Q_I, P_R, P_I).$$

³O espaço de fases duplicado também aparece, ainda que não exatamente da mesma forma que apresentada aqui, no formalismo semiclássico de funções Wigner [51].

A partir das equações de movimento para (q, p) , encontramos equações de movimento para o sistema real (Q_R, Q_I, P_R, P_I) :

$$\begin{aligned}\dot{Q}_R &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial H_R}{\partial P_R} + \frac{b^2}{\hbar} \frac{\partial H_I}{\partial Q_I} \right), & \dot{Q}_I &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial H_R}{\partial P_I} - \frac{b^2}{\hbar} \frac{\partial H_I}{\partial Q_R} \right), \\ \dot{P}_R &= -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial H_R}{\partial Q_R} + \frac{\hbar}{b^2} \frac{\partial H_I}{\partial P_I} \right), & \dot{P}_I &= -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial H_R}{\partial Q_I} - \frac{\hbar}{b^2} \frac{\partial H_I}{\partial P_R} \right).\end{aligned}\tag{2.32}$$

Agora, é fácil ver que se $H(u, v)$ for uma função analítica em ambas as variáveis u e v , então $H(q, p)$ também será analítica em q e p . Portanto, devem valer as condições de Cauchy-Riemann,

$$\frac{\hbar}{b^2} \frac{\partial H_I}{\partial P_I} = \frac{\partial H_R}{\partial Q_R}, \quad \frac{b^2}{\hbar} \frac{\partial H_I}{\partial Q_R} = -\frac{\partial H_R}{\partial P_I}, \quad \frac{b^2}{\hbar} \frac{\partial H_I}{\partial Q_I} = \frac{\partial H_R}{\partial P_R}, \quad \frac{\hbar}{b^2} \frac{\partial H_I}{\partial P_R} = -\frac{\partial H_R}{\partial Q_I}.\tag{2.33}$$

Substituindo (2.33) em (2.32) encontramos:

$$\boxed{\dot{Q}_R = \frac{\partial H_R}{\partial P_R}, \quad \dot{Q}_I = \frac{\partial H_R}{\partial P_I}, \quad \dot{P}_R = -\frac{\partial H_R}{\partial Q_R}, \quad \dot{P}_I = -\frac{\partial H_R}{\partial Q_I}}.\tag{2.34}$$

Fica claro, portanto, que o sistema (q, p) complexificado é equivalente a um sistema real com o dobro de graus de liberdade, que é governado por apenas umas das partes, real ou imaginária, de H^4 [com a separação (2.31), as equações de movimento assumem a forma usual se escolhermos a parte real H_R para governar o sistema]. A este sistema real equivalente é dado o nome [39] de *espaço de fases duplicado* (*double-phase space*).

O sistema (Q_R, Q_I, P_R, P_I) apresenta outras propriedades interessantes. Por exemplo, note que se H é conservado, então, obrigatoriamente, H_R e H_I devem ser conservadas simultaneamente. De fato, a partir das condições (2.33), pode-se mostrar sem dificuldades que o comutador clássico (parênteses de Poisson) entre as partes real e imaginária da Hamiltonina é nulo; isto é,

$$\{H_R, H_I\} = \left(\frac{\partial H_R}{\partial Q_R} \frac{\partial H_I}{\partial P_R} - \frac{\partial H_R}{\partial P_R} \frac{\partial H_I}{\partial Q_R} \right) + \left(\frac{\partial H_R}{\partial Q_I} \frac{\partial H_I}{\partial P_I} - \frac{\partial H_R}{\partial P_I} \frac{\partial H_I}{\partial Q_I} \right) = 0.\tag{2.35}$$

A equação acima nos diz que H_R e H_I são constantes do movimento. Além disso, elas também são constantes *independentes*, pois os campos vetoriais $(J \partial_\eta H_R)$ e $(J \partial_\eta H_I)$ [aqui J é a matriz simplética usual e $\partial_\eta = (\partial_{Q_R}, \partial_{Q_I}, \partial_{P_R}, \partial_{P_I})$] são ortogonais [53], isto é:

$$(J \partial_\eta H_R) \cdot (J \partial_\eta H_I) = \left(\frac{\partial H_R}{\partial P_R} \frac{\partial H_I}{\partial P_R} + \frac{\partial H_R}{\partial P_I} \frac{\partial H_I}{\partial P_I} + \frac{\partial H_R}{\partial Q_R} \frac{\partial H_I}{\partial Q_R} + \frac{\partial H_R}{\partial Q_I} \frac{\partial H_I}{\partial Q_I} \right) = 0,\tag{2.36}$$

⁴Esta equivalência já havia sido notada previamente – ver por exemplo [34, 52]

o que pode ser visto substituindo (2.33) nesta equação. Logo, se o sistema real original é integrável, o sistema duplicado também o será.

Conforme é de se esperar, a projeção das partes reais de uma trajetória complexa (q, p) pode acessar regiões do *sub*-espaço de fases (Q_R, P_R) antes proibidas ao sistema real original. Isto, por exemplo, permite uma interpretação bastante intuitiva do mecanismo de tunelamento do ponto de vista semiclássico. Pelo mesmo motivo, um sistema originalmente ligado, onde as trajetórias antes estariam confinadas em uma certa região do espaço de fases, pode não mais apresentar tal característica após a complexificação. As trajetórias complexas também sentem a presença dos pontos fixos complexos do sistema original, que são desconsiderados quando analisamos a estabilidade de um sistema real. Estas observações nos mostram que uma análise mais profunda a respeito da dinâmica clássica de trajetórias complexas é um tópico digno de uma tese inteira só para si.

2.2.2 Sistema completo de equações de movimento

Em breve, veremos que para calcular o propagador semiclássico empregando o método que será desenvolvido no próximo capítulo, é necessário conhecer as equações de movimento obedecidas por todas as quantidades que aparecem em (2.25), a saber: u , v , M_{vv} , S e I . O objetivo desta seção é construir um formulário com ditas equações de movimento, para que sirva de referência mais adiante.

Já conhecemos as equações de movimento para u e v – (2.21). A partir delas, podemos encontrar a equação de movimento para matriz tangente M utilizando a definição de cada um de seus elementos, que está implícita em (2.29). Em particular, derivando cada uma das equações (2.21) em relação à $v_0 \equiv v(0)$, e usando a regra da cadeia no lado direito, temos

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial u}{\partial v_0} = -\frac{i}{\hbar} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial v \partial u} \frac{\partial u}{\partial v_0} + \frac{\partial^2 H}{\partial v^2} \frac{\partial v}{\partial v_0} \right), \quad \frac{d}{dt} \frac{\partial v}{\partial v_0} = -\frac{i}{\hbar} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial u^2} \frac{\partial u}{\partial v_0} + \frac{\partial^2 H}{\partial u \partial v} \frac{\partial v}{\partial v_0} \right), \quad (2.37)$$

que é o mesmo que

$$\begin{aligned} \dot{M}_{uv} &= -\frac{i}{\hbar} (H_{vu} M_{uv} + H_{vv} M_{vv}), \\ \dot{M}_{vv} &= -\frac{i}{\hbar} (H_{uu} M_{uv} + H_{uv} M_{vv}), \end{aligned} \quad (2.38)$$

onde $H_{vu} = (\partial^2 H / \partial v \partial u)$ e assim por diante. Note que estes dois blocos da matriz M , que são os blocos superior direito M_{uv} e inferior direito M_{vv} , estão desacoplados dos outros dois, M_{uu} e M_{vu} .

As equações de movimento para ação complexa S e para o termo I são obtidas diretamente,

apenas derivando estas quantidades:

$$\frac{dS}{dt} = u \frac{\partial H}{\partial u} - H(u, v) \quad , \quad \frac{dI}{dt} = \frac{1}{2} \text{Tr} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial u \partial v} \right) . \quad (2.39)$$

Observe então que, conhecendo a Hamiltoniana $H(u, v)$ do sistema em questão e *dispondo de condições iniciais* ($u(0), v(0)$), podemos obter todas as quantidades relevantes para o cálculo do propagador semiclássico integrando simultaneamente o seguinte sistema de equações:

$$\begin{aligned} \dot{u} &= -iH_v/\hbar \\ \dot{v} &= iH_u/\hbar \\ \dot{M}_{uv} &= -\frac{i}{\hbar}(H_{vu}M_{uv} + H_{vv}M_{vv}) \\ \dot{M}_{vv} &= -\frac{i}{\hbar}(H_{uu}M_{uv} + H_{uv}M_{vv}) \\ \dot{S} &= (uH_u - H) \\ \dot{I} &= \text{Tr}(H_{uv}/2) \end{aligned} \quad (2.40)$$

onde as condições iniciais para as demais quantidades em (2.40) (além de u e v) são:

$$M_{uv}(0) = \hat{0} \quad , \quad M_{vv}(0) = \hat{1} \quad , \quad S(0) = -i\hbar u(0)v(0) \quad , \quad I(0) = 0 \quad , \quad (2.41)$$

pois, pela própria definição (2.29), em $t = 0$ a matriz tangente M deve ser igual à identidade [para as duas últimas igualdades basta fazer $\tau = 0$ em (2.26) e (2.28) respectivamente]. Em (2.40) abreviamos a notação para as derivadas de H de uma maneira óbvia.

2.2.3 Relações entre os elementos da matriz tangente e derivadas da ação

Os elementos da matriz tangente M estão vinculados às derivadas de segunda ordem da ação complexa S . No próximo capítulo será útil ter em mãos as relações entre estas duas quantidades, por isso vamos derivá-las nesta seção. Tais relações são fundamentalmente de caráter matricial, portanto, para não causar confusão, consideraremos nesta breve seção um sistema de N graus de liberdade (\mathbf{u}, \mathbf{v}) , caso em que M_{uu} , M_{uv} , M_{vu} e M_{vv} são blocos $N \times N$ da matriz tangente, bem como as derivadas segundas da ação. Abreviaremos a notação conforme abaixo:

$$(M_{uu})_{jk} = \frac{\partial u_j(\tau)}{\partial u_k(0)} \quad , \quad (M_{uv})_{jk} = \frac{\partial u_j(\tau)}{\partial v_k(0)} \quad , \quad (M_{vu})_{jk} = \frac{\partial v_j(\tau)}{\partial u_k(0)} \quad , \quad (M_{vv})_{jk} = \frac{\partial v_j(\tau)}{\partial v_k(0)} \quad , \quad (2.42)$$

$$(S_{uu})_{jk} = \frac{\partial^2 S}{\partial u_j \partial u_k}, (S_{uv})_{jk} = \frac{\partial^2 S}{\partial u_j \partial v_k}, (S_{vu})_{jk} = \frac{\partial^2 S}{\partial v_j \partial u_k}, (S_{vv})_{jk} = \frac{\partial^2 S}{\partial v_j \partial v_k}. \quad (2.43)$$

A partir das propriedades da ação complexa S – Eq. (2.27) – podemos escrever

$$\begin{pmatrix} \delta \mathbf{u}_\tau \\ \delta \mathbf{v}_0 \end{pmatrix} = i \begin{pmatrix} S_{vu} & S_{vv} \\ S_{uu} & S_{uv} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta \mathbf{u}_0 \\ \delta \mathbf{v}_\tau \end{pmatrix}. \quad (2.44)$$

Compare a expressão acima com a definição da matriz tangente:

$$\begin{pmatrix} \delta \mathbf{u}_\tau \\ \delta \mathbf{v}_\tau \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{uu} & M_{uv} \\ M_{vu} & M_{vv} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta \mathbf{u}_0 \\ \delta \mathbf{v}_0 \end{pmatrix}.$$

Observe que, manipulando adequadamente estas equações, é possível identificar:

$$\begin{aligned} M_{uu} &= i(S_{vu} - S_{vv}S_{uv}^{-1}S_{uu}) \\ M_{uv} &= S_{vv}S_{uv}^{-1} \\ M_{vu} &= -S_{uv}^{-1}S_{uu} \\ M_{vv} &= -iS_{uv}^{-1}. \end{aligned} \quad (2.45)$$

Chamamos também atenção para o fato que os elementos da matriz M também guardam relações entre si, não sendo portanto independentes uns dos outros. Observando que a evolução temporal é uma transformação canônica que mapeia $(\mathbf{u}_0, \mathbf{v}_0) \mapsto (\mathbf{u}_\tau, \mathbf{v}_\tau)$, podemos escrever os parênteses de Poisson:

$$\{u_j, v_k\}_{(\mathbf{u}_0, \mathbf{v}_0)} = \delta_{jk}, \quad \{u_j, u_k\}_{(\mathbf{u}_0, \mathbf{v}_0)} = 0, \quad \{v_j, v_k\}_{(\mathbf{u}_0, \mathbf{v}_0)} = 0, \quad (2.46)$$

o que fornece:

$$\begin{aligned} M_{uu}M_{vv}^T - M_{uv}M_{vu}^T &= \hat{1} \\ M_{uu}M_{uv}^T - M_{uv}M_{uu}^T &= \hat{0} \\ M_{vu}M_{vv}^T - M_{vv}M_{vu}^T &= \hat{0} \end{aligned} \quad (2.47)$$

onde " T "significa transposta.

2.3 Soluções exatas

Quando a Hamiltoniana é quadrática nas coordenadas u e v o método do ponto de sela utilizado na avaliação da integral de caminhos produz a solução exata da integral. Em tais casos, portanto, a fórmula semiclássica retorna o resultado quântico completo. Pelo menos dois sistemas importantes são descritos por tal classe de Hamiltonianas: o oscilador harmônico e a partícula livre. Os propagadores exatos para estes dois sistemas também são úteis quando a aproximação semiclássica é formulada na *imagem de interação* – este será assunto da Seção 4.4. Ainda que os cálculos que seguem sejam absolutamente elementares, é instrutivo neste ponto resolver detalhadamente estes dois casos especiais empregando a fórmula semiclássica. Faremos isto também com o propósito de proporcionar ao leitor maior familiaridade com o formalismo de trajetórias complexas.

2.3.1 Oscilador harmônico

O movimento de uma partícula de massa m sujeita a um potencial harmônico é governado pela Hamiltoniana

$$\hat{H} = (\hat{p}^2 + m^2 \omega^2 \hat{q}^2)/2m, \quad (2.48)$$

onde ω é a frequência natural de oscilação. O primeiro passo para empregar a fórmula semiclássica é encontrar a Hamiltoniana suavizada $H(u, v)$, isto é, encontrar o valor médio $\langle z | \hat{H} | z \rangle$ e, posteriormente, realizar as trocas $z^* \rightarrow v$ e $z \rightarrow u$. No caso de Hamiltonianas polinomiais, o procedimento mais simples e direto consiste em reescrever \hat{H} em termos dos operadores \hat{a} e \hat{a}^\dagger , conforme definidos em (1.1) e, em seguida, colocar os operadores em ordenamento normal (todos os \hat{a}^\dagger 's à esquerda dos \hat{a} 's) com auxílio das relações de comutação (1.3). Desta maneira, obtém-se

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2mb^2} \left(1 + \frac{m^2 \omega^2 b^4}{\hbar^2} \right) \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right) - \frac{\hbar^2}{2mb^2} \left(1 - \frac{m^2 \omega^2 b^4}{\hbar^2} \right) \left(\frac{\hat{a}^\dagger \hat{a}^\dagger + \hat{a} \hat{a}}{2} \right). \quad (2.49)$$

Nesta forma, por conta das relações (1.23), pode-se encontrar $H(u, v)$ facilmente: basta trocar \hat{a} por u e \hat{a}^\dagger por v . Antes disso, porém, note que uma simplificação resulta se a largura b da base de estados coerentes for escolhida adequadamente. Se tomarmos

$$b = \sqrt{\hbar/m\omega}, \quad (2.50)$$

o segundo termo desaparece da expressão (2.49) e \hat{H} assume a forma mais familiar

$$\hat{H} = \hbar\omega(\hat{a}^\dagger \hat{a} + 1/2). \quad (2.51)$$

Escolher tal valor particular de b , portanto, equivale a ajustar a largura da base de modo que cada elemento desta seja também um estado coerente *do oscilador em questão*: qualquer estado inicial $|z_0\rangle$ pertencente à base, ao evoluir no tempo sob a ação de (2.51) não sofrerá deformações. Com esta escolha, a Hamiltoniana $H(u, v)$ é simplesmente

$$H = \hbar\omega(vu + 1/2). \quad (2.52)$$

Neste ponto convém introduzir variáveis adimensionais, denotadas com uma barra "-", de acordo com a prescrição (A.8), a qual reproduzimos abaixo [ver Apêndice A para maiores detalhes]:

$$q = b\bar{q}, \quad p = \hbar\bar{p}/b, \quad H = \varepsilon\bar{H}, \quad t = \hbar\bar{t}/\varepsilon.$$

É fácil verificar que, em termos destas novas variáveis, \hbar e b desaparecem de todas as equações; ou seja, efetivamente é como fazer $\hbar = b = 1$ em todas as equações. No presente caso, a Hamiltoniana (2.52) fica escrita como:

$$\bar{H} = \bar{\omega}(vu + 1/2), \quad (2.53)$$

onde $\bar{\omega} = (\hbar\omega/\varepsilon)$ resulta ser o único parâmetro (adimensional) do sistema. Daqui em diante, nesta seção, todas as variáveis são adimensionais, e para não complicar a notação, doravante abandonaremos as barras "-".

O próximo passo é resolver as equações de movimento para as órbitas complexas (u, v) ,

$$\dot{u} = -i\partial H/\partial v, \quad \dot{v} = i\partial H/\partial u, \quad \Rightarrow \quad \dot{u} = -i\omega u, \quad \dot{v} = i\omega v. \quad (2.54)$$

A solução não poderia ser mais simples:

$$u_t = u_0 e^{i\omega t}, \quad v_t = v_0 e^{-i\omega t}, \quad (2.55)$$

sendo (u_0, v_0) a condição inicial da órbita. Dispondo desta solução é fácil determinar a matriz tangente M para todos os instantes de tempo: basta utilizar a definição dos seus elementos:

$$M_t = \begin{pmatrix} M_{uu} & M_{uv} \\ M_{vu} & M_{vv} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \partial u_t / \partial u_0 & \partial u_t / \partial v_0 \\ \partial v_t / \partial u_0 & \partial v_t / \partial v_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{i\omega t} & 0 \\ 0 & e^{-i\omega t} \end{pmatrix}. \quad (2.56)$$

É também simples verificar que a ação S e o seu termo de correção I são dados por

$$S_t = -\omega t/2 - i(u_t v_t + u_0 v_0)/2, \quad I_t = \omega t/2. \quad (2.57)$$

As expressões acima estão escritas em termos das condições iniciais (u_0, v_0) para um instante qualquer t . Por outro lado, no propagador $K_\tau^{sc}(z_f^*, z_0)$, as órbitas devem obedecer as condições de contorno $u_0 = z_0$, $v_\tau = z_f^*$ e, portanto, as quantidades que compõe o propagador devem estar escritas em termos dos argumentos (z_f^*, z_0, τ) . Temos explicitamente que:

$$u_\tau = z_0 e^{i\omega\tau}, \quad v_0 = z_f^* e^{i\omega\tau}, \quad (2.58)$$

e logo

$$S_\tau = -\omega\tau/2 - iz_f^* z_0 e^{-i\omega\tau}, \quad I_\tau = \omega\tau/2. \quad (2.59)$$

É instrutivo verificar que as derivadas da ação S_τ satisfazem as propriedades (2.27). Também temos que $|\det M_{vv}(\tau)| = 1$ e $\sigma_\tau = -i\omega\tau$. Colecionando todos estes ingredientes, obtemos finalmente

$$\begin{aligned} K_\tau^{sc}(z_f^*, z_0) &= \exp[-|z_f^*|^2/2 + z_f^* z_0 e^{-i\omega\tau} - |z_0|^2/2] e^{-i\omega\tau/2} \\ &= \langle z_f | z_0 e^{-i\omega\tau} \rangle e^{-i\omega\tau/2}. \end{aligned} \quad (2.60)$$

2.3.2 Partícula livre

Uma partícula livre de massa m tem seu movimento governado pela Hamiltoniana

$$\hat{H} = \hat{p}^2/2m. \quad (2.61)$$

Seguindo o mesmo procedimento delineado no caso anterior, encontramos que a Hamiltoniana semiclássica $H = \langle z | \hat{H} | z \rangle$, já em sua forma adimensional [obtida através de (A.8)], é

$$H = [1 - (u - v)^2]/4\mu, \quad (2.62)$$

onde o parâmetro $\mu = (\epsilon m b^2 / \hbar^2)$. Novamente, as equações de movimento são extremamente simples,

$$\dot{u} = -i\partial H/\partial v, \quad \dot{v} = i\partial H/\partial u, \quad \Rightarrow \quad \dot{u} = -i(u - v)/2\mu, \quad \dot{v} = -i(u - v)/2\mu, \quad (2.63)$$

sua solução sendo, em termos das condições iniciais (u_0, v_0) :

$$u_t = u_0(1 - it/2\mu) + iv_0 t/2\mu, \quad v_t = -iu_0 t/2\mu + v_0(1 + it/2\mu), \quad (2.64)$$

de onde obtemos diretamente que

$$M_t = \begin{pmatrix} M_{uu} & M_{uv} \\ M_{vu} & M_{vv} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \partial u_t / \partial u_0 & \partial u_t / \partial v_0 \\ \partial v_t / \partial u_0 & \partial v_t / \partial v_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (1 - it/2\mu) & it/2\mu \\ -it/2\mu & (1 + it/2\mu) \end{pmatrix}. \quad (2.65)$$

Por sua vez, a ação complexa S e sua correção I são dadas por

$$S_t = -t/4\mu - i(u_t v_t + u_0 v_0)/2, \quad I_t = t/4\mu. \quad (2.66)$$

Para escrever o propagador, impomos a condição de contorno usual, $u_0 = z_0$ e $v_\tau = z_f^*$, ao mesmo tempo invertendo a segunda das equações (2.64), de modo a obter

$$u_\tau = \frac{z_0 + iz_f^* \tau/2\mu}{1 + i\tau/2\mu}, \quad v_0 = \frac{z_f^* + iz_0 \tau/2\mu}{1 + i\tau/2\mu}. \quad (2.67)$$

Com isso, segue que

$$S_\tau = -\frac{\tau}{4\mu} - \frac{iz_f^* z_0}{1 + i\tau/2\mu} + \frac{\tau}{4\mu} \left(\frac{z_f^{*2} + z_0^2}{1 + i\tau/2\mu} \right), \quad I_\tau = \tau/4\mu. \quad (2.68)$$

o que, juntamente com

$$|\det M_{vv}(\tau)| = (1 + \tau^2/4\mu^2)^{1/2}, \quad \sigma = \tan^{-1}(\tau/2\mu), \quad (2.69)$$

nos permite escrever explicitamente o propagador semiclássico para a partícula livre:

$$K_\tau^{sc}(z_f^*, z_0) = \left(1 + \frac{\tau^2}{4\mu^2}\right)^{-\frac{1}{4}} \exp \left[\frac{z_f^* z_0}{1 + i\tau/2\mu} + \frac{i\tau}{4\mu} \left(\frac{z_f^{*2} + z_0^2}{1 + i\tau/2\mu} \right) \right] e^{-\frac{i}{2} \tan^{-1}(\frac{\tau}{2\mu}) - \frac{1}{2} |z_f^*|^2 - \frac{1}{2} |z_0|^2}. \quad (2.70)$$

Quando trocamos a base no argumento final do propagador para representação x , [isto é, quando avaliamos o propagador $\langle x | \hat{U}(\tau, 0) | z_i \rangle$] este mesmo resultado assume a forma:

$$K_\tau^{sc}(x, z_0) = \left[\pi \left(1 + \frac{\tau^2}{\mu^2}\right) \right]^{-\frac{1}{4}} \exp \left[-\frac{1}{2} \frac{(x - \sqrt{2}z_0)^2}{(1 + i\tau/\mu)} + \frac{z_0}{2} (z_0 - z_0^*) \right] e^{-\frac{i}{2} \tan^{-1}(\frac{\tau}{\mu})}, \quad (2.71)$$

que também será útil na Seção 4.4.

Página intencionalmente deixada em branco.

Capítulo 3

Representação a valores iniciais complexa (CIVR)

A idéia básica das *representações a valores iniciais* (IVR's) é construir uma fórmula integral para o propagador semiclássico (2.25) de modo a evitar ter de resolver o problema de condições de contorno definido pelas equações (2.20) e (2.21). Neste capítulo realizamos o desenvolvimento teórico de uma destas fórmulas integrais, que, por conta das trajetórias complexas, recebe o nome de *Complex-IVR* (CIVR) [39]. Duas versões da fórmula são apresentadas. Na sequência, analisamos a importante questão das trajetórias não-contribuintes e divisamos procedimentos para eliminar as contribuições que não devem ser incluídas no cálculo do propagador.

3.1 CIVR - primeira versão

Dada a Hamiltoniana \hat{H} e os argumentos (z_f^*, z_i, τ) , podemos avaliar o propagador semiclássico $K_\tau^{sc}(z_f^*, z_i)$ – Eq. (2.25). Mas para isso, é necessário encontrar as trajetórias complexas que satisfazem, não apenas as equações de movimento (2.21), mas também as condições de contorno (2.20). Tendo em vista que estas condições envolvem as coordenadas avaliadas tanto no instante inicial como no instante final, encontrar tais trajetórias vêm a ser uma tarefa notoriamente complicada, especialmente quando se trata de um sistema de vários graus de liberdade. Embora existam métodos semiclássicos que, de maneira inteligente, se engajam em tal busca por trajetórias complexas [54, 32, 33, 36], procedimento conhecido como *root search*, neste trabalho, adotaremos uma abordagem alternativa que visa contornar este inconveniente. A seguir, veremos que isto é feito através da introdução de *condições iniciais auxiliares* no problema.

Considere novamente o propagador quântico:

$$K_\tau(z_f^*, z_i) = \langle z_f | e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} \tau} | z_i \rangle . \quad (3.1)$$

A construção do método CIVR-1¹ é realizada em três etapas simples. Primeiramente, inserimos a resolução da identidade na forma (1.21) na expressão acima, entre o operador de evolução temporal e o bra $\langle z_f |$:

$$K_\tau(z_f^*, z_i) = \int \frac{d^2 z''}{\pi} \langle z_f | z'' \rangle \langle z'' | e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} \tau} | z_i \rangle. \quad (3.2)$$

Em seguida, introduzimos a aproximação semiclássica, substituindo o elemento de matriz $\langle z'' | e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} \tau} | z_i \rangle$ no integrando pelo propagador semiclássico $K_\tau^{sc}(z''^*, z_i)$:

$$K_\tau^{civr}(z_f^*, z_i) = \int \frac{dz'' dz''^*}{2\pi i} \langle z_f | z'' \rangle K_\tau^{sc}(z''^*, z_i). \quad (3.3)$$

O próximo e último passo é o que de fato transforma esta fórmula integral em uma representação a valores iniciais propriamente dita (a denominação K_τ^{civr} ainda não é exatamente adequada neste estágio). Considere o propagador semiclássico que aparece no integrando de (3.3). Como sabemos, ele deve ser avaliado sobre uma trajetória complexa $(u(t), v(t))$ que satisfaz $u(0) = z_i$ e $v(\tau) = z''^*$. Isto nos permite escrever (3.3) de uma maneira mais sugestiva:

$$K_\tau^{civr}(z_f^*, z_i) = \int \frac{dv_\tau^* dv_\tau}{2\pi i} \langle z_f | v_\tau^* \rangle K_\tau^{sc}(v_\tau, z_i). \quad (3.4)$$

Naturalmente, a trajetória $(u(t), v(t))$ pode ser rotulada pelas suas condições iniciais $u_0 = u(0) = z_i$ e $v_0 = v(0)$, ou seja, podemos escrever

$$\boxed{u(\tau) = u(z_i, v_0, \tau) \quad , \quad v(\tau) = v(z_i, v_0, \tau) .} \quad (3.5)$$

Note que, uma vez que $u(0) = z_i$ está fixo pelas condições de contorno (2.20), cada uma das trajetórias envolvida no cálculo da integral pode ser vista como uma função apenas de (v_0, τ) . A idéia é então lançar mão da segunda das equações (3.5) e realizar uma troca de variáveis de integração conforme abaixo²:

$$dv_\tau dv_\tau^* = \begin{vmatrix} (\partial v_\tau / \partial v_0) & (\partial v_\tau / \partial v_0^*) \\ (\partial v_\tau^* / \partial v_0) & (\partial v_\tau^* / \partial v_0^*) \end{vmatrix} dv_0 dv_0^* . \quad (3.6)$$

Para avaliar o Jacobiano em (3.6), notamos que, se $v_\tau = v(v_0, \tau)$ for uma função analítica da

¹Usaremos as abreviações CIVR-1 e CIVR-2 para nos referirmos à primeira ou à segunda versão do método CIVR, respectivamente.

²Veremos mais adiante que, em realidade, o mapa $v_0 \mapsto v_\tau$ não é um-a-um. Ou seja, existem regiões do domínio de integração onde a troca de variáveis (3.6) não é permitida. Contudo, estas regiões acabam por não contribuir significativamente para integral e o procedimento como um todo se justifica.

condição inicial v_0 , então:

$$\frac{\partial v_\tau}{\partial v_0^*} = \left(\frac{\partial v_\tau^*}{\partial v_0} \right)^* = 0. \quad (3.7)$$

A primeira igualdade na equação acima pode ser facilmente verificada escrevendo as derivadas em termos das variáveis reais (2.31); da mesma forma, também se verifica que

$$\frac{\partial v_\tau^*}{\partial v_0^*} = \left(\frac{\partial v_\tau}{\partial v_0} \right)^*.$$

Sendo assim, vemos que a matriz Jacobiana fica diagonal (em blocos) e portanto, o determinante é dado simplesmente por

$$\begin{vmatrix} (\partial v_\tau / \partial v_0) & 0 \\ 0 & (\partial v_\tau / \partial v_0)^* \end{vmatrix} = \det(\partial v_\tau / \partial v_0) (\det(\partial v_\tau / \partial v_0))^* = |\det(\partial v_\tau / \partial v_0)|^2, \quad (3.8)$$

ou ainda, identificando a definição do bloco M_{vv} da matriz tangente (2.29) na equação acima,

$$dv_\tau dv_\tau^* = |\det M_{vv}(\tau)|^2 dv_0 dv_0^*. \quad (3.9)$$

Com isto, completamos a construção da fórmula integral – a expressão final é

$$K_\tau^{civr}(z_f^*, z_i) = \int \frac{d^2 v_0}{\pi} \langle z_f | v_\tau^* \rangle |\det M_{vv}|^2 K_\tau^{sc}(v_\tau, z_i). \quad (3.10)$$

Faremos a seguir alguns comentários a respeito desta fórmula.

Primeiramente note que em (3.10) todas as quantidade envolvidas no cálculo do propagador podem ser determinadas a partir das condições iniciais auxiliares (que constituem o plano complexo v_0) e, portanto, alcançamos nossa meta principal: evitar o problema das condições de contorno (2.20). Além disso, a fórmula (3.10) não é *diretamente* afetada pela ocorrência de pontos focais, ou *cáusticas*, no sistema clássico – esta é uma propriedade de todas as IVR's. Os pontos focais, ou cáusticas, são aqueles onde $\det M_{vv}(\tau) \rightarrow 0$. Na fórmula original do propagador (2.25) o pré-fator contém o termo $\det M_{vv}(\tau)$ no denominador; consequentemente, a ocorrência de pontos focais vêm acompanhada da ocorrência de divergências na fórmula semiclássica. Os métodos de busca não se vêem livres deste inconveniente: em geral, as funções de onda obtidas através desta classe de método apresentam artefatos, decorrentes de cáusticas. Não obstante, em se tratando de trajetórias complexas, as cáusticas dão origem a outro tipo de divergência, que será discutido em detalhes na Seção 3.3; por isto a fórmula (3.10) acaba sendo *indiretamente* afetada por elas.

Outro atrativo desta primeira versão do método CIVR é a ausência de parâmetros ajustáveis, pelo menos explicitamente – em (3.10) a única aproximação envolvida é a semiclássica. Note também que a presença do braket $\langle z_f | v_\tau^* \rangle$ na integral auxilia na suavização da contribuição de cada trajetória no plano complexo final z_f^* , visto que

$$|\langle z_f | v_\tau^* \rangle| = e^{-\frac{1}{2}|z_f - v_\tau^*|^2}.$$

Obter este tipo de suavização é muitas vezes o que serve de justificativa inicial para construir outras fórmulas integrais, como é o caso da segunda versão do método CIVR, que apresentaremos logo a seguir.

3.2 CIVR - segunda versão

Esta é a versão do método CIVR originalmente apresentada em [39], onde recebeu o nome de *smooth CIVR*. Desta vez o ponto de partida é o próprio propagador semiclássico, Eq. (2.25):

$$K_\tau^{sc}(z_f^*, z_i) = \sum |\det M_{vv}|^{-\frac{1}{2}} \exp[i(S+I)/\hbar] e^{-i\sigma/2} e^{-(z_f^* z_f + z_i^* z_i)/2}.$$

Como mencionado a pouco, a idéia básica do método CIVR-2 é suavizar as contribuições de cada trajetória no plano z_f^* . Para tanto, considere a seguinte identidade:

$$1 = \int \frac{d^2 z''}{\pi \alpha^2} e^{-|z_f^* - z''^*|^2 / \alpha^2}, \quad (3.11)$$

onde α acabará sendo um *parâmetro ajustável* desta versão do método CIVR. Podemos utilizar (3.11) para escrever:

$$K_\tau^{civr}(z_f^*, z_i) = \int \frac{d^2 z''}{\pi \alpha^2} K_\tau^{sc}(z_f^*, z_i) e^{-|z_f^* - z''^*|^2 / \alpha^2}. \quad (3.12)$$

Em seguida, tal como na seção anterior, introduzimos trajetórias $(u(t), v(t))$ tais que

$$u(\tau) = u(z_i, v_0, \tau) \quad , \quad v(\tau) = z'' = v(z_i, v_0, \tau) \quad ,$$

e, com isso em mente, trocamos as variáveis de integração de acordo com:

$$d^2 z'' = |\det M_{vv}(\tau)|^2 d^2 v_0 \quad ,$$

o que nos leva à

$$K_{\tau}^{civr}(z_f^*, z_i) = \int \frac{d^2 v_0}{\pi \alpha^2} |\det M_{vv}|^2 K_{\tau}^{sc}(z_f^*, z_i) e^{-|z_f^* - v_{\tau}|^2 / \alpha^2}. \quad (3.13)$$

A vantagem de escrever o propagador semiclássico desta maneira é que ganhamos liberdade para manipular o integrando. Faremos uso desta liberdade para transformar (3.13) em uma representação a valores iniciais. O que precisamos fazer é eliminar a dependência implícita em z_f^* do propagador semiclássico $K_{\tau}^{sc}(z_f^*, z_i)$ que aparece no integrando. Esta dependência se dá essencialmente por conta da ação complexa $S = S_{\tau}(z_f^*, z_i)$. Para removê-la, notamos que o expoente $-|z_f^* - v_{\tau}|^2 / \alpha^2$ nos garante que apenas as trajetórias que tiverem v_{τ} suficientemente próximo do ponto final de interesse z_f^* contribuirão significativamente para a integral. Isto, por sua vez, permite a expansão:

$$S(z_f^*) \approx S(v_{\tau}) + \frac{\partial S(v_{\tau})}{\partial v_{\tau}} (z_f^* - v_{\tau}) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S(v_{\tau})}{\partial v_{\tau}^2} (z_f^* - v_{\tau})^2, \quad (3.14)$$

onde, por simplicidade, omitimos a dependência de S nas demais variáveis (z_i e τ). Note que as derivadas são avaliadas em v_{τ} e, com efeito, a dependência implícita de S em relação à z_f^* desaparece. Neste ponto, lançamos mão de (2.27) e também das relações (2.45) para reescrever

$$S(z_f^*) \approx S(v_{\tau}) + (-i\hbar u_{\tau})(z_f^* - v_{\tau}) + \frac{1}{2} (-i\hbar M_{uv} M_{vv}^{-1})(z_f^* - v_{\tau})^2. \quad (3.15)$$

Note que todas as quantidades que compõe (3.15) podem ser obtidas simultaneamente, integrando o sistema de equações (2.40) – o bloco M_{uv} da matriz tangente é precisamente o bloco que acopla com M_{vv} . A expansão é até segunda ordem para que seja compatível com o termo $-|z_f^* - v_{\tau}|^2 / \alpha^2$ na exponencial.

No entanto, para remover completamente a dependência implícita de z_f^* do propagador K_{τ}^{sc} que aparece no integrando de (3.13), precisaríamos a princípio fazer o mesmo com o termo $I = I_{\tau}(z_f^*, z_i)$ e também com $M_{vv} = M_{vv}(z_f^*, z_i, \tau)$. Porém, visto que estas são quantidades de ordem superior³, no sentido de que sua evolução temporal é governada pelas derivadas segundas de H , adotaremos um procedimento mais simples: para os termos I e M_{vv} , apenas trocaremos a dependência, de acordo com

$$I(z_f^*) \approx I(v_{\tau}) \quad , \quad M_{vv}(z_f^*) \approx M_{vv}(v_{\tau}), \quad (3.16)$$

onde novamente omitimos a dependência nas demais variáveis.

Com isso, finalizamos a construção da fórmula integral. A expressão para o método CIVR-2

³Note que estes são os termos que resultam da integral de $\exp[i(\delta^2 S)/2]$ em (2.22).

assume sua forma final como:

$$K_{\tau}^{civr}(z_f^*, z_i) = \int \frac{d^2 v_0}{\pi \alpha^2} |\det M_{vv}|^2 K_{\tau}^{sc}(v_{\tau}, z_i) e^{-i\sigma/2} e^{\phi}, \quad (3.17)$$

onde

$$\phi = u_{\tau}(z_f^* - v_{\tau}) + \frac{1}{2}(M_{uv}M_{vv}^{-1})(z_f^* - v_{\tau})^2 - \frac{1}{2}(z_f^* z_f - v_{\tau} v_{\tau}^*) - \frac{|z_f^* - v_{\tau}|^2}{\alpha^2}. \quad (3.18)$$

Da mesma forma que a primeira versão do CIVR, a fórmula (3.17) evita o problema de condições de contorno e possui a vantagem de não ser diretamente afetada por cáusticas. Diferentemente da versão anterior, porém, a suavização das contribuições no plano final z_f^* é controlada por um *parâmetro ajustável* α . A rigor, em nossa construção, α deve ser um número independente de v_0 , pois a equação (3.13) só é exatamente válida neste caso. No entanto, veremos que é mais interessante escolher $\alpha = \alpha(v_0)$. Ressaltamos que esta escolha é permitida desde que α seja uma função suficientemente suave de v_0 , pois, sob esta condição, (3.13) ainda é *aproximadamente* válida. Nesta segunda versão do CIVR, portanto, existem três aproximações envolvidas: a aproximação semiclássica, a expansão do integrando de (3.13) em torno de v_{τ} e, como acabamos de discutir, a escolha $\alpha = \alpha(v_0)$.

3.3 Filtrando trajetórias

Ambas as versões do método CIVR, definidas pelas equações (3.10) e (3.17), são calculadas a partir de uma integral em um plano v_0 de condições iniciais auxiliares – fazer esta integral é o preço que se paga para evitar lidar com as condições de contorno (2.20). Cada ponto pertencente ao plano v_0 rotula uma trajetória complexa $(u(t), v(t))$ diferente, de modo que podemos escrever, para um instante qualquer t :

$$u(t) = u(z_i, v_0, t) = u(v_0, t) \quad , \quad v(t) = v(z_i, v_0, t) = v(v_0, t) \quad ,$$

onde as condições iniciais são $u(0) = z_i$ e $v(0) = v_0$.

Não obstante, dado um rótulo de entrada z_i , sempre existirá *uma, e somente uma*, trajetória tal que $u(t) = v^*(t)$ para todo t , ou seja, uma trajetória que é *real* nas variáveis (q, p) . Esta trajetória é precisamente aquela que possui a condição inicial:

$$u(0) = z_i \quad , \quad v(0) = z_i^*. \quad (3.19)$$

Para entender melhor, considere um estado $|\psi_t\rangle$ que em $t = 0$ é um estado coerente $|z_i\rangle$, isto é: $|\psi_0\rangle = |z_i\rangle$. Desejamos propagar semiclassicamente este estado inicial com o método CIVR. Precisamos então considerar condições iniciais auxiliares v_0 . Se visualizarmos a função de onda $\psi_0(z^*) = \langle z|z_i\rangle$ no plano z^* , podemos ver que, a trajetória cuja condição inicial é especificada por $v(0) = z_i^*$, é exatamente a trajetória que se origina no centro do estado coerente. Esta trajetória especial será portanto denominada *trajetória central*.

É fato que, em qualquer sistema, a trajetória central sempre dará uma contribuição significativa para o propagador semiclássico, quando não a *maior* contribuição. Por esta razão, ela será tomada como uma trajetória de referência: ao implementarmos numericamente o método, para cada z_i , vamos sempre construir o plano v_0 de condições iniciais auxiliares *ao redor* do ponto z_i^* .

Feita esta observação, voltamos agora à expressão original do propagador semiclássico (2.25); vamos definir a fase D conforme abaixo:

$$D(v_\tau, z_i, \tau) \equiv (S + I) + \frac{i\hbar}{2} (v_\tau^* v_\tau + z_i^* z_i), \quad (3.20)$$

de modo que (2.25) pode ser escrita como:

$$K_\tau^{sc}(v_\tau, z_i) = |\det M_{vv}|^{-\frac{1}{2}} e^{-i\sigma/2} e^{i(D/\hbar)} = |\det M_{vv}|^{-\frac{1}{2}} e^{-i\sigma/2} e^{i\text{Re}[(D/\hbar)]} e^{-\text{Im}[(D/\hbar)]}, \quad (3.21)$$

o que nos mostra que se $\text{Im}[(D/\hbar)]$ ficar muito *negativa* haverá divergência no propagador.

Para a trajetória central, segue de (2.26), (3.19) e da definição (3.20) que:

$$\text{Im}[(D/\hbar)]_{\text{traj. central}} = 0,$$

para todo t , e logo, a trajetória central nunca apresentará divergências desta natureza. Para as demais trajetórias contudo, *não há nada que previna* que tais divergências ocorram. Visto que $K_\tau^{sc}(v_\tau, z_i)$ aparece em ambas as fórmulas integrais (3.10) e (3.17), estas divergências podem arruinar o método CIVR, nas suas duas versões, por isso, este assunto merece atenção especial.

3.3.1 Trajetórias não-contribuintes

A existência de trajetórias que, mesmo obedecendo às equações de movimento, dão origem a uma fase D com parte imaginária negativa, é um problema conhecido e muito estudado, porém, ainda não inteiramente compreendido. A origem destas trajetórias é frequentemente atribuída à deformações proibidas do contorno de integração no método do ponto de sela utilizado para derivar o propagador semiclássico. Trajetórias com estas características não podem ser incluídas no cálculo do propagador, pois dão origem a resultados que não são fisicamente aceitáveis, isto é, levam

à divergência do propagador. Em contrapartida, a única maneira de identificá-las é justamente detectando estas divergências.

Nesta seção ilustraremos esta discussão com um exemplo que foi também analisado em [55]. O sistema em questão é o oscilador quártico puro, cuja Hamiltoniana quântica, e a Hamiltoniana suavizada (adimensionalizada) são dadas abaixo:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{\Lambda \hat{q}^4}{4} \Rightarrow H(u, v) = -\frac{1}{4\mu}(u-v)^2 + \frac{\lambda}{4} \left[\frac{3}{4} + \frac{3}{2}(u+v)^2 + \frac{1}{4}(u+v)^4 \right]. \quad (3.22)$$

A adimensionalização é conforme (A.8), sendo que a relação entre os parâmetros μ e λ e os parâmetros originais, m e Λ , é: $\mu = (\epsilon m b^2 / \hbar)$ e $\lambda = (\Lambda b^4 / \epsilon)$. Na presente discussão, seguindo [55], usaremos $\mu = 1.0$ e $\lambda = 1.0$. Este também é um dos sistemas que trataremos no Capítulo 4.

Suponha que desejamos propagar semiclassicamente o estado inicial $|\psi_0\rangle = |0\rangle$, ou seja, na fórmula do propagador semiclássico teremos $z_i = 0$. Construímos então o plano v_0 de condições iniciais auxiliares ao redor da origem. Como já enfatizamos diversas vezes, cada ponto deste plano rotula uma trajetória $(u(t), v(t))$ a qual, posteriormente, é utilizada no cálculo do propagador. Note agora que, para um determinado instante de tempo τ , a parte imaginária da fase D é uma superfície definida sobre o plano v_0 , tendo em vista que podemos escrever:

$$D = D(v_\tau, z_i, \tau) = D(v_\tau(v_0, z_i), z_i, \tau) = D(v_0, \tau), \quad (3.23)$$

lembrando que z_i está fixo. Será também interessante visualizar as curvas de nível das partes real e imaginária do mapa $v_0 \mapsto v_\tau(v_0)$ ao lado da superfície $\text{Im}[D(v_0, \tau)]$ ⁴. A Fig. 3.1 mostra como é a situação depois que as trajetórias são propagadas por um intervalo de tempo bastante curto ($\tau = 0.020$): a dinâmica do sistema faz com que o plano v_0 seja mapeado em $v_\tau(v_0)$ que por sua vez serve como argumento da fase $D = D(v_\tau(v_0))$. Nesta figura, estão sobrepostas as curvas de nível das partes real e imaginária de v_0 (primeiro quadro) e também de $v_\tau(v_0)$ (segundo quadro). Como v_τ é uma função analítica de v_0 o mapa $v_0 \mapsto v_\tau(v_0)$ é conforme, e as curvas de nível se interceptam perpendicularmente. As curvas de nível da superfície $\text{Im}[D(v_0, \tau)]$ (terceiro quadro) são mostradas juntamente com um mapa de cores. Como podemos ver, até este instante de tempo ($\tau = 0.020$) ainda não existe nenhuma região onde $\text{Im}[D(v_0, \tau)]$ é negativa.

⁴Aqui, por conta da adimensionalização, $(D/\hbar) \rightarrow D$.

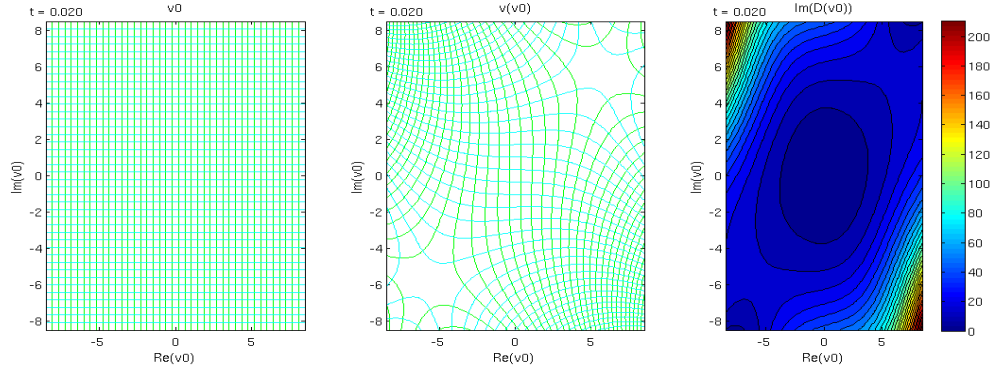


Figura 3.1: Primeiro quadro: sobreposição das curvas de nível das partes real (verde) e imaginária (azul claro) do plano v_0 (grid regular). Segundo quadro: sobreposição das curvas de nível das partes real (verde) e imaginária (azul claro) de $v_\tau(v_0)$. Terceiro quadro: curvas de nível e mapa de cores da superfície $\text{Im}[D(v_0, \tau)]$. O sistema é o oscilador quártico puro (com $\mu = 1.0$, $\lambda = 1.0$ e $z_i = 0$) e o instante de tempo considerado é $\tau = 0.020$.

Note os dois "defeitos" no padrão da malha do mapa $v_\tau(v_0)$ (segundo quadro da Fig. 3.1). Estes são pontos onde $(\partial v_\tau / \partial v_0) = 0$, isto é, são cáusticas. Em termos simples, a análise de [55] nos diz que estes defeitos no mapa $v_\tau(v_0)$ sempre aparecem acompanhados de regiões onde $\text{Im}[D(v_0, \tau)]$ é negativa – a Fig. 3.3 (que se encontra no final desta seção) ilustra este ponto: uma sequência de fotografias de $v_\tau(v_0)$ e $\text{Im}[D(v_0, \tau)]$ para os instantes de tempo $t = 0.10, 0.40, 0.70$ é exibida. No painel do lado direito, as regiões onde $\text{Im}[D(v_0, \tau)] < 0$ são mostradas em branco. Repare como estas regiões surgem sempre nas proximidades das novas cáusticas que aparecem no mapa $v_\tau(v_0)$ (painel esquerdo).

De fato, como é apontado em [55], há uma correlação entre a ocorrência de cáusticas e o aparecimento de regiões onde $\text{Im}[D(v_0, \tau)] < 0$; foi por esta razão que mencionamos anteriormente que as fórmulas integrais que definem as duas versões do método CIVR são afetadas *indiretamente* pelas cáusticas. A medida que o tempo de propagação aumenta, surgem cada vez mais regiões de divergência – este mesmo comportamento é observado em todos os sistemas que são discutidos no Capítulo 4. Como consequência, a aproximação semiclássica se deteriora com o passar do tempo. Isto é inevitável – por um motivo ou outro nenhum método semiclássico é capaz de manter a qualidade da solução no limite de tempos longos, pelo menos não sem aumentar o gasto computacional.

O efeito que as regiões de divergência causam no propagador do método CIVR pode ser apreciado na Fig. 3.2. Nesta figura, o integrando $\kappa(v_\tau, z_i)$ que aparece na fórmula do CIVR-1 [Eq. (3.10)], definido conforme

$$\kappa(v_\tau, z_i) \equiv |\det M_{vv}|^2 K_\tau^{sc}(v_\tau, z_i), \quad (3.24)$$

é mostrado, em função do tempo, para cada uma das trajetórias definidas no plano v_0 de condições iniciais auxiliares que aparece nas figuras 3.3 e 3.1.

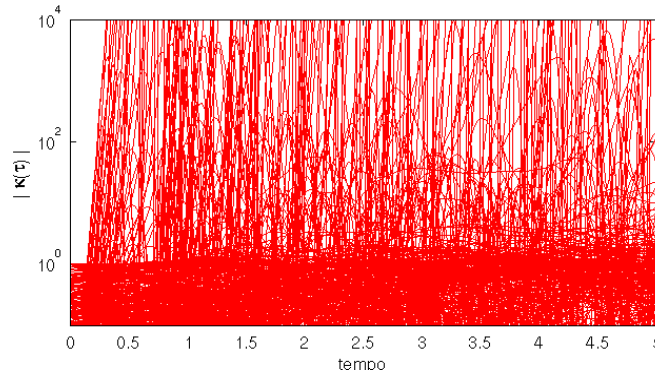


Figura 3.2: Módulo da quantidade $\kappa(v_0, t)$, Eq. (3.24), como função do tempo para as trajetórias do sistema oscilador quártico puro. As condições iniciais auxiliares são as mesmas que aparecem nas figuras 3.3 e 3.1. Note as divergências e oscilações abruptas (a escala vertical é logarítmica).

Se, desavisadamente, tentarmos calcular a função de onda do sistema levando em conta a contribuição de todas estas trajetórias, o resultado é desastroso. Em outras palavras, distinguir adequadamente entre as trajetórias que devem ser incluídas no cálculo e as que não devem, não se trata de uma questão de aprimorar o resultado; se tal distinção não for realizada simplesmente *não haverá* resultado. Chamamos atenção para o fato de que esta dificuldade é inerente às trajetórias complexas: este tipo de complicação não ocorre em outros métodos semiclássicos baseados em representações a valores iniciais, pois, todos eles fazem uso de trajetórias reais.

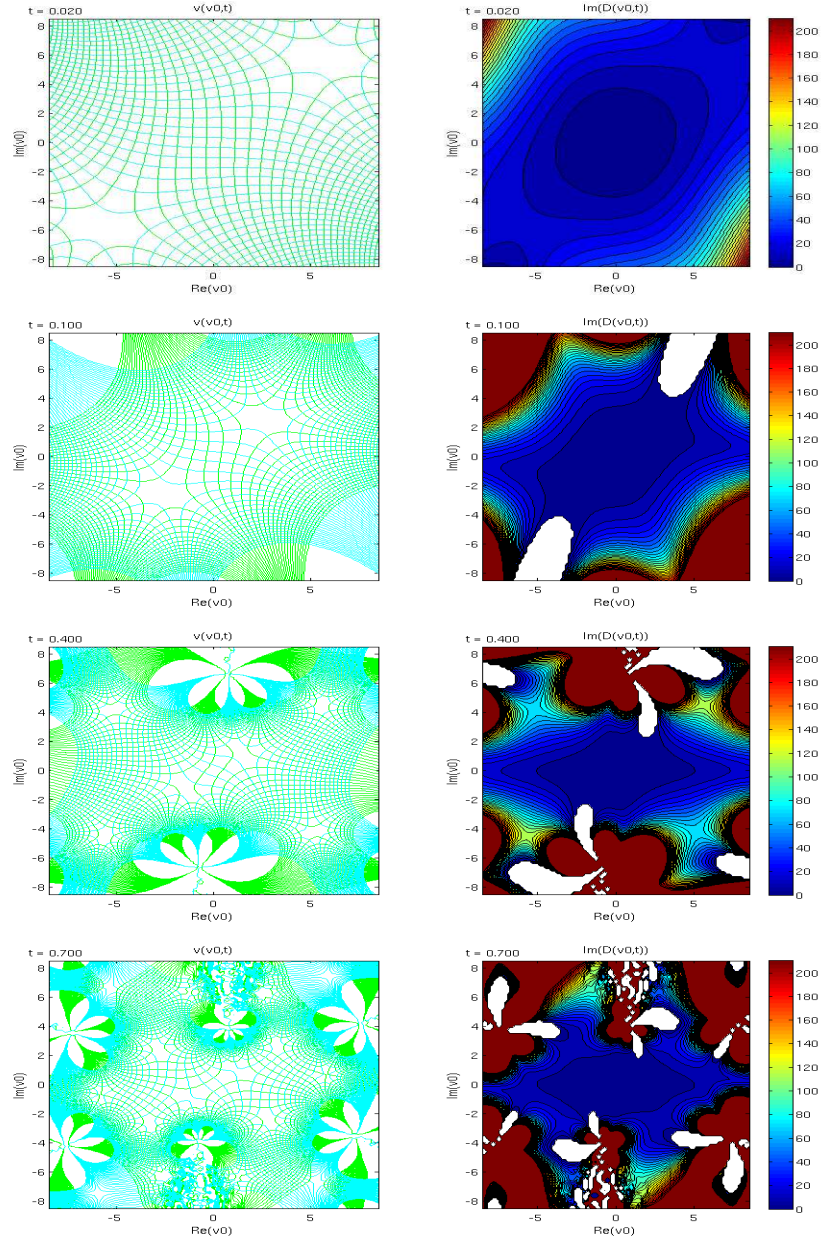


Figura 3.3: Sequência de fotografias dos mapas $v_\tau(v_0)$ e $\text{Im}[D(v_0, \tau)]$ para o oscilador quártico puro, com $z_i = 0$. De cima para baixo, os instantes mostrados são $t = 0.02, 0.10, 0.40, 0.70$. No lado esquerdo: sobreposição das curvas de nível das partes real (verde) e imaginária (azul claro) do mapa $v_\tau(v_0)$. No lado direito: curvas de nível da superfície $\text{Im}[D(v_0, \tau)]$. No lado direito, as regiões onde $\text{Im}[D(v_0, \tau)] < 0$ são mostradas em branco. As regiões onde $\text{Im}[D(v_0, \tau)] > 200$, que é o limite superior do mapa de cores, assumem a mesma cor correspondente a este limite (vermelho escuro).

3.3.2 Filtros *ad hoc* no método CIVR

A conclusão que tiramos da seção anterior é que é absolutamente *indispensável* remover as trajetórias que levam à divergências do tipo $\text{Im}[D(v_0, \tau)/\hbar] < 0$ no propagador. Uma vez que não há maneira de saber *a priori* se uma dada condição inicial, após certo tempo de propagação, dará origem a este tipo de divergência, torna-se necessário divisar mecanismos para *filtrar* as contribuições das trajetórias. Este é o assunto desta seção.

Primeiramente observamos que ainda há um *terceiro* tipo de divergência, que ocorre quando $|\det M_{vv}| \rightarrow \infty$ ⁵. Este tipo de divergência não é discutido em [55], uma vez que na fórmula original do propagador semiclássico, Eq. (2.25), o termo $|\det M_{vv}|$ aparece com potência negativa – apenas quando $|\det M_{vv}| \rightarrow 0$ (cáusticas) o pré-fator causa divergência na mencionada expressão. Nas fórmulas integrais das duas versões do CIVR, Eqs. (3.10) e (3.17), embora as cáusticas não levem à divergência do pré-fator, o limite oposto, $|\det M_{vv}| \rightarrow \infty$, causa problemas. Este tipo de divergência é menos grave do que o que ocorre quando $\text{Im}[D(v_0, \tau)/\hbar] < 0$ (visto que D está no expoente da expressão), mas, como veremos, deve também ser levado em conta.

A idéia dos filtros é monitorar as trajetórias durante o processo de integração e sistematicamente eliminá-las do cálculo na ocasião em que uma divergência for detectada. Para *detectar* uma divergência, estaremos avaliando constantemente (a cada passo de tempo da integração) alguma (ou mais de uma) quantidade que sinalize uma divergência.

As quantidades que escolhemos são, respectivamente, o logaritmo do valor absoluto do integrando $\kappa(v_0, \tau)$:

$$\text{Ln}|\kappa(v_0, \tau)| = -\text{Im}[(S + I)/\hbar] + \frac{3}{2}\text{Ln}|\det M_{vv}| - \frac{1}{2}(v_\tau^* v_\tau + z_i^* z_i),$$

e sua derivada temporal: $d(\text{Ln}|\kappa(v_0, \tau)|)/dt$ ⁶.

A relação entre $\text{Im}[D(v_0, \tau)/\hbar]$ e $\text{Ln}|\kappa(v_0, \tau)|$ é, evidentemente

$$\text{Ln}|\kappa(v_0, \tau)| = \frac{3}{2}\text{Ln}|\det M_{vv}| - \text{Im}[D(v_0, \tau)/\hbar],$$

e a diferença entre monitorar a quantidade $\text{Ln}|\kappa(v_0, \tau)|$ e monitorar $\text{Im}[D(v_0, \tau)/\hbar]$ é bastante clara: a primeira leva em consideração o pré-fator $|\det M_{vv}|$ e, portanto, é capaz de detectar também as divergências do tipo $|\det M_{vv}| \rightarrow \infty$, sendo portanto mais adequada ao método CIVR. Vale a pena mencionar que há uma diferença de sinal envolvida (divergências ocorrem quando $\text{Ln}|\kappa(v_0, \tau)|$ fica

⁵Ao escrever $|\det M_{vv}| \rightarrow \infty$ queremos na verdade dizer " $|\det M_{vv}| \gg a$, onde a é algum número da ordem da unidade".

⁶Estes *filtros heurísticos* foram originalmente propostos por Viscondi [56] no contexto da IVR para o propagador semiclássico na representação de estados coerentes do grupo SU(n).

muito positivo).

A motivação para monitorarmos também $d(\text{Ln}|\kappa(v_0, \tau)|)/dt$, vêm da observação de que ocorrem variações temporais violentas de $|\kappa(v_0, \tau)|$ (vide Fig. 3.2) mesmo quando $\text{Ln}|\kappa(v_0, \tau)|$ ainda não é muito grande. Estas oscilações também causam problemas no cálculo e devem ser filtradas. Repare que a derivada logarítmica mede tais oscilações olhando para a parte real da fase do integrando $\kappa(v_0, \tau)$.

Mais especificamente, estabelecemos valores limitantes, c e d , para as duas quantidades mencionadas. Os valores de corte c e d serão portanto *parâmetros implícitos* do método CIVR. A Fig. 3.4 compara a análise de $\text{Im}[D(v_0, \tau)/\hbar]$, com a análise de $\text{Ln}|\kappa(v_0, \tau)|$ e $d(\text{Ln}|\kappa(v_0, \tau)|)/dt$ para o mesmo sistema discutido na seção anterior – o oscilador quártico puro com $z_i = 0$, $\mu = 1.0$ e $\lambda = 1.0$. Os valores dos parâmetros são $c = 2.0$ e $d = 15.0$. O painel esquerdo corresponde exatamente ao painel direito da Fig. 3.3, onde $\text{Im}[D(v_0, \tau)/\hbar]$ é mostrada sendo que as regiões brancas são regiões onde $\text{Im}[D(v_0, \tau)/\hbar] < 0$. No painel central, $\text{Ln}|\kappa(v_0, \tau)|$ é mostrado, sendo que neste caso, as regiões brancas correspondem à $\text{Ln}|\kappa(v_0, \tau)| > c$. Por último, no painel direito, $d(\text{Ln}|\kappa(v_0, \tau)|)/dt$ é mostrada, sendo que agora as trajetórias pertencentes à região branca são tais que $d(\text{Ln}|\kappa(v_0, \tau)|)/dt > d$. Note a diferença entre os dois primeiros quadros: podemos ver que mesmo regiões onde $\text{Im}[D(v_0, \tau)/\hbar]$ é positiva, devem ser desconsideradas do cálculo do propagador, justamente porque $|\det M_{vv}| \rightarrow \infty$ nestas regiões. Note também como o critério da derivada $d(\text{Ln}|\kappa(v_0, \tau)|)/dt$ é ainda mais restritivo: apenas trajetórias próximas à trajetória central não desenvolvem oscilações violentas (o valor $d = 15.0$ já corresponde a uma derivada bastante abrupta!).

Se, durante o processo de integração do sistema de equações (2.40), uma das seguintes condições for violada:

$$\boxed{\text{Ln}|\kappa(v_0, t)| < c \quad , \quad \frac{d\text{Ln}|\kappa(v_0, t)|}{dt} < d \quad ,} \quad (3.25)$$

diremos que um *evento* ocorreu. Na ocorrência de um evento, podemos tomar providências de várias maneiras. Por exemplo, podemos descartar *completamente* a trajetória em questão, desde o instante inicial. Esta, porém, não é uma estratégia muito boa, pois acaba por eliminar contribuições importantes para tempos curtos. Alternativamente, podemos excluir a contribuição da trajetória em questão do cálculo do propagador apenas *durante* os instantes de tempo em que as condições (3.25) não são satisfeitas. À primeira vista, isso parece razoável, pois, observando com cuidado a sequência de fotografias na Fig. 3.3, vemos que as regiões em branco, nos três quadros, passeiam pelo plano v_0 e regiões onde antes haviam contribuições "ruins" podem, em um instante de tempo futuro, virem a ser novamente habitadas por contribuições "boas".

A experiência nos mostra, contudo, que, quando um evento é detectado, a trajetória já apre-

senta um comportamento numericamente instável. Por exemplo, para fazer a figura 3.3 foi preciso prosseguir com o processo de integração mesmo depois que alertas de convergência da solução foram emitidos pelo integrador numérico (caso contrário a figura ficaria com buracos). No cálculo das fórmulas integrais (3.10) e (3.17), é particularmente arriscado manter trajetórias numericamente instáveis (ou que se comportaram de maneira instável durante alguns instantes de tempo) pois a fase de cada contribuição deve ser avaliada de forma muito precisa para dar conta dos efeitos de interferência.

Tendo em vista a discussão acima, a estratégia que adotaremos frente a ocorrência de um evento no instante t_e , consistirá em descartar a contribuição da trajetória em questão para todos os instantes futuros, ou seja, a trajetória não contribuirá para $t > t_e$. Mesmo este procedimento não se vê livre de alguns inconvenientes. Por exemplo, a medida que avançamos no tempo, mais e mais órbitas começam a divergir e, como estamos abruptamente removendo estas contribuições do cálculo do propagador, o resultado final, quando visto como uma animação, apresentará descontinuidades. Além disso, a norma de uma função de onda calculada desta maneira apresentará um caráter errático, ora crescendo, ora diminuindo, dependendo dos valores dos parâmetros c e d . Estes dois inconvenientes, contudo, não trazem maiores preocupações. Em primeiro lugar, quanto à aparência temporal descontínua, pode-se esperar que ela só seja facilmente percebida quando olhamos a evolução temporal da própria função de onda semiclássica; se calcularmos um observável usando tal função de onda, este comportamento descontínuo será atenuado pelo cálculo do valor médio. Com respeito à normalização, é de conhecimento geral que a própria fórmula original do propagador semiclássico (2.25) não descreve uma evolução temporal unitária (exceto, é claro, nos casos em que a aproximação semiclássica é exata). Embora seja interessante e desejável que a introdução de uma fórmula integral conserte este problema, isto não é essencial, visto que é perfeitamente justificável normalizar *à mão* a função de onda, após o cálculo. De qualquer forma, veremos que, apesar dos inconvenientes mencionados acima, o método CIVR é capaz de manter a normalização da função de onda semiclássica dentro de limites aceitáveis.

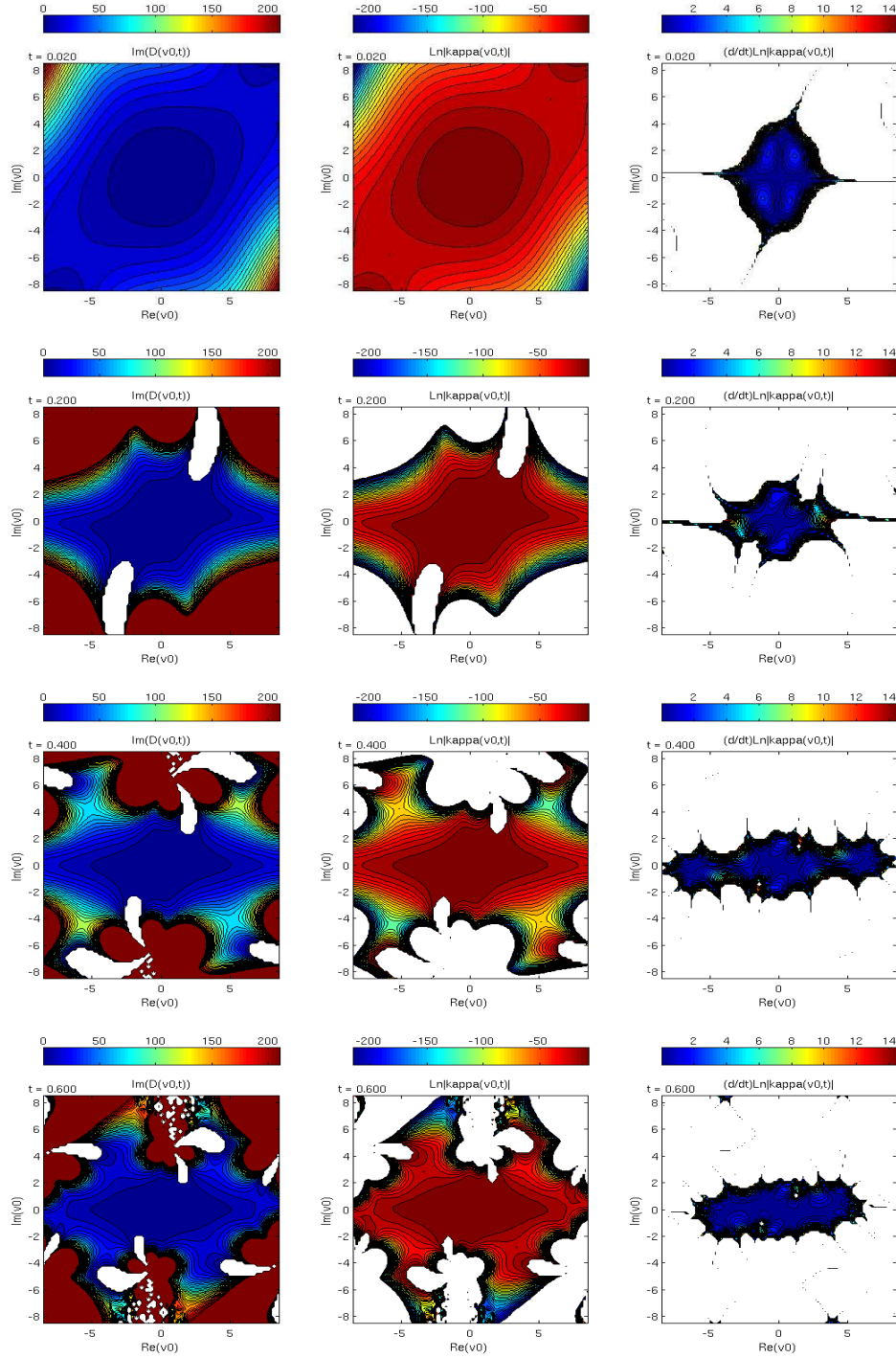


Figura 3.4: Comparação entre os mapas (da esquerda para direita): $\text{Im}[D(v_0, t)/\hbar]$, $\text{Ln}|\kappa(v_0, t)|$ e $d(\text{Ln}|\kappa(v_0, t)|)/dt$. Os gráficos são curvas de nível destes mapas, juntamente com um esquema de cores (vide legenda). Sistema: oscilador quártico puro, com $z_i = 0$, $\mu = 1.0$, $\lambda = 1.0$. De cima para baixo, uma sequência de fotografias é mostrada para os instantes $t = 0.02, 0.20, 0.40, 0.60$. As regiões brancas correspondem, respectivamente à $\text{Im}[D(v_0, t)/\hbar] < 0$, $\text{Ln}|\kappa(v_0, t)| > c$ e $d(\text{Ln}|\kappa(v_0, t)|)/dt > d$, com $c = 2.0$ e $d = 15.0$. Nos quadros da esquerda, as regiões onde $\text{Im}[D(v_0, t)/\hbar] > 200$, que é o limite superior da barra de cores, assumem a mesma cor correspondente a este limite (vermelho escuro).

Página intencionalmente deixada em branco.

Capítulo 4

Aplicações

Tendo em mãos as fórmulas integrais do método CIVR [em suas duas versões, Eqs. (3.10) e (3.17)], vamos agora aplicá-las na resolução de alguns sistemas simples. Após uma breve seção onde chamamos atenção para alguns detalhes envolvidos na implementação numérica do método, apresentamos e discutimos nossos resultados. O objetivo deste capítulo é mostrar que o método CIVR, cujo principal diferencial em relação à outros métodos IVR, é o uso de trajetórias complexas, vêm a ser uma aproximação semiclássica tão boa quanto os métodos IVR baseados em trajetórias reais, dentre os quais o método de Herman-Kluk (HK) é o principal representante.

4.1 Implementação numérica

Antes de apresentarmos os resultados obtidos com o método CIVR, faremos alguns comentários e observações de caráter técnico com respeito à implementação numérica.

1. *Estados iniciais*: cada um dos sistemas estudados na próxima seção estará sujeito à seguinte restrição: o estado inicial será um estado coerente; ou seja, trabalharemos com estados iniciais da forma $|\psi_0\rangle = |z_i\rangle$, onde $|z_i\rangle$ é um elemento da base de estados coerentes. Isto significa que a função de onda semiclássica, $\psi_\tau^{sc}(z_f^*)$ será dada pelo próprio propagador semiclássico:

$$\psi_\tau^{sc}(z_f^*) = K_\tau^{sc}(z_f^*, z_i). \quad (4.1)$$

2. *Discretização da integral* $\int d^2v_0$: como já mencionamos, ao calcularmos o propagador $K_\tau^{sc}(z_f^*, z_i)$, faremos a integral sobre condições iniciais $\int d^2v_0$ somente em uma região próxima à condição inicial correspondente à trajetória central. Esta integral deve ser *discretizada*. Sob circuns-

tâncias mais gerais, Shalashilin e Child [44] recomendam a discretização:

$$\hat{1} = \int \frac{d^2z}{\pi} |z\rangle \langle z| = \sum_j \sum_k |z_j\rangle (\Omega^{-1})_{jk} \langle z_k|, \quad (4.2)$$

onde os $|z_j\rangle$'s podem se encontrar distribuídos sobre o plano z [ou espaço de fases (q, p)] de maneira não necessariamente regular¹. A matriz $\Omega_{jk} = \langle z_j | z_k \rangle$ é chamada *matriz de overlap*. Contudo, a equação (4.2) envolve duas somas sobre todos os elementos da base $|z\rangle$ e isto representa um gasto computacional considerável. Por esta razão, adotaremos a discretização mais simples:

$$\hat{1} \approx \sum_k \left(\frac{\Delta^2 z''_k}{\pi} \right) |z''_k\rangle \langle z''_k|, \quad (4.3)$$

que é válida de forma aproximada mas produz resultados bastante satisfatórios quando os $|z_j\rangle$'s formam um grid regular. A equação (4.3) substituirá a relação de clausura utilizada no primeiro passo da dedução do método CIVR-1, que é introduzida em (3.2). Trocando z''^* por v_τ :

$$\hat{1} \approx \sum_k \left(\frac{\Delta^2 v_k}{\pi} \right) |v_k^*\rangle \langle v_k^*| = \left(\frac{\Delta q_0 \Delta p_0}{2\pi\hbar} \right) \sum_k |v_k^*\rangle |\det M_{vv,k}|^2 \langle v_k^*|. \quad (4.4)$$

Na segunda igualdade, podemos fatorar o elemento de área $(\Delta q_0 \Delta p_0 / 2\pi\hbar)$ [que aparece no lugar de $(d^2 v_0 / \pi)$] uma vez que o plano v_0 [plano (q_0, p_0)] será construído como uma malha de espaçamentos regulares, sendo Δq_0 e Δp_0 os respectivos incrementos dos eixos q_0 e p_0 . De maneira semelhante, no método CIVR-2, a identidade (3.11) é discretizada de acordo com:

$$1 \approx \sum_k \left(\frac{\Delta^2 v_k}{\pi} \right) \alpha_k^{-2} e^{-|z_f^* - v_k|^2 / \alpha_k^2} = \left(\frac{\Delta q_0 \Delta p_0}{2\pi\hbar} \right) \sum_k \alpha_k^{-2} |\det M_{vv,k}|^2 e^{-|z_f^* - v_k|^2 / \alpha_k^2},$$

onde o índice k em α significa que $\alpha = \alpha(v_0)$.

3. *Escolha da largura α* : no método CIVR-2, Eq. (3.17), devemos escolher o valor do parâmetro ajustável α . Conforme pode ser visto em (3.13), a contribuição que um dado ponto z_f^* recebe da integral, é devida apenas àquelas trajetórias cujas coordenadas no tempo final τ são tais que v_τ se encontre em uma região ao redor de z_f^* . Outra maneira de pensar, que melhor se adequa a esta discussão, é que cada trajetória $(u(t), v(t))$, no tempo final τ , deixará uma con-

¹Na prática um conjunto discreto e *finito* de estados $|z\rangle$ é utilizado de maneira que a Eq. (4.2) é válida apenas na região do plano z sobre a qual estes estados se encontram distribuídos.

tribuição para todos os pontos z_f^* que se encontrarem nas proximidades da sua coordenada v_τ . Nos dois casos, o raio desta região é, essencialmente, a largura α ; ou seja, α controla a *região de influência* de cada trajetória no plano z_f^* .

Observe que, tomando α muito pequeno, estamos recaindo no problema original, pois assim, apenas as poucas trajetórias que aterrisam precisamente sobre z_f^* [isto é, apenas as trajetórias que satisfazem exatamente as condições de contorno (2.20)] contribuirão significativamente neste ponto, e todo o desenvolvimento da fórmula integral, que foi construída justamente com o propósito de suavizar as contribuições em cada z_f^* , é inutilizado. Por outro lado, tomando α muito grande, estaremos nos distanciando demasiadamente do problema original; cada trajetória contribuirá quase que uniformemente em todo o plano z_f^* (note que a contribuição está normalizada), o que levará a resultados precários.

A idéia é, portanto, escolher α de modo que a região de influência de cada trajetória seja apenas extensa o suficiente para que as condições de contorno originais (2.20) sejam *aproximadamente* satisfeitas. De fato, tomaremos um valor particular de α para cada trajetória, isto é, teremos $\alpha = \alpha(v_0)$. Como já foi apontado na Seção 3.2, isto é permitido.

Mais especificamente, a escolha que vamos adotar é a seguinte:

$$\alpha = \alpha(v_0) = \sqrt{|\det M_{vv}(v_0, \tau)|} . \quad (4.5)$$

Tal escolha estabelece uma relação entre a *estabilidade* da trajetória e a extensão de sua região de influência: quanto mais as coordenadas v_τ se *espalharem* pelo plano z_f^* , maior será $|\det M_{vv}|$; portanto *maior* será a extensão da região de influência e mais *uniforme* a contribuição em todo o plano z_f^* ; por outro lado, se a trajetória for estável, $|\det M_{vv}| \approx 1$ e a contribuição será bem localizada (mas também *suave*) em uma certa região do plano z_f^* .

4. *Filtros do método CIVR-2*: se utilizarmos na segunda versão do método CIVR, Eq. (3.17), os mesmos esquemas de filtragem de trajetórias que serão utilizados na primeira versão, Eq. (3.10), que são aqueles discutidos na Seção 3.3, o resultado final de ambas as fórmulas integrais será muito parecido. Para enriquecer os resultados, adotaremos um procedimento um pouco diferente no caso da segunda versão, que descrevemos a seguir.

A expressão (3.17) que define o método CIVR-2, pode ser escrita como:

$$K_\tau^{civr}(z_f^*, z_i) = \int \frac{d^2 v_0}{\pi} \left(\frac{|\det M_{vv}|^{\frac{3}{2}}}{\alpha^2} \right) \exp[\Phi_\tau(z_f^*, v_0, z_i)] e^{-i\sigma/2} , \quad (4.6)$$

onde a fase Φ é dada por:

$$\begin{aligned} \Phi_\tau(z_f^*, v_0, z_i) = & i(S + I)/\hbar + u_\tau(z_f^* - v_\tau) + \dots \\ & + \frac{1}{2}(M_{uv}M_{vv}^{-1})(z_f^* - v_\tau)^2 - \frac{1}{2}|z_f^*|^2 - \frac{1}{2}|z_i|^2 - \frac{|z_f^* - v_\tau|^2}{\alpha^2}. \end{aligned} \quad (4.7)$$

A fase Φ é a análoga da fase D que foi utilizada na análise preliminar das trajetórias não-contribuintes na Seção 3.3. Divergências ocorrerão se $\text{Re}[\Phi_\tau(z_f^*, v_0)]$ ficar muito *positiva*. Repare que, diferentemente da quantidade $\text{Im}[D(v_0, \tau)/\hbar]$, ou ainda, $\text{Ln}|\kappa(v_0, \tau)|$ que é monitorada pelos filtros desenvolvidos na Seção 3.3, $\text{Re}[\Phi_\tau(z_f^*, v_0)]$ também depende do ponto z_f^* . A idéia é levar esta dependência em conta no procedimento de filtragem; faremos isso estabelecendo os critérios:

$$\boxed{\text{Re}[\Phi_\tau(z_f^*, v_0)] < 1 \quad , \quad |\det M_{vv}(v_0, \tau)| < f |\det M_{vv}(z_i^*, \tau)|} \quad (4.8)$$

Note que fazer $\text{Re}[\Phi] < 1$ em (4.6), é algo similar a fazer $-\text{Im}(S) < \hbar$, o que, por sua vez, é coerente do ponto de vista semiclassico: com \hbar *finito*, trajetórias com $0 < -\text{Im}(S) < \hbar$ correspondem à contribuições de primeira ordem em \hbar .

Como já for discutido na Seção 3.3, ao filtrar as trajetórias, não podemos deixar de levar em consideração o pré-fator no integrando das fórmulas IVR. Neste caso, substituindo (4.5) em (4.6), o pré-fator vêm a ser $|\det M_{vv}(v_0, \tau)|^{\frac{1}{2}}$. Esta é a razão para incluirmos a segunda inequação em (4.8): aqui, $|\det M_{vv}(z_i^*, \tau)|$ é o *valor de referência* do determinante de M_{vv} , correspondente à trajetória central (note a diferença no argumento: no valor de referência, $v_0 = z_i^*$). O fator f , que será o novo parâmetro ajustável do método (uma vez que fixamos a escolha de α), nos dá, portanto, o valor limite de $|\det M_{vv}(v_0, \tau)|$ em *termos do valor correspondente para a trajetória central*. Esta escolha têm em vista o fato de que, em certos casos, mesmo o determinante de M_{vv} da trajetória central assume valores grandes (embora não haja divergência propriamente dita) e, ao estabelecer um valor absoluto para este limite, existe a possibilidade de que a trajetória central seja removida do cálculo, o que é inaceitável.

5. *Utilização de bases intermediárias no método CIVR-1*: note que, na primeira versão do método, podemos obter diretamente o ket $|\psi_\tau\rangle$; basta deletar o bra $\langle z_f|$ de ambos os lados da igualdade em (3.10):

$$|\psi_\tau\rangle = \int \frac{d^2 v_0}{\pi} |v_\tau^*\rangle |\det M_{vv}|^2 K_\tau^{sc}(v_\tau, z_i). \quad (4.9)$$

Isto é extremamente conveniente, pois permite a obtenção direta das funções de onda $\psi_\tau(x)$, $\psi_\tau(p)$ e $\psi_\tau(n)$ [os brackets necessários, $\langle x|v_\tau^*\rangle$, $\langle p|v_\tau^*\rangle$ e $\langle n|v_\tau^*\rangle$ são dados no Capítulo 1 pelas

equações (1.32), (1.34) e (1.15), respectivamente] o que, por sua vez, possibilita a construção do propagador $K_\tau^{sc}(z_f^*, z_i)$ mediante o uso destas bases intermediárias. Por exemplo, podemos usar a base $|n\rangle$ como intermediária da seguinte forma:

$$K_\tau^{civr}(z_f^*, z_i) = \sum_n \langle z_f | n \rangle \int \frac{d^2 v_0}{\pi} \langle n | v_\tau^* \rangle |\det M_{vv}|^2 K_\tau^{sc}(v_\tau, z_i) . \quad (4.10)$$

Com a discretização (4.4) esta expressão fica escrita como:

$$K_\tau^{civr}(z_f^*, z_i) = \left(\frac{\Delta q_0 \Delta p_0}{2\pi\hbar} \right) \sum_j \langle z_f | n_j \rangle \sum_k \langle n_j | v_k^* \rangle \kappa_k(\tau) , \quad (4.11)$$

onde $\kappa_k(\tau) = |\det M_{vv,k}|^2 K_\tau^{sc}(v_k, z_i)$. A possibilidade de quebrar o braket $\langle z_f | v_k \rangle$ em duas metades traz um grande ganho computacional: considere que o tamanho do grid que representa o plano z_f^* seja 60×60 ; serão portanto 3600 valores de z_f^* a serem considerados. Tipicamente, nos sistemas de um grau de liberdade, são utilizadas em torno de 2000 trajetórias para calcular o propagador. O objeto $\langle z_f | v_k^* \rangle$ é, portanto, uma matriz de tamanho 3600×2000 . Essencialmente, o que estamos fazendo ao escrever (4.11) é quebrar esta matriz em um produto entre outras duas. No caso do potencial quártico estudado na próxima seção, as projeções $\langle n | v_k^* \rangle$ são praticamente nulas para $n > 30$. Ou seja, ao avaliar (4.11), estaremos fazendo a integral sobre trajetórias apenas para 30 valores de n , ao invés dos 3600 valores de z_f^* que seriam necessários para avaliar (3.10) diretamente. O mesmo vale quando utilizamos as bases $|x\rangle$ e $|p\rangle$ como intermediárias, visto que, tipicamente, os eixos x e p são discretizados com cerca de 1000 pontos.²

É necessário, contudo, certo cuidado ao empregar as representações intermediárias. A base $|n\rangle$, por exemplo, é adequada a sistemas ligados, especialmente os que confinam a função de onda em uma região próxima à origem do plano z_f^* . Já para problemas não ligados, onde a função de onda pode se espalhar por todo o plano z_f^* , o uso da base $|p\rangle$, ou $|x\rangle$ como intermediária é mais apropriado – isto pode ser facilmente entendido olhando para a Fig. 1.1.

6. *Adimensionalização*: trabalharemos sempre com variáveis adimensionais, sendo que a adimensionalização será de acordo com as relações (A.8) – vide Apêndice A para mais detalhes. Desta maneira, a largura b da base de estados coerentes e a constante de Planck \hbar não aparecerão explicitamente nas equações. Isto equivale a fazer $b = 1.0$ e $\hbar = 1.0$ em todas as expressões.

²A utilização de bases intermediárias que utilizamos aqui faz o mesmo papel que a expansão multinomial empregada em [56] no contexto da IVR para o propagador semiclássico na representação de estados coerentes do grupo $SU(n)$.

4.2 Potencial quártico

O primeiro sistema que será estudado é uma partícula de massa m submetida a um potencial quártico, que inclui também um termo harmônico. A Hamiltoniana quântica é

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\Omega^2 \hat{q}^2}{2} + \frac{\Lambda \hat{q}^4}{4}, \quad (4.12)$$

onde Ω é a frequência natural do termo harmônico e Λ a constante de acoplamento do termo quártico. Este mesmo sistema também foi estudado em [52]. A dinâmica das trajetórias complexas é governada pela Hamiltoniana suavizada $H(u, v) = \langle z | \hat{H} | z \rangle$ que, após a adimensionalização do sistema de acordo com a prescrição (A.8), assume a forma:

$$H = \left(\frac{1+\mu^2\omega^2}{2\mu} \right) (uv + \frac{1}{2}) - \left(\frac{1-\mu^2\omega^2}{2\mu} \right) \left(\frac{u^2+v^2}{2} \right) + \frac{\lambda}{4} \left[\frac{3}{4} + \frac{3}{2}(u+v)^2 + \frac{1}{4}(u+v)^4 \right], \quad (4.13)$$

sendo que a relação entre os parâmetros originais m , Ω e Λ e os correspondentes parâmetros adimensionais μ , ω e λ , em termos da largura b da base de estados coerentes (escala de comprimento) e da constante de escala de energia ε , é:

$$\mu = \frac{\varepsilon m b^2}{\hbar^2}, \quad \omega = \frac{m \Omega b^2}{\hbar}, \quad \lambda = \frac{\Lambda b^4}{\varepsilon}. \quad (4.14)$$

Estudaremos dois casos: o *regime perturbativo*, quando o termo quártico é pequeno frente o termo harmônico, e o caso do *oscilador quártico puro*, quando existe apenas o termo quártico.

4.2.1 Regime perturbativo

Por comodidade, mostramos abaixo a Hamiltoniana quântica, adimensionalizada:

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu} (\hat{p}^2 + \mu^2 \omega^2 \hat{q}^2) + \frac{\lambda \hat{q}^4}{4}. \quad (4.15)$$

Neste primeiro caso, os valores dos parâmetros do sistema, juntamente com os valores de posição e momento do estado coerente inicial $|z_i\rangle$ serão:

$$\boxed{\mu = 1.00 \quad , \quad \omega = 1.00 \quad , \quad \lambda = 0.40 \quad \text{com:} \quad q_i = -2.00 \quad , \quad p_i = 0.00} \quad (4.16)$$

A Fig. 4.1 mostra esquematicamente a situação em $t = 0$.

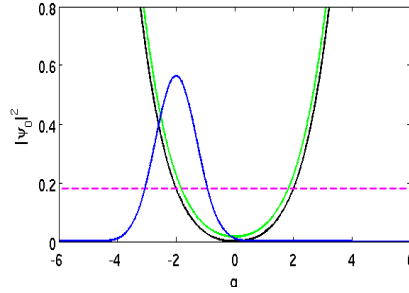


Figura 4.1: Potencial quártico, regime perturbativo: situação inicial do sistema. Os valores dos parâmetros são dados no texto. A linha azul mostra o estado coerente inicial (módulo ao quadrado) $|z_i\rangle$ na representação x (a escala no eixo vertical corresponde à esta curva somente). A linha preta mostra a curva do potencial quártico clássico $V_{cl}(q) = \lambda q^4/4$ e a linha verde o potencial suavizado $V(q) = \lambda \langle z | (\hat{q}^4/4) | z \rangle$. A linha tracejada corresponde à energia do estado inicial.

O plano v_0 de condições iniciais auxiliares, ou ainda, plano (q_0, p_0) , é construído ao redor de $(-2.0, 0.0)$ indo de -8.0 à 4.0 no eixo q_0 e de -8.0 à 8.0 no eixo p_0 , sendo que os incrementos são $\Delta q_0 = 0.20$ e $\Delta p_0 = 0.20$, totalizando 4940 condições iniciais além da trajetória central. Passaremos a usar a seguinte notação compacta para abreviar estas especificações:

$$v_0 = (q_0, p_0) : q_0 = (-8.0 : 0.20 : 4.0) \text{ e } p_0 = (-8.0 : 0.20 : 8.0) , 4940 \text{ traj.} \quad (4.17)$$

Devemos ressaltar que o mesmo *grid* v_0 de condições iniciais auxiliares foi utilizado no método HK, sendo que as condições iniciais *reais* deste método são dadas em (C.16). Embora o número de trajetórias possa parecer alto, veremos logo mais que, no método CIVR, grande parte delas é removida pelos processos de filtragem. No método HK, todas as trajetórias participam do cálculo da fórmula integral, visto que não existe o problema das trajetórias não-contribuintes³.

A partir destas condições iniciais, integramos o sistema de equações (2.40) e obtemos as trajetórias complexas. Os filtros correspondentes aos critérios (3.25) foram ajustados com os valores de corte: $c = 4.0$, $d = 20.0$. A Fig. 4.2 mostra algumas trajetórias depois destes filtros terem sido aplicados: do lado esquerdo, as projeções Q_R e Q_I – ver Eq. (2.31) – são mostradas em função do tempo para 2000 trajetórias (escolhidas aleatoriamente entre as 4940 que foram utilizadas no cálculo); do lado direito, o módulo da quantidade $\kappa(v_0, \tau)$, definida na Eq. (3.24), é mostrado em função do tempo para o mesmo conjunto de trajetórias. Repare como a densidade de linhas diminui com o passar do tempo, por conta do processo de filtragem. Essas trajetórias serão empregadas na fórmula integral do método CIVR-1. No método CIVR-2, o valor escolhido para o parâmetro f

³No entanto, em um dos sistemas estudados (espalhamento por barreira de potencial) algumas trajetórias reais precisaram ser desconsideradas do cálculo do propagador de Herman-Kluk – mais detalhes na Seção 4.3.

[que aparece na Eq. (4.8)] foi $f = 6.0$.

No método CIVR-1, usamos a base intermediária $|n\rangle$ para obter o propagador, da maneira descrita na Seção 4.1. A Fig. 4.3 mostra $|\psi_n|^2$ para vários instantes de tempo; note como somente os estados de número de ocupação mais baixos participam da dinâmica.

A evolução temporal da função de onda do sistema, escrita na representação de estados coerentes – isto é, $\psi_\tau(z_f^*)$ – pode ser vista na sequência de fotografias da Fig. 4.4. Mais especificamente, são comparadas as funções de onda $|\psi_\tau(z_f^*)|^2$ obtidas com os métodos (da esquerda para direita): CIVR-1, CIVR-2, método de Herman-Kluk (HK) e o método Split Time Operator (STOM) [estes dois últimos métodos são descritos nos Apêndices C e B, respectivamente]. Note como a função de onda obtida com o CIVR-2 apresenta um aspecto mais "quebradiço". Isto porque o procedimento de filtragem dividido para esta versão do método, com base nos critérios (4.8), leva em conta a dependência explícita em z_f^* do integrando, fazendo com que o resultado dependa de uma forma sensível de z_f^* .

Nas Figs. 4.5 e 4.6 a mesma evolução temporal é mostrada na representação de posição; na primeira os métodos HK e STOM são comparados com o CIVR-1 e na segunda, comparados com o CIVR-2 – ver legendas para maiores detalhes.

Um mapa do plano v_0 , referente ao método CIVR-1, é mostrado na Fig. 4.8. O esquema de cores neste mapa têm o seguinte significado: a cor de cada ponto nos diz *até qual instante de tempo* a trajetória com a condição inicial correspondente àquele ponto contribuiu para a fórmula integral. Lembrando que o filtro neste caso, descarta a trajetória *a partir* do momento em que uma das condições (3.25) é violada. Observe, portanto, que grande parte das trajetórias é removida passados alguns poucos instantes; de fato, no instante final ($t_f = 10.0$ – vide escala na barra de cores, do lado direito) apenas uma pequena região, nas vizinhanças da trajetória central, segue contribuindo.

Na sequência, a Fig. 4.7 mostra as normalizações das funções de onda obtidas com os métodos CIVR-1, CIVR-2 e HK, em função do tempo. Podemos ver que o método de HK mantém uma normalização muito mais uniforme, se comparada com a dos métodos CIVR; isto, naturalmente, se deve ao fato de que não é necessário sistematicamente filtrar as trajetórias (reais) deste método.

Finalmente as duas versões do método CIVR são comparadas diretamente na Fig. 4.9 juntamente com a solução exata (método STOM).

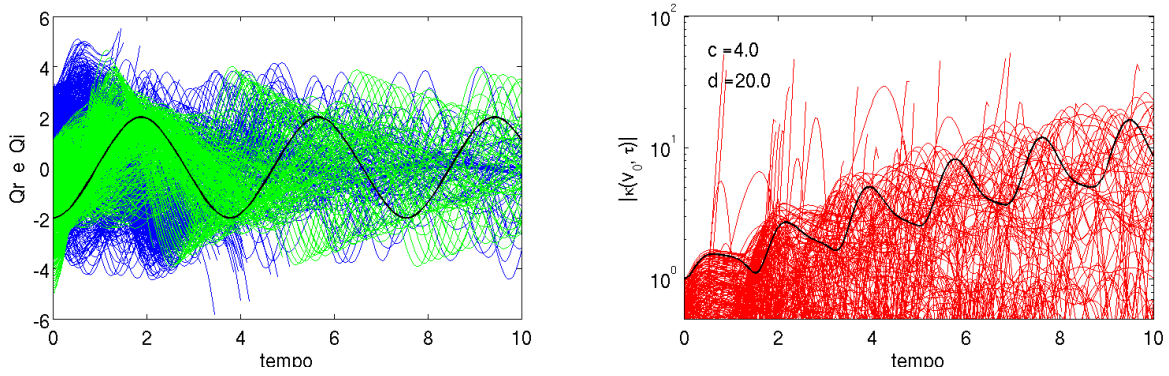


Figura 4.2: Esquerda: projeções $Q_R(t) = \text{Re}[q(t)]$ (verde) e $Q_I(t) = \text{Im}[p(t)]$ (azul), para 2000 trajetórias (escolhidas aleatoriamente) do oscilador quártico no regime perturbativo. Direita: valores correspondentes de $|\kappa(v_0, \tau)|$. Nos dois gráficos, a linha preta diz respeito à trajetória central.

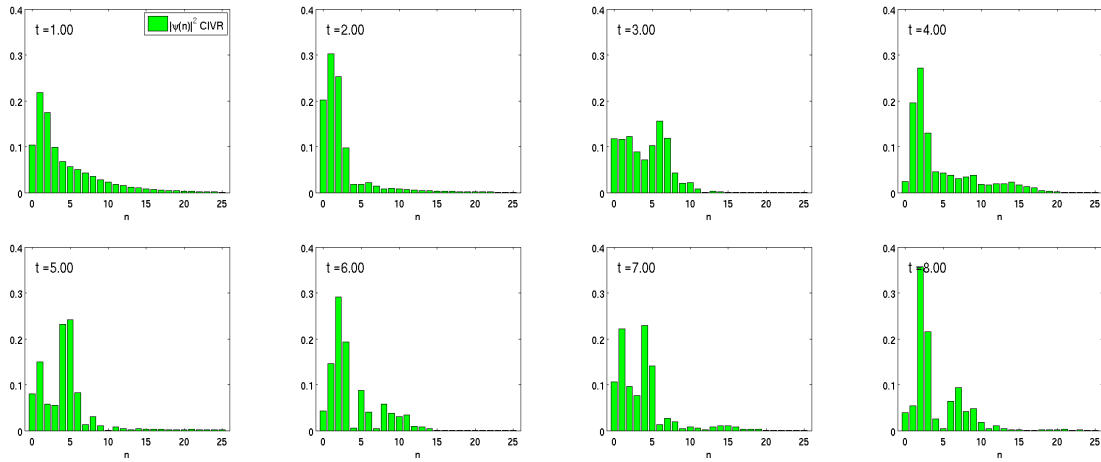


Figura 4.3: Histograma de $|\psi_t(n)|^2$ para alguns instantes de tempo. No sistema quártico, regime perturbativo, a função de onda $\psi(n)$ é usada como base intermediária no cálculo do propagador semiclássico.

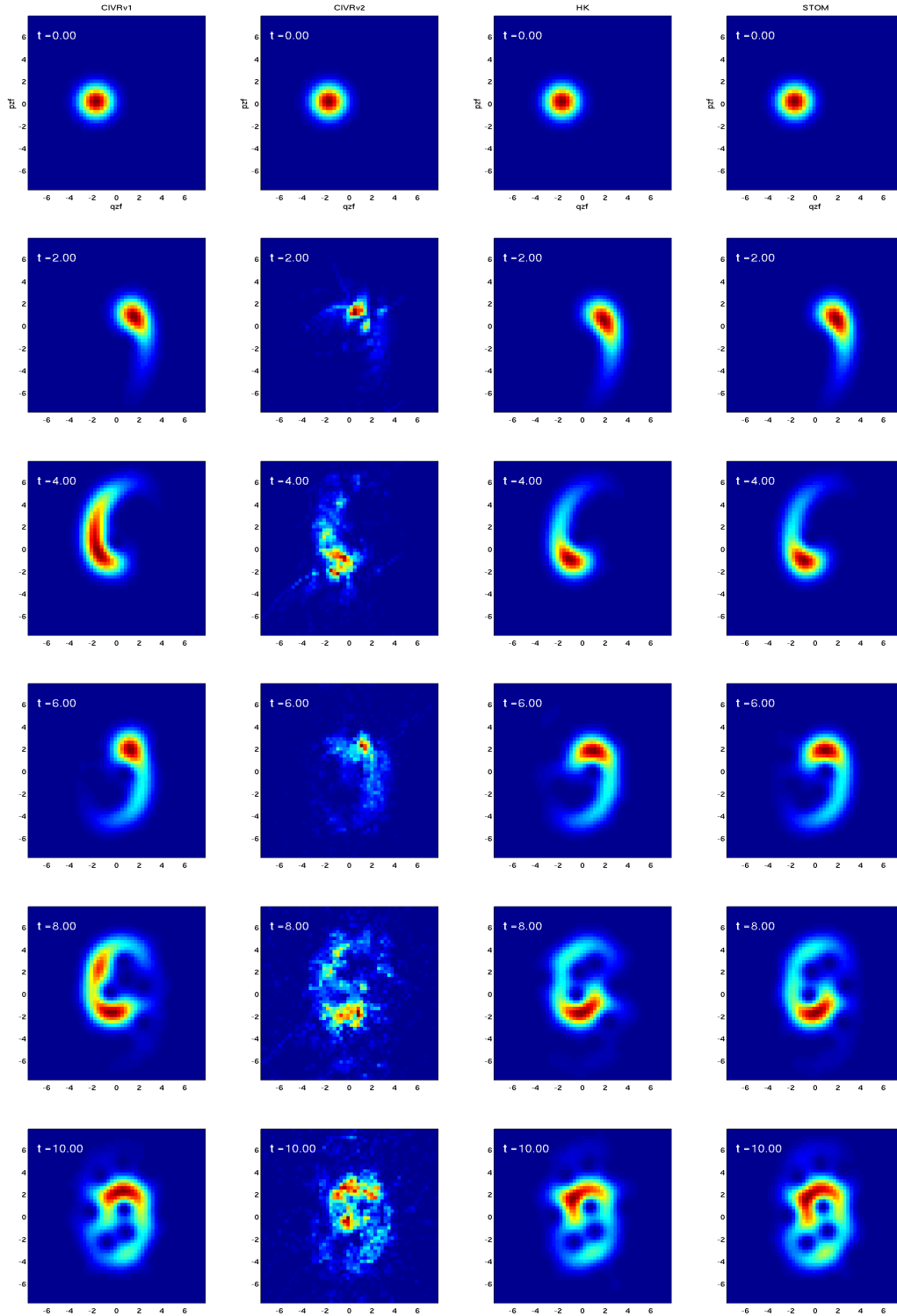


Figura 4.4: Evolução temporal de um estado coerente em um potencial quártico (4.13) – regime perturbativo ($\mu = 1.0$, $\omega = 1.0$ e $\lambda = 0.40$). O estado inicial é $|z_i\rangle = |q_i p_i\rangle$, com $q_i = -2.0$ e $p_i = 0.0$. Visualização no espaço de fases (q, p) da função de onda de $|\psi_t\rangle$ na representação de estados coerentes, isto é: $\psi_t(q, p) = \langle z|\psi_t\rangle$. A sequência de fotografias (de cima para baixo) mostra o sistema nos instantes de tempo de $t_0 = 0.0$ até $t_f = 10.0$ em intervalos $\Delta t = 2.0$. Em cada quadro, da esquerda para direita, temos as soluções obtidas com: CIVR-1, CIVR-2, HK e STOM (exato), respectivamente.



Figura 4.5: Evolução temporal de um estado coerente em um potencial quártico (regime perturbativo) na representação de posição. O estado inicial e os parâmetros da Hamiltoniana são os mesmos que os da Fig. 4.4. As soluções dos métodos: CIVR-1, HK e STOM são sobrepostas em todos os gráficos – ver legenda no primeiro quadro. O lado esquerdo de cada quadro mostra $\text{Re}[\psi(x)]$ e o direito mostra $|\psi(x)|^2$.

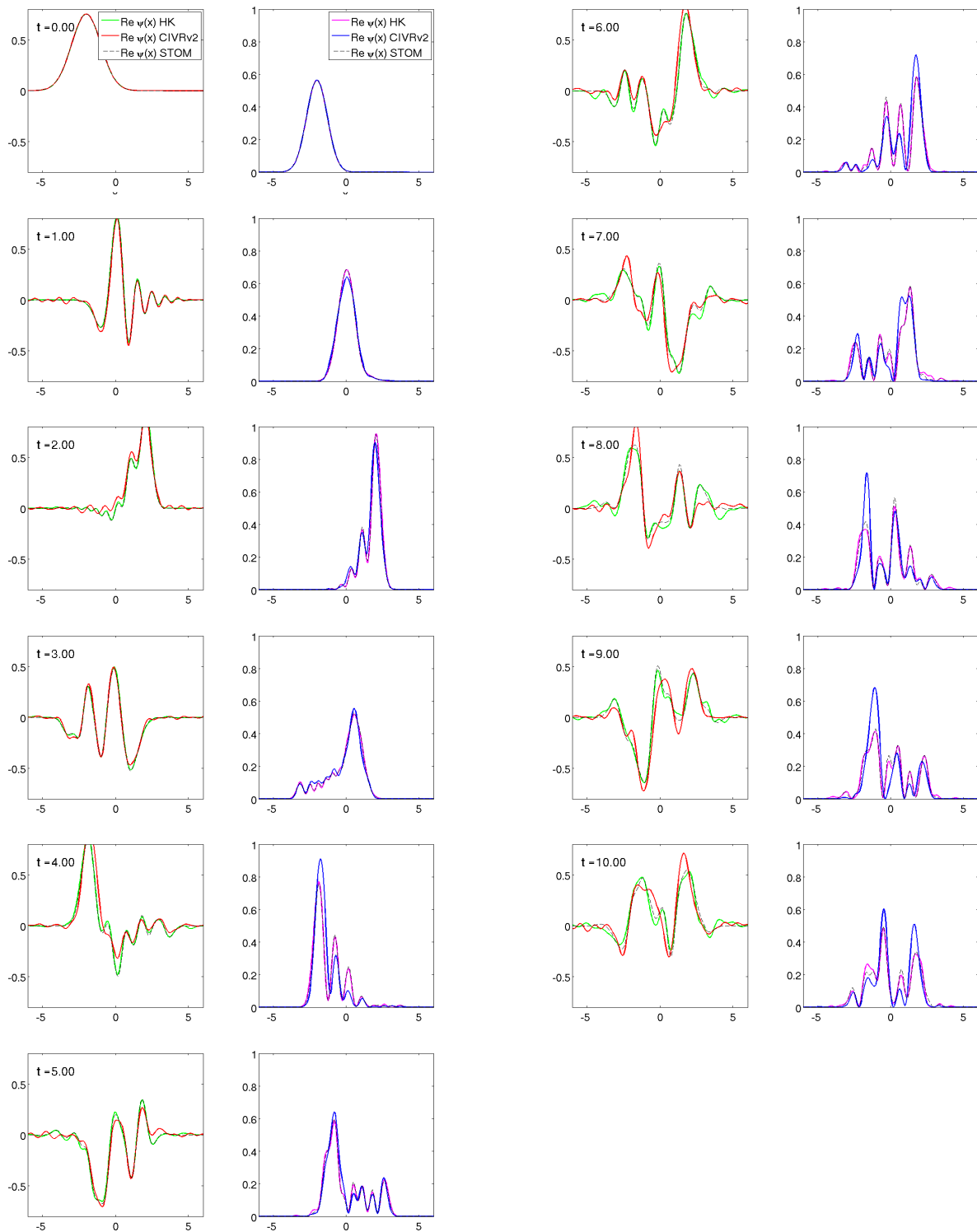


Figura 4.6: Mesma evolução temporal da Fig. 4.5, mas, desta vez são comparadas as soluções dos métodos CIVR-2, HK e STOM que aparecem sobrepostas em todos os gráficos – ver legenda no primeiro quadro. O lado esquerdo de cada quadro mostra $\text{Re}[\psi(x)]$ e o direito mostra $|\psi(x)|^2$.

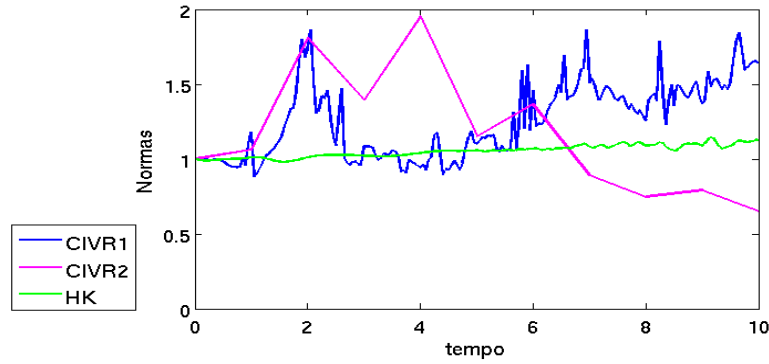


Figura 4.7: Normalização das funções de onda obtidas com os métodos CIVR-1, CIVR-2 e HK para o sistema oscilador quártico no regime perturbativo.

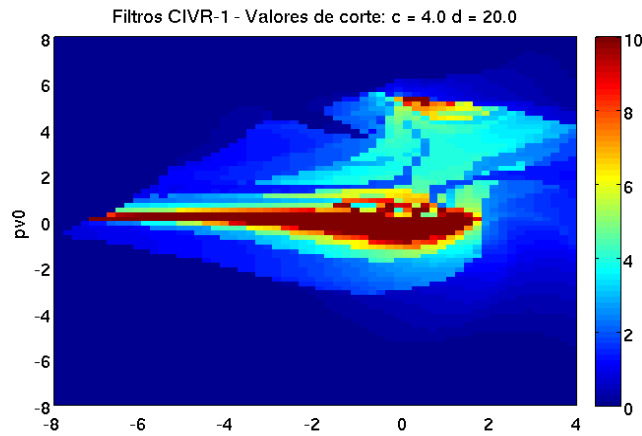


Figura 4.8: Mapa do plano v_0 após filtragem das trajetórias para o método CIVR-1. Sistema: oscilador quártico no regime perturbativo. Os valores de corte dos critérios (3.25) são $c = 4.0$ e $d = 20.0$. A escala de cor à direita nos diz *até qual instante de tempo* cada trajetória contribuiu, sendo azul a cor que contribuiu por menos tempo e vermelho a cor que contribuiu por mais tempo (ver texto para mais detalhes).

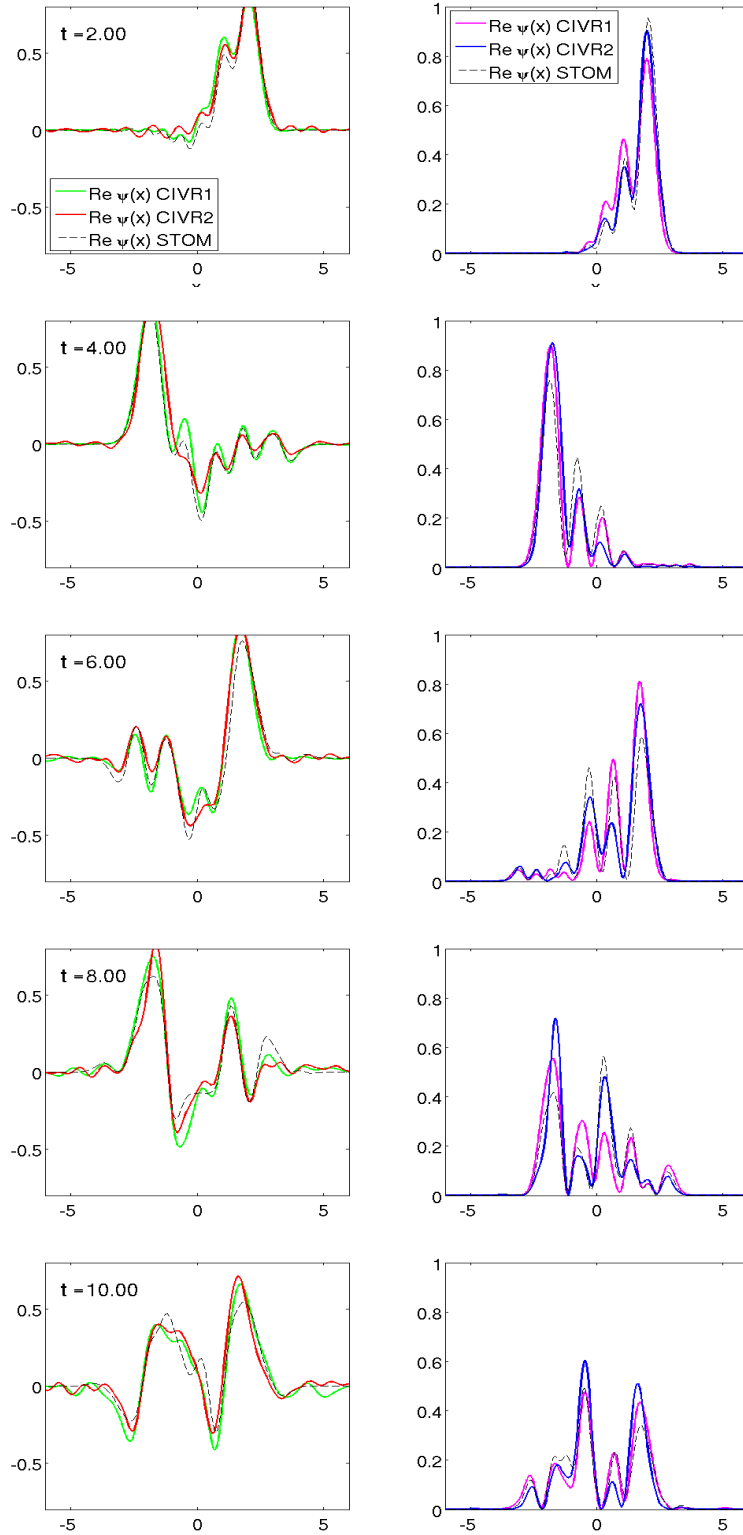


Figura 4.9: Comparação direta entre os métodos CIVR-1 e CIVR-2 para alguns instantes da evolução temporal das Figs. 4.5 e 4.6. Os valores dos parâmetros usados em cada versão do método CIVR se encontram no texto. Painel esquerdo: $\text{Re}[\psi(x)]$. Painel direito: $|\psi(x)|^2$. A solução exata, obtida com o método STOM, também é mostrada (ver legendas no primeiro quadro).

4.2.2 Oscilador quártico puro

Fazendo $\omega = 0$ na Hamiltoniana (4.12), obtemos

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \frac{\lambda \hat{q}^4}{4}. \quad (4.18)$$

Os valores dos parâmetros μ e λ e as condições iniciais neste caso são:

$$\mu = 1.00 \quad , \quad \lambda = 1.00 \quad \text{com :} \quad q_i = -2.00 \quad , \quad p_i = 0.00 \quad . \quad (4.19)$$

As especificações do plano v_0 são iguais às do caso anterior [vide (4.17)] tanto para os métodos CIVR quanto para o método HK. A Fig. 4.10 mostra a situação inicial.

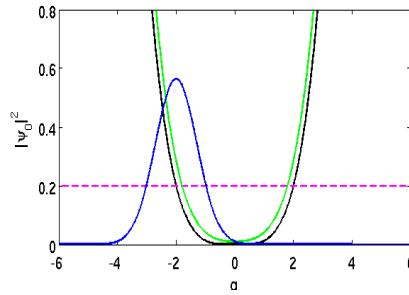


Figura 4.10: Oscilador quártico puro: situação inicial do sistema. Os valores dos parâmetros são dados no texto. A linha azul mostra o estado coerente inicial (módulo ao quadrado) $|z_i\rangle$ na representação x (a escala no eixo vertical corresponde à esta curva somente). A linha preta mostra a curva do potencial quártico clássico $V_{cl}(q) = \lambda q^4/4$ e a linha verde o potencial suavizado $V(q) = \lambda \langle z | (\hat{q}^4/4) | z \rangle$. A linha tracejada corresponde à energia do estado inicial.

Uma amostra das trajetórias deste sistema pode ser vista na Fig. 4.11, onde são plotadas as projeções Q_R e Q_I – definidas em (2.31) – bem como as correspondentes amplitudes $|\kappa(v_0, \tau)|$ (3.24). Os parâmetros c e d do CIVR-1 e o parâmetro f do CIVR-2, são iguais ao caso anterior ($c = 4.0$, $d = 20.0$, $f = 6.0$), porém o tempo de propagação é menor ($t_f = 6.0$ neste caso). Resultados análogos aos da seção anterior são mostrados nas figuras 4.13 até 4.18 [obs: a base $|n\rangle$ também é utilizada como intermediária no presente caso].

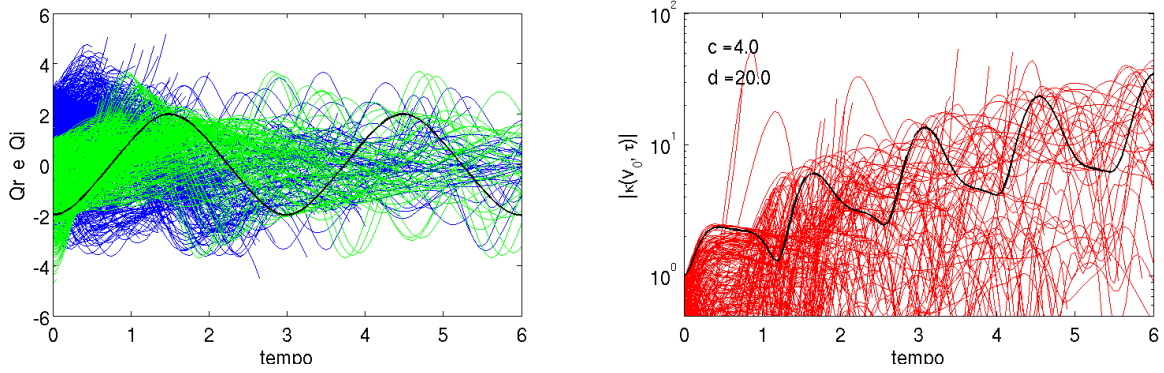


Figura 4.11: Esquerda: projeções $Q_R(t) = \text{Re}[q(t)]$ (verde) e $Q_I(t) = \text{Im}[p(t)]$ (azul), para 2000 trajetórias (escolhidas aleatoriamente) do oscilador quártico puro. Direita: valores correspondentes de $|\kappa(v_0, \tau)|$. Nos dois gráficos, a linha preta diz respeito à trajetória central.

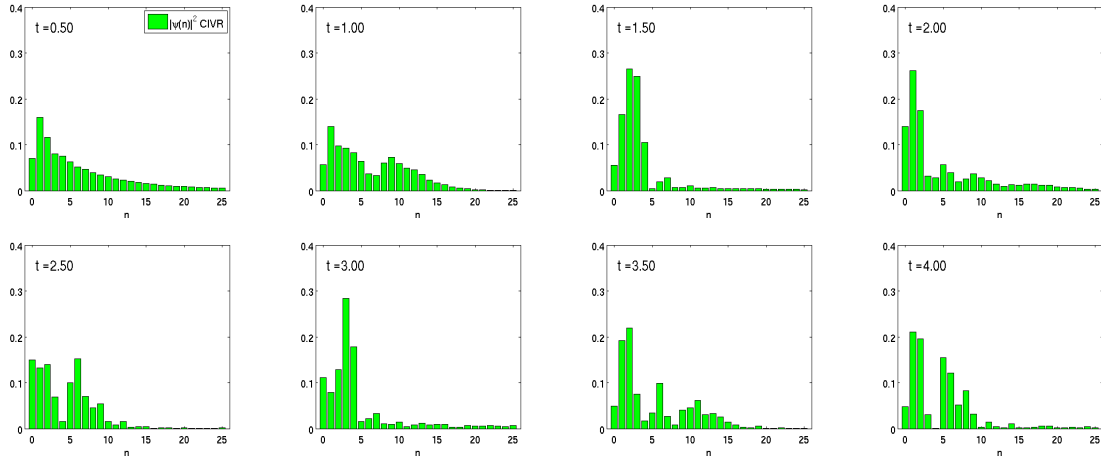


Figura 4.12: Histograma de $|\psi_t(n)|^2$ para alguns instantes de tempo. No sistema quártico puro a função de onda $\psi(n)$ também é usada como base intermediária no cálculo do propagador semiclássico.

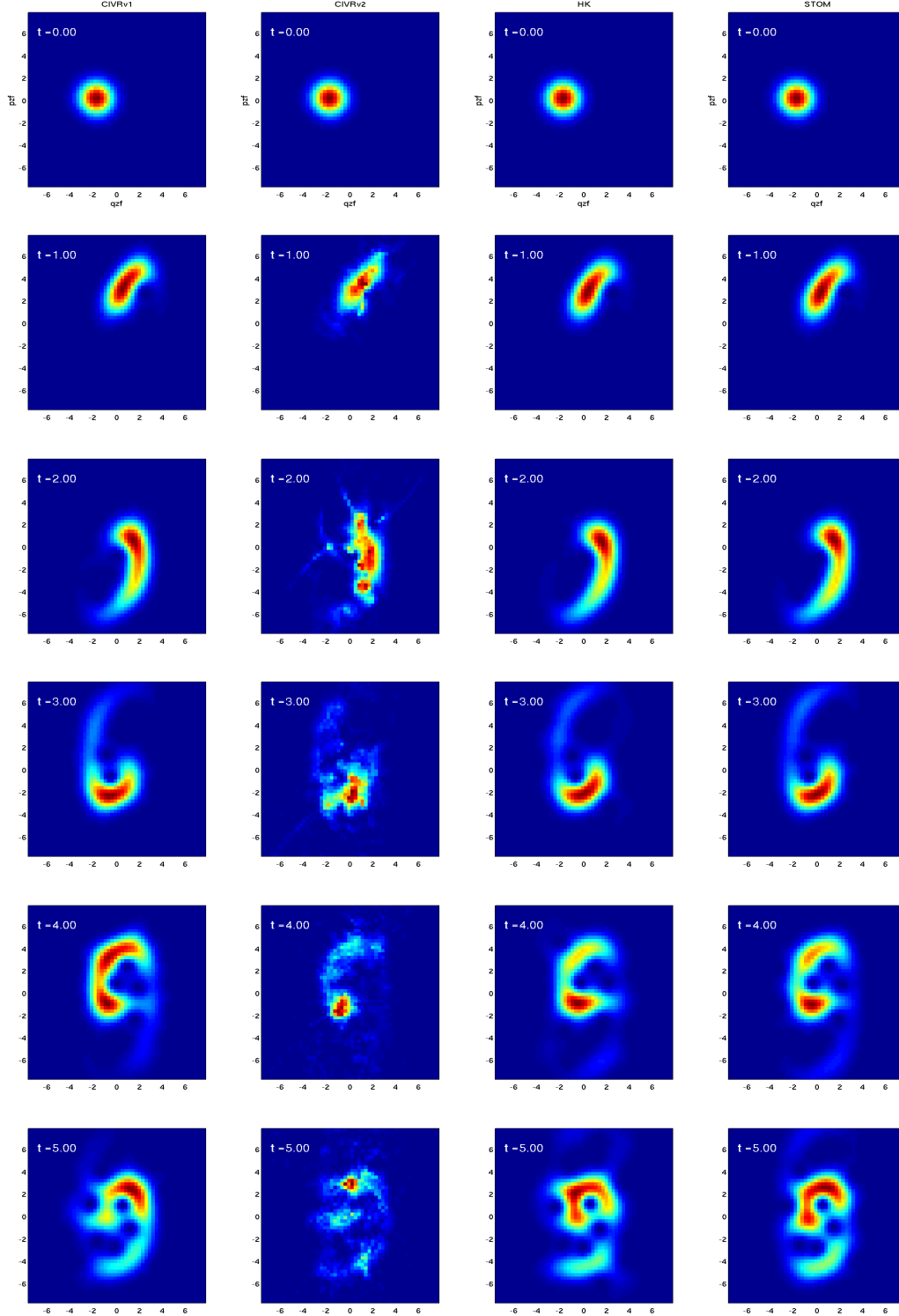


Figura 4.13: Evolução temporal de um estado coerente em um potencial quártico puro (4.18) com $\mu = 1.0$ e $\lambda = 1.0$. O estado inicial é $|z_i\rangle = |q_i p_i\rangle$, com $q_i = -2.0$ e $p_i = 0.0$. Visualização no espaço de fases (q, p) da função de onda de $|\psi_t\rangle$ na representação de estados coerentes, isto é: $\psi_t(q, p) = \langle z | \psi_t \rangle$. A sequência de fotografias (de cima para baixo) mostra o sistema nos instantes de tempo de $t_0 = 0.0$ até $t_f = 5.0$ em intervalos $\Delta t = 1.0$. Em cada quadro, da esquerda para direita, temos as soluções obtidas com: CIVR-1, CIVR-2, HK e STOM (exato), respectivamente.



Figura 4.14: Evolução temporal de um estado coerente em um potencial quártico puro (4.18) com $\mu = 1.0$, $\lambda = 1.0$. O estado inicial é $|z_i\rangle = |q_i p_i\rangle$, com $q_i = -2.0$ e $p_i = 0.0$. Os instantes de tempo mostrados vão de $t_0 = 0.0$ até $t_f = 6.0$ em intervalos $\Delta t = 0.5$ (exceto pelo último intervalo). As soluções dos métodos: CIVR, HK e STOM são sobrepostas em todos os gráficos – ver legenda no primeiro quadro. O plot esquerdo de cada quadro mostra $\text{Re}[\psi(x)]$ e o direito mostra $|\psi(x)|^2$.



Figura 4.15: Mesma evolução temporal da Fig. 4.5, mas, desta vez são comparadas as soluções dos métodos CIVR-2, HK e STOM que aparecem sobrepostas em todos os gráficos – ver legenda no primeiro quadro. O lado esquerdo de cada quadro mostra $\text{Re}[\psi(x)]$ e o direito mostra $|\psi(x)|^2$.

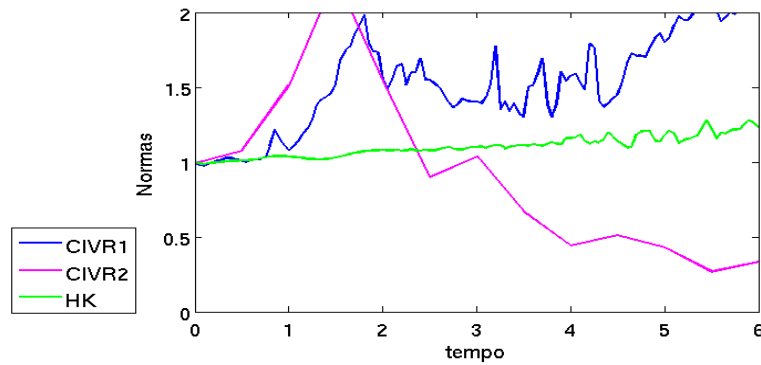


Figura 4.16: Normalização das funções de onda obtidas com os métodos CIVR-1, CIVR-2 e HK.

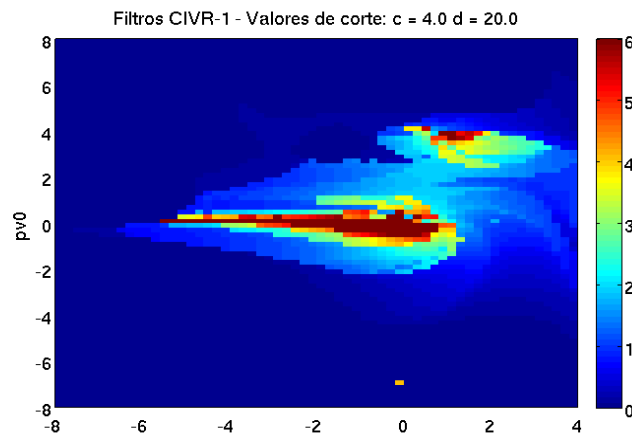


Figura 4.17: Mapa do plano v_0 após filtragem das trajetórias para o método CIVR-1. Sistema: oscilador quártico puro. Os valores de corte dos critérios (3.25) são $c = 4.0$ e $d = 20.0$. A escala de cor à direita nos diz *até qual instante de tempo* cada trajetória contribuiu, sendo azul a cor que contribui por menos tempo e vermelho a cor que contribui por mais tempo.

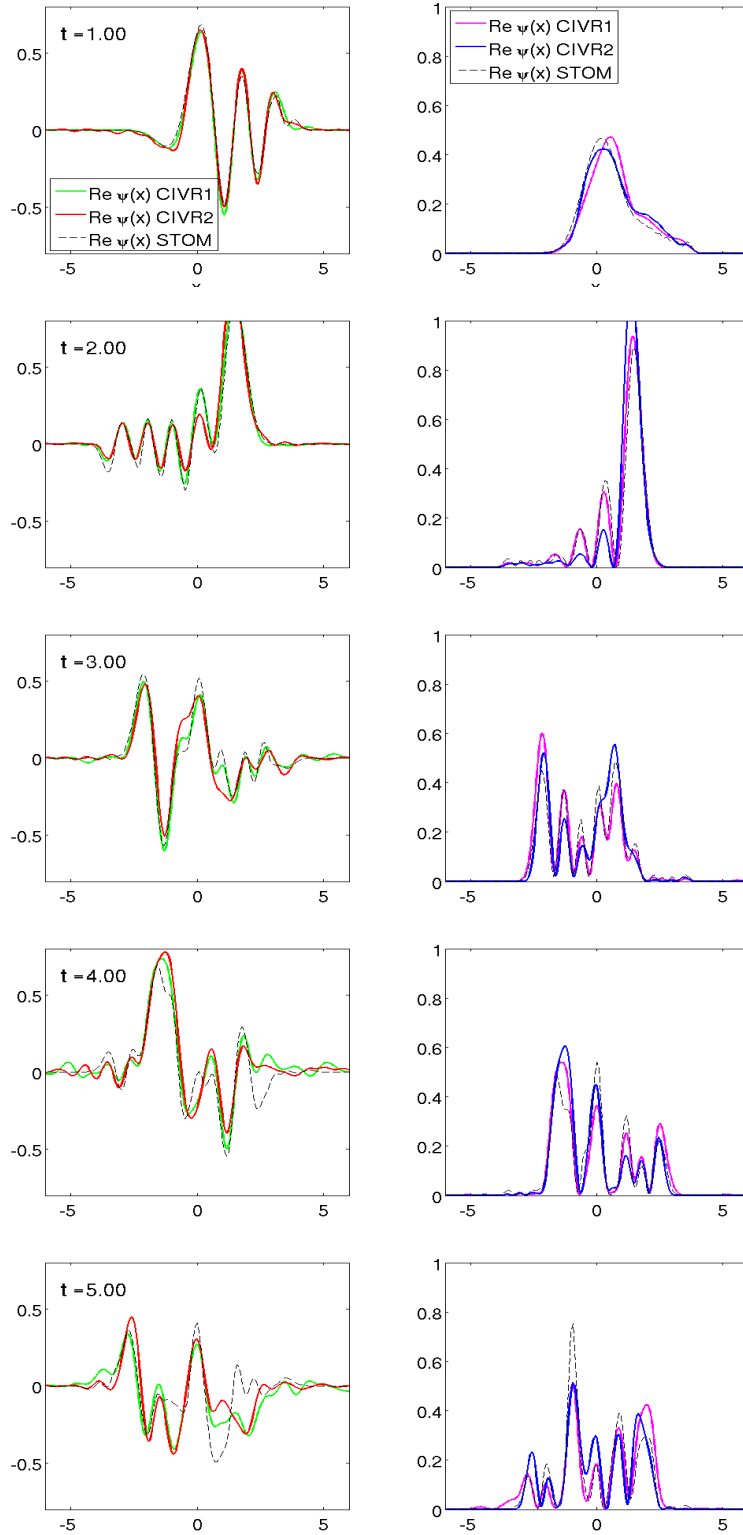


Figura 4.18: Comparação direta entre os métodos CIVR-1 e CIVR-2 para alguns instantes da evolução temporal das Figs. 4.14 e 4.15. Os valores dos parâmetros usados em cada versão do método CIVR se encontram no texto. Pannel esquerdo: $\text{Re}[\psi(x)]$. Pannel direito: $|\psi(x)|^2$. A solução exata, obtida com o método STOM, também é mostrada (ver legendas no primeiro quadro).

4.3 Espalhamento por barreira de potencial

Neste sistema, um estado coerente, que pode ser pensado com uma partícula de massa m , é lançado contra uma barreira de potencial. A Hamiltoniana quântica do sistema é:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V_0 e^{-\frac{1}{2}(\hat{q}/\eta)^2} . \quad (4.20)$$

A barreira, portanto, estará localizada na origem do eixo x e terá o formato de uma Gaussiana, sendo que V_0 é sua altura máxima (topo da barreira) e η sua largura. A Hamiltoniana suavizada (adimensionalizada) é dada por:

$$H = \frac{1}{4\mu} - \frac{(u-v)^2}{4\mu} + \frac{\beta}{\sqrt{1+(2\sigma^2)^{-1}}} e^{-\frac{1}{4\sigma^2} \frac{(u-v)^2}{[1+(2\sigma^2)^{-1}]}} , \quad (4.21)$$

onde os parâmetros adimensionais são:

$$\mu = \frac{\epsilon m b^2}{\hbar^2} , \quad \beta = \frac{V_0}{\epsilon} , \quad \sigma = \frac{\eta}{b} . \quad (4.22)$$

Estaremos interessados no caso em que a energia cinética inicial do pacote de ondas é menor que V_0 . Neste regime, uma partícula clássica não teria energia suficiente para chegar ao outro lado da barreira e a transmissão se dá por tunelamento. A idéia é, portanto, verificar se o método CIVR é capaz de descrever satisfatoriamente o processo de tunelamento ⁴.

Escrevemos, por comodidade, a Hamiltoniana quântica adimensionalizada:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \beta e^{-\frac{1}{2}(\hat{q}/\sigma)^2} .$$

A energia cinética inicial é dada por $T_0 = p_0^2/2\mu$ (a energia de ponto zero do estado coerente é ignorada). Faremos a seguinte escolha para os valores dos parâmetros:

$$\boxed{\mu = 1.00 \quad , \quad \beta = 2.00 \quad , \quad \sigma = 1.50 \quad \text{com : } q_i = -5.00 \quad , \quad p_i = 1.80 .} \quad (4.23)$$

Desta forma, teremos $T_0/V_0 = 0.81$ – a Fig. 4.19 mostra a situação em $t = 0$. Note que a posição inicial do pacote de ondas é tal que o mesmo se encontra na iminência de ser espalhado. A barreira é cerca de 50% mais larga que o estado coerente inicial, de certa forma dificultando o tunelamento.

⁴Os métodos IVR que fazem uso de trajetórias reais, como por exemplo o método de Herman-Kluk, são capazes de descrever o tunelamento, pois, se o plano de condições iniciais auxiliares for suficientemente extenso, haverá trajetórias clássicas com energia maior que V_0 .

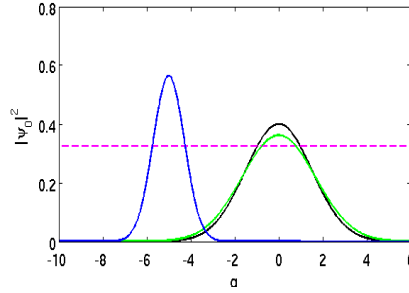


Figura 4.19: Barreira Gaussiana: situação inicial do sistema. Os valores dos parâmetros são dados no texto. A linha azul mostra o estado coerente inicial (módulo ao quadrado) $|z_i\rangle$ na representação x (a escala no eixo vertical corresponde à esta curva somente). A linha preta mostra a barreira de potencial clássica $V_{cl}(q) = \beta \exp[-\frac{1}{2}(q/\sigma)^2]$ e a linha verde o potencial suavizado: $V(q) = \beta \langle z | \exp[-\frac{1}{2}(\hat{q}/\sigma)^2] | z \rangle$. A linha tracejada corresponde à energia do estado inicial, no caso, a razão entre a energia cinética inicial clássica T_0 e a altura da barreira V_0 é $T_0/V_0 \approx 0.80$.

Por completeza, realizamos também para o presente sistema (espalhamento por uma barreira de potencial) uma comparação semelhante àquela da Seção 3.3, no contexto do oscilador quártico puro, entre as quantidades $\text{Im}[D(v_0, \tau)/\hbar]$ e $\text{Ln}|\kappa(v_0, \tau)|$. Primeiramente, na Fig. 4.20 (análoga à Fig. 3.1), o mapa $v_0 \mapsto v_\tau$ e a superfície $\text{Im}[D(v_0, \tau)/\hbar]$ são vistos lado a lado. Aqui, o ponto central é $z_i^* = (q_i - ip_i)/\sqrt{2}$ (variáveis adimensionais), onde q_i e p_i são as condições iniciais dadas em (4.23). Conforme esperado, da mesma forma que ocorria para o oscilador quártico, observamos que as cáusticas também trazem consigo regiões de divergências, onde $\text{Im}[D(v_0, \tau)/\hbar] < 0$ (ver legenda da Fig. 4.20 para mais detalhes). Na Fig. 4.21 (análoga à Fig. 3.4), as superfícies $\text{Im}[D(v_0, \tau)/\hbar]$, $\text{Ln}|\kappa(v_0, \tau)|$ e $d(\text{Ln}|\kappa(v_0, \tau)|)/dt$ são mostradas juntas. Percebe-se, novamente, a existência de regiões onde, muito embora $\text{Im}[D(v_0, \tau)/\hbar]$ seja positiva, ocorrem divergências por conta do pré-fator, tal como no caso do oscilador quártico. Porém, aqui o efeito se mostra menos pronunciado, pelo menos dentro dos limites do plano v_0 considerado.

Feitas estas observações, voltamos agora à implementação numérica do método CIVR. As especificações do plano (q_0, p_0) de condições iniciais auxiliares são as seguintes:

$$v_0 : q_0 = (-9.0 : 0.20 : -1.0) \text{ e } p_0 = (-4.2 : 0.20 : 7.8) , 2500 \text{ traj.} \quad (4.24)$$

Novamente, estas especificações são as mesmas nos três métodos, CIVR-1, CIVR-2 e HK.

A Fig. 4.22 mostra algumas trajetórias do sistema: são plotadas, à esquerda, as projeções Q_R e Q_I – definidas em (2.31) – e, à direita, as correspondentes amplitudes $|\kappa(v_0, \tau)|$. Os parâmetros c e d do CIVR-1 e o parâmetro f do CIVR-2 foram tomados como: $c = 4.0$, $d = 2.0$ e $f = 6.0$. Neste sistema, algumas das trajetórias *reais* utilizadas no método HK tiveram de ser descartadas; elas

apresentavam um crescimento muito rápido do pré-fator $|M_{uu}|$ – vide Eq. (C.14) – prejudicando os resultados. O critério de filtragem neste caso foi $|M_{uu}| < 80$ ⁵. Em todos os casos, a dinâmica foi calculada até $t_f = 14.0$.

No caso do método CIVR-1, utilizamos a base intermediária $|p\rangle$, de autoestados de momento, para avaliar o propagador. A Fig. 4.23 mostra fotografias da evolução temporal da função de onda do sistema nesta representação: a separação do estado coerente inicial, entre um pacote transmitido, e outro refletido, fica muito clara.

As figuras 4.24 até 4.29 mostram, para o presente sistema, resultados análogos aos dos sistemas estudados nas seções anteriores. Os artefatos nas funções de onda dos métodos CIVR-1 e HK – que podem ser observados na Fig. 4.25 nos quadros correspondentes aos instantes $t = 6.00$ à $t = 8.00$, em torno da região $x = 0$ – são resultado de trajetórias que levam à divergência do pré-fator (que acabam sendo removidas do cálculo da fórmula integral para instantes posteriores). Ignorando este detalhe, pode-se dizer que os métodos CIVR-1 e HK produzem funções de onda que concordam muito bem com a solução exata do método STOM.

O método CIVR-2, por outro lado, não se sai tão bem, mas ainda produz resultados razoáveis [ver também Fig. 4.29, onde os métodos CIVR-1 e CIVR-2 são comparados diretamente]. Da mesma maneira que nos casos anteriores, pode-se observar na Fig. 4.27 que o método HK é capaz de manter uma ótima normalização, enquanto que a normalização nos métodos CIVR é bastante afetada pela maneira sistemática segundo a qual as trajetórias são removidas (conforme já discutimos). É também interessante notar na Fig. 4.28 que a região que contribui de maneira significativa para o propagador (isto é, a região correspondente à trajetórias que são mantidas até o instante final) está localizada nas proximidades da trajetória central e se divide basicamente em dois pedaços: um onde $p_0 > p_i$ e outro onde $p_0 < p_i$.

A conclusão que tiramos da presente análise é que é perfeitamente possível descrever o tunelamento da partícula com o auxílio de trajetórias complexas. De fato, em se tratando de trajetórias complexas, o mecanismo de tunelamento é bastante intuitivo: desde que a parte imaginária da energia inicial seja suficientemente grande, as trajetórias podem contornar ou atravessar a região da barreira sem dificuldades. Vale mencionar que o tunelamento semiclássico é um assunto que desperta grande interesse de um ponto de vista fundamental [58], especialmente quando há caos envolvido [59, 60, 61] – pretendemos investigar esta questão em um futuro próximo.

⁵O método HK não se vê livre de divergências desta natureza, as quais, em geral, são observadas em sistemas caóticos (embora este não seja o caso aqui) – vide, por exemplo [57].

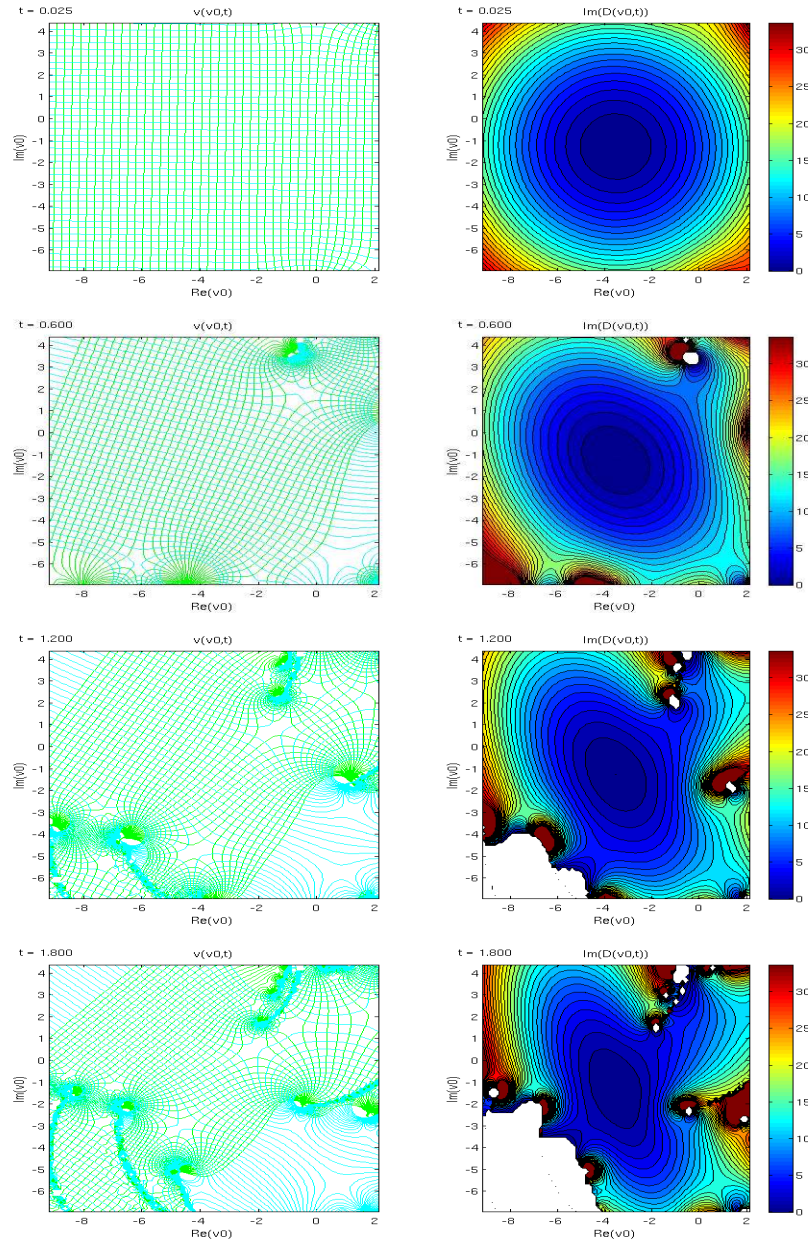


Figura 4.20: Sequência de fotografias dos mapas $v_\tau(v_0)$ e $\text{Im}[D(v_0, \tau)/\hbar]$ para o sistema da barreira de potencial, com os parâmetros $\mu = 1.0$, $\beta = 2.0$, $\sigma = 1.5$ e com a condição inicial $(q_i, p_i) = (-5.0, 1.8)$ [com isso: $\text{Re}(z_i^*) = -5.0/\sqrt{2}$ e $\text{Im}(z_i^*) = -1.8.0/\sqrt{2}$, que é o ponto central destes gráficos]. De cima para baixo, os instantes mostrados são $t = 0.025, 0.600, 1.200, 1.800$. No lado esquerdo: sobreposição das curvas de nível das partes real (verde) e imaginária (azul claro) do mapa $v_\tau(v_0)$. No lado direito: curvas de nível da superfície $\text{Im}[D(v_0, \tau)/\hbar]$. No lado direito, as regiões onde $\text{Im}[D(v_0, \tau)] < 0$ são mostradas em branco. As regiões onde $\text{Im}[D(v_0, \tau)/\hbar] > 40$, que é o limite superior do mapa de cores, assumem a mesma cor correspondente a este limite (vermelho escuro).

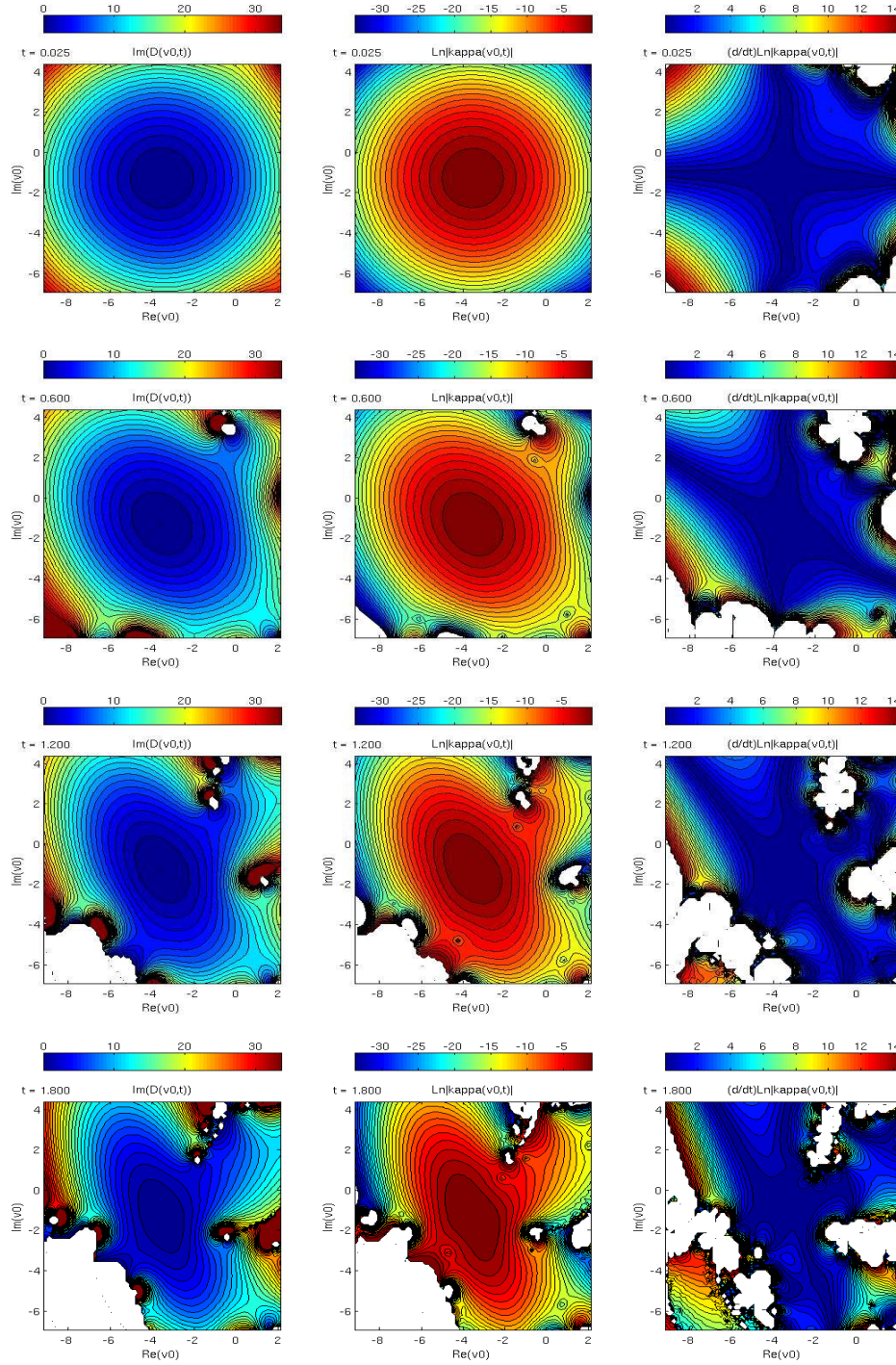


Figura 4.21: Comparação entre os mapas (da esquerda para direita): $\text{Im}[D(v_0, t)/\hbar]$, $\text{Ln}|\kappa(v_0, t)|$ e $d(\text{Ln}|\kappa(v_0, t)|)/dt$. Os gráficos são curvas de nível destes mapas, juntamente com um esquema de cores (vide legenda). Sistema: barreira de potencial. Os parâmetros da Hamiltoniana, a condição inicial e os instantes mostrados são os mesmos da Fig. 4.20. As regiões brancas correspondem, respectivamente a $\text{Im}[D(v_0, t)/\hbar] < 0$, $\text{Ln}|\kappa(v_0, t)| > c$ e $d(\text{Ln}|\kappa(v_0, t)|)/dt > d$, com $c = 2.0$ e $d = 15.0$. Nos quadros da esquerda, as regiões onde $\text{Im}[D(v_0, t)/\hbar] > 40$, que é o limite superior da barra de cores, assumem a mesma cor correspondente a este limite (vermelho escuro).

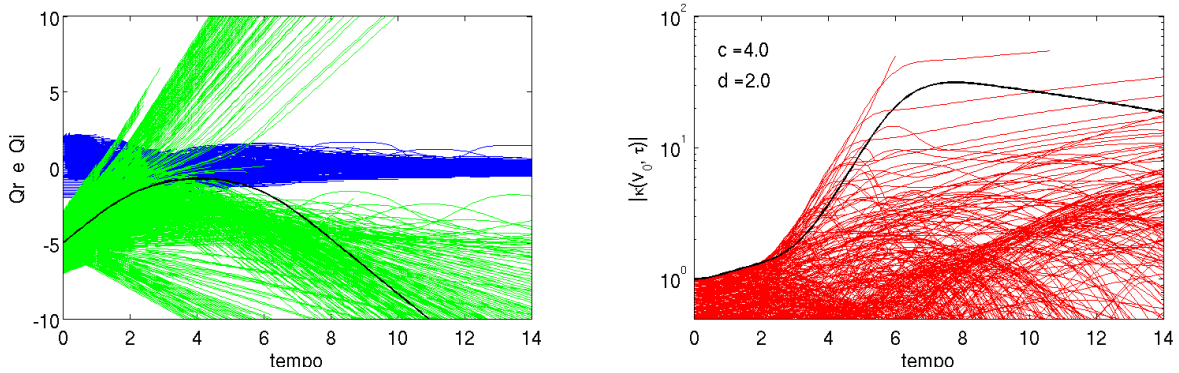


Figura 4.22: Esquerda: projeções $Q_R(t) = \text{Re}[q(t)]$ (verde) e $Q_I(t) = \text{Im}[p(t)]$ (azul), para 2000 trajetórias (escolhidas aleatoriamente) para o espalhamento por uma barreira de potencial. Direita: valores correspondentes de $|\kappa(v_0, \tau)|$. Nos dois gráficos, a linha preta diz respeito à trajetória central.

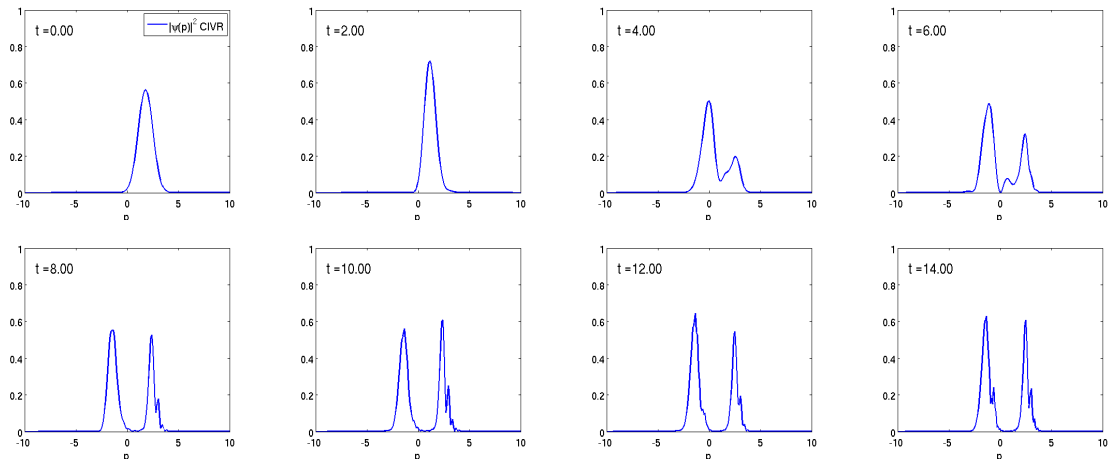


Figura 4.23: Função de onda $\psi_t(p)$ usada como intermediária no cálculo do propagador. Na representação $|p\rangle$ é possível ver claramente como o pacote de ondas se separa: a componente refletida volta com um momento médio ≈ -2.0 e a componente transmitida passa com um momento médio ≈ 2.5 , sendo que o pacote inicial tinha um valor de momento médio $p_i = 1.8$. A barreira age como um filtro, deixando passar apenas as componentes mais altas de p .

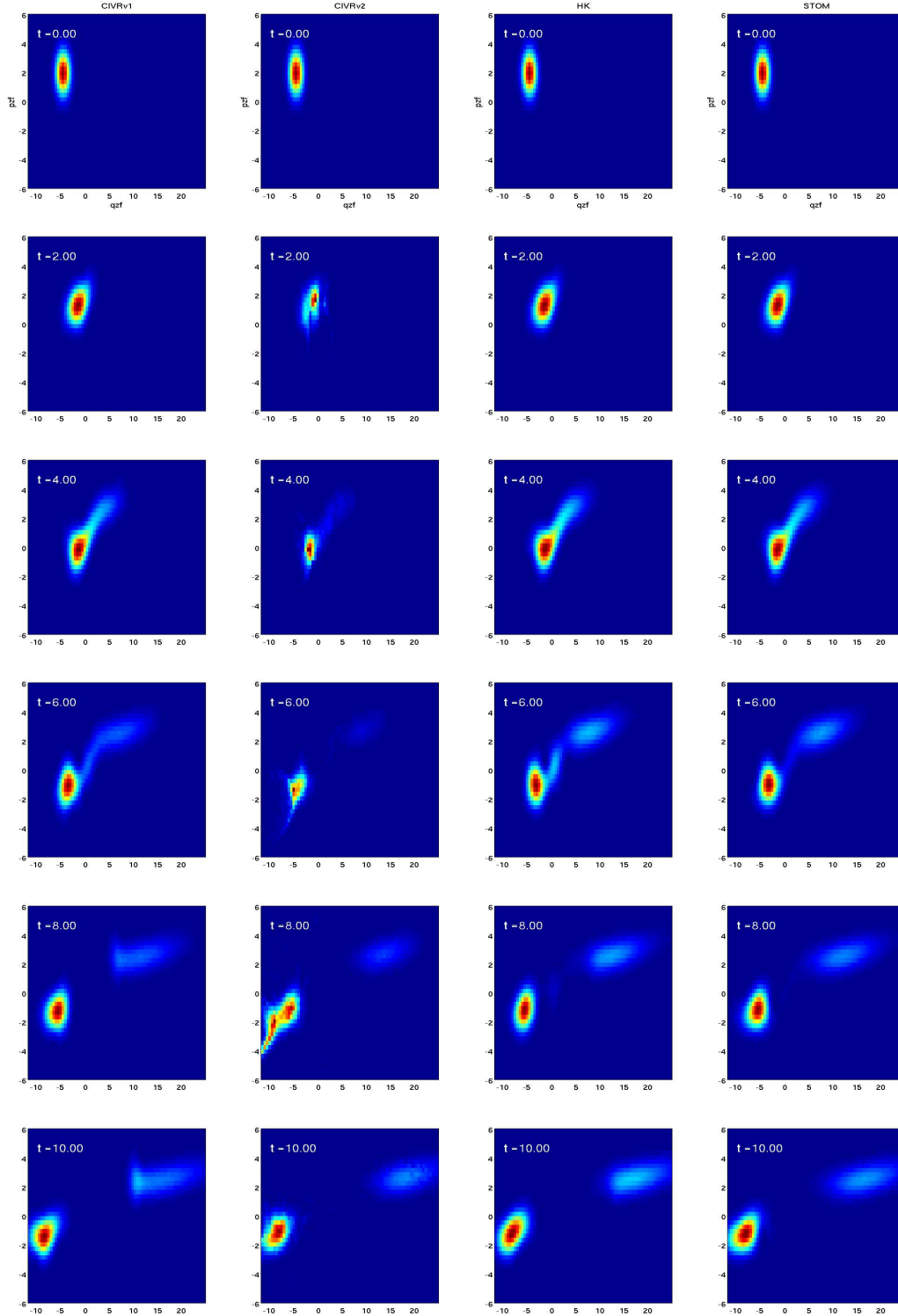


Figura 4.24: Espalhamento por uma barreira de potencial (4.20). Parâmetros: $\mu = 1.0$, $\beta = 2.0$, $\sigma = 1.5$. Estado coerente inicial: $q_i = -5.0$ e $p_i = 1.8$, com $T_0/V_0 \approx 0.80$. Visualização no espaço de fases (q, p) da função de onda de $|\psi_t\rangle$ na representação de estados coerentes, isto é: $\psi_t(q, p) = \langle z | \psi_t \rangle$. A sequência de fotografias (de cima para baixo) mostra o sistema nos instantes de tempo de $t_0 = 0.0$ até $t_f = 10.0$ em intervalos $\Delta t = 2.0$. Em cada quadro, da esquerda para direita, temos as soluções obtidas com: CIVR-1, CIVR-2, HK e STOM (exato), respectivamente.



Figura 4.25: Espalhamento por uma barreira de potencial (4.20). Parâmetros: $\mu = 1.0$, $\beta = 2.0$, $\sigma = 1.5$. Estado coerente inicial: $q_i = -5.0$ e $p_i = 1.8$, com $T_0/V_0 \approx 0.80$. Os instantes de tempo mostrados vão de $t_0 = 0.0$ até $t_f = 11.0$ em intervalos $\Delta t = 1.0$. As soluções dos métodos: CIVR-1, HK e STOM são sobrepostas em todos os gráficos – ver legenda no primeiro quadro. O plot esquerdo de cada quadro mostra $\text{Re}[\psi(x)]$ e o direito mostra $|\psi(x)|^2$.



Figura 4.26: Mesma evolução temporal da Fig. 4.25, mas, desta vez são comparadas as soluções dos métodos CIVR-2, HK e STOM que aparecem sobrepostas em todos os gráficos – ver legenda no primeiro quadro. O lado esquerdo de cada quadro mostra $\text{Re}[\psi(x)]$ e o direito mostra $|\psi(x)|^2$.

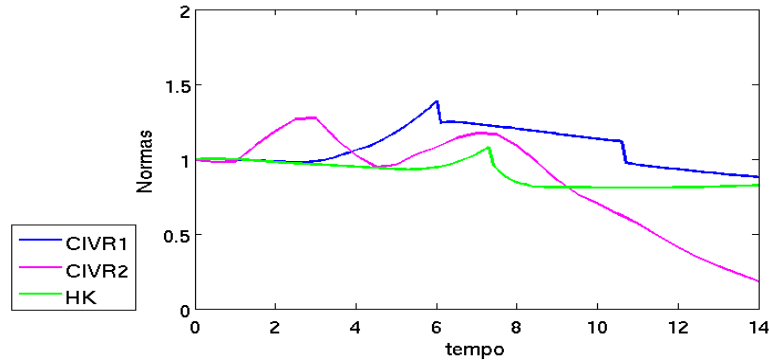


Figura 4.27: Normalização das funções de onda obtidas com os métodos CIVR-1, CIVR-2 e HK para o problema do espalhamento por uma barreira de potencial Gaussiana.

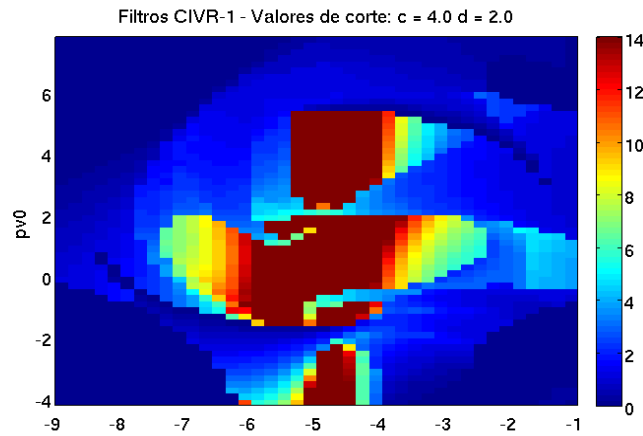


Figura 4.28: Mapa do plano v_0 . Lado esquerdo: mapa após filtragem das trajetórias para o método CIVR-1. Os valores de corte dos critérios (3.25) são $c = 4.0$ e $d = 2.0$. A escala de cor à direita nos diz até qual instante de tempo cada trajetória contribuiu, sendo azul a cor que contribui por menos tempo e vermelho a cor que contribui por mais tempo (ver texto para mais detalhes).

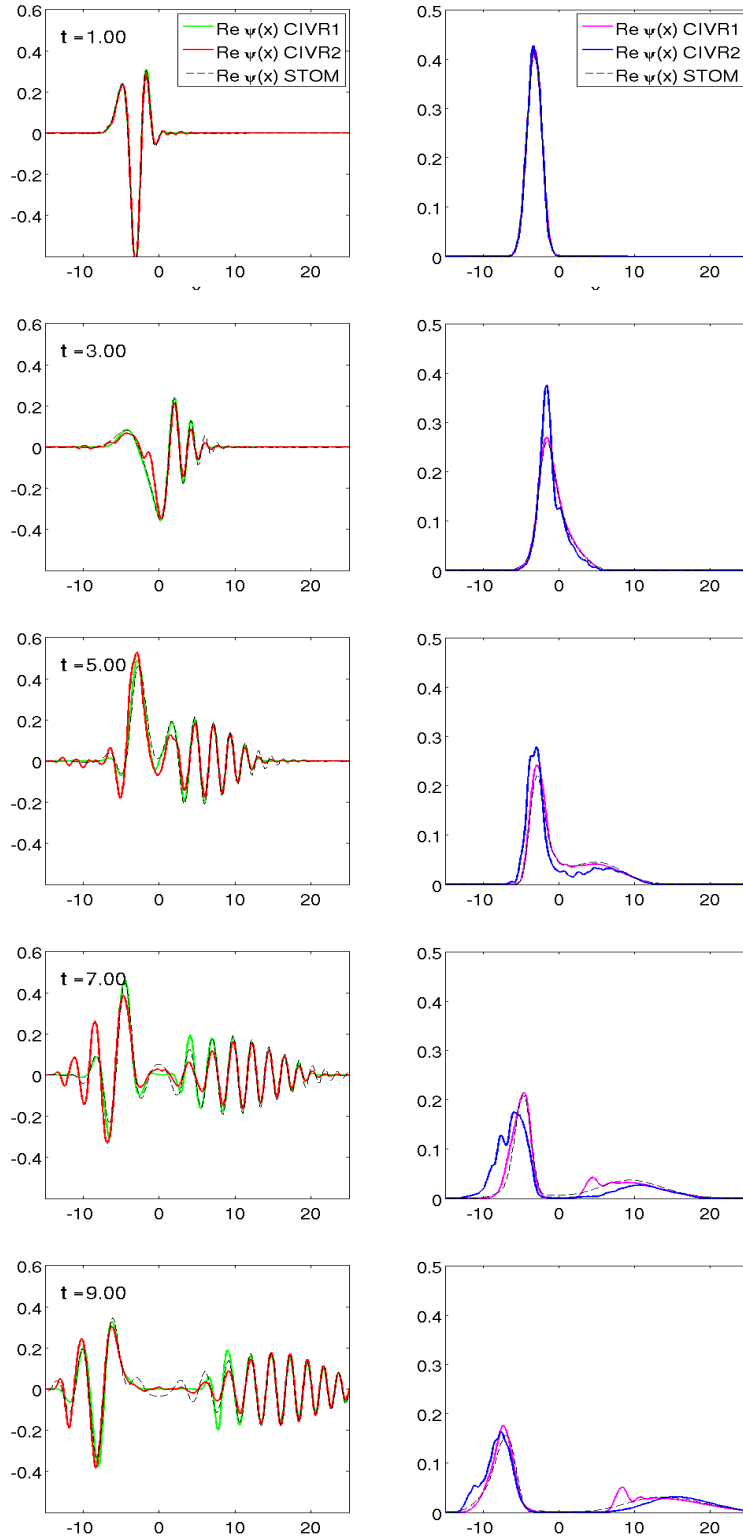


Figura 4.29: Comparação direta entre os métodos CIVR-1 e CIVR-2 para alguns instantes da evolução temporal das Figs. 4.25 e 4.26. Os valores dos parâmetros usados em cada versão do método CIVR se encontram no texto. Pannel esquerdo: $\text{Re}[\psi(x)]$. Pannel direito: $|\psi(x)|^2$. A solução exata, obtida com o método STOM, também é mostrada (ver legendas no primeiro quadro).

4.4 O método CIVR-1 na imagem de interação

Nesta última seção, o objetivo é mostrar como o método CIVR-1 (3.10) pode ser implementado, de maneira bastante simples, na *imagem de interação*. Trabalhar na imagem de interação é interessante quando a Hamiltoniana do sistema em questão pode ser separada em duas partes:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_I, \quad (4.25)$$

sendo que os autoestados de \hat{H}_0 são conhecidos. Diversos sistemas de interesse em Química Teórica, os quais usualmente são abordados com métodos semiclássicos do tipo IVR (tal qual o método desenvolvido nesta tese), trazem esta característica, muitas vezes possuindo um termo harmônico, $(\hat{p}^2 + \hat{q}^2)/2$, ou de energia cinética $\hat{p}^2/2$, ambos os quais podem fazer o papel de \hat{H}_0 . Há portanto uma motivação prática para se desenvolver aproximações semiclássicas na imagem de interação: dentro deste esquema a dinâmica de \hat{H}_0 é incorporada de maneira exata no problema, de modo que a aproximação semiclássica surtirá efeito somente sobre o termo de interação \hat{H}_I , o que, por sua vez, pode levar a resultados mais precisos.

Recordamos a relação entre um estado $|\tilde{\psi}_\tau\rangle$ na imagem de interação e o correspondente estado $|\psi_\tau\rangle$ na imagem de Schrödinger; ela é dada por

$$|\tilde{\psi}_\tau\rangle = e^{i\hat{H}_0\tau} |\psi_\tau\rangle, \quad (4.26)$$

sendo que a evolução temporal de $|\tilde{\psi}_\tau\rangle$ é governada pela equação de Schrödinger escrita na imagem de interação:

$$|\dot{\tilde{\psi}}_\tau\rangle = -\frac{i}{\hbar} \tilde{H}_I |\tilde{\psi}_\tau\rangle, \quad \text{onde} \quad \tilde{H} \equiv e^{i\hat{H}_0\tau} \hat{H}_I e^{-i\hat{H}_0\tau}. \quad (4.27)$$

Agora, se partirmos desta equação e refizermos todos os passos delineados na Seção 2.1, encontraremos exatamente a mesma expressão que encontramos antes para o propagador semiclássico $K_\tau^{sc}(z_f^*, z_i)$ – Eq. (2.25) – com a única diferença que a Hamiltoniana que governa as equações de movimento clássicas agora é obtida a partir do valor médio de \tilde{H}_I na base $|z\rangle$, ou seja:

$$\tilde{H}(z^*, z, t) = \langle z | e^{i\hat{H}_0\tau} \hat{H}_I e^{-i\hat{H}_0\tau} | z \rangle \rightarrow \tilde{H}_I(u, v, t), \quad (4.28)$$

quando duplicamos o espaço de fases fazendo as trocas: $z^* \rightarrow v$ e $z \rightarrow u$.

Aqui aparece o primeiro ponto interessante: se \hat{H}_0 for um termo harmônico, ou de partícula livre, por exemplo, o sistema de equações de Hamilton resultante se assemelha à um sistema Ha-

miltoniano clássico escrito na *imagem de interação clássica* [62]⁶. Isto se dá por conta do caráter quasi-clássico dos estados coerentes – veremos um exemplo logo a seguir.

O outro ponto interessante, é que a possibilidade de se trabalhar com bases intermediárias no método CIVR (descrita na Seção 4.1) permite recuperar a função de onda na imagem de Schrödinger de maneira muito simples, bastando fazer uso das soluções exatas obtidas na Seção 2.3. Como exemplo, considere que $\hat{H}_0 = \hat{p}^2/2\mu$ [adotando a adimensionalização (A.8)]. Tendo em mãos a solução semiclássica na imagem de interação $|\tilde{\psi}_\tau\rangle$ obtida com o método CIVR-1, podemos obter, por exemplo, para um estado inicial $|\psi_0\rangle = |z_i\rangle$, a função de onda de Schrödinger na representação de posição em um instante τ diretamente, através de

$$\psi_\tau(x) = \int \frac{d^2v_0}{\pi} \langle x | e^{-i\frac{\hat{p}^2}{2\mu}} | \tilde{v}_\tau^* \rangle \kappa(\tilde{v}_\tau, z_i) = \int \frac{d^2v_0}{\pi} K_\tau(\mu, x, \tilde{v}_\tau^*) \kappa(\tilde{v}_\tau, z_i), \quad (4.29)$$

onde $K_\tau(\mu, x, \tilde{v}_\tau^*)$ é o propagador exato para um partícula livre, dado pela equação (2.71). Da mesma forma, empregando (2.70) poderíamos obter $\psi_\tau(z^*)$.

Se, por outro lado, $\hat{H}_0 = v(\hat{p}^2 + \hat{q}^2)/2 = v(\hat{a}^\dagger \hat{a} + 1/2)$, a função de onda $\psi_\tau(z^*)$ pode ser calculada usando:

$$\psi_\tau(z^*) = \int \frac{d^2v_0}{\pi} \langle z | e^{-iv(\hat{p}^2 + \hat{q}^2)/2} | \tilde{v}_\tau^* \rangle \kappa(\tilde{v}_\tau, z_i) = \int \frac{d^2v_0}{\pi} K_\tau(v, z^*, \tilde{v}_\tau^*) \kappa(\tilde{v}_\tau, z_i), \quad (4.30)$$

onde $K_\tau(v, z^*, \tilde{v}_\tau^*)$ é dado pela Eq. (2.60) (com v no lugar de ω). Outra opção é empregar ao mesmo tempo a base intermediária $|n\rangle$:

$$\psi_\tau(n) = \int \frac{d^2v_0}{\pi} \langle n | e^{-iv(\hat{a}^\dagger \hat{a} + 1/2)} | \tilde{v}_\tau^* \rangle \kappa(\tilde{v}_\tau, z_i) = \int \frac{d^2v_0}{\pi} \langle n | \tilde{v}_\tau^* e^{-iv\tau} \rangle \kappa(\tilde{v}_\tau, z_i) e^{-iv\tau/2}, \quad (4.31)$$

onde substituímos a segunda forma da Eq. (2.60). Em todas as equações acima, \tilde{v}_τ denota a componente v da trajetória complexa (u, v) governada pela Hamiltoniana $\tilde{H}_I(u, v)$ e $\kappa(\tilde{v}_\tau, z_i) = |\det M_{vv}|^2 K_\tau^{sc}(\tilde{v}_\tau, \tau)$.

Chamamos atenção para o fato de que, na literatura, raramente as aproximações semiclássicas são formuladas na imagem de interação⁷, o que torna a presente discussão ainda mais interessante.

4.4.1 Oscilador harmônico de frequência errada

No que segue, colocaremos a equação (4.31) em uso: trataremos um sistema bastante simples – na verdade, tão simples, que a solução semiclássica pode ser obtida analiticamente e é também

⁶De modo geral, $\tilde{H}_I(u, v, t)$, quando escrita em termos das coordenadas (q, p) , não é igual à Hamiltoniana do sistema clássico análogo escrita na imagem de interação clássica descrita em [62].

⁷As referências [63] e [64] representam duas exceções.

a solução exata. O problema consiste em um estado coerente sujeito à um potencial harmônico de "frequência errada", isto é, o estado inicial não é um estado coerente do oscilador harmônico em questão (e tampouco os estados da base). Esta Hamiltoniana, originalmente apresentada na Seção 2.3 – Eq. (2.49) – quando adimensionalizada de acordo com (A.8), se vê escrita como:

$$\hat{H} = \underbrace{\left(\frac{1 + \mu^2 \omega^2}{2\mu} \right) \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right)}_{\hat{H}_0} - \underbrace{\left(\frac{1 - \mu^2 \omega^2}{2\mu} \right) \left(\frac{\hat{a}^\dagger \hat{a}^\dagger + \hat{a} \hat{a}}{2} \right)}_{\hat{H}_I}, \quad (4.32)$$

onde os parâmetros adimensionais μ e ω são como em (4.14). Em (4.32) também indicamos \hat{H}_0 e \hat{H}_I . Resulta que a Hamiltoniana suavizada na imagem de interação é

$$\tilde{H}_I(u, v, t) = -(\gamma/2)(v^2 e^{-2ivt} + u^2 e^{2ivt}). \quad (4.33)$$

Note como a solução (2.55) aparece implicitamente nesta expressão. Os parâmetros γ e v são dados em termos de μ e ω através das relações:

$$v = (1 + \mu^2 \omega^2)/2\mu, \quad \gamma = (1 - \mu^2 \omega^2)/2\mu. \quad (4.34)$$

Note que fazendo $\omega = 1/\mu$ temos $\gamma = 0$, ou seja, esta escolha corresponde à ajustar a largura b de acordo com (2.50), o que faz com que os estados coerentes da base passem a ser estados coerentes do potencial harmônico em questão. É claro que não estamos interessados neste caso. Por isso, os valores escolhidos para os parâmetros do sistema, bem como a condição inicial, foram os seguintes:

$$\boxed{\mu = 1.00, \quad \omega = 2.00, \quad \text{com: } q_i = -2.00, \quad p_i = 1.00.} \quad (4.35)$$

e a situação em $t = 0$ pode ser vista na Fig. 4.30. As especificações do plano de condições iniciais auxiliares, por sua vez, são dadas abaixo:

$$v_0 : q_0 = (-8.0 : 0.20 : 4.0) \text{ e } p_0 = (-5 : 0.20 : 7.0), \quad 3720 \text{ traj.} \quad (4.36)$$

Tendo em vista que a Hamiltoniana é quadrática, e que a aproximação semiclássica produz o resultado exato neste caso, é importante ressaltar que nosso objetivo aqui é testar a *implementação na imagem de interação em si*. Por esta mesma razão, nenhum processo de filtragem de trajetórias foi empregado.

A Fig. 4.22 mostra algumas trajetórias do sistema; são plotadas, à esquerda, as projeções

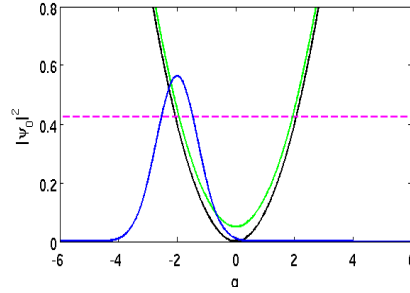


Figura 4.30: Oscilador harmônico de frequência errada: situação inicial do sistema. Os valores dos parâmetros são dados no texto. A linha azul mostra o estado coerente inicial (módulo ao quadrado) $|z_i\rangle$ na representação x (a escala no eixo vertical corresponde à esta curva somente). A linha preta mostra a curva do potencial quártico clássico $V_{cl}(q) = \mu\omega^2 q^2/2$ e a linha verde o potencial suavizado $V(q) = \mu\omega^2 \langle z | (\hat{q}^2/2) | z \rangle$. A linha tracejada corresponde à energia do estado inicial.

Q_R e Q_I – definidas em (2.31) – e, à direita, as correspondentes amplitudes $|\kappa(v_0, \tau)|$. A Fig. 4.32 compara a solução do método CIVR-1, obtida na imagem de interação, com a solução exata. Como era esperado as duas soluções são praticamente iguais. Por último, a Fig. 4.33 ilustra uma dificuldade que surge na imagem de interação: note que, mesmo em se tratando de uma solução exata (que está sendo calculada numericamente) é possível observar uma leve perda de normalização da função de onda. Atribuímos esta perda de norma à erros numéricos na integração das trajetórias, pois é esperado que tais erros se façam mais presentes na imagem de interação, uma vez que a Hamiltoniana depende explicitamente do tempo.

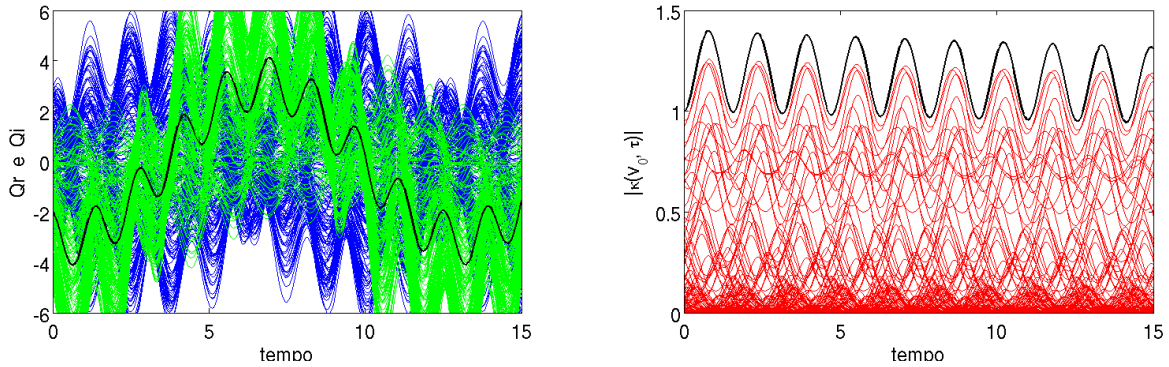


Figura 4.31: Esquerda: projeções $Q_R(t) = \text{Re}[q(t)]$ (verde) e $Q_I(t) = \text{Im}[p(t)]$ (azul), para 200 trajetórias (escolhidas aleatoriamente) do oscilador harmônico de frequência errada na imagem de interação. Direita: valores correspondentes de $|\kappa(v_0, \tau)|$. Nos dois gráficos, a linha preta diz respeito à trajetória central. Note como neste caso, em que a Hamiltoniana é quadrática, nenhuma trajetória contribui mais do que a trajetória central.

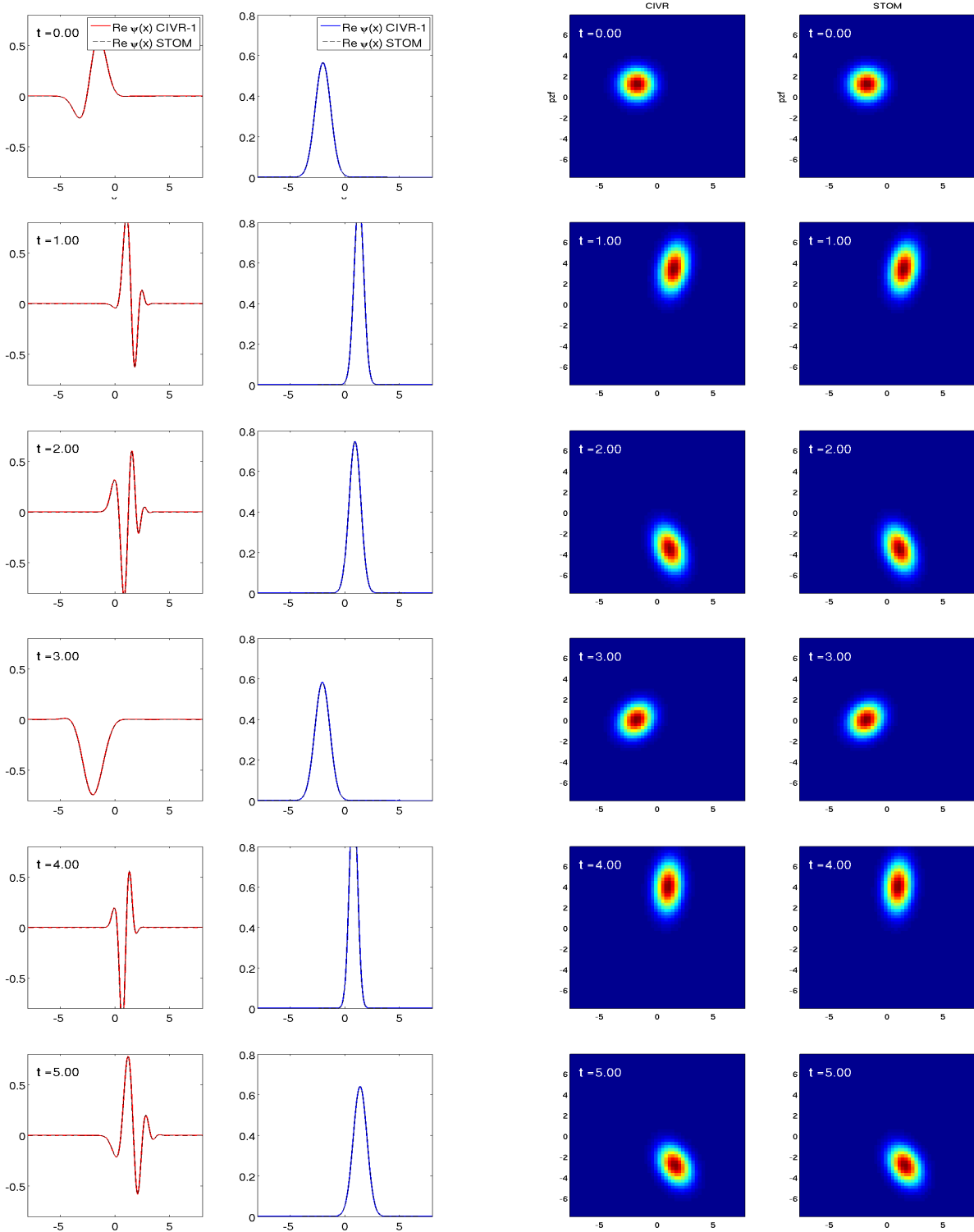


Figura 4.32: Evolução temporal da função de onda; comparação entre os métodos CIVR-1, na imagem de interação, e o método STOM (exato). Painel esquerdo: representação de posição, partes reais $\text{Re}[\psi(x)]$ e módulos ao quadrado $|\psi(x)|^2$. Painel direito: visualização no plano (q, p) – ver legendas para mais informações.

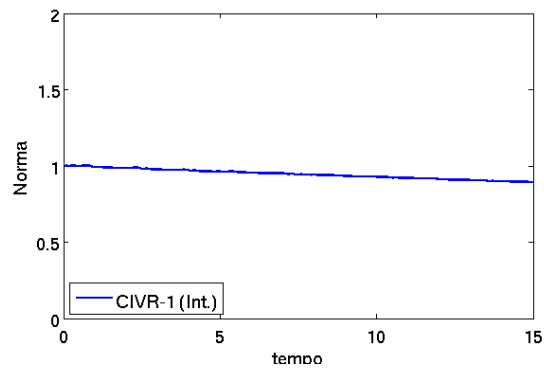


Figura 4.33: Normalização da função de onda obtida com o método CIVR-1 na imagem de interação. Apesar de o método semiclássico produzir a solução exata para este sistema, a energia alta da condição inicial, combinada com a dependência temporal da Hamiltoniana suavizada, que se dá por conta da imagem de interação, faz com que a normalização se deteriore com o tempo.

Considerações finais

Nesta tese, desenvolvemos uma representação a valores iniciais (em duas versões) para o propagador semiclássico na representação de estados coerentes. Na fórmula integral correspondente, o propagador semiclássico é calculado a partir de um enxame de trajetórias de um sistema clássico associado, o qual é governado pela Hamiltoniana suavizada $\langle z | \hat{H} | z \rangle$. Ocorre que tais trajetórias clássicas possuem a característica peculiar de serem complexas, o que é visto como consequência da sobredeterminação nas condições de contorno impostas ao sistema clássico quando a aproximação semiclássica é conduzida na representação de estados coerentes. Por conta disso, o método em questão recebe o nome de Complex-IVR (CIVR). Pela primeira vez, uma IVR foi formulada de maneira rigorosa em termos de trajetórias complexas.

No que se refere às trajetórias complexas, mostramos que o sistema complexificado é equivalente a um sistema real com o dobro de graus de liberdade; ou seja, a complexificação equivale a uma duplicação do espaço de fases clássico original. Com respeito ao método CIVR, verifica-se que, da mesma forma que em outras IVRs, as cáusticas não afetam diretamente a avaliação do propagador e, as dificuldades impostas pelas condições de contorno, quando da avaliação direta do propagador semiclássico, são efetivamente eliminadas. Diferentemente de outras IVRs, no entanto, vimos que é indispensável selecionar adequadamente as trajetórias que contribuem para o cálculo. Com base nesta observação, divisamos critérios que permitem distinguir entre as trajetórias que devem e as que não devem ser incluídas na fórmula integral. Tais critérios dão origem a filtros *ad hoc* de trajetórias, os quais são definidos em termos de parâmetros que correspondem a valores limitantes de determinadas quantidades envolvidas no método CIVR. Estes filtros *ad hoc* são implementados numericamente de forma simples e automática. Além disso, na primeira versão do método CIVR, chamamos atenção para as vantagens de se empregar bases intermediárias ao avaliar o propagador, o que permite a obtenção direta da função de onda em outras representações e também acelera o algoritmo.

O método CIVR, em suas duas versões, foi aplicado na resolução de alguns sistemas simples: o potencial quártico e a barreira de potencial Gaussiana. Em ambos os casos, nossos resultados foram comparados com a solução exata, obtida com o método STOM, e também com o método semiclássico de Herman-Kluk (HK). Verificamos que as soluções produzidas pelo método CIVR, quando devidamente normalizadas após o cálculo, são de qualidade comparável às produzidas pelo método HK, embora não venham a ser melhores. De fato, em todos os sistemas estudados no Capítulo 4, as funções de onda geradas com o método HK se aproximam mais da solução numérica

exata do que as geradas com o método CIVR-1, o qual por sua vez gera resultados melhores que o método CIVR-2.

A não-unitariedade da evolução temporal no método CIVR se deve essencialmente à proliferação de trajetórias divergentes as quais são sistematicamente removidas da fórmula integral através do processo de filtragem, o que, por sua vez, leva à um comportamento errático da norma quando vista em função do tempo. Fica claro que ainda é necessário investigar mais a fundo o papel dos filtros *ad hoc*, de modo a otimizar esta etapa do método.

Mostramos também que a primeira versão do método CIVR pode ser facilmente implementada na imagem de interação. Nesta formulação, espera-se um aprimoramento dos resultados semi-clássicos, tendo em vista que uma parte da dinâmica é levada em consideração de forma exata. Ilustramos o uso da imagem de interação resolvendo o problema do oscilador harmônico de frequência "errada". É um fato interessante que, de modo geral, o sistema clássico governado pela Hamiltoniana de interação suavizada se assemelha à imagem de interação clássica – esta é uma particularidade da formulação em termos de estados coerentes.

Não obstante à qualidade de nossos resultados, o método CIVR ainda se encontra em fase de desenvolvimento. Os próximos passos incluem investigar mais a fundo a questão das trajetórias não-contribuintes e aplicar o método na resolução de sistemas que representam *benchmarks* da Química Teórica. Em seguida, o método deve ser aplicado à sistemas de muitos graus de liberdade, os quais são, na prática, o verdadeiro alvo dos métodos semiclássicos. Ao estender o método para várias dimensões, será inevitável adotar técnicas de Monte Carlo para viabilizar o cálculo da fórmula integral. Por outro lado, de uma perspectiva mais fundamental, o estudo semiclássico de sistemas cujo análogo clássico apresenta caos é de grande interesse. A praticidade do método CIVR, frente aos métodos de busca, para estudar este tipo de problema, é certamente muito bem vinda.

Apêndice A

Variáveis adimensionais

Ao realizarmos cálculos numéricos, é um costume saudável introduzir *variáveis adimensionais*. Isto permite identificar os parâmetros relevantes do sistema em questão [65], que vêm a ser nada mais do que combinações adimensionais dos parâmetros originais. A adimensionalização já é em parte concretizada pela simples adoção da representação de estados corentes, visto que o rótulo z de um estado coerente é adimensional. Não obstante, sempre haverá parâmetros dimensionais na Hamiltoniana e, ao escrever a função de onda do sistema nas bases de posição x e momento p , estaremos lidando com quantidades dimensionais. É fácil mostrar, no entanto, que, para tornar todas as quantidades envolvidas na implementação do método CIVR adimensionais, basta adimensionalizar as quantidades que aparecem no sistema clássico:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p}, \quad \frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q}. \quad (\text{A.1})$$

Isto porque, todos os ingredientes utilizados para obter o propagador semiclássico são obtidos a partir de trajetórias clássicas $(u(t), v(t))$ ou, de maneira equivalente, trajetórias $(q(t), p(t))$, com q e p complexos.

A adimensionalização que empregamos em nossos cálculos numéricos (Capítulo 4) é obtida mediante uma simples transformação de escala em todas as variáveis que aparecem em (A.1):

$$q = \alpha \bar{q}, \quad p = \beta \bar{p}, \quad t = \zeta \bar{t}, \quad H = \varepsilon \bar{H}. \quad (\text{A.2})$$

Nesta transformação, devemos entender que a dimensão que cada variável possui será carregada pelas *constantes de escala* $(\alpha, \beta, \zeta, \varepsilon)$. Desta forma, as quantidades $(\bar{q}, \bar{p}, \bar{t}, \bar{H})$ serão *adimensionais*. Naturalmente, é interessante escolher constantes de escala que correspondam às escalas típicas do sistema em questão. Por exemplo, se o sistema for um átomo, podemos tomar α como sendo o raio de Bohr; se estamos analisando um sistema oscilante, pode ser interessante tomar

ζ igual ao período de oscilação e assim por diante; no primeiro caso, pode-se dizer que estamos medindo distâncias em unidades do raio de Bohr; no segundo, que estamos medindo o tempo em unidades do período de oscilação.

A princípio a escolha de constantes de escala é arbitrária. Porém, a transformação (A.2) faz com que as equações de Hamilton (A.1), quando escritas nas novas variáveis "-", assumam a forma:

$$\frac{d\bar{q}}{d\bar{t}} = \left(\frac{\zeta\epsilon}{\alpha\beta} \right) \frac{\partial \bar{H}}{\partial \bar{p}} , \quad \frac{d\bar{p}}{d\bar{t}} = - \left(\frac{\zeta\epsilon}{\alpha\beta} \right) \frac{\partial \bar{H}}{\partial \bar{q}} . \quad (\text{A.3})$$

Portanto, se fizermos uma escolha totalmente arbitrária, precisamos corrigir as equações de Hamilton com o fator $(\zeta\epsilon/\alpha\beta)$. Para nos livrarmos deste inconveniente, basta restringir a escolha de forma que:

$$\left(\frac{\zeta\epsilon}{\alpha\beta} \right) = 1 \Rightarrow \alpha\beta = \zeta\epsilon = a , \quad (\text{A.4})$$

onde a é uma constante que possui dimensão de *ação*. Note que, sob esta restrição, a transformação (A.2) passa a ser uma transformação canônica.

Em um contexto puramente clássico, não existe nenhuma razão para tomarmos um ou outro valor particular de a . Dentro do contexto da Mecânica Quântica, entretanto, existe um candidato óbvio para fazer o papel desta constante – a constante de Planck, \hbar . Isto pode ser entendido a partir do princípio da incerteza:

$$\Delta q \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} , \quad \Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} . \quad (\text{A.5})$$

Tipicamente, as incertezas Δq , Δp , ΔE e Δt , nos dão uma boa estimativa das escalas de: comprimento, momento, energia e tempo (respectivamente) do sistema em questão. Sendo assim, é natural tomar

$$\alpha\beta = \hbar , \quad \zeta\epsilon = \hbar . \quad (\text{A.6})$$

Com isso, as relações (A.2) agora podem ser escritas como:

$$q = \alpha\bar{q} , \quad p = (\hbar/\alpha)\bar{p} , \quad t = (\hbar/\epsilon)\bar{t} \quad H = \epsilon\bar{H} . \quad (\text{A.7})$$

Nesta tese vamos um pouco mais além. Em se tratando de estados coerentes, existe uma escala típica de comprimentos muito bem definida, dada pelo parâmetro b , que aparece logo na definição dos operadores \hat{a} e \hat{a}^\dagger (1.1). Este parâmetro é precisamente a largura dos estados coerentes $|z\rangle$ que

são utilizados como base durante todo o desenvolvimento teórico deste trabalho. A prescrição que utilizaremos para adimensionalizar nossas variáveis será, portanto:

$$q = b\bar{q} \ , \ p = (\hbar/b)\bar{p} \ , \ t = (\hbar/\varepsilon)\bar{t} \quad H = \varepsilon\bar{H} \ . \quad (\text{A.8})$$

A principal motivação para adotar $\alpha = b$ é mera praticidade: com as variáveis "—" definidas em (A.8) a notação fica mais econômica, pois b e \hbar desaparecem de todas as expressões, ficando embutidos nos parâmetros adimensionais do sistema (vide exemplos abaixo). Em outras palavras, realizar a transformação (A.7) equivale a fazer $\hbar = 1.0$ e $b = 1.0$ em todas as expressões que aparecem na tese, desde que se entenda que os parâmetros originais do sistema passam a ser os parâmetros adimensionais que lhes correspondem.

Vale mencionar que, se existir um termo de energia cinética ($\hat{p}^2/2m$) na Hamiltoniana, o parâmetro b , juntamente com a massa m definirá também uma escala típica de energia através da combinação (\hbar^2/mb^2). No entanto, deixaremos a constante ε livre, pois, dependendo do problema em questão, pode-se querer optar por uma ou outra escolha mais específica – os exemplos abaixo ilustram esse ponto.

1. *Exemplo:* um elétron ($m = 0.50 \text{ MeV}/c^2$) têm seu estado inicial dado por $|\psi_0\rangle = |z_i\rangle$. A incerteza inicial no valor da sua posição, que corresponde ao parâmetro b , é de aproximadamente 0.10 nm. O elétron se propaga livremente, ou seja,

$$\hat{H} = \hat{p}^2/2m \rightarrow H = \langle z|\hat{H}|z\rangle = \hbar^2/4mb^2 + p^2/2m \ .$$

Ao realizarmos a troca de variáveis (A.8), teremos:

$$\bar{H} = 1/4\mu + \bar{p}^2/2\mu \ ,$$

onde $\mu = (\varepsilon mb^2/\hbar^2)$ é o parâmetro adimensional correspondente à m . Se estabelecermos a escala de energia fazendo $\varepsilon = 1.00 \text{ eV}$, estabelecemos também a escala de tempo como sendo $(\hbar/\varepsilon) = 0.66 \text{ ps}$ e também o valor de μ , que será

$$\mu = \frac{\varepsilon mb^2}{\hbar^2} = \frac{(1.00 \text{ eV}) \times (0.50 \times 10^6 \text{ eV}) \times (10^{-10} \text{ m})^2}{(6.6 \times 10^{-16} \text{ eV} \times \text{s})^2 \times (3 \times 10^8 \text{ m} \times \text{s}^{-1})^2} = 0.13 \ .$$

No cálculo numérico, portanto, para descrever este sistema, devemos fazer $\mu = 0.13$ e também usar condições iniciais \bar{q}_i e \bar{p}_i correspondentes aos valores reais de acordo com a escala definida pelo parâmetro b . Os comprimentos estarão em unidades de *angstroms* e um intervalo de tempo \bar{t} da ordem da unidade, corresponderá a tempos reais t da ordem de *picosegundos*.

2. *Exemplo:* Nos sistemas tratados no Capítulo 4, no entanto, o que fazemos é exatamente o contrário: escolhemos diretamente os valores dos parâmetros adimensionais, como μ no exemplo acima, sem ter em mente um sistema físico real. Obviamente tal escolha será feita dentro da região do espaço de parâmetros onde o algoritmo é

estável. Considere o exemplo anterior sob este ponto de vista. Escolhemos, por exemplo, $\mu = 1.0$ e condições iniciais $\bar{q}_i = 3.0$ e $\bar{p}_i = -1.0$. Estes são todos os parâmetros necessários para obter os resultados. Uma vez que sejam atribuídos valores reais à massa m e à largura b , a escala real de energia será determinada através de: $\varepsilon = (\hbar^2 \mu / mb^2)$. Da mesma forma, especificando quem é ε e b determina-se m , etc. Repare que as constantes de escala ε e b não aparecem no algoritmo.

3. *Exemplo:* As vezes é mais intuitivo optar por uma escala de tempo do que por uma escala de energia. Considere a Hamiltoniana de um oscilador harmônico de frequência natural ω_0 ; ela é adimensionalizada de acordo com:

$$H = (p^2 + m^2 \omega_0^2 q^2) / 2m \rightarrow \bar{H} = (\bar{p}^2 + \mu^2 \omega^2 \bar{q}^2) / 2\mu ,$$

onde $\mu = (\varepsilon mb^2 / \hbar^2)$ e $\omega = (\hbar \omega_0 / \varepsilon)$ são os parâmetros adimensionais. Uma escolha comum é que o tempo seja medido em unidades do período do oscilador, o que leva a:

$$(\hbar / \varepsilon) = 2\pi / \omega_0 \Rightarrow \omega = (\hbar \omega_0 / \varepsilon) = 2\pi ,$$

naturalmente. Note, porém, que o valor real da frequência natural, ω_0 não é especificado.

Embora trate-se de um assunto inteiramente fora do conteúdo desta tese, não deixa de ser interessante notar que, no contexto da Mecânica Quântica Relativística, a velocidade da luz c impõe mais um vínculo entre as escalas típicas de um dado sistema: ela amarra as escalas de comprimento α e tempo ζ , e também as escalas de massa μ e energia ε :

$$\alpha = c\zeta , \quad \varepsilon = \mu c^2 . \tag{A.9}$$

A partir de (A.7) é fácil ver que, por conta dos vínculos (A.9), a escala de energia ε , por si só, determina todas as escalas típicas do sistema, ou seja:

$$\varepsilon \Rightarrow \alpha = \frac{\hbar c}{\varepsilon} , \quad \beta = \frac{\varepsilon}{c} , \quad \zeta = \frac{\hbar}{\varepsilon} , \quad \mu = \frac{\varepsilon}{c^2} . \tag{A.10}$$

Apêndice B

Split Time Operator Method (STOM)

Considere uma Hamiltoniana com a forma:

$$\hat{H} = H(\hat{q}, \hat{p}) = T(\hat{p}) + V(\hat{q}). \quad (\text{B.1})$$

A idéia básica do método STOM [66] é escrever o operador de evolução temporal infinitesimal \hat{U}_ε de forma aproximada, de acordo com a separação:

$$\hat{U}_\varepsilon = e^{-\frac{i\varepsilon}{\hbar}\hat{H}} \approx e^{-\frac{i\varepsilon}{\hbar}T(\hat{p})} e^{-\frac{i\varepsilon}{\hbar}V(\hat{q})}. \quad (\text{B.2})$$

Uma vez que, em geral $[T(\hat{p}), V(\hat{q})] \neq 0$, o erro ao escrever (B.2) é de ordem ε^2 .

Dada uma função de onda inicial, $\psi_0(q)$, pode-se utilizar (B.2) para obter a função de onda no instante posterior: $\langle x | \psi(t_0 + \varepsilon) \rangle = \langle x | e^{-\frac{i\varepsilon}{\hbar}T(\hat{p})} e^{-\frac{i\varepsilon}{\hbar}V(\hat{q})} | \psi(t_0) \rangle$, da seguinte maneira:

$$\langle x | \psi(t_0 + \varepsilon) \rangle = \int \int dp dq \langle x | e^{-\frac{i\varepsilon}{\hbar}T(\hat{p})} | p \rangle \langle p | e^{-\frac{i\varepsilon}{\hbar}V(\hat{q})} | q \rangle \langle q | \psi(t_0) \rangle, \quad (\text{B.3})$$

onde inserimos, estrategicamente, as clausuras das bases $|q\rangle$ e $|p\rangle$. Reorganizando (B.3):

$$\boxed{\psi(x, t_0 + \varepsilon) = (2\pi\hbar)^{-1} \int dp e^{\frac{ixp}{\hbar}} e^{-\frac{i\varepsilon}{\hbar}T(p)} \int dq e^{-\frac{ipq}{\hbar}} e^{-\frac{i\varepsilon}{\hbar}V(q)} \psi(q, t_0)}. \quad (\text{B.4})$$

A equação acima define o método STOM: a função de onda em um instante qualquer $\psi_t(x)$ é obtida a partir de uma sequência de vários deslocamentos temporais ε , sendo necessário computar duas transformadas de Fourier para cada deslocamento. A implementação numérica é feita mediante o uso de algoritmos FFT (Fast Fourier Transform) e, como resultado, o método é extremamente rápido e preciso quando aplicado a sistemas de baixa dimensionalidade. No entanto, este método se torna inviável quando o sistema em questão possui vários graus de liberdade.

Página intencionalmente deixada em branco.

Apêndice C

O propagador de Herman-Kluk (HK)

O propagador de Herman-Kluk [25, 26] foi originalmente proposto como uma generalização do método de Frozen Gaussians [21] de Heller. Tal como o método CIVR desenvolvido nesta tese, o método de HK é também uma representação a valores iniciais, e também emprega estados coerentes em sua fórmula integral. Diferentemente do método CIVR, contudo, as trajetórias clássicas utilizadas no cálculo do propagador HK são reais; isto porque, este objeto é construído a partir do propagador semiclássico na representação de posição [Eq. (C.2), abaixo]. Delinearemos aqui, de maneira extremamente resumida, a dedução do propagador de HK, seguindo [67].

Considere o propagador quântico na representação de estados coerentes:

$$K_\tau(z_f^*, z_i) = \langle z_f | e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} \tau} | z_i \rangle .$$

O primeiro passo da dedução consiste em inserir na expressão acima duas relações de clausura da base de posição $|q\rangle$, de modo a obter:

$$K_\tau(z_f^*, z_i) = \int \int dq_\tau dq_0 \langle z_f | q_\tau \rangle \langle q_\tau | e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} \tau} | q_0 \rangle \langle q_0 | z_i \rangle \quad (\text{C.1})$$

Em seguida, a aproximação semiclássica é introduzida: substituímos o elemento de matriz $\langle q_\tau | e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} \tau} | q_0 \rangle$ pelo propagador semiclássico de Van-Vleck [14]:

$$K_\tau^{sc}(q_\tau, q_0) = \sum_{traj.} (2\pi i \hbar)^{-\frac{1}{2}} |M_{qp}(\tau)|^{-\frac{1}{2}} e^{iS_{cl}(q_\tau, q_0, \tau)} , \quad (\text{C.2})$$

o que fornece:

$$K_\tau(z_f^*, z_i) \approx \sum_{traj.} (2\pi i \hbar)^{-\frac{1}{2}} \int \int dq_\tau dq_0 \langle z_f | q_\tau \rangle |M_{qp}|^{-\frac{1}{2}} e^{\frac{i}{\hbar} S_{cl}} \langle q_0 | z_i \rangle . \quad (\text{C.3})$$

Todas as quantidades que aparecem em (C.2) devem ser calculadas para uma trajetória clássica $(q(t), p(t))$ que satisfaz:

$$\dot{q} = \partial H / \partial p, \quad \dot{p} = -\partial H / \partial q; \quad \text{com:} \quad q(0) = q_0, \quad q(\tau) = q_\tau. \quad (\text{C.4})$$

A Hamiltoniana clássica é obtida a partir da Hamiltoniana quântica através da simples troca: $H(\hat{q}, \hat{p}) \rightarrow H(q, p)$. Em (C.2), e também em (C.3), S_{cl} é a ação clássica usual:

$$S_{cl}(q_\tau, q_0, \tau) = \int_0^\tau dt [p\dot{q} - H(q, p)], \quad (\text{C.5})$$

e o termo M_{qp} , que aparece no pré-fator, é o bloco superior direito da matriz tangente M do sistema clássico (q, p) , definida através da relação ¹:

$$\begin{pmatrix} \delta q_\tau \\ \delta p_\tau \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{qq} & M_{qp} \\ M_{pq} & M_{pp} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta q_0 \\ \delta p_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \partial q_\tau / \partial q_0 & \partial q_\tau / \partial p_0 \\ \partial p_\tau / \partial q_0 & \partial p_\tau / \partial p_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta q_0 \\ \delta p_0 \end{pmatrix}. \quad (\text{C.6})$$

Restam ainda duas etapas para obter o propagador HK: primeiro, é necessário *suavizar* o integrando em (C.3) empregando um filtro Fillinov modificado [68] e, em seguida, "invocar o truque IVR":

$$\sum_{traj.} \int dq_\tau = \int \left| \frac{\partial q_\tau}{\partial p_0} \right| dp_0 = \int dp_0 |M_{qp}(\tau)|. \quad (\text{C.7})$$

Estes dois passos da dedução são mostrados de forma bastante didática e detalhada em [67] – o resultado final é:

$$K_\tau^{HK}(z_f^*, z_i) = (2\pi\hbar)^{-1} \iint dq_0 dp_0 |B(\tau)|^{\frac{1}{2}} e^{i\sigma/2} \exp[A(\tau)] e^{\frac{i}{\hbar} S_{cl}} \quad (\text{C.8})$$

onde no pré-fator, B corresponde à seguinte combinação linear de blocos da matriz M :

$$B(\tau) = \left(M_{qq} + M_{pp} - \frac{i\hbar}{b^2} M_{qp} + \frac{ib^2}{\hbar} M_{pq} \right) \equiv |B(\tau)| e^{i\sigma}, \quad (\text{C.9})$$

e, no expoente, a fase A é dada por:

$$\begin{aligned} A = & -\frac{1}{4b^2} (q_0 - q_i)^2 - \frac{1}{4(\hbar/b)^2} (p_0 - p_i)^2 + \frac{i}{2\hbar} (p_0 + p_i)(q_0 - q_i) \\ & -\frac{1}{4b^2} (q_f - q_\tau)^2 - \frac{1}{4(\hbar/b)^2} (p_f - p_\tau)^2 + \frac{i}{2\hbar} (p_f + p_\tau)(q_f - q_\tau) \end{aligned} \quad (\text{C.10})$$

¹Restringimos a discussão ao caso unidimensional no qual a matriz M é 2×2 .

onde (q_i, p_i) e (q_f, p_f) , em termos das variáveis originais z_i e z_f , são escritos como:

$$q_i = \frac{b}{\sqrt{2}}(z_i + z_i^*) \quad , \quad p_i = \frac{\hbar}{ib\sqrt{2}}(z_i - z_i^*) \quad , \quad q_f = \frac{b}{\sqrt{2}}(z_f + z_f^*) \quad , \quad p_f = \frac{\hbar}{ib\sqrt{2}}(z_f - z_f^*) \quad . \quad (\text{C.11})$$

A equação (C.8) é o *propagador de Herman-Kluk*. No integrando desta fórmula, todas as quantidades são calculadas sobre trajetórias clássicas $(q(t), p(t))$ que, agora, são dadas em termos das condições *iniciais*: $q(0) = q_0$ e $p(0) = p_0$. Trata-se portanto de uma IVR. Da mesma forma que no método CIVR, é necessário fazer uma integral sobre um plano de condições iniciais auxiliares: o plano (q_0, p_0) .

Para facilitar a comparação entre os métodos CIVR e HK, é interessante traduzir (C.8) para a notação (u, v) , ou seja, fazer a trocar de variáveis $(q(t), p(t)) \rightarrow (u(t), v(t))$:

$$q(t) = b(u(t) + v(t))/\sqrt{2} \quad , \quad p(t) = -i\hbar(u(t) - v(t))/b\sqrt{2}. \quad (\text{C.12})$$

Da mesma forma, escrevemos u_0 e v_τ conforme abaixo:

$$v_\tau = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{q_\tau}{b} - i \frac{bp_\tau}{\hbar} \right) \quad , \quad u_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{q_0}{b} + i \frac{bp_0}{\hbar} \right) \quad . \quad (\text{C.13})$$

Com isso, é simples mostrar que o propagador HK pode ser re-escrito como:

$$\boxed{K_\tau^{HK}(z_f^*, z_i) = \int \int \frac{d^2 u_0}{\pi} \langle z_f | v_\tau^* \rangle |M_{uu}|^{\frac{1}{2}} e^{i\sigma/2} e^{\frac{i}{\hbar} \tilde{S}_{cl}} \langle u_0 | z_i \rangle \quad ,} \quad (\text{C.14})$$

onde agora

$$\tilde{S}_{cl} = \int_0^\tau dt \left[\frac{1}{2}(p\dot{q} - q\dot{p}) - H(q, p) \right] = \int_0^\tau dt \left[\frac{i\hbar}{2}(v\dot{u} - \dot{v}u) - H(v, u) \right] \quad (\text{C.15})$$

e M_{uu} é o bloco superior esquerdo da matriz tangente nas variáveis (u, v) – Eq. (2.29). As condições iniciais nesta notação lêem-se:

$$v(0) = u_0^*, \quad u(0) = u_0. \quad (\text{C.16})$$

Note que aqui, $v(t) = u^*(t)$ para todo t – isto porque as trajetórias $(q(t), p(t))$ são reais. A forma (C.14) do propagador HK também pode ser encontrada em [44].

Página intencionalmente deixada em branco.

Referências Bibliográficas

- [1] D. Bohm. A suggested interpretation of the quantum theory in terms of hidden variables - Parts I and II. *Phys. Rev.*, **89** (2): 166–193, (1952).
- [2] A. Messiah. *Quantum Mechanics*. Dover Publications, (1958).
- [3] A. Einstein. On the Quantum Theorem of Sommerfeld and Epstein. *Verh. Dtsch. Phys. Ges.*, **19** : 434, (1917).
- [4] J. B. Keller. Corrected Bohr-Sommerfeld quantum conditions for nonseparable systems. *Ann. Phys.*, **4** (2): 180–188, (1958).
- [5] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Course of Theoretical Physics Vol. 3: Quantum Mechanics: Non-relativistic Theory*. Butterworth-Heinemann, (1991).
- [6] M. A. M. de Aguiar. *O Limite Semiclássico da Mecânica Quântica*. (não publicado).
- [7] M. C. Gutzwiller. Phase-integral approximation in momentum space and the bound states of an atom. *J. Math. Phys.*, **8** (10): 1979–2000, (1967).
- [8] M. C. Gutzwiller. Phase-integral approximation in momentum space and the bound states of an atom - Part II. *J. Math. Phys.*, **10** (6): 1004–1020, (1969).
- [9] M. C. Gutzwiller. Energy spectrum according to classical mechanics. *J. Math. Phys.*, **11** (6): 1791–1806, (1970).
- [10] M. C. Gutzwiller. Periodic orbits and classical quantization conditions. *J. Math. Phys.*, **12**(3): 343–358 , (1971).
- [11] R. P. Feynman. Space-time approach to non-relativistic quantum mechanics. *Rev. Mod. Phys.*, **20** (2): 367–387, (1948).
- [12] R. P. Feynman and A. R. Hibbs. *Quantum Mechanics and Path Integrals*, volume 2. McGraw-Hill New York, (1965).
- [13] E. Schrödinger. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Phys. Rev.*, **28** (6): 1049–1070, (1926).
- [14] J. H. Van Vleck. The correspondence principle in the statistical interpretation of quantum mechanics. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **14** (2): 178–188, (1928).
- [15] E. J. Heller. Time-dependent approach to semiclassical dynamics. *J. Chem. Phys.*, **62** (4): 1544–1555, (1975).
- [16] E. J. Heller. Quantum corrections to classical photodissociation models. *J. Chem. Phys.*, **68** (5): 2066–2075, (1978).
- [17] E. J. Heller. The semiclassical way to molecular spectroscopy. *Accts. Chem. Res.*, **14** (12): 368–375, (1981).

- [18] M. J. Davis and E. J. Heller. Quantum dynamical tunneling in bound states. *J. Chem. Phys.*, **75** (1): 246–254, (1981).
- [19] D. Huber and E. J. Heller. Generalized gaussian wave packet dynamics. *J. Chem. Phys.*, **87** (9): 5302–5311, (1987).
- [20] D. Huber, E. J. Heller, and R. G. Littlejohn. Generalized gaussian wave packet dynamics, Schrödinger equation, and stationary phase approximation. *J. Chem. Phys.*, **89** (4): 2003–2014, (1988).
- [21] E. J. Heller. Frozen gaussians: a very simple semiclassical approximation. *J. Chem. Phys.*, **75** (6): 2923–2931, (1981).
- [22] E. J. Heller. Cellular dynamics: a new semiclassical approach to time-dependent quantum mechanics. *J. Chem. Phys.*, **94** (4): 2723–2729, (1991).
- [23] K. G. Kay. Integral expressions for the semiclassical time-dependent propagator. *J. Chem. Phys.*, **100** (6): 4377–4392, (1994).
- [24] K. G. Kay. Numerical study of semiclassical initial value methods for dynamics. *J. Chem. Phys.*, **100** : 4432–4445, (1994).
- [25] M. F. Herman and E. Kluk. A semiclassical justification for the use of non-spreading wavepackets in dynamics calculations. *Chem. Phys.*, **91** (1): 27–34, (1984).
- [26] E. Kluk, M. F. Herman, and H. L. Davis. Comparison of the propagation of semiclassical frozen gaussian wave functions with quantum propagation for a highly excited anharmonic oscillator. *J. Chem. Phys.*, **84** (1): 326–334, (1986).
- [27] E. Schrödinger. Der stetige übergang von der mikro-zur makro-mechanik. *Naturwiss.*, **14** : 664, (1926).
- [28] J. R. Klauder. Continuous representations and path integrals, revisited. *Path Integrals (NATO Advanced Study Institute, Series B: Physics)*, (1978).
- [29] J. R. Klauder. Path integrals and stationary-phase approximations. *Phys. Rev. D*, **19** (8): 2349–2356, (1979).
- [30] Y. Weissman. Semiclassical approximation in the coherent states representation. *J. Chem. Phys.*, **76** (8): 4067–4079, (1982).
- [31] M. Baranger, M. A. M. de Aguiar, F. Keck, H. J. Korsch, and B. Schellhaaß. Semiclassical approximations in phase space with coherent states. *J. Phys. A*, **34** : 7227–7286, (2001).
- [32] T. Van Voorhis and E. J. Heller. Nearly real trajectories in complex semiclassical dynamics. *Phys. Rev. A*, **66** (5): 50501, (2002).
- [33] T. Van Voorhis and E. J. Heller. Similarity transformed semiclassical dynamics. *J. Chem. Phys.*, **119** (3): 12153–12162, (2003).
- [34] A. L. Xavier Jr and M. A. M. de Aguiar. Semiclassical approximations to the coherent-state propagator for a particle in a box. *Phys. Rev. A*, **54** (3): 1808–1819, (1996).
- [35] F. Grossmann. Semiclassical coherent-state path integrals for scattering. *Phys. Rev. A*, **57** (5): 3256–3261, (1998).
- [36] M. A. M. de Aguiar, M. Baranger, L. Jaubert, F. Parisio, and A. D. Ribeiro. Semiclassical propagation of wavepackets with complex and real trajectories. *J. Phys. A: Math. Gen.*, **38** : 4645–4664, (2005).

- [37] D. V. Shalashilin and B. Jackson. Initial value representation for the classical propagator and S-matrix with the help of coherent states. *Chem. Phys. Lett.*, **291** : 143–152, (1998).
- [38] F. Grossmann. Semiclassical real-time tunneling by multiple spawning of classical trajectories. *Phys. Rev. Lett.*, **85** (5): 903–907, (2000).
- [39] M. A. M. de Aguiar, S. A. Vitiello, and A. Grigolo. An initial value representation for the coherent state propagator with complex trajectories. *Chem. Phys.*, **370** : 42–50, (2010).
- [40] A. M. Perelomov. *Generalized Coherent States and Their Applications*. Springer-Verlag, (1986).
- [41] G. B. Arfken and H. J. Weber. *Mathematical Methods for Physicists*. Springer-Verlag, 5th edition, (1986).
- [42] R. J. Glauber. Coherent and incoherent states of the radiation field. *Phys. Rev.*, **131** (6): 2766–2788, (1963).
- [43] E. Merzbacher. *Quantum Mechanics*. Wiley, 3rd edition, (1998).
- [44] D. V. Shalashilin and M. S. Child. The phase space CCS approach to quantum and semiclassical molecular dynamics for high-dimensional systems. *Chem. Phys.*, **304** : 103–120, 2004.
- [45] V. Bargmann. On a Hilbert space of analytic functions and an associated integral transform - Part I. *Commun. Pure Appl. Math.*, **14** (3): 187–214, (1961).
- [46] V. Bargmann. Remarks on a Hilbert space of analytic functions. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **48** (2): 199–204, (1962).
- [47] A. D. Ribeiro, M. Novaes, and M. A. M. de Aguiar. Uniform approximation for the coherent-state propagator using a conjugate application of the Bargmann representation. *Phys. Rev. Lett.*, **95** (5): 50405, (2005).
- [48] A. D. Ribeiro, F. Parisio, and M. A. M. de Aguiar. A conjugate for the Bargmann representation. *J. Phys. A: Math. Theor.*, **42** : 105301, (2009).
- [49] A. D. Ribeiro. *O Limite Semiclássico do Propagador em Estados Coerentes: o Papel das Trajetórias Complexas*. PhD thesis, Universidade Estadual de Campinas, (2004).
- [50] M. A. M. de Aguiar. *Tópicos de Mecânica Clássica*. (não publicado).
- [51] A. M. O. de Almeida and O. Brodier. Phase space propagators for quantum operators. *Ann. Phys.*, **321** (8): 1790–1813, (2006).
- [52] A. L. Xavier Jr and M. A. M. de Aguiar. Complex trajectories in the quartic oscillator and its semiclassical coherent-state propagator. *Ann. Phys.*, **252** (2): 458–478, (1996).
- [53] V.I. Arnold. *Mathematical Methods of Classical Mechanics*. Springer, (1989).
- [54] F. Grossmann and A. L. Xavier. From the coherent state path integral to a semiclassical initial value representation of the quantum mechanical propagator. *Phys. Lett. A*, **243** : 243–248, (1998).
- [55] A. Rubin and J. R. Klauder. The comparative roles of connected and disconnected trajectories in the evaluation of the semiclassical coherent state propagator. *Ann. Phys.*, **241** (1): 212–234, (1995).
- [56] T. F. Viscondi and M. A. M. de Aguiar. Initial value representation for the SU(n) semiclassical propagator. *J. Chem. Phys.*, **134** (24), (2011). *to appear*.
- [57] K. G. Kay. Semiclassical propagation for multidimensional systems by an initial value method. *J. Chem. Phys.*, **101** (3): 2250–2260, (1994).

- [58] A. L. Xavier Jr and M. A. M. de Aguiar. Phase-space approach to the tunnel effect: a new semiclassical traversal time. *Phys. Rev. Lett.*, **79** (18): 3323–3326, (1997).
- [59] A. Shudo and K. S. Ikeda. Complex trajectory description for chaotic tunneling. *Progr. Theor. Phys. Suppl.*, **139** : 246–256, (2000).
- [60] T. Onishi, A. Shudo, K. S. Ikeda, and K. Takahashi. Tunneling mechanism due to chaos in a complex phase space. *Phys. Rev. E*, **64** (2): 025201, (2001).
- [61] T. Onishi, A. Shudo, K. S. Ikeda, and K. Takahashi. Semiclassical study on tunneling processes via complex-domain chaos. *Phys. Rev. E*, **68** (5): 056211, (2003).
- [62] R. T. Skodje. On the use of the interaction picture in classical mechanics. *Chem. Phys. Lett.*, **109** (3): 221–226, (1984).
- [63] R. T. Skodje. Gaussian wave packet dynamics expressed in the classical interaction picture. *Chem. Phys. Lett.*, **109** (3): 227–232, (1984).
- [64] N. E. Henriksen and E. J. Heller. Gaussian wave packet dynamics and scattering in the interaction picture. *Chem. Phys. Lett.*, **148** (6): 567–571, (1988).
- [65] E. Buckingham. On physically similar systems: illustrations of the use of dimensional equations. *Phys. Rev.*, **4** (4): 345–376, (1914).
- [66] M. D. Feit, J. A. Fleck Jr, and A. Steiger. Solution of the Schrödinger equation by a spectral method. *J. Comp. Phys.*, **47** (3): 412–433, (1982).
- [67] W. H. Miller. An alternate derivation of the Herman-Kluk (coherent state) semiclassical initial value representation of the time evolution operator. *Mol. Phys.*, **100** (4): 397–400, (2002).
- [68] N. Makri and W. H. Miller. Monte carlo integration with oscillatory integrands: implications for Feynman path integration in real time. *Chem. Phys. Lett.*, **139** (1): 10–14, (1987).