

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Física “Gleb Wataghin”

Propagação Semiclássica de Estados Coerentes

TESE DE DOUTORADO

Fernando Roberto de Luna Parisio Filho

Orientado por Marcus A. M. de Aguiar

Banca Examinadora

Prof. Dr. Marcus A. M. de Aguiar

Prof. Dr. Alfredo M. Ozório de Almeida

Prof. Dr. Caio H. Lewenkopf

Profa. Dra. Kyoko Furuya

Prof. Dr. Amir O. Caldeira

Campinas - São Paulo - Brasil

Aos meus pais

Agradeimentos

Gostaria de agradecer às inúmeras pessoas que me ajudaram no decorrer do programa de doutorado, em especial:

Ao Marcus Aguiar pela orientação, principalmente nas etapas mais difíceis deste trabalho.

À Marina. Aos meus pais Fernando e Rejane. Aos meus irmãos Cleto e João. Às avós Lygia e Lúcia; aos tios Alexandre, Clóvis, Peco, Queca e Tião, e a toda minha família. Aos “tios adotivos” Elza e Nelson e à Ana Cristina.

Aos amigos e colegas da UNICAMP e a todos os funcionários do IFGW.

À Fapesp pelo apoio financeiro.

Resumo

Esta tese aborda diversos aspectos da propagação semiclássica de estados coerentes. Determinamos uma expressão bastante geral para o propagador entre tais estados que, ao contrário das fórmulas existentes na literatura, é válida para pacotes de larguras quaisquer. O resultado, obtido via integração funcional, depende de trajetórias clássicas num espaço de fase complexificado. Aproximações baseadas em órbitas reais são também analisadas e demonstra-se a origem comum dos propagadores gaussianos de Heller e BAKKS. Em seguida, é feito um estudo bastante completo da propagação semiclássica de estados coerentes na representação de posição. Os resultados formais obtidos são aplicados explicitamente para o caso de um pacote gaussiano sob a influência de um potencial repulsivo suave. Para este sistema, a solução das equações de Hamilton e a própria função de onda semiclássica podem ser determinadas analiticamente. O problema das soluções não contribuintes, que se origina da aplicação do método do expoente estacionário, é resolvido através de imposições de consistência física. Os efeitos das cáusticas no espaço de fase, pontos onde a aproximação semiclássica de ordem quadrática diverge, são controlados através de correções envolvendo funções de Airy.

Abstract

This thesis addresses different aspects of the semiclassical propagation of coherent states. We have derived a general expression for the propagator connecting these states which, differently from previous formulae in the literature, is valid for packets of arbitrary widths. The result, obtained via functional integration, depends on classical trajectories in a complex phase space. Approximations based on real orbits are also analyzed and it is demonstrated that the Heller and BAKKS Gaussian propagators belong to the same category. Next we make a detailed study of the semiclassical propagation of coherent states in the position representation. The obtained formal results are applied to the case of a Gaussian packet under the influence of a smooth repulsive potential. For this system the solution of Hamilton's equations and the semiclassical wave function can be expressed analytically. The problem of non-contributing solutions, which originates from the application of the stationary exponent method, is solved by the introduction of some criteria of physical consistency. The effects of caustics in phase space, points where the lowest order semiclassical approximation diverges, are controlled by introducing corrections involving Airy functions.

Sumário

Introdução	1
1 Conceitos Preliminares	5
1.1 Estados Coerentes	5
1.2 Sobre a Aplicação do Método do Expoente Estacionário em Cálculos Semiclássicos	8
1.3 Transformações por Meio de Funções Analíticas e Cáusticas	10
1.4 Funções de Airy com Argumento Complexo	13
2 Integrais de Trajetória com Estados Coerentes de Larguras Arbitrárias	15
2.1 Formalismo	16
2.1.1 Estados Coerentes de Larguras Arbitrárias	16
2.1.2 Propagador	17
2.1.3 Equações de Movimento	19
2.1.4 O Propagador Semiclássico	23
2.2 Aproximação Gaussiana	30
2.2.1 Limites de Interesse	32
2.2.2 Propagação em um Potencial Anarmônico	34
3 Propagação de Pacotes de Onda Via Trajetórias Complexas	39
3.1 O Propagador de van Vleck	40
3.2 Propagação Semiclássica de Pacotes de Onda	41
3.3 Voltando às Trajetórias Reais	45

3.3.1	Um Exemplo Simples	47
3.4	O Mapa de Klauder e Adachi	50
3.5	Colisão de um Pacote de Ondas com uma Parede Suave	52
3.5.1	Solução Clássica	53
3.5.2	Ação Complexa e Matriz Tangente	54
3.5.3	A Função de Onda Semiclássica	55
3.6	Trajetórias Complexas em Sistemas Periódicos	60
4	Cáusticas e Correções de Ordem Superior	63
4.1	Expansões de Terceira Ordem	63
4.2	Aproximação Regular	65
4.3	Aproximação Transicional	71
4.4	Revisitando a Parede Suave	72
4.4.1	Cáusticas	72
4.4.2	Correções aos Efeitos das Cáusticas	73
	Comentários Finais	79
	Referências Bibliográficas	81
	A Prova das Equações (2.18)	86
	B Cálculo do Pré-Fator	88
	C TGA para um Potencial Harmônico	93
	D Análise da Mudança de Variáveis (4.12)	95

Lista de Figuras

1.1	Pacote gaussiano de incerteza mínima	7
1.2	Ilustração da transformação conforme $f(w) = \exp(w)$. Na figura do lado esquerdo temos um reticulado composto por linhas $\text{Re}[f(w)] = \text{cte}$ e $\text{Im}[f(w)] = \text{cte}$ que é mapeado pela ação de f^{-1} no padrão mostrado do lado direito. O mapa é claramente biunívoco, i.e., a cada linha no plano $z = f(w)$ corresponde uma única curva no plano w	12
1.3	Ilustração da transformação conforme $g(w) = w^2$. Desta vez o reticulado $\text{Re}[g(w)] = \text{cte}$ e $\text{Im}[g(w)] = \text{cte}$ é mapeado pela ação de g^{-1} no padrão mostrado do lado direito. O mapa é dois-para-um, i.e., a cada linha no plano $z = g(w)$ correspondem duas curvas no plano w . A cáustica localiza-se no centro deste plano.	12
1.4	Possíveis contornos para a integração (1.12).	14
2.1	Trajetórias real e imaginária	21
2.2	Partes real (cinza) e imaginária (preto) de $q(T)$	30
2.3	Módulos quadrados das funções de onda exata e semiclássicas para: (a) $T = 0$ e $T = 2$; e (b) $T = 16$	35
2.4	Comparação entre as propagações semiclássicas com b 's distintos. As condições iniciais são: (a) $q' = 0.0$, $p' = 0.5$; (b) $q' = 0.97$, $p' = 0.0$; (c) $q' = 0.6$, $p' = 0.4$; e (d) $q' = 0.6$, $p' = -0.4$. A escala de tempo mostrada corresponde aproximadamente a três períodos de vibração .	36
3.1	A matriz tangente determina as características da vizinhança da trajetória clássica.	41

3.2	Trajetoórias real e imaginária.	43
3.3	Trajetoórias direta e refletida.	48
3.4	O mapa de Klauder e Adachi	51
3.5	Pacote Gaussiano sob a influência do potencial de “parede suave” . .	53
3.6	Em (a) mostramos as famílias contribuintes para $T = 0.5$. Os círculos abertos mostram os pontos que são mapeados em $x'_T = x = 0$. As partes em cinza têm $\text{Im}[F] < 0$. O asterisco indica a posição da cáustica localizada entre fI e fII . Em (b) são mostradas as contribuições individuais de fI , fII e $fIII$ para a função de onda semiclássica.	57
3.7	Curvas de nível $\text{Im}[F] = cte < 0$ para $T = 0.01$ (a), $T = 0.5$ (b), $T = 1.0$ (c) e $T = 1.33$ (d). Note que em (a) temos, além de um grande vale para $\beta > 0$, pequenas regiões proibidas em torno do ponto singular. As ilhas inicialmente pequenas expandem-se (b) e posteriormente coalescem (c). Em (d) observamos uma mudança topológica que leva à regiões permitidas não comunicantes. Na região permitida à direita encontra-se fI , à esquerda temos as demais famílias.	58
3.8	Em (a) mostramos a configuração do pacote de ondas inicial. Em (b) - (d) as propagações semiclássica (linha cheia) e exata (linha tracejada) são comparadas. Enquanto que para $T = 0.5$ (b) e $T = 1.0$ (c) os resultados semiclássicos são bastante acurados, para $T = \mathcal{T} = 1.33$ (d) o efeito da cáustica localizada entre fI e fII prejudica consideravelmente o resultado semiclássico.	59
3.9	Evolução do número de soluções clássicas na região $\alpha \in (-3, 3)$ e $\beta \in (-3, 3)$. Em (a) apenas uma família � visível. Este número cresce indefinidamente com o tempo de propagação.	62
4.1	Para a configuração mostrada não há superposição entre as regiões relevantes e pode-se somar as contribuições de x'_+ e x'_-	64
4.2	No caso ilustrado acima a soma das contribuições dos pontos críticos � redundante e é preciso expandir F em torno de x'_c	66
4.3	Possíveis contornos de integração para a integral (4.15).	68

- 4.4 Curvas de nível $\text{Re}[x_T'^2] = cte$ e $\text{Im}[x_T'^2] = cte$. Os tempos considerados são: $T = 0.01$ (a), $T = 0.5$ (b), $T = 1.0$ (c) e $T = 1.33$ (d). As cáusticas são facilmente distinguíveis como defeitos no padrão reticular e em (d) têm coordenadas aproximadas $(-3.0, 0.4)$, $(-2.2, -1.1)$, $(-1.2, 1.3)$ e $(-0.5, -0.1)$. O padrão central em forma de flor se deve à oscilações rápidas em torno do ponto singular $(-2, 0)$ 74
- 4.5 Em (a) mostramos $\alpha(x)$ para as famílias I e II para $T = 1.33$. A faixa para a qual ψ_{sc} não apresenta bons resultados está destacada pelas linhas pontilhadas verticais. Em (b) as partes correspondentes a esta faixa são mostradas em linha grossa para as mesmas famílias. . 75
- 4.6 Em (a) temos a mesma situação da figura 3.8(d). Note que o resultado semiclássico regularizado (linha cheia) praticamente coincide com a propagação exata (linha tracejada). O resultado semiclássico não corrigido é mostrado em linha pontilhada. Em (b) mostramos o módulo do fator de correção χ em função de x para as famílias I e II . 76

Introdução

A origem da física semiclássica confunde-se com o surgimento da própria mecânica quântica. Ao estudarmos os primeiros avanços na direção de uma teoria ondulatória, freqüentemente encontramos modelos que fundem conceitos clássicos às ainda emergentes idéias de discretização. Um exemplo típico é o átomo de Bohr, onde o momento angular eletrônico é expresso em múltiplos inteiros da constante de Planck: $L = n\hbar$. De maneira mais ampla podemos afirmar que órbitas clássicas e a quantização das ações a elas associadas,

$$S = \int_{\text{ciclo}} p dq = nh,$$

constituíram um dos pilares da velha mecânica quântica. Posteriormente, o estabelecimento das formulações de Schrödinger e Heisenberg, posicionou a teoria quântica como um conjunto conceitualmente independente e radicalmente distinto da mecânica clássica. Esta nova teoria obteve um sucesso retumbante na descrição dos fenômenos em escala molecular, atômica e sub-atômica. Podemos então nos perguntar: qual é a motivação para se estudar a física semiclássica atualmente? A resposta a esta questão pode ser dividida em duas partes cuja fronteira é, em última análise, arbitrária. Primeiramente, uma das forças impulsionadoras da física desde as suas origens é a idéia de unificação, isto é, a busca por teorias que descrevam um conjunto cada vez mais amplo de fenômenos através do mesmo arcabouço teórico. Sob este ponto de vista é fundamental entender como as abordagens clássica e quântica encontram-se nos limites de validade da primeira. Esta região onde as duas teorias se superpõem especifica o regime semiclássico, que matematicamente

traduz-se na relação $S/\hbar \gg 1$, ou como é usual expressar de modo formalmente equivalente $\hbar \rightarrow 0$. Uma faceta deste problema que tem recebido crescente atenção é o entendimento de como as características clássicas de sistemas caóticos influenciam na dinâmica dos sistemas quânticos correspondentes. Por outro lado, além de sua importância no entendimento da conexão formal entre as teorias clássica e ondulatória, técnicas semiclássicas como WKB, EBK [1], limites assintóticos em integrais de trajetória [2, 3, 4] e representações de valor inicial [5, 6] têm um amplo espectro de aplicações. Estas variam do estudo numérico de sistemas quânticos cujos análogos clássicos têm dinâmica caótica [7] até o cálculo de diversas propriedades físico-químicas de moléculas (espectro vibracional, propriedades de dissociação, etc) [8], passando por cálculos estatísticos em física nuclear [9] e de transporte em estruturas mesoscópicas []. As aplicações em química e física molecular tornam-se particularmente importantes na descrição de sistemas com muitos graus de liberdade, por exemplo, moléculas poliatômicas.

Em muitas das aplicações a atenção volta-se para a propagação de estados iniciais bem localizados no espaço de fase (pacotes de onda) [10, 11]. Neste contexto, estados coerentes desempenham um papel central, pois sendo pacotes de incerteza mínima, propiciam uma representação especialmente conveniente para estudos semiclássicos no espaço de fase [12, 13, 14, 15, 16]. De modo mais específico, procuraremos descrever propagadores quânticos (módulo e fase), envolvendo estados coerentes, em termos de grandezas da mecânica Hamiltoniana. Veremos que a descrição da dinâmica de pacotes de onda em termos de órbitas clássicas exige uma extensão das variáveis de posição e momento ao plano complexo. Surgem então diversos efeitos de interesse, como a multiplicidade das soluções complexas e sua divisão em partes contribuintes e não contribuintes, além do problema das cóusticas no espaço de fase.

Organização da Tese

O capítulo 1 tem dois objetivos. Primeiramente procuramos fornecer um resumo dos conceitos e técnicas que serão úteis na leitura do restante da tese, e em

segundo lugar abordaremos mais detidamente alguns pontos que em geral não são discutidos na literatura com a frequência ou clareza necessárias. Ressaltamos que dada a forma de apresentação, o referido capítulo não faz as vezes de uma introdução aos temas apresentados.

No capítulo 2 apresentamos uma dedução completa do propagador semiclássico entre estados coerentes. O resultado final faz uso de trajetórias clássicas que, de modo geral, devem ser *complexas*. Uma aplicação simples para o oscilador harmônico, onde as trajetórias são explicitamente determinadas, é mostrada. No cálculo apresentado revela-se uma ambigüidade extra, não relacionada à questões de ordenamento, presente neste tipo de fórmula semiclássica. Exploramos esta liberdade para demonstrar que as aproximações gaussianas de Heller [17] e BAKKS [3], com importante potencial de aplicação em química, podem ser obtidas a partir de uma mesma expressão geral. Alguns testes numéricos simples são também executados. Por ser um capítulo denso em passagens matemáticas, algumas delas foram suprimidas do corpo principal do texto e estão discutidas com detalhe em apêndices no final da tese.

O terceiro capítulo trata da propagação de estados coerentes, também em termos de trajetórias complexas, na representação de posição. Um estudo minucioso da dinâmica num potencial de “parede suave” é feito. O problema da determinação das órbitas complexas é atacado com o auxílio do mapa conforme de Adachi e Klauder e a questão das soluções não contribuintes é abordada.

No capítulo 4 apresentam-se possíveis fórmulas semiclássicas que evitam efeitos não físicos introduzidos por pontos críticos no espaço de fase complexo. Um estudo do efeito destes pontos, denominados cáusticas, é apresentado para o mesmo sistema abordado no capítulo 3 e as correções são aplicadas fornecendo resultados eficientes.

Na parte final da tese as principais conclusões do trabalho são agrupadas e comentadas, e possíveis perspectivas são traçadas.

Capítulo 1

Conceitos Preliminares

Este capítulo consiste na apresentação de conceitos e métodos básicos a serem utilizados no decorrer da presente tese. A abordagem não pretende ser exaustiva e referências complementares, necessárias a um estudo mais sistemático, serão providas à medida em que os tópicos forem apresentados.

1.1 Estados Coerentes

Seja $\{|n\rangle\}$, $n = 0, 1, 2, \dots$, o conjunto de autoestados de um oscilador harmônico quântico de massa m e frequência ω . Estados coerentes canônicos $|z\rangle$ são definidos por [18]:

$$|z\rangle = e^{-\frac{1}{2}|z|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle = e^{-\frac{1}{2}|z|^2} e^{z\hat{a}^\dagger} |0\rangle \quad (1.1)$$

onde $|0\rangle$ denota o estado fundamental,

$$\hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\hat{q}}{b} - i \frac{b\hat{p}}{\hbar} \right) \quad \text{e} \quad z = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{q}{b} + i \frac{bp}{\hbar} \right) \quad (1.2)$$

são respectivamente o operador de criação e o rótulo complexo que caracteriza o estado coerente. Os números q e p são os valores médios dos operadores correspon-

dentes no estado $|z\rangle$. A constante b é proporcional à incerteza na posição

$$b = \sqrt{(\hbar/m\omega)} = \sqrt{2}\Delta q, \quad (1.3)$$

de forma que qualquer estado coerente satisfaz a relação de incerteza mínima $\Delta q \Delta p = \hbar/2$.

É comum encontrarmos na literatura a afirmação de que os estados $\{|z\rangle\}$ formam uma base super-completa. Grosso modo, isto significa que subconjuntos de $\{|z\rangle\}$, $z \in \mathbf{C}$, podem ainda constituir uma base no espaço de Hilbert [19, 20]. Pode-se entender esta propriedade de forma mais precisa através de um teorema simples que reproduzimos a seguir [19].

Teorema de Cahill: Seja $\{z_j\} \in \mathbf{C}$ uma seqüência convergente de números complexos, então os estados coerentes correspondentes $\{|z_j\rangle\}$ formam uma base no espaço de Hilbert.

Prova: Vamos assumir por hipótese que existe um vetor $|f\rangle$ tal que $\langle f|z_j\rangle = 0$ para todo j . Em seguida definimos a função

$$f(z) = e^{\frac{1}{2}|z|^2} \langle f|z\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \langle f|n\rangle \frac{z^n}{\sqrt{n!}}. \quad (1.4)$$

É fácil mostrar que f é uma função inteira de z , ou seja, que satisfaz as condições de Cauchy-Riemann em todo plano complexo. Notamos que, por construção, $f(z_j) \sim \langle f|z_j\rangle = 0 \Rightarrow f(z_j) = 0$ para todo j . Lembramos agora que qualquer função inteira que se anula para alguma seqüência convergente de pontos em $\mathbf{C}$ é *identicamente nula*. Assim $f(z) \equiv 0 \Rightarrow \langle f|z\rangle = 0$ para todo z . A única possibilidade é portanto $|f\rangle = 0$. Se o único vetor ortogonal ao conjunto $\{|z_j\rangle\}$ é o vetor nulo, como acabamos de concluir, então este conjunto forma uma base no espaço de Hilbert, ou seja, qualquer vetor não nulo pode ser escrito em termos de $\{|z_j\rangle\}$. O que completa a demonstração. Um corolário imediato é que qualquer estrutura em $\mathbf{C}$ que suporte uma seqüência convergente, por exemplo linhas e regiões finitas, também especificam uma base no espaço de Hilbert [21, 22].

Outra consequência da supercompleteza é a impossibilidade de ortogonal-

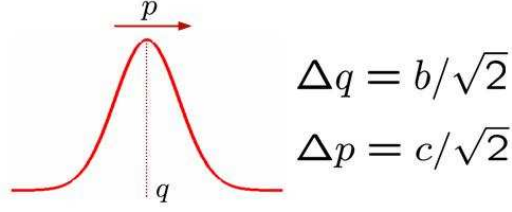


Figura 1.1: Pacote gaussiano de incerteza mínima

ização dos estados coerentes, expressa através da relação

$$\begin{aligned} \langle z_2 | z_1 \rangle &= \exp \left\{ -|z_2|^2/2 + z_2^* z_1 - |z_1|^2/2 \right\} \\ &= \exp \left\{ -(q_2 - q_1)^2/4b^2 - b^2(p_2 - p_1)^2/4\hbar^2 + i(q_2 p_1 - q_1 p_2)/2\hbar \right\}, \end{aligned} \quad (1.5)$$

que é finita para qualquer par z_1 e z_2 . A resolução da unidade em termos do conjunto $\{|z\rangle\}$ escreve-se

$$I = \int |z\rangle \frac{d^2 z}{\pi} \langle z|, \quad (1.6)$$

onde a integração cobre todo o espaço de fase e $d^2 z/\pi \equiv dq dp/2\pi\hbar$. Finalmente lembramos que estados coerentes correspondem a pacotes de onda gaussianos nas representações de posição e momento (figura 1.1):

$$\langle x | z \rangle = \pi^{-\frac{1}{4}} b^{-\frac{1}{2}} \exp \left[-\frac{(x - q)^2}{2b^2} + \frac{i}{\hbar} p(x - q/2) \right], \quad (1.7)$$

$$\langle p_x | z \rangle = \pi^{-\frac{1}{4}} c^{-\frac{1}{2}} \exp \left[-\frac{(p_x - p)^2}{2c^2} - \frac{i}{\hbar} q(p_x - p/2) \right], \quad (1.8)$$

com $c = \hbar/b = \sqrt{2}\Delta p_x$. Nos capítulos seguintes estudaremos a propagação semiclássica tanto na representação $|x\rangle$ quanto na própria representação $|z\rangle$.

1.2 Sobre a Aplicação do Método do Expoente Estacionário em Cálculos Semiclássicos

Nos próximos capítulos faremos uso do método do expoente estacionário na avaliação de limites assintóticos de integrais complexas. Este método está descrito com diferentes níveis de rigor matemático em inúmeros textos [23, 24, 25]. Nesta seção nos limitaremos a abordar alguns pontos que não são tocados de maneira clara na literatura e que têm importância capital no entendimento dos resultados que se seguem. O objetivo do procedimento é avaliar a integral*

$$I(\lambda) = \int_{\mathcal{C}} g(w) e^{\lambda \mathcal{F}(w)} dw \quad (1.9)$$

no limite $\lambda \rightarrow \infty$. Nesta tese, $\mathcal{F}$ corresponderá a uma ação efetiva calculada sobre alguma trajetória clássica e λ identifica-se com o inverso da constante de Planck $\hbar^{-1}$. Assumiremos que g e $\mathcal{F} \equiv \mathcal{F}_r + i\mathcal{F}_i$ são funções analíticas da variável complexa w , e que g tem variação lenta se comparada a $\exp\{\lambda \mathcal{F}\}$. O contorno de integração $\mathcal{C}$ é uma curva que suporemos contínua e de extensão infinita no plano complexo. Estas não são as condições mais gerais sob as quais o método pode ser aplicado, mas serão suficientes para os nossos propósitos. O procedimento consiste nos seguintes passos:

- (i) Identificar os pontos críticos de $\mathcal{F}$ (pontos de sela) , i.e., calcular os pontos w para os quais $d\mathcal{F}/dw = 0$;
- (ii) Determinar as curvas de máximo declive passando por cada ponto de sela;
- (iii) Justificar, via teorema integral de Cauchy, a deformação do contorno $\mathcal{C}$ em curvas de máximo declive;
- (iv) Determinar as expansões assintóticas em torno de cada ponto de sela;
- (v) Somar as contribuições individuais.

No passo (i) identifica-se os pontos críticos do expoente $\mathcal{F}$. Dado que esta é uma função analítica, e portanto harmônica, tais pontos são necessariamente de

*Por simplicidade nos restringiremos a uma única variável complexa.

sela (e não pontos de máximo ou mínimo). Mais precisamente, os gráficos de $\mathcal{F}_r$ e $\mathcal{F}_i$ em função de $\text{Re}(w)$ e $\text{Im}(w)$ têm pontos de sela em $d\mathcal{F}/dw = 0$. Na etapa (ii) encontra-se os contornos de máximo declive para $\mathcal{F}_r$ como função de $\text{Re}(w)$ e $\text{Im}(w)$ passando pelos pontos de sela[†]. Sobre o novo contorno a função $e^{\lambda\mathcal{F}(w)}$ tem máximos nestes pontos que tornam-se cada vez mais pronunciados para valores crescentes de λ . No limite $\lambda \rightarrow \infty$, toda a contribuição para a integração (1.9) vem das vizinhanças imediatas dos pontos de sela e uma expansão de $\mathcal{F}$ em torno dos mesmos fornece uma estimativa bastante acurada para a integral. Como destacado por Bleistein e Handelsman[‡] em [24] o passo (iii) é, em geral, o mais difícil na execução do método na medida em que não há um algoritmo a ser seguido e cada problema requer uma análise particular. Além disto, um conhecimento detalhado da função $\mathcal{F}(w)$ é necessário, o que pode não ser fácil em problemas onde as etapas anteriores são executadas numericamente. Esta dificuldade está no âmago do problema das trajetórias não contribuintes que encontraremos no capítulo 3. Uma vez que a deformação é justificada e que as regiões relevantes encontram-se próximas aos pontos de sela, podemos expandir o expoente em torno dos mesmos. Finalmente, antes de somar as contribuições de cada ponto de sela, é preciso verificar se não há superposições entre tais regiões, evitando que contribuições redundantes sejam consideradas. Sendo estas superposições desprezíveis, pode-se somar as contribuições individuais de cada ponto crítico. O que corresponde ao passo final na execução do método.

Isto posto, devemos agora destacar que, ao estudarmos sistemas particulares (mesmo os relativamente simples), dificilmente o método é aplicado da forma rigorosa descrita acima. O que usualmente ocorre é a seguinte seqüência alternativa. Executa-se o passo (i), geralmente com o auxílio de cálculos numéricos, e em seguida determina-se as características gerais do novo contorno (direções assintóticas e de máximo declive), o que via de regra é suficiente para a execução dos passos seguintes. Dada a sua dificuldade, a terceira etapa é substituída por uma série de condições baseadas em consistência física, por exemplo, a imposição de que a função de onda

[†]para $\mathcal{F}_i$ este mesmo caminho é de variação mínima, ou seja, é uma curva de nível $\mathcal{F}_i = \text{cte}$.

[‡]“The importance of step (3) cannot be overemphasized. Unfortunately, it is not only the pivotal step in the analysis, it is also often the most difficult to apply.”

semiclássica deve permanecer finita quando $\hbar \rightarrow 0$. Estas condições serão listadas e aplicadas no capítulo 3. Seguem-se então os passos (iv) e (v). Outro ponto que vale destacar é que tudo que foi dito aqui refere-se à avaliação de integrais envolvendo uma variável complexa. Porém, freqüentemente precisamos estender o método para um número maior de variáveis, ou até mesmo para dimensão infinita no caso de integrais de trajetória (capítulo 2) e ao invés de pontos críticos é necessário calcular linhas ou trajetórias críticas. Desta forma, o uso do termo “método do expoente estacionário” em cálculos semiclássicos constitui um abuso de linguagem que, consagrado na literatura, manteremos nesta tese tendo em mente as diferenças apontadas.

1.3 Transformações por Meio de Funções Analíticas e Cáusticas

Nesta seção vamos considerar transformações (ou mapas) entre variáveis complexas, induzidas por funções analíticas. Veremos que este conceito está intimamente relacionado às propriedades das trajetórias complexas necessárias ao cálculo dos propagadores. Além disto, os pontos críticos de tais mapas identificam-se com as singularidades das fórmulas semiclássicas.

Seja uma transformação definida num certo domínio $\mathcal{D}$ do plano complexo dada por $w \rightarrow z$, $z = f(w)$. Dizemos que o mapa é conforme num dado ponto $\tilde{w} \in \mathcal{D}$ se f é analítica neste ponto e, além disto, $df/dw|_{\tilde{w}} \neq 0$. É fato bem sabido que uma tal transformação preserva ângulos (em valor absoluto e sentido) entre pares quaisquer de curvas orientadas passando por $\tilde{w}$ [26]. Vamos agora mostrar que o mapa acima descrito é *localmente* biunívoco. Sendo f uma função analítica, esta admite uma expansão em série de potências em torno do ponto $\tilde{w}$. Em ordem mais baixa na diferença $(w - \tilde{w})$ temos:

$$z = f(\tilde{w}) + f'(\tilde{w})(w - \tilde{w}) \Rightarrow w = \tilde{w} + \frac{z - f(\tilde{w})}{f'(\tilde{w})}, \quad (1.10)$$

ou seja, dado um ponto z na vizinhança de $f(\tilde{w})$, podemos encontrar uma região em $\mathcal{D}$ na qual existe apenas um ponto w tal que $w = f^{-1}(z)$. É importante ressaltar que esta propriedade é local e não há garantia de que a aplicação seja globalmente biunívoca. O que acabamos de mostrar é que existe uma bola de raio finito em torno de $\tilde{w}$ na qual o mapa é um-para-um. De maior importância para os nossos estudos é o papel desempenhado pelos pontos w_c , que no presente contexto chamaremos de *cáusticas*, onde o mesmo mapa *não* é conforme, i. e., $df/dw|_{w_c} = 0$. Por simplicidade vamos assumir que a segunda derivada é não nula. Podemos ainda expandir f obtendo desta vez:

$$z = f(w_c) + \frac{f''(w_c)}{2}(w - w_c)^2 \Rightarrow w = w_c \pm \sqrt{\frac{2(z - f(w_c))}{f''(w_c)}}. \quad (1.11)$$

Então, dado um ponto z na vizinhança de $f(w_c)$, existem dois pontos w no domínio de f que são mapeados em $z = f(w)$. A transformação é portanto dois-para-um e em oposição ao caso anterior, não é possível definir uma bola em torno de w_c para a qual o mapa é biunívoco. Para ilustrar estas situações vamos considerar as transformações induzidas por $f(w) = \exp(w)$ e $g(w) = w^2$. Ambas as funções são inteiras (analíticas em todo o plano complexo), a primeira não possui pontos críticos enquanto que a segunda tem derivada nula em $w = w_c = 0$. Desta forma, $w \rightarrow \exp(w)$ é um mapa conforme em todos os pontos e $w \rightarrow w^2$ é conforme, exceto em $w = 0$. Na figura (1.2) mostramos uma rede composta por linhas $\text{Re}[f(w)] = cte$ e $\text{Im}[f(w)] = cte$ (a) e a sua imagem inversa no plano- w (b). Note que as 12 linhas retas desenhadas no primeiro plano são mapeadas em 12 curvas, que também se cruzam a ângulos retos, no segundo plano. Grosso modo, podemos afirmar que o mapa f^{-1} causa apenas uma deformação suave nas curvas do plano- $f(w)$. Em contraste, vemos na figura (1.3) que uma rede análoga é mapeada por meio de g^{-1} em um reticulado composto por 24 curvas no plano- w , cujo ponto central é a cáustica w_c . Neste caso, além da deformação há uma duplicação do número de curvas. Veremos no capítulo 3 que propagadores semiclássicos podem ser expressos em termos de trajetórias complexas determinadas através de mapas conformes. Usualmente há diversas, ou mesmo infinitas, trajetórias contribuintes cujo número está intimamente relacionado

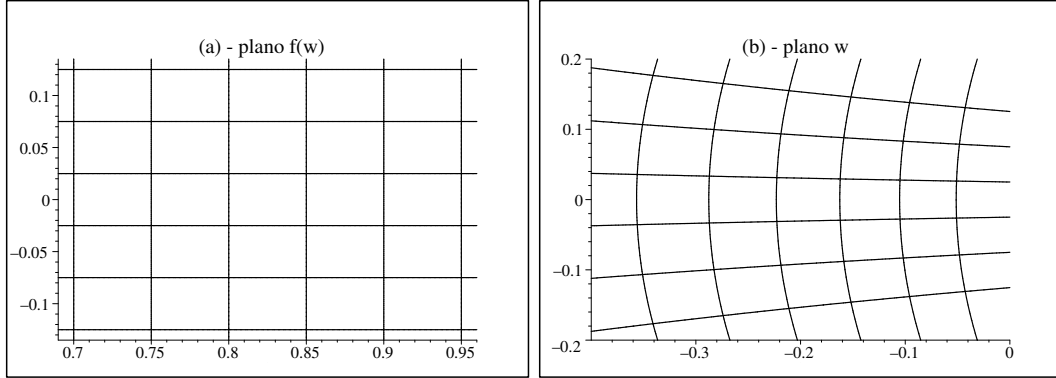


Figura 1.2: Ilustração da transformação conforme $f(w) = \exp(w)$. Na figura do lado esquerdo temos um reticulado composto por linhas $\text{Re}[f(w)] = cte$ e $\text{Im}[f(w)] = cte$ que é mapeado pela ação de f^{-1} no padrão mostrado do lado direito. O mapa é claramente biunívoco, i.e., a cada linha no plano $z = f(w)$ corresponde uma única curva no plano w .

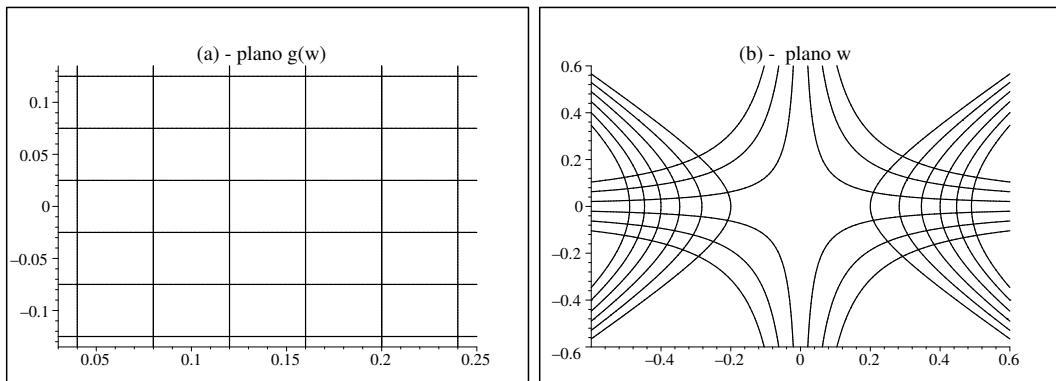


Figura 1.3: Ilustração da transformação conforme $g(w) = w^2$. Desta vez o reticulado $\text{Re}[g(w)] = cte$ e $\text{Im}[g(w)] = cte$ é mapeado pela ação de g^{-1} no padrão mostrado do lado direito. O mapa é dois-para-um, i.e., a cada linha no plano $z = g(w)$ correspondem duas curvas no plano w . A cáustica localiza-se no centro deste plano.

à presença de cáusticas no espaço de fase complexificado. Veremos além disto, que nestes pontos críticos as aproximações semiclássicas em ordem mais baixa divergem e cálculos de ordem superior são necessários (capítulo 4).

1.4 Funções de Airy com Argumento Complexo

Funções de Airy estão relacionadas à correções de cálculos assintóticos em torno de cáusticas, tanto em óptica quanto em física semiclássica. Desde que a maior parte dos resultados desta tese derivam-se de trajetórias complexas, teremos correspondentemente correções envolvendo funções de Airy com argumento complexo. Isto, longe de ser uma simples extensão do caso real, traz diversas sutilezas que serão abordadas no capítulo final desta tese. Abaixo definimos as funções de Airy e listamos algumas de suas propriedades importantes. Consideremos as seguintes funções

$$f_j(s) \equiv \frac{1}{2\pi} \int_{\mathcal{C}_j} \exp \left\{ i \left(\frac{1}{3} t^3 + st \right) \right\} dt, \quad (1.12)$$

onde $\mathcal{C}_j$ denota qualquer das curvas mostradas na figura 1.4 ($j = 1, 2, 3$). A função de Airy com argumento complexo s é definida por $\text{Ai}(s) = f_1(s)$. As funções f_2 e f_3 relacionam-se com a primeira através das seguintes expressões

$$f_2(s) = e^{-2\pi i/3} \text{Ai}(e^{-2\pi i/3} s), \quad \text{e} \quad f_3(s) = e^{2\pi i/3} \text{Ai}(e^{2\pi i/3} s). \quad (1.13)$$

Estaremos particularmente interessados nos limites assintóticos destas funções. Para $\text{Ai}(s)$ temos

$$\text{Ai}(s) \sim \frac{s^{-1/4}}{2\sqrt{\pi}} \exp \left(-\frac{2s^{3/2}}{3} \right), \quad \text{se} \quad |\arg(s)| < \pi. \quad (1.14)$$

Os limites assintóticos correspondentes para f_2 e f_3 são

$$f_2(s) \sim \frac{s^{-1/4}}{2i\sqrt{\pi}} \exp \left(\frac{2s^{3/2}}{3} \right), \quad \text{e} \quad f_3(s) \sim -\frac{s^{-1/4}}{2i\sqrt{\pi}} \exp \left(\frac{2s^{3/2}}{3} \right). \quad (1.15)$$

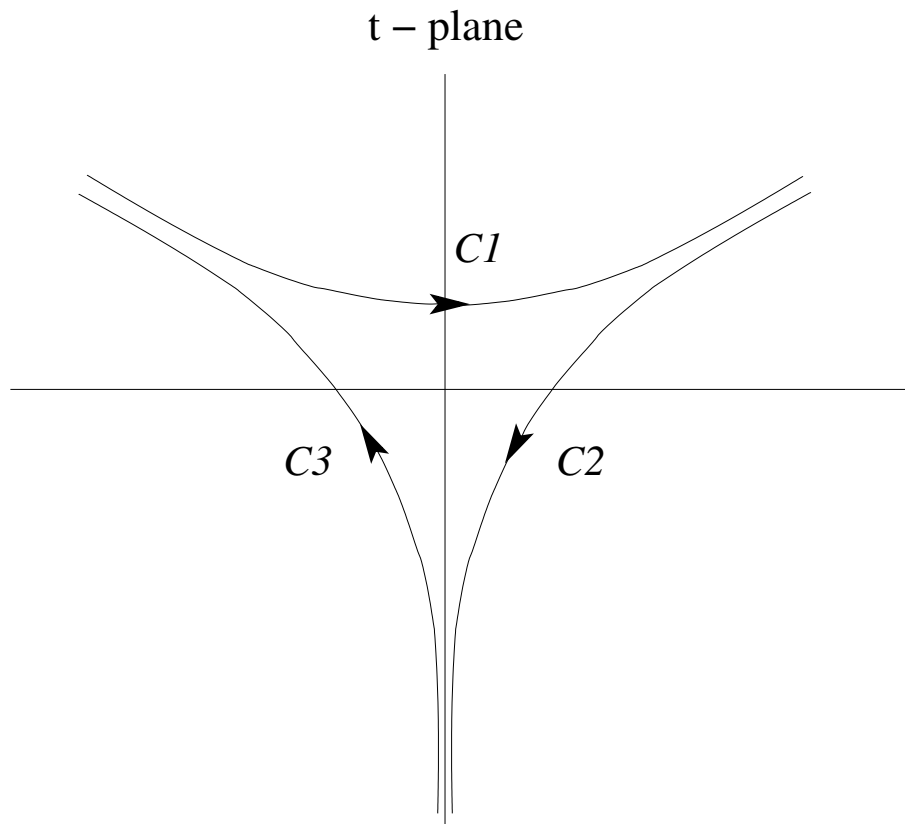


Figura 1.4: Possíveis contornos para a integração (1.12).

Como veremos em detalhes no capítulo 4, a variável s desempenhará o papel de uma medida da influência das cáusticas nos resultados semiclássicos.

Capítulo 2

Integrais de Trajetória com Estados Coerentes de Larguras Arbitrárias

Neste capítulo apresentaremos uma dedução detalhada do propagador semiclássico conectando estados coerentes quaisquer $|z'\rangle$ e $|z''\rangle$. O resultado final, dado pela expressão (2.54), é mais geral do que os previamente apresentados nas referências [2, 4] pois no procedimento de integrais de trajetórias [27] fazemos uso de estados intermediários de larguras arbitrárias [28]. A referida fórmula depende de órbitas num espaço de fase complexo e é válida para qualquer sistema Hamiltoniano. Veremos que a dinâmica subjacente não é regida pelo hamiltoniano clássico H , mas sim por sua versão suavizada que definiremos a seguir. Inicialmente mostraremos os detalhes envolvidos na obtenção do propagador com o uso de estados coerentes de larguras arbitrárias e ilustraremos os procedimentos envolvidos no cálculo semiclássico no caso de um potencial harmônico enfatizando as características das trajetórias complexas. Em seguida, apresentamos uma aproximação gaussiana baseada em soluções reais, de particular importância para a química teórica, que contém como casos particulares as fórmulas de Heller [17] e BAKSS [3]. Finalmente alguns resultados numéricos serão discutidos.

2.1 Formalismo

2.1.1 Estados Coerentes de Larguras Arbitrárias

Sabemos que um estado coerente $|z\rangle$ tem seu rótulo complexo dado por

$$z = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{q}{b} + i \frac{bp}{\hbar} \right), \quad (2.1)$$

onde os números reais q e p são os valores médios dos operadores quânticos correspondentes e o parâmetro b , ao qual nos referiremos neste capítulo como a largura do pacote $\psi(x) = \langle x|z\rangle$, está relacionado à incerteza na posição por $b = \sqrt{2} \Delta q$. Queremos aqui destacar que a caracterização completa de um estado coerente necessita da especificação dos *três* números reais q , p e b . Consideremos o exemplo de dois estados distintos caracterizados por $(q = 2, p = 2, b = 1)$ e $(q = 1, p = 4, b = 0.5)$ com $\hbar = 1$, ambos têm o número complexo $z = \sqrt{2}(1 + i)$ como rótulo. Em geral, dado um número complexo w , existem infinitos estados coerentes distintos para os quais $z = w$. A relação torna-se unívoca apenas quando explicitamos, além de q e p , também b , ou equivalentemente ω (a frequência do oscilador associado). Assim, uma notação mais precisa seria $|z\rangle = |q, p, b\rangle$ ou $z = z(q, p, b)$, $(q, p, b) \in \mathbf{R}^2 \times \mathbf{R}_+$. Conseqüentemente, o operador identidade pode ser escrito como

$$\hat{I}_b = \int \int |q, p, b\rangle \frac{dq dp}{2\pi\hbar} \langle q, p, b|. \quad (2.2)$$

Para diferentes valores de b a integração acima cobre todo o espaço de fase com pacotes gaussianos de larguras distintas. Note que esta multiplicidade ocorre devido ao fato de que, dentre os três rótulos (q, p, b) , apenas dois são variáveis de integração em (2.2). Isto não ocorre para resoluções da identidade expressas em termos de bases como $\{|x\rangle\}$ e $\{|p\rangle\}$, onde o número de rótulos e de variáveis de integração é o mesmo. É evidente que em cálculos exatos a escolha de um b particular em (2.2) é irrelevante. Contudo, em aproximações assintóticas não se espera que os resultados obtidos com b 's diferentes coincidam exatamente. Para usar este parâmetro livre, precisaremos de relações entre estados coerentes de larguras distintas. Um cálculo

simples envolvendo integrais gaussianas fornece a expressão para a superposição entre dois estados rotulados por (q_1, p_1, b_1) e (q_2, p_2, b_2) ,

$$\begin{aligned} \langle z_2 | z_1 \rangle &= \int \langle z_2 | x \rangle \langle x | z_1 \rangle dx = \\ &= \sqrt{\frac{2b_1b_2}{b_1^2 + b_2^2}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{b_1^2 + b_2^2} \right) f(q_1, q_2, p_1, p_2, b_1, b_2) \right\}, \end{aligned} \quad (2.3)$$

onde

$$\begin{aligned} f(q_1, q_2, p_1, p_2, b_1, b_2) &= (q_2 - q_1)^2 + \frac{(b_1b_2)^2}{\hbar^2} (p_2 - p_1)^2 \\ &- \frac{2i}{\hbar} \left[b_1^2 q_2 p_1 - b_2^2 q_1 p_2 + \frac{1}{2} (b_2^2 - b_1^2) (q_2 p_2 + q_1 p_1) \right] \equiv f_{2,1}. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Note que para $b_1 = b_2$ recuperamos a expressão para a superposição de estados relativos ao mesmo oscilador harmônico (1.5).

2.1.2 Propagador

Consideremos um sistema genérico descrito pelo hamiltoniano quântico $\hat{H}$, cuja expansão em potências dos operadores de criação e destruição está bem definida. O propagador entre estados coerentes escreve-se

$$K(z'', z', T) = \langle z'' | \hat{\mathcal{T}} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^T \hat{H}(t) dt} | z' \rangle, \quad (2.5)$$

onde o operador de ordenamento temporal é denotado por $\hat{\mathcal{T}}$. Os estados inicial e final identificam-se por $z' = z'(q', p', \sigma')$ e $z'' = z''(q'', p'', \sigma'')$, respectivamente. Para τ suficientemente pequeno podemos escrever o propagador como o produtório

$$K(z'', z', T) \approx \langle z_N | \prod_{j=0}^{N-1} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t_j) \tau} | z_0 \rangle, \quad (2.6)$$

onde, por conveniência, $z_N = z''$ e $z_0 = z'$; e o tempo t_j pertence ao intervalo

$[j\tau, (j+1)\tau]$. O próximo passo no formalismo de integrais de trajetória é inserir $(N-1)$ identidades entre os termos do produtório acima. É neste ponto que o procedimento aqui adotado torna-se diferente. Não há motivo *a priori* para usarmos $b = \sigma'$ ou $b = \sigma''$ em todos os operadores identidade; pelo contrário, a cada um deles associaremos uma largura b_j , que em princípio pode tomar qualquer valor. Após a dedução do propagador usando este procedimento mais geral, mostraremos que alguns resultados presentes na literatura e obtidos de maneiras diversas podem ser englobados na mesma categoria. Mostraremos também que, em geral, a propagação semiclássica é sensível à escolha das larguras intermediárias. Com a inserção das identidades o propagador torna-se

$$K(z'', z', T) = \int \dots \int \left\{ \prod_{j=1}^{N-1} \frac{d^2 z_j}{\pi} \right\} \prod_{j=0}^{N-1} \left\{ \langle z_{j+1} | e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t_j) \tau} | z_j \rangle \right\}. \quad (2.7)$$

Seguindo Klauder [2] podemos escrever

$$\begin{aligned} \prod_{j=0}^{N-1} \left\{ \langle z_{j+1} | e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t_j) \tau} | z_j \rangle \right\} &\approx \prod_{j=0}^{N-1} \left\{ \langle z_{j+1} | 1 - \frac{i}{\hbar} \hat{H}(t_j) \tau | z_j \rangle \right\} \\ &\approx \prod_{j=0}^{N-1} \langle z_{j+1} | z_j \rangle \cdot \exp \sum_{j=0}^{N-1} -\frac{i\tau}{\hbar} \mathcal{H}_{j+1,j}, \end{aligned} \quad (2.8)$$

com a definição

$$\mathcal{H}_{j+1,j} \equiv \frac{\langle z_{j+1} | \hat{H}(t_j) | z_j \rangle}{\langle z_{j+1} | z_j \rangle}. \quad (2.9)$$

Das equações (2.3), (2.7) e (2.8) obtemos

$$K(z'', z', T) = \int \dots \int \left\{ \prod_{j=1}^{N-1} \frac{d^2 z_j}{\pi} \right\} \sqrt{\frac{2b_j b_{j+1}}{b_j^2 + b_{j+1}^2}} e^{F[q,p,b]}, \quad (2.10)$$

com

$$F[q, p, b] = \sum_{j=0}^{N-1} \left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{b_j^2 + b_{j+1}^2} \right) f_{j+1,j} - \frac{i\tau}{\hbar} \mathcal{H}_{j+1,j} \right\}, \quad (2.11)$$

onde usamos a notação $[q, p, b] = (q_0, \dots, q_N, p_0, \dots, p_N, b_0, \dots, b_N)$ e $f_{j+1,j}$ está definido

na relação (2.4). Relembramos que $(q_0, p_0, b_0) = (q', p', \sigma')$ e $(q_N, p_N, b_N) = (q'', p'', \sigma'')$.

2.1.3 Equações de Movimento

Precisamos agora resolver as integrais múltiplas em (2.10) levando em conta o limite semiclássico $\hbar \rightarrow 0$. Para tanto, aplicaremos o método do expoente estacionário, o que requer uma extensão analítica das variáveis q e p ao plano complexo. As condições para os pontos estacionários (ou pontos de sela) são

$$\frac{\partial F}{\partial p_k} = \frac{\partial F}{\partial q_k} = 0, \quad k = 1, \dots, N-1. \quad (2.12)$$

No limite $N \rightarrow \infty$ pontos extremos vizinhos aproximam-se arbitrariamente e tendem a uma (ou mais) *trajetória(s)* estacionária(s). As condições (2.12) levam às seguintes equações discretas

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{b_k^2 + b_{k+1}^2} \right) \left\{ -\frac{2}{\hbar^2} (b_k b_{k+1})^2 (p_{k+1} - p_k) - \frac{2i}{\hbar} \left[b_k^2 q_{k+1} + \frac{1}{2} (b_{k+1}^2 - b_k^2) q_k \right] \right\} \\ & -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{b_{k-1}^2 + b_k^2} \right) \left\{ \frac{2}{\hbar^2} (b_{k-1} b_k)^2 (p_k - p_{k-1}) - \frac{2i}{\hbar} \left[b_k^2 q_{k-1} + \frac{1}{2} (b_k^2 - b_{k-1}^2) q_k \right] \right\} \\ & -\frac{i\tau}{\hbar} \left(\frac{\partial \mathcal{H}_{k,k-1}}{\partial p_k} + \frac{\partial \mathcal{H}_{k+1,k}}{\partial p_k} \right) = 0, \end{aligned} \quad (2.13)$$

e

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{b_k^2 + b_{k+1}^2} \right) \left\{ -2(q_{k+1} - q_k) - \frac{2i}{\hbar} \left[-b_{k+1}^2 p_{k+1} + \frac{1}{2} (b_{k+1}^2 - b_k^2) p_k \right] \right\} \\ & -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{b_{k-1}^2 + b_k^2} \right) \left\{ 2(q_k - q_{k-1}) - \frac{2i}{\hbar} \left[b_{k-1}^2 p_{k-1} + \frac{1}{2} (b_k^2 - b_{k-1}^2) p_k \right] \right\} \\ & -\frac{i\tau}{\hbar} \left(\frac{\partial \mathcal{H}_{k,k-1}}{\partial q_k} + \frac{\partial \mathcal{H}_{k+1,k}}{\partial q_k} \right) = 0. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Para valores intermediários de k , ou seja $k \neq 1, N-1$, podemos expandir as equações

de movimento (no limite $\tau \rightarrow 0$) em termos das diferenças infinitesimais $\Delta q_k = q_{k+1} - q_k$, $\Delta p_k = p_{k+1} - p_k$ e $\Delta b_k = b_{k+1} - b_k$. Apenas termos de primeira ordem serão relevantes para as equações resultantes no limite mencionado. Das expressões (2.13) e (2.14) obtemos

$$\frac{1}{2\hbar^2}(\Delta p_k - \Delta p_{k-1}) + \frac{i}{2\hbar}(\Delta q_k + \Delta q_{k-1}) - \frac{i\tau}{\hbar} \left(\frac{\partial \mathcal{H}_{k,k-1}}{\partial p_k} + \frac{\partial \mathcal{H}_{k+1,k}}{\partial p_k} \right) = 0, \quad (2.15)$$

e

$$\frac{1}{2b_k^2}(\Delta q_k - \Delta q_{k-1}) - \frac{i}{2\hbar}(\Delta p_k + \Delta p_{k-1}) - \frac{i\tau}{\hbar} \left(\frac{\partial \mathcal{H}_{k,k-1}}{\partial q_k} + \frac{\partial \mathcal{H}_{k+1,k}}{\partial q_k} \right) = 0. \quad (2.16)$$

As equações diferenciais correspondentes são

$$\dot{q} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p}, \quad \text{e} \quad \dot{p} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q}, \quad (2.17)$$

onde $\Delta q/\tau \rightarrow \dot{q}$, $\Delta p/\tau \rightarrow \dot{p}$, $\mathcal{H} = \langle z | \hat{H} | z \rangle$ e

$$\left(\frac{\partial \mathcal{H}_{k,k-1}}{\partial q_k} + \frac{\partial \mathcal{H}_{k+1,k}}{\partial q_k} \right) \rightarrow \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q}, \quad \left(\frac{\partial \mathcal{H}_{k,k-1}}{\partial p_k} + \frac{\partial \mathcal{H}_{k+1,k}}{\partial p_k} \right) \rightarrow \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p}. \quad (2.18)$$

Estas últimas relações são demonstradas no apêndice A. Mostramos então, que as trajetórias extremas, em torno das quais encontra-se a contribuição mais relevante no limite $\hbar \rightarrow 0$, coincidem com soluções das equações de Hamilton (trajetórias clássicas). Obviamente este não é um resultado novo, mas é importante ressaltar que no presente caso termos em b e $\dot{b}$, que, em princípio poderiam surgir (veja equações (2.13) e (2.14)), cancelam-se. Para $k = 1$ e $k = N - 1$, o que é equivalente a fazer $t = 0$ e $t = T$, as equações (2.13) e (2.14) fornecem as condições de contorno a serem satisfeitas pelas trajetórias:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{q(0)}{\sigma'} + i \frac{\sigma' p(0)}{\hbar} \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{q'}{\sigma'} + i \frac{\sigma' p'}{\hbar} \right) = z', \quad (2.19)$$

e

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{q(T)}{\sigma''} - i \frac{\sigma'' p(T)}{\hbar} \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{q''}{\sigma''} - i \frac{\sigma'' p''}{\hbar} \right) = z''^*. \quad (2.20)$$

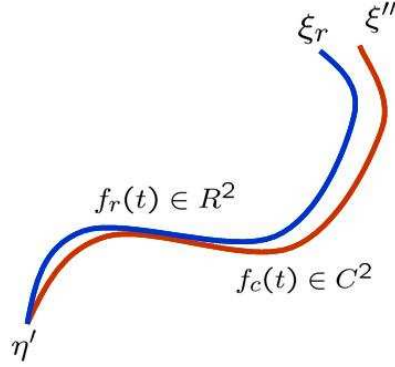


Figura 2.1: Trajetórias real e imaginária

Novamente $b(0)$ e $b(T)$ não aparecem nas expressões finais. Neste ponto atingimos uma parte delicada da nossa dedução e é importante entender o significado das condições acima. Note que se assumirmos $q(0) = q'$ e $p(0) = p'$, como poderia parecer razoável à primeira vista, estaremos especificando por completo uma trajetória real (para todo t) que termina em, $q_r(q', p')$ e $p_r(q', p')$, não necessariamente coincidindo com $q(T) = q''$ e $p(T) = p''$. Assim, o conjunto de condições (2.19) e (2.20) constitui uma super especificação que em geral não pode ser cumprida por trajetórias reais. Portanto, as condições de contorno precisam ser satisfeitas como um todo por trajetórias complexas $q(t)$ e $p(t)$ cujas partes real e imaginária combinam-se convenientemente em $t = 0$ e $t = T$. Este fato fica mais explícito ao adotarmos a notação $z' = \eta'$ e $z''^* = \xi''$ e definirmos novas variáveis

$$\eta(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{q(t)}{\sigma'} + i \frac{\sigma' p(t)}{\hbar} \right), \quad \xi(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{q(t)}{\sigma''} - i \frac{\sigma'' p(t)}{\hbar} \right), \quad (2.21)$$

de forma que as condições de contorno tomam a forma simples $\eta(0) = \eta'$ e $\xi(T) = \xi''$. No caso da trajetória real teríamos apenas a primeira condição satisfeita ficando o ponto final dado por ξ_r (veja figura 2.1).

O Hamiltoniano Suavizado

É importante notar que $\mathcal{H}(q, p, b) = \langle z | \hat{H} | z \rangle$, não coincide com H , o mais direto correspondente clássico de $\hat{H}$. Podemos determinar o hamiltoniano suavizado no caso particular em que o hamiltoniano quântico é um polinômio em $\hat{q}$ e $\hat{p}$, escrevendo estes operadores em termos de $\hat{a}$ e $\hat{a}^\dagger$ com ordenamento normal e usando as relações $\hat{a}|z\rangle = z|z\rangle$ e $\langle z|\hat{a}^\dagger = \langle z|z^*$. Alguns exemplos são:

$$\langle z | \hat{q} | z \rangle = \frac{b}{\sqrt{2}} \langle z | (\hat{a} + \hat{a}^\dagger) | z \rangle = \frac{b}{\sqrt{2}} (z + z^*) = q, \quad (2.22)$$

$$\begin{aligned} \langle z | \hat{q}^2 | z \rangle &= \frac{b^2}{2} \langle z | (\hat{a} + \hat{a}^\dagger)^2 | z \rangle = \frac{b^2}{2} \langle z | (\hat{a}^2 + \hat{a}^{\dagger 2} + \hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a}) | z \rangle \\ &= \frac{b^2}{2} \langle z | (\hat{a}^2 + \hat{a}^{\dagger 2} + 2\hat{a}^\dagger\hat{a} + 1) | z \rangle = \frac{b^2}{2} (z + z^*)^2 + \frac{b^2}{2} = q^2 + \frac{b^2}{2}, \end{aligned} \quad (2.23)$$

$$\begin{aligned} \langle z | \hat{q}^3 | z \rangle &= \frac{b^3}{2^{3/2}} \langle z | (\hat{a} + \hat{a}^\dagger)^3 | z \rangle = \frac{b^3}{2^{3/2}} \langle z | (\hat{a} + \hat{a}^\dagger)(\hat{a}^2 + \hat{a}^{\dagger 2} + \hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a}) | z \rangle \\ &= \frac{b^3}{2^{3/2}} \langle z | (\hat{a}^3 + \hat{a}^{\dagger 3} + 3\hat{a}^\dagger\hat{a}^2 + 3\hat{a}\hat{a}^{\dagger 2} + 3\hat{a} + 3\hat{a}^\dagger) | z \rangle \\ &= \frac{b^3}{2^{3/2}} (z + z^*)^3 + \frac{b^3}{2^{3/2}} (z + z^*) = q^3 + \frac{3b^2}{2} q, \dots \end{aligned} \quad (2.24)$$

Naturalmente, relações análogas podem ser escritas para potências de $\hat{p}$. De maneira mais geral, para hamiltonianos que podem ser escritos na forma $\hat{H} = \frac{1}{2}\hat{p}^2 + \hat{V}$, é fácil mostrar que

$$\mathcal{H}(q, p, b) = \frac{1}{2} \langle z | \hat{p}^2 | z \rangle + \mathcal{V}(q, b) = \frac{1}{2} p^2 + \frac{\hbar^2}{4b^2} + \mathcal{V}(q, b), \quad (2.25)$$

onde

$$\begin{aligned} \mathcal{V} &= \langle z | \hat{V} | z \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \langle z | \hat{V} | x \rangle \langle x | z \rangle dx \\ &= \frac{1}{b\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} V(x) e^{-\frac{(x-q)^2}{b^2}} dx, \end{aligned} \quad (2.26)$$

é o potencial suavizado. Fica claro na equação acima que o parâmetro b exerce uma

influência no potencial $\mathcal{V}$, e portanto na dinâmica clássica subjacente.

2.1.4 O Propagador Semiclássico

Uma vez determinadas as equações de movimento, o próximo passo é expandir a função $F[q, p, b]$ no expoente de (2.10) em torno das trajetórias extremas. Denotaremos tais trajetórias por $(\bar{q}_j, \bar{p}_j)$ e os correspondentes desvios relativos às mesmas por $Q_j = q_j - \bar{q}_j$ e $P_j = p_j - \bar{p}_j$. Representaremos o resultado da expansão até segunda ordem por

$$F = \bar{F} + F_1 + F_2. \quad (2.27)$$

A função $\bar{F}$ é o termo de ordem zero, ou simplesmente a função F calculada sobre a própria trajetória clássica. O termo de segunda ordem F_2 é uma forma quadrática em Q_j e P_j . Obviamente $F_1 = 0$, já que a expansão é feita em torno de um extremo. É conveniente definir as seguintes variáveis auxiliares

$$u_j = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{q_j}{b_j} + i \frac{b_j p_j}{\hbar} \right), \quad v_j = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{q_j}{b_j} - i \frac{b_j p_j}{\hbar} \right). \quad (2.28)$$

Denotaremos as variáveis análogas referentes a Q_j e P_j por U_j e V_j , em termos das quais podemos escrever

$$F_2 = - \sum_{j=1}^{N-1} \left(\alpha_j U_j^2 + \beta_j V_j^2 + \gamma_j U_j V_j + \lambda_j U_j V_{j+1} + \mu_j U_j U_{j+1} + \nu_j V_j V_{j+1} + \vartheta_j U_{j+1} V_j \right). \quad (2.29)$$

Após algumas manipulações algébricas, chega-se aos seguintes coeficientes

$$\begin{aligned} \alpha_j &= -\frac{b_{j+1}^2 - b_j^2}{2(b_{j+1}^2 + b_j^2)} + \frac{\tau}{2} \varphi_j, & \beta_j &= \frac{b_{j+1}^2 - b_j^2}{2(b_{j+1}^2 + b_j^2)} + \frac{\tau}{2} \varrho_j, \\ \lambda_j &= -\frac{2b_j b_{j+1}}{b_{j+1}^2 + b_j^2} + \tau \kappa_j, & \gamma_j &= 1, \quad \text{e} \quad \mu_j = \nu_j = \vartheta_j = 0, \end{aligned} \quad (2.30)$$

com

$$\varphi_j = \left(\frac{ib_j^2}{2\hbar} \frac{\partial^2}{\partial q_j^2} - \frac{i\hbar}{2b_j^2} \frac{\partial^2}{\partial p_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial q_j \partial p_j} \right) (\mathcal{H}_{j+1,j} + \mathcal{H}_{j,j-1}), \quad (2.31)$$

$$\varrho_j = \left(\frac{ib_j^2}{2\hbar} \frac{\partial^2}{\partial q_j^2} - \frac{i\hbar}{2b_j^2} \frac{\partial^2}{\partial p_j^2} - \frac{\partial^2}{\partial q_j \partial p_j} \right) (\mathcal{H}_{j+1,j} + \mathcal{H}_{j,j-1}), \quad (2.32)$$

$$\kappa_j = \frac{1}{2} \left(\frac{ib_j b_{j+1}}{\hbar} \frac{\partial^2 \mathcal{H}_{j+1,j}}{\partial q_j \partial q_{j+1}} - \frac{b_j}{b_{j+1}} \frac{\partial^2 \mathcal{H}_{j+1,j}}{\partial q_j \partial p_{j+1}} + \frac{b_{j+1}}{b_j} \frac{\partial^2 \mathcal{H}_{j+1,j}}{\partial q_{j+1} \partial p_j} + \frac{i\hbar}{b_j b_{j+1}} \frac{\partial^2 \mathcal{H}_{j+1,j}}{\partial p_j \partial p_{j+1}} \right). \quad (2.33)$$

É preciso manipular os coeficientes α , β e λ com cautela visto que estes podem ser ou não infinitesimais (no limite $\tau \rightarrow 0$) dependendo do valor de j . Para lidar mais adequadamente com este detalhe, vamos distinguir explicitamente as duas situações

$$\alpha_j = \begin{cases} -\Delta b_j/2b_j + \tau\varphi_j/2 & \text{para } j = 1, \dots, N-2, \\ -\delta''/2 + \tau\varphi_j/2 & \text{para } j = N-1, \end{cases} \quad (2.34)$$

$$\beta_j = \begin{cases} \Delta b_{j-1}/2b_j + \tau\varrho_j/2 & \text{para } j = 2, \dots, N-1, \\ \delta'/2 + \tau\varrho_j/2 & \text{para } j = 1, \end{cases} \quad (2.35)$$

$$\lambda_j = \tau\kappa_j - 1, \text{ para } j = 1, \dots, N-2, \quad (2.36)$$

onde $\delta'' = (\sigma'^2 - b^2(T))/(\sigma'^2 + b^2(T))$ e $\delta' = (b^2(0) - \sigma'^2)/(b^2(0) + \sigma'^2)$. Note que os coeficientes α_0 , α_N , β_0 , β_N , λ_0 , λ_{N-1} , e λ_N não são necessários pois U_0 , U_N , V_0 , e V_N são identicamente nulos. A raiz quadrada multiplicando a exponencial na equação (2.10) dá contribuições apenas nas extremidades da trajetória, e chegamos a

$$K(\xi'', \eta', T) \approx \sqrt{\frac{4\sigma' b(0)\sigma'' b(T)}{(\sigma'^2 + b^2(0))(\sigma''^2 + b^2(T))}} e^{\bar{F}} \int \dots \int \left\{ \prod_{j=1}^{N-1} \frac{dU_j dV_j}{\pi} \right\} e^{F_2[U,V]}. \quad (2.37)$$

Sendo a integração acima gaussiana, podemos escrever

$$K(\xi'', \eta', T) \approx \sqrt{\frac{4\sigma' b(0)\sigma'' b(T)}{(\sigma'^2 + b^2(0))(\sigma''^2 + b^2(T))}} e^{\bar{F}} [(-1)^{N-1} \det M^{(N-1)}]^{-\frac{1}{2}}, \quad (2.38)$$

onde a matriz simétrica $M^{(N-1)}$ é definida pela relação $2F_2 = -\Gamma^T M^{(N-1)} \Gamma$, sendo $\Gamma^T = (U_{N-1}, V_{N-1}, \dots, U_1, V_1)$ e Γ o vetor coluna correspondente (vide apêndice B). Resta-nos calcular $\bar{F}$ e $\det M^{(N-1)}$ no limite $\tau \rightarrow 0$, onde o índice discreto j (ou t_j) será substituído pela variável contínua t . O cálculo de F sobre a trajetória clássica fornece

$$\bar{F} = \frac{i}{\hbar} S(\xi'', \eta', T) - \frac{1}{2}(|\eta'|^2 + |\xi''|^2) + \frac{(\sigma''^2 - \sigma'^2)}{2(\sigma'^2 + \sigma''^2)}(\eta'^2 - \xi''^2), \quad (2.39)$$

onde $S(\xi'', \eta', T)$ é a ação complexa relacionada ao hamiltoniano suavizado:

$$S(\xi'', \eta', T) = \int_0^T \left[\chi \frac{i\hbar}{2} (\xi \dot{\eta} - \eta \dot{\xi}) - \mathcal{H} \right] dt - \chi \frac{i\hbar}{2} [\eta' \xi(0) + \xi'' \eta(T)], \quad (2.40)$$

com $\chi = 2\sigma'\sigma''/(\sigma'^2 + \sigma''^2)$. O termo “ação ” é apropriado, pois como veremos abaixo, as propriedades usuais desta função também são desfrutadas pela expressão (3.26). Considerando variações em $\eta' = \eta(0)$ e $\xi'' = \xi(T)$ obtemos para δS (avaliado na trajetória extrema):

$$\delta S = -i\hbar\chi[\xi(0)\delta\eta' + \eta(T)\delta\xi'']. \quad (2.41)$$

De onde podemos concluir que

$$\frac{\partial S}{\partial \eta'} = -i\hbar\chi\xi(0) \Rightarrow -i\hbar\chi\delta\xi(0) = \frac{\partial^2 S}{\partial \eta'^2} \delta\eta' + \frac{\partial^2 S}{\partial \eta' \partial \xi''} \delta\xi'', \quad (2.42)$$

e

$$\frac{\partial S}{\partial \xi''} = -i\hbar\chi\eta(T) \Rightarrow -i\hbar\chi\delta\eta(T) = \frac{\partial^2 S}{\partial \eta' \partial \xi''} \delta\eta' + \frac{\partial^2 S}{\partial \xi''^2} \delta\xi''. \quad (2.43)$$

Variações em T levam à relação usual $\partial S/\partial T = -\mathcal{H}$. Finalmente, o cálculo de

$\det M^{(N-1)}$ é abordado no apêndice B, e o resultado obtido é

$$(-1)^{N-1} \det M^{(N-1)} = [\delta v(T) - \delta'' \delta u(T)] e^{\frac{2i}{\hbar} \mathcal{I}}, \quad (2.44)$$

onde δ'' está definido depois da equação (2.36), u e v são as versões contínuas das variáveis definidas em (2.28):

$$u = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{q}{b} + i \frac{bp}{\hbar} \right), \quad v = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{q}{b} - i \frac{bp}{\hbar} \right), \quad (2.45)$$

e

$$\mathcal{I} = \frac{1}{4} \int_0^T \left[b^2(t) \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q^2} + \frac{\hbar^2}{b^2(t)} \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial p^2} \right] dt. \quad (2.46)$$

Sendo as relações que conectam (u, v) e (η, ξ) dadas por

$$u = \frac{\chi}{2} \left[\left(\frac{\sigma''^2 + b^2}{\sigma'' b} \right) \eta + \left(\frac{\sigma'^2 - b^2}{\sigma' b} \right) \xi \right], \quad (2.47)$$

e

$$v = \frac{\chi}{2} \left[\left(\frac{\sigma''^2 - b^2}{\sigma'' b} \right) \eta + \left(\frac{\sigma'^2 + b^2}{\sigma' b} \right) \xi \right], \quad (2.48)$$

podemos escrever (2.44) como

$$(-1)^{N-1} \det M^{(N-1)} = \frac{2 b(T) \sigma''}{\sigma''^2 + b^2(T)} \delta \xi(T) e^{\frac{2i}{\hbar} \mathcal{I}}. \quad (2.49)$$

Novamente utilizando as relações (2.47) e (2.48), agora com $t = 0$, podemos escrever $\delta \xi(T) = \delta \xi''$ como uma função das derivadas segundas da ação complexa S . As condições iniciais que determinam $\delta u(t)$ e $\delta v(t)$ são $\delta u(0) = -\delta'$ e $\delta v(0) = 1$ (veja apêndice B). Temos

$$\frac{\chi}{2} \left[\left(\frac{\sigma''^2 + b^2(0)}{\sigma'' b(0)} \right) \delta \eta' + \left(\frac{\sigma'^2 - b^2(0)}{\sigma' b(0)} \right) \delta \xi(0) \right] = -\delta', \quad (2.50)$$

e

$$\frac{\chi}{2} \left[\left(\frac{\sigma''^2 - b^2(0)}{\sigma'' b(0)} \right) \delta \eta' + \left(\frac{\sigma'^2 + b^2(0)}{\sigma' b(0)} \right) \delta \xi(0) \right] = 1, \quad (2.51)$$

onde $\delta \eta(0) = \delta \eta'$. Substituindo a equação (2.42) nas expressões acima e eliminando

$\delta\xi(0)$, chegamos a $\delta\eta' = 0$ e

$$\delta\xi'' = -i\hbar \frac{2\sigma' b(0)}{\sigma'^2 + b^2(0)} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial\eta' \partial\xi''} \right)^{-1}. \quad (2.52)$$

Portanto,

$$(-1)^{N-1} \det M^{(N-1)} = -i\hbar \frac{4\sigma' b(0)\sigma'' b(T)}{(\sigma'^2 + b^2(0))(\sigma''^2 + b^2(T))} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial\eta' \partial\xi''} \right)^{-1} e^{-\frac{2i}{\hbar}\mathcal{I}}. \quad (2.53)$$

Substituindo em (2.38) obtemos a expressão final para o propagador semiclássico:

$$\begin{aligned} K(\xi'', \eta', T) &= \sqrt{\frac{i}{\hbar} \frac{\partial^2 S}{\partial\eta' \partial\xi''}} e^{\frac{i}{\hbar}\mathcal{I}} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} S(\xi'', \eta', T) \right\} \times \\ &\exp \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma''^2 - \sigma'^2}{\sigma''^2 + \sigma'^2} \right) (\eta'^2 - \xi''^2) - \frac{1}{2} (|\eta'|^2 + |\xi''|^2) \right\}. \end{aligned} \quad (2.54)$$

Para $\sigma' = \sigma''$ o propagador toma a mesma forma daquele previamente apresentado em [3]. Porém há uma diferença fundamental: Na expressão acima a dinâmica clássica é regida pelo hamiltoniano (2.25) que não está restrito a $b = \sigma' = \sigma''$, sendo este parâmetro completamente livre.

Para ilustrar a aplicação da fórmula (2.54) calculamos abaixo o propagador semiclássico para o oscilador harmônico simples descrito pelo hamiltoniano

$$\hat{H} = \frac{1}{2}\hat{p}^2 + \frac{1}{2}\omega^2\hat{x}^2, \quad (2.55)$$

cujo correspondente suavizado é

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2}p^2 + \frac{\hbar^2}{4b^2} + \frac{1}{2}\omega^2 q^2 + \frac{\omega^2 b^2}{4}. \quad (2.56)$$

As equações de movimento podem ser facilmente resolvidas e a solução para a trajetória complexa em termos de η e ξ é dada por

$$\eta(t) = \frac{1}{2\sigma'b} [\mathcal{K}(b^2 - \sigma'^2)e^{i\omega t} + \mathcal{M}(b^2 + \sigma'^2)e^{-i\omega t}], \quad (2.57)$$

e

$$\xi(t) = \frac{1}{2\sigma''b} [\mathcal{K}(b^2 + \sigma''^2)e^{i\omega t} + \mathcal{M}(b^2 - \sigma''^2)e^{-i\omega t}]. \quad (2.58)$$

As condições de contorno mistas são satisfeitas para

$$\mathcal{K} = \frac{b [(b^2 + \sigma'^2)\sigma''\xi'' - (b^2 - \sigma''^2)\sigma'\eta'e^{-i\omega T}]}{i(b^4 + \sigma'^2\sigma''^2)\sin(\omega T) + b^2(\sigma''^2 + \sigma'^2)\cos(\omega T)}, \quad (2.59)$$

e

$$\mathcal{M} = \frac{2b\sigma'}{b^2 + \sigma'^2}\eta' - \left(\frac{b^2 - \sigma'^2}{b^2 + \sigma'^2}\right)\mathcal{K}. \quad (2.60)$$

A ação complexa (2.73) combina-se com $\mathcal{I}$ definido na equação (2.46), tal que

$$S(\xi'', \eta', T) + \mathcal{I} = -\chi \frac{i\hbar}{2} [\eta'\xi(0) + \xi''\eta(T)]. \quad (2.61)$$

Esta expressão juntamente com as equações (2.57), (2.58), (2.59), (2.60) levam a

$$\frac{i}{\hbar} \frac{\partial^2 S}{\partial \eta' \partial \xi''} = \frac{-4\zeta\sigma'\sigma''}{(1 - 4\zeta^2\sigma'^2\sigma''^2)\sin(\omega T) - 2\zeta(\sigma'^2 + \sigma''^2)\cos(\omega T)}, \quad (2.62)$$

e

$$\begin{aligned} & \frac{i}{\hbar}(\mathcal{I} + S) + \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma''^2 - \sigma'^2}{\sigma''^2 + \sigma'^2} \right) (\eta'^2 - \xi''^2) = \\ & \frac{(1/2 + 2\zeta^2\sigma'^2\sigma''^2)(\eta'^2 + \xi''^2)\sin(\omega T) - \zeta(\sigma''^2 - \sigma'^2)(\eta'^2 - \xi''^2)\cos(\omega T) - 4\zeta\sigma'\sigma''\eta'\xi''}{(1 - 4\zeta^2\sigma'^2\sigma''^2)\sin(\omega T) - 2\zeta(\sigma'^2 + \sigma''^2)\cos(\omega T)}, \end{aligned} \quad (2.63)$$

com $\zeta = i\omega/2\hbar$. O resultado final é

$$\begin{aligned} K(\xi'', \eta', T) &= 2\sqrt{\frac{-\zeta\sigma'\sigma''}{(1 - 4\zeta^2\sigma'^2\sigma''^2)\sin(\omega T) - 2\zeta(\sigma'^2 + \sigma''^2)\cos(\omega T)}} e^{-\frac{1}{2}(|\eta'|^2 + |\xi''|^2)} \\ &\times \exp \left\{ \frac{(1/2 + 2\zeta^2\sigma'^2\sigma''^2)(\eta'^2 + \xi''^2)\sin(\omega T) - \zeta(\sigma''^2 - \sigma'^2)(\eta'^2 - \xi''^2)\cos(\omega T) - 4\zeta\sigma'\sigma''\eta'\xi''}{(1 - 4\zeta^2\sigma'^2\sigma''^2)\sin(\omega T) - 2\zeta(\sigma'^2 + \sigma''^2)\cos(\omega T)} \right\} \end{aligned} \quad (2.64)$$

que coincide com o resultado quântico exato, e portanto é independente da escolha do parâmetro interno b .

Para obtermos alguma intuição sobre as trajetórias complexas vale a pena

analisar o caso em que o módulo quadrado do propagador reduz-se a uma probabilidade de retorno, ou seja, quando os estados coerentes inicial e final coincidem $z' = z''$ ou $\xi'' = \eta'^*$. Vamos em particular estudar o comportamento da posição final $q(T)$ em função do tempo de propagação T . Da condição periódica temos que $\sigma' = \sigma''$ e vamos assumir por simplicidade que b coincide com estas larguras. Nestas circunstâncias temos

$$\eta(t) = \eta' e^{-i\omega t} \Rightarrow \eta(T) = \eta' e^{-i\omega T}, \quad (2.65)$$

e

$$\xi(t) = \eta'^* e^{-i\omega(T-t)} \Rightarrow \xi(T) = \eta'^*. \quad (2.66)$$

A posição complexa final é dada por $q(T) = b(\eta(T) + \xi(T))/\sqrt{2}$, o que leva às seguintes relações

$$\text{Re}[q(T)] = \frac{1}{2} \left[q'(1 + \cos(\omega T)) + \frac{b^2 p'}{\hbar} \sin(\omega T) \right], \quad (2.67)$$

e

$$\text{Im}[q(T)] = -\frac{1}{2} \left[q' \sin(\omega T) + \frac{b^2 p'}{\hbar} (1 - \cos(\omega T)) \right]. \quad (2.68)$$

Vemos então que a trajetória torna-se real, com $q(T) = q'$ e $p(T) = p'$, quando T coincide com o período de oscilação clássica. Ao nos afastarmos desta situação a parte imaginária de $q(T)$ torna-se não nula como mostrado na figura 2.2 para $\omega = 2\pi$, $q' = 1$, $p' = 1/2$, $b = 1/2$ e $\hbar = 1$. Há ainda um tempo intermediário, dado por $(1 + \cos(\omega T))/\sin(\omega T) = -b^2 p'/\hbar q'$ com $\sin(\omega T) \neq 0$, onde ambas as funções anulam-se simultaneamente ($T \approx 0.55$), contudo a trajetória não torna-se real pois nesta situação o momento final $p(T)$ tem parte imaginária não nula.

Na parte final deste capítulo, utilizando o resultado desta seção, estudaremos aproximações gaussianas baseadas em trajetórias reais para a determinação do propagador misto $\langle x|\hat{K}(T)|z'\rangle$. Este propagador descreve a evolução temporal de um estado gaussiano diretamente na representação de coordenadas, i. e., sua função de onda. Mostraremos que as fórmulas de Heller [17] e BAKKS [3] têm a mesma origem e que, em geral, o resultado final da propagação semiclássica é sensível à

Figura 2.2: Partes real (cinza) e imaginária (preto) de $q(T)$

escolha do parâmetro b . A determinação das trajetórias complexas é um problema à parte, bastante complicado em geral, e será abordado no próximo capítulo também no caso do propagador misto.

2.2 Aproximação Gaussiana

Nesta seção apresentamos de maneira sucinta a Aproximação Semiclássica Gaussiana (ASG) para o propagador misto. Esta grandeza, que corresponde à evolução temporal do estado $|z'\rangle$ na representação de posição, pode ser escrita como

$$\langle x|\hat{K}(T)|z'\rangle = \int \frac{d^2 z''}{\pi} \langle x|z''\rangle \langle z''|\hat{K}(T)|z'\rangle, \quad (2.69)$$

com $\langle z''|\hat{K}(T)|z'\rangle$ dado por (2.54) no limite $\hbar \rightarrow 0$, e $\sigma' = \sigma'' = \sigma$, por simplicidade. A ASG é obtida a partir da expressão (2.69) através da expansão de Taylor da ação complexa em torno da trajetória *real* começando em (q', p') . Este procedimento é

baseado na hipótese de que a contribuição para o propagador cai de forma gaussiana quando as trajetórias complexas afastam-se da trajetória real. Se denotarmos o ponto final desta trajetória por (q_r, p_r) , ou equivalentemente por (η_r, ξ_r) , então a ação expandida lê-se

$$\frac{i}{\hbar}S(\xi'', \eta', T) \approx \frac{i}{\hbar}S(\xi_r, \eta', T) + \eta_r(\xi'' - \xi_r) + \frac{1}{2}\gamma(\xi'' - \xi_r)^2, \quad (2.70)$$

onde usamos a equação (2.43) para expressar o termo de primeira ordem, e definimos

$$\gamma \equiv \frac{i}{\hbar} \frac{\partial^2 S}{\partial \xi'^2} \Big|_r. \quad (2.71)$$

Com isto, a equação (2.69) torna-se uma integração gaussiana nas variáveis q'' and p'' . O resultado desta integração simples é a seguinte expressão (puramente gaussiana)

$$\begin{aligned} \langle x | \hat{K}(T) | z' \rangle &= \frac{\pi^{-\frac{1}{4}} \sigma^{-\frac{1}{2}}}{\sqrt{1+\gamma}} \sqrt{\frac{i}{\hbar} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \eta' \partial \xi''} \right)_r} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \frac{1-\gamma}{1+\gamma} \left(\frac{x - q_r}{\sigma} \right)^2 \right\} \\ &\times \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \left[p_r(x - q_r) + \frac{1}{2} q' p' + S_H + \mathcal{I}_r \right] \right\}, \end{aligned} \quad (2.72)$$

onde as quantidades com o subscrito “ r ” são avaliadas sobre a trajetória real, e S_H é a ação de Hamilton

$$S_H = \int_i^f (p dq - \mathcal{H} dt). \quad (2.73)$$

Devemos notar que qualquer ASG do tipo (2.72) tem uma capacidade limitada de descrever a propagação quântica, em particular efeitos de interferência, devido a sua natureza puramente gaussiana:

$$|\langle x | \hat{K}(T) | z' \rangle|^2 = \frac{\pi^{-\frac{1}{2}} \sigma^{-1}}{1+\gamma} \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \eta' \partial \xi''} \right)_r e^{-\frac{1-\gamma}{1+\gamma} \left(\frac{x - q_r}{\sigma} \right)^2}. \quad (2.74)$$

Apesar de sua simplicidade a fórmula (2.72) permitirá inúmeros testes de propagações com vários b 's distintos, explicitando a sensibilidade do resultado semiclássico final

à este parâmetro. Além disto, expressões gaussianas do tipo (2.72) são amplamente usadas, sobretudo em química teórica [6, 29, 30, 31], como núcleo para a integração

$$\langle x|\psi(T)\rangle \approx \int \frac{d^2 z'}{\pi} \langle x|\hat{K}(T)|z'\rangle_{ASG} \langle z'|\psi(0)\rangle, \quad (2.75)$$

que fornece resultados não gaussianos e pode ser eficientemente executada via métodos Monte Carlo [5] (métodos IVR - *initial value representation*). Frisamos que a fórmula (2.72) é válida para qualquer b , dependente do tempo ou não. Como o fator $-(1-\gamma)/(2+2\gamma)$ que multiplica o termo quadrático em x na exponencial é dependente do tempo, a largura da gaussiana não é fixa o que caracteriza a aproximação dada por (2.72) como uma TGA (do inglês *Thawed Gaussian Approximation*). De fato, mostraremos a seguir que as TGA's de Heller e BAKKS são casos particulares da fórmula aqui deduzida, conectando-as de forma natural. A primeira, obtida em 1975, corresponde a uma expressão gaussiana análoga à fórmula (2.72), porém calculada com o hamiltoniano clássico H (e não $\mathcal{H}$) e sem o termo $\mathcal{I}_r$ adicionado à fase. A TGA de BAKKS (2001) corresponde exatamente ao resultado em (2.72) com a identificação $b = \sigma$.

2.2.1 Limites de Interesse

A expressão (2.72) é uma TGA bastante flexível e como dissemos, contém como casos especiais os resultados de BAKKS [3] e Heller [17]. A primeira afirmação é verificada diretamente por inspeção tomando-se $b = \sigma$. A fórmula de Heller é obtida no limite mais sutil $b \rightarrow 0$. Queremos então mostrar que

$$\langle x''|\hat{K}(T)|z'\rangle_{Heller} = \langle x''|\hat{K}(T)|z'\rangle_{b \rightarrow 0}. \quad (2.76)$$

Da definição do potencial suavizado podemos escrever

$$\mathcal{V}(q, b) = \frac{1}{\sqrt{\pi b}} \int V(x) e^{-\frac{(x-q)^2}{b^2}} dx = \int \delta^{(b)}(x-q) V(x) dx, \quad (2.77)$$

onde

$$\delta^{(b)}(x - q) \equiv \frac{1}{\sqrt{\pi b}} e^{-\frac{(x-q)^2}{b^2}} \quad (2.78)$$

é uma representação da distribuição Delta de Dirac, no sentido de que

$$\lim_{b \rightarrow 0} \left\{ \int \delta^{(b)}(x - q) V(x) dx \right\} = V(q), \quad (2.79)$$

se $V(x)$ é uma função contínua. Portanto, quando $b \rightarrow 0$

$$\mathcal{H} \longrightarrow \frac{1}{2}p^2 + \frac{\hbar^2}{4b^2} + V(q) = H + \frac{\hbar^2}{4b^2}. \quad (2.80)$$

A ação S_H e o fator $\mathcal{I}_r$ tornam-se neste limite

$$S_H = \int_i^f \left\{ p dq - \left(H + \frac{\hbar^2}{4b^2} \right) dt \right\} \quad , \quad \mathcal{I}_r = \int_i^f \frac{\hbar^2}{4b^2} dt, \quad (2.81)$$

de forma que a composição destas duas grandezas fornece

$$S_H + \mathcal{I}_r = \int_i^f (p dq - H dt) \equiv S_c. \quad (2.82)$$

Os fatores divergentes $\pm \hbar^2/4b^2$ cancelam-se exatamente e o resultado é a ação usual para a dinâmica governada pelo H clássico. Como a ação (2.73) aparece em (2.72) apenas através de suas derivadas, o termo divergente (porém constante) também não contribui. Portanto,

$$\begin{aligned} \langle x'' | \hat{K}(T) | z' \rangle_{b \rightarrow 0} &= \frac{\pi^{-\frac{1}{4}} \sigma^{-\frac{1}{2}}}{\sqrt{1 + \gamma}} \sqrt{\frac{i}{\hbar} \frac{\partial^2 S}{\partial \eta' \partial \xi''}} \Big|_r \exp \left\{ -\frac{1}{2} \frac{1 - \gamma}{1 + \gamma} \left(\frac{x'' - q_r}{\sigma} \right)^2 \right\} \\ &\times \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \left[p_r(x'' - q_r) + \frac{1}{2} q' p' + S_c \right] \right\} = \langle x'' | \hat{K}(T) | z' \rangle_{Heller}, \end{aligned} \quad (2.83)$$

onde todas as grandezas nesta fórmula são calculadas usando-se o hamiltoniano de Weyl, H . Como mostrado em [3], a expressão acima é exatamente o propagador de Heller, o que prova a relação (2.76).

2.2.2 Propagação em um Potencial Anarmônico

Como esperado, a aplicação da fórmula (2.72) à propagação num potencial harmônico fornece o resultado exato (veja apêndice C). A questão natural que surge é se a escolha do parâmetro b pode afetar a propagação semiclássica sendo o potencial não harmônico. Veremos a seguir que, de fato, o propagador pode ser bastante sensível a esta escolha. Para potenciais anarmônicos um tratamento completamente analítico não é possível, e os resultados seguintes referem-se à cálculos numéricos. Analisemos então o problema simples de comparar a propagação semiclássica com diversos b 's distintos e constantes. Como mostramos anteriormente, entram nesta categoria as TGA's de Heller ($b = 0$) e de BAKKS ($b = \sigma$). Vimos também que todas as TGA's decorrentes de (2.72) fornecem o resultado exato no caso de um potencial parabólico. No caso de um potencial ligado genérico, além dos casos $b = 0$ e $b = \sigma$, podemos nos perguntar qual o papel desempenhado pela escolha

$$b = \sqrt{\hbar/m\omega(E)} \equiv b_h, \quad (2.84)$$

em analogia à definição (1.3), sendo $\omega(E)$ a frequência do sistema em questão para uma dada energia clássica E . Como exemplo, consideremos a propagação gaussiana no potencial quártico ($m = 1$)

$$V(x) = \frac{1}{2}\omega_0^2 x^2 + \frac{1}{8}\ell x^4. \quad (2.85)$$

O hamiltoniano suavizado correspondente é

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2}p^2 + \frac{\hbar^2}{4b^2} + \frac{1}{2}\omega_0^2 q^2 + \frac{1}{8}\ell q^4 + \frac{\omega_0^2 b^2}{4} + \frac{3b^2}{8}\ell(q^2 + b^2/4). \quad (2.86)$$

Nos gráficos que se seguem tomaremos $\hbar = 0.05$. Como ilustração inicial mostramos a comparação entre as propagações exata e semiclássica (com $b = \sigma$, $b = 0.0$, e $b = b_h$). Na figura 2.3 mostramos o módulo quadrado da função de onda em $T = 0$, $T = 2$ e $T = 16$ (unidades arbitrárias). O pacote inicial é dado por $q' = 0.0$, $p' = 0.5$ e $\sigma = 0.2$; e os parâmetros do potencial são $\omega_0 = 1/2$ e $\ell = 1/16$. Neste sistema, e

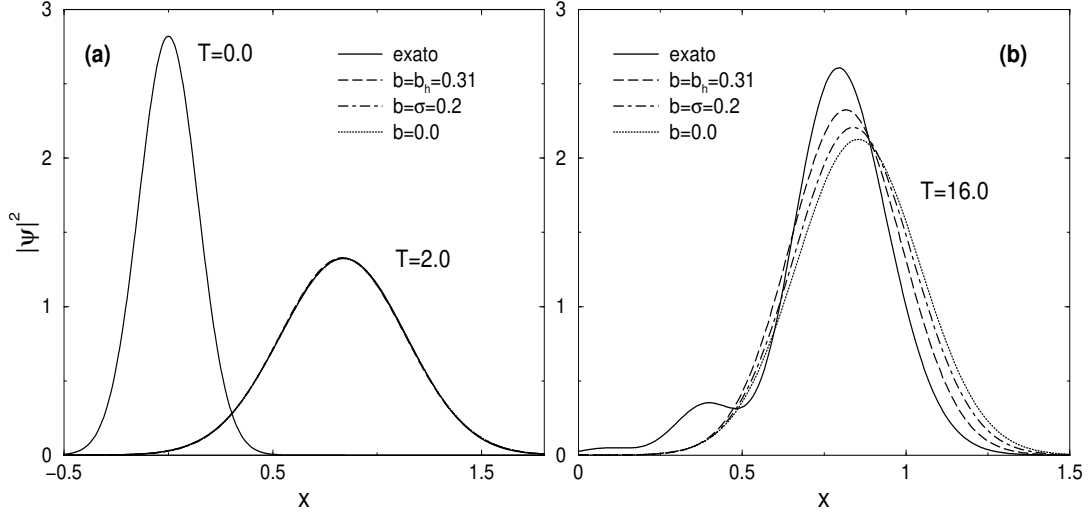


Figura 2.3: Módulos quadrados das funções de onda exata e semiclássicas para: (a) $T = 0$ e $T = 2$; e (b) $T = 16$.

com $E = 1/8$ temos $b_h \approx 0.31$. Para estágios iniciais ($T = 2$) todas as propagações são praticamente equivalentes, como podemos ver na figura 2.3(a). Contudo, para tempos maiores as diferenças tornam-se bastante perceptíveis, por exemplo, para $T = 16$ vemos na figura 2.3(b) que o resultado para a densidade de probabilidade obtido com $b = b_h$, é mais preciso. Para que a nossa análise não fique restrita a alguns instantes particulares, vamos acompanhar a superposição $\langle \psi_E | \psi_{SC} \rangle$ dos resultados exato e semiclássico como função do tempo. Na figura 2.4 apresentamos o módulo desta superposição para quatro condições iniciais distintas (com mesma energia total): (a) $q' = 0.0$, $p' = 0.5$; (b) $q' = 0.97$, $p' = 0.0$; (c) $q' = 0.6$, $p' = 0.4$; e (d) $q' = 0.6$, $p' = -0.4$. Em todas as situações $\sigma = 0.2$. Utilizamos cinco valores distintos para a largura: $b = \sigma$, $b = 0$, $b = b_h$ e $b = b_h \pm 0.1$.

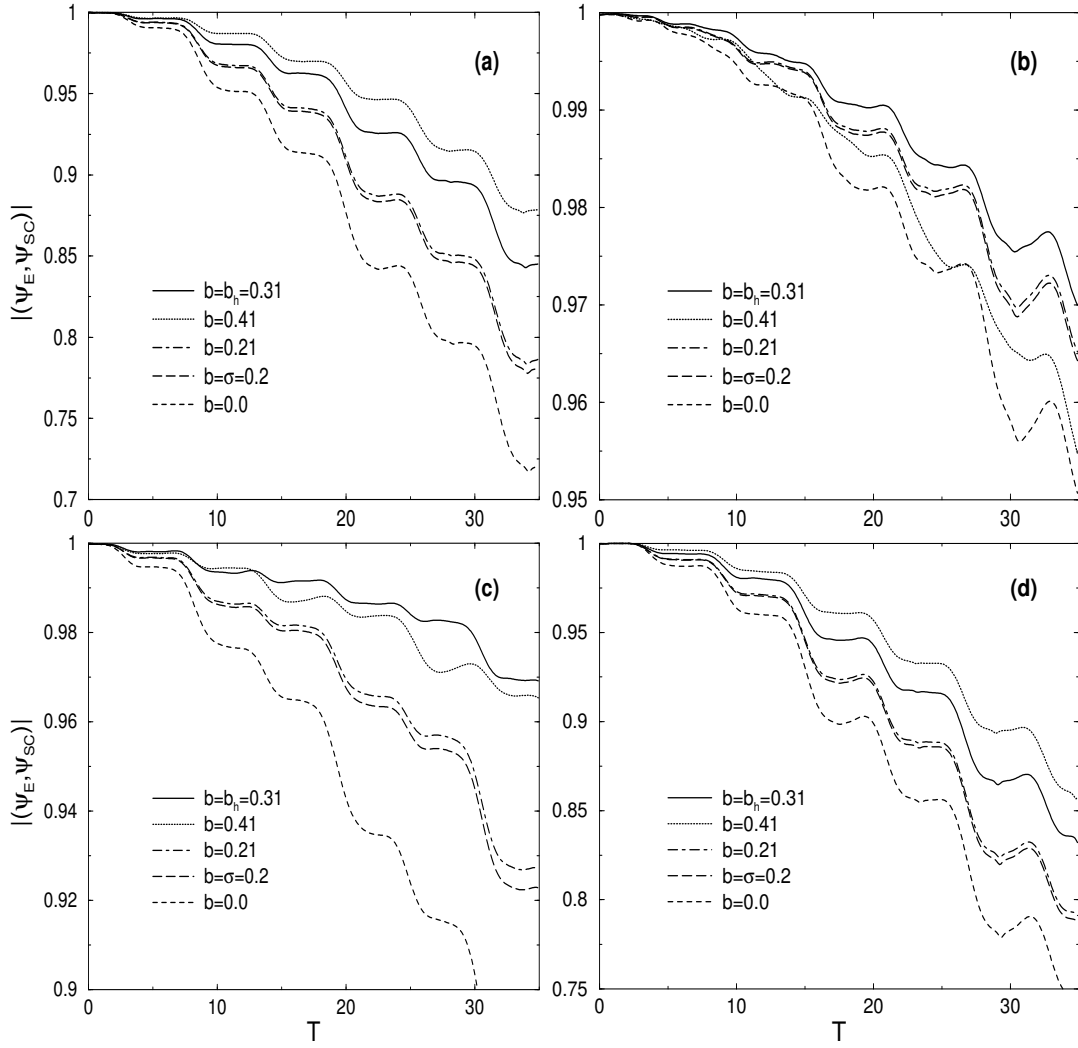


Figura 2.4: Comparação entre as propagações semiclássicas com b 's distintos. As condições iniciais são: (a) $q' = 0.0$, $p' = 0.5$; (b) $q' = 0.97$, $p' = 0.0$; (c) $q' = 0.6$, $p' = 0.4$; e (d) $q' = 0.6$, $p' = -0.4$. A escala de tempo mostrada corresponde aproximadamente a três períodos de vibração .

Nas figuras acima fica clara a sensibilidade das TGA's à escolha do parâmetro b . Além disto, constatamos que os melhores resultados são obtidos em torno de $b = b_h$ ou $b = b_h + 0.1$. Usando-se $\sigma = 0.5 > b_h$ e repetindo-se todas as outras condições, o resultado permanece qualitativamente inalterado. Testes em outros potenciais foram executados para diversas situações distintas. Verificamos que a propagação semiclássica com $b = b_h$ foi de eficiência superior a qualquer propagação com $b < b_h$, o que sugere um limite inferior para tal parâmetro. Além disto, constatamos que para $b \gg b_h$, em particular para $b > \mathcal{D}_{class}$, onde $\mathcal{D}_{class}$ é a escala da região classicamente permitida, o desempenho alcançado é bastante baixo. Finalizamos esta seção nos referindo ao limite clássico. Como brevemente ressaltado em [4], para valores muito pequenos de $\hbar$ espera-se que a TGA de Heller apresente resultados excelentes, já que utiliza o próprio hamiltoniano clássico em sua dinâmica. Isto é consistente com a condição $b \approx b_h$ pois, se $\hbar \rightarrow 0$ temos $b_h = \sqrt{\hbar/m\omega(E)} \rightarrow 0$, qualquer que seja o sistema abordado. Assim, a TGA com $b = b_h$ torna-se a TGA de Heller no limite clássico.

Capítulo 3

Propagação de Pacotes de Onda Via Trajetórias Complexas

Nesta parte da tese deduziremos uma expressão semiclássica baseada em órbitas complexas para o propagador misto $\langle x|K(T)|z\rangle$. Diferentemente da aproximação gaussiana obtida no capítulo anterior a fórmula que apresentaremos é capaz de descrever os padrões de interferência que surgem na dinâmica dos pacotes de onda *sem* a necessidade do uso de integração numérica (métodos IVR).

O papel das trajetórias complexas no cálculo de propagadores semiclássicos vem sendo estudado tanto em sistemas integráveis [32, 33, 34, 35, 36] quanto em sistemas caóticos [37, 38, 39, 40]. Em todos os casos abordados surgem dois problemas particularmente interessantes: soluções não contribuintes e cáusticas. O primeiro refere-se ao fato de que nem todas as trajetórias clássicas devem ser incluídas no cálculo dos propagadores. Discutiremos adiante alguns critérios propostos nas referências [37, 33] para definir quando excluir ou não tais contribuições. O segundo problema relaciona-se a pontos no espaço de fase onde as aproximações quadráticas divergem e será abordado no próximo capítulo.

A maioria dos resultados apresentados na literatura faz uso de cálculos numéricos na solução das equações de movimento e na determinação do próprio propagador. Nestes casos torna-se difícil fazer uma análise mais detalhada das propriedades das órbitas complexas, por exemplo, a determinação do número exato de soluções e

de cáusticas, e suas propriedades dinâmicas e assintóticas. Na última seção deste capítulo, estudaremos em detalhe o caso de um pacote gaussiano sob a influência do potencial $V(x) = 1/x^2$. Para este sistema as órbitas complexas podem ser explicitamente calculadas e uma expressão analítica para o propagador é obtida.

3.1 O Propagador de van Vleck

O propagador de Feynman $\langle x|K(T)|x'\rangle = \langle x|\exp(-iHT/\hbar)|x'\rangle$ pode ser interpretado como a função de onda $\psi(x, T)$, resultado da evolução de um estado inicial completamente localizado em $x = x'$, $\psi(x, 0) = \delta(x - x')$. No limite Semiclássico $\langle x|K(T)|x'\rangle$ é determinado através da trajetória clássica que conecta x' a x num tempo T . Esta grandeza é denominada “propagador semiclássico de van Vleck” e é dada por [41]

$$\langle x|K(T)|x'\rangle_{\text{vv}} = \frac{1}{b\sqrt{2\pi m_{qp}}} e^{iS/\hbar - i\pi/4}. \quad (3.1)$$

A fórmula acima depende apenas de ingredientes clássicos: A ação de Hamilton S referente à trajetória (real) que conecta x' e x em um tempo T ,

$$S(x, T; x', 0) = \int_0^T (p\dot{x} - H)dt; \quad (3.2)$$

e a matriz tangente (ou de estabilidade) m definida por

$$\begin{pmatrix} \frac{\delta x_T}{b} \\ \frac{\delta p_T}{c} \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} m_{qq} & m_{qp} \\ m_{pq} & m_{pp} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\delta x_0}{b} \\ \frac{\delta p_0}{c} \end{pmatrix}, \quad (3.3)$$

onde $(\delta x_0, \delta p_0)$ são desvios infinitesimais no ponto inicial da trajetória clássica e $(\delta x_T, \delta p_T)$ são os desvios resultantes após um tempo T ; b e c são grandezas com dimensão de posição e momento, respectivamente. As entradas de m dependem das

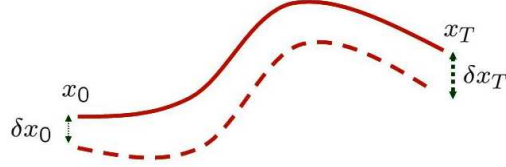


Figura 3.1: A matriz tangente determina as características da vizinhança da trajetória clássica.

derivadas de segunda ordem da ação como segue:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial x_0^2} = \frac{c}{b} \frac{m_{qq}}{m_{qp}}, \quad \frac{\partial^2 S}{\partial x_0 \partial x_T} = -\frac{c}{b} \frac{1}{m_{qp}}, \quad \text{e} \quad \frac{\partial^2 S}{\partial x_T^2} = \frac{c}{b} \frac{m_{pp}}{m_{qp}}. \quad (3.4)$$

Uma quarta relação é dada por $\det(m) = 1$. Deste ponto em diante representaremos os pré-fatores nas fórmulas semiclássicas em termos da matriz de estabilidade, e não em termos das derivadas da ação, pois este procedimento facilita grandemente os cálculos (especialmente do ponto de vista numérico). Note que a expressão (3.1) não é válida nas vizinhanças dos pontos onde $m_{qp} = 0$ (pontos focais). Além disto, no caso de haver mais de uma solução clássica conectando x a x' , suas contribuições para o propagador devem ser somadas.

3.2 Propagação Semiclássica de Pacotes de Onda

Em muitas situações de interesse físico é importante estudar a propagação de um estado inicial mais realístico, ou seja, a dinâmica de um pacote de ondas suave $\psi_0(x)$. Uma vez conhecido o propagador de Feynman, isto pode ser feito através da integração

$$\psi(x, T) = \langle x | K(T) | \psi_0 \rangle = \int \langle x | K(T) | x' \rangle \langle x' | \psi_0 \rangle dx'. \quad (3.5)$$

Neste capítulo denotaremos as variáveis dinâmicas por x' e p' enquanto q e p descrevem a condição do pacote inicial. Estaremos particularmente interessados em

estudar o limite semiclássico do propagador misto

$$\psi(x, T) = \langle x | K(T) | z \rangle , \quad (3.6)$$

que é simplesmente a função de onda referente à evolução temporal do estado gaussiano inicial

$$\langle x | \psi_0 \rangle = \langle x | z \rangle = \pi^{-\frac{1}{4}} b^{-\frac{1}{2}} \exp \left[-\frac{(x-q)^2}{2b^2} + \frac{i}{\hbar} p(x-q/2) \right] . \quad (3.7)$$

É natural que escrevamos a contrapartida semiclássica do propagador misto (3.6) como (compare com (3.5))

$$\langle x | K(T) | z \rangle \approx \int \langle x | K(T) | x' \rangle_{\text{vv}} \langle x' | z \rangle dx' \equiv \psi_{\text{sc}}(x, T) , \quad (3.8)$$

onde o propagador semiclássico de van Vleck desempenha o papel de núcleo na integração . Podemos então escrever a equação (3.8) como

$$\psi_{\text{sc}}(x, T) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-i\pi/4} \exp\{iF/\hbar\}}{b^{3/2} \pi^{1/4} \sqrt{2\pi m_{qp}}} dx' , \quad (3.9)$$

onde definimos o expoente

$$F(x, T; x', 0) = S(x, T; x', 0) + p(x' - q/2) + i\hbar \frac{(x' - q)^2}{2b^2} . \quad (3.10)$$

O próximo passo é calcular a integral em x' através do método do ponto de sela. Para isto vamos assumir que o pré-fator em (3.9) é uma função de variação lenta (se comparada à variação da função exponencial). O ponto estacionário fica então determinado pela condição de variação nula em F . A derivada primeira desta função é dada por

$$\frac{i}{\hbar} F' \equiv \frac{i}{\hbar} \frac{\partial F}{\partial x'} = \frac{i}{\hbar} (p - p') - \frac{(x' - q)}{b^2} \quad (3.11)$$

com

$$p'(x, x', T) = -\frac{\partial S}{\partial x'} . \quad (3.12)$$

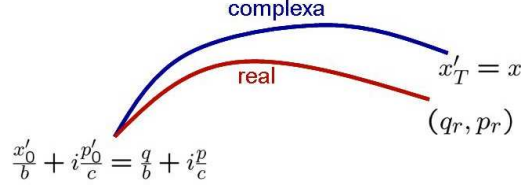


Figura 3.2: Trajetórias real e imaginária.

A segunda derivada é

$$\frac{i}{\hbar} F'' \equiv \frac{i}{\hbar} \frac{\partial^2 F}{\partial x'^2} = -\frac{i}{\hbar} \frac{\partial p'}{\partial x'} - \frac{1}{b^2} . \quad (3.13)$$

A posição $x'_0(x, T)$, solução da condição de fase estacionária $F' = 0$, é dada por

$$\frac{i}{\hbar} (p - p'_0) - \frac{(x'_0 - q)}{b^2} = 0 \quad (3.14)$$

onde

$$p'_0(x, T) = p'(x, x'_0, T) . \quad (3.15)$$

A equação (3.14) e a condição final $x'_T = x$ constituem uma super especificação (posição e momento iniciais e posição final) que, em geral, não pode ser satisfeita por trajetórias reais. Portanto a trajetória clássica deve ser complexa e, partindo de x'_0 com momento p'_0 , ambos números complexos cuja combinação satisfaz (3.14) , deve chegar em x (necessariamente real) em um tempo $t = T$. Veja a figura 3.2 onde q_r e p_r denotam os pontos finais da trajetória real que começa em q e p . Obviamente nos pontos onde houver a coincidência $x = q_r(q, p)$ a órbita torna-se real.

Expandindo $iF/\hbar$ em torno de x'_0 até segunda ordem podemos escrever $iF/\hbar \approx iF(x'_0)/\hbar + iF''(x'_0)/\hbar (x' - x'_0)^2/2$. Resolvendo a integral gaussiana resultante obtemos

$$\psi_{sc}(x, T) = \frac{e^{-i\pi/4}}{b^{3/2}\pi^{1/4}\sqrt{2\pi m_{qp}}} \sqrt{\frac{-2\pi}{iF''(x'_0)/\hbar}} \exp \{iF(x'_0)/\hbar\} . \quad (3.16)$$

Finalmente, usando as relações (3.4), (3.12), (3.13) notamos que

$$iF''(x'_0)/\hbar = \frac{i}{\hbar} \frac{\partial^2 S}{\partial x_0^2} - \frac{1}{b^2} = \frac{i}{b^2} \frac{m_{qq} + im_{qp}}{m_{qp}}. \quad (3.17)$$

Isto simplifica o pré-fator em (3.16) e leva a

$$\begin{aligned} \psi_{\text{sc}}(x, T) &= \frac{1}{b^{1/2}\pi^{1/4}} \frac{1}{\sqrt{m_{qq} + im_{qp}}} e^{\frac{i}{\hbar} F(x, T; x'_0, 0)} \\ &= \frac{1}{b^{1/2}\pi^{1/4}} \frac{1}{\sqrt{m_{qq} + im_{qp}}} e^{\frac{i}{\hbar} S(x, T; x'_0, 0) + \frac{i}{\hbar} p(x'_0 - q/2) - \frac{(x'_0 - q)^2}{2b^2}}, \end{aligned} \quad (3.18)$$

onde uma soma sobre as trajetórias contribuintes satisfazendo as equações de Hamilton e as condições de contorno complexas

$$\frac{x'_0}{b} + i\frac{p'_0}{c} = \frac{q}{b} + i\frac{p}{c}, \quad \text{e} \quad x'_T = x, \quad (3.19)$$

é assumida. A equação (3.18) fornece o limite semiclássico da função de onda propagada a partir de $\langle x|z\rangle$. À primeira vista podemos ser levados a crer que a fórmula (3.18) fornece um resultado gaussiano, como ocorre com uma TGA, devido ao termo quadrático na exponencial. Contudo, assim como o termo quadrático, os outros termos no argumento da exponencial têm partes real e imaginária (não desempenhando o papel de fases puras). Desta forma, o módulo quadrado de ψ_{sc} pode assumir formas não gaussianas, e em princípio, descrever os padrões de interferência que surgem na propagação quântica. Para $T = 0$ temos $m_{qq} = 1$, $m_{qp} = 0$, $S = 0$ e recuperamos (3.7); para tempos mais longos devemos seguir a fase do número complexo $m_{qq} + im_{qp}$ para obter a fase correta do pré-fator. A expressão (3.18) fornece uma boa descrição da função de onda quântica desde que eliminemos contribuições dos pontos de sela inadmissíveis [37, 32] e se o efeito das cústicas, pontos no espaço de fase onde o pré-fator diverge, puder ser negligenciado. Estes são respectivamente “o problema das soluções não contribuintes” e o “problema das cústicas”. Um método prático para lidar com o primeiro problema foi utilizado por Adachi [37] e mostrou-se bastante eficaz [37, 32, 33, 40] em aplicações anteriores, enquanto que o segundo permanece como um problema a ser resolvido (veja próximo capítulo).

3.3 Voltando às Trajetórias Reais

Naturalmente, pode-se mapear o problema da determinação de trajetórias num espaço de fase com D dimensões complexas, no problema equivalente de encontrar trajetórias num espaço de fase com $2D$ dimensões reais. Este procedimento é descrito a seguir. Contudo, como veremos na próxima seção, é mais vantajoso atacar o problema complexo fazendo uso das propriedades de mapas conformes. Por hora nosso objetivo é reescrever a equação (3.18) em termos de quantidades reais. Para tanto definimos

$$x'(t) \equiv x'_1(t) + ip'_2(t), \quad (3.20)$$

$$p'(t) \equiv p'_1(t) + ix'_2(t), \quad (3.21)$$

$$H \equiv H_1 + iH_2, \quad (3.22)$$

onde $x'_1(t)$, $p'_1(t)$, $x'_2(t)$, $p'_2(t)$, H_1 , e H_2 são grandezas reais. Com esta notação $x'(0) = x'_0$ e $p'(0) = p'_0$. Para Hamiltonianos da forma $H = p'^2/2 + V(x')$ a última equação pode ser escrita como

$$H = \frac{1}{2}(p_1'^2 - x_2'^2) + ip'_1x'_2 + V(x'_1 + ip'_2). \quad (3.23)$$

Se H é uma função analítica de x'_1 , p'_1 , x'_2 , e p'_2 na região de interesse, pode-se mostrar que (x'_1, p'_1) e (x'_2, p'_2) são variáveis canonicamente conjugadas que satisfazem as equações de Hamilton com H_1 [34]:

$$\dot{x}'_1 = \frac{\partial H_1}{\partial p'_1} \quad , \quad \dot{p}'_1 = -\frac{\partial H_1}{\partial x'_1}; \quad (3.24)$$

e

$$\dot{x}'_2 = \frac{\partial H_1}{\partial p'_2} \quad , \quad \dot{p}'_2 = -\frac{\partial H_1}{\partial x'_2}; \quad (3.25)$$

onde a dependência em H_2 foi eliminada através do uso das condições de Cauchy-Riemann. A ação e a matriz tangente podem também ser separadas em quantidades

reais. Temos

$$S = \int_0^T (p' \dot{x}' - H) dt = \int_0^T (p'_1 \dot{x}'_1 - x'_2 \dot{p}'_2 - H_1) dt + \\ i \int_0^T (x'_2 \dot{x}'_1 + p'_1 \dot{p}'_2 - H_2) dt \equiv S_1 + i S_2, \quad (3.26)$$

e escrevendo $m \equiv M + iN$, a relação (3.3) torna-se

$$\begin{pmatrix} \frac{\delta x''_1}{b} \\ \frac{\delta p''_2}{b} \\ \frac{\delta p''_1}{c} \\ \frac{\delta x''_2}{c} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{qq} & -N_{qq} & M_{qp} & -N_{qp} \\ N_{qq} & M_{qq} & N_{qp} & M_{qp} \\ M_{pq} & -N_{pq} & M_{pp} & -N_{pp} \\ N_{pq} & M_{pq} & N_{pp} & M_{pp} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\delta x'_1}{b} \\ \frac{\delta p'_2}{b} \\ \frac{\delta p'_1}{c} \\ \frac{\delta x'_2}{c} \end{pmatrix}. \quad (3.27)$$

Finalmente, podemos escrever a equação (3.18) como

$$\psi_{\text{sc}}(x, T) = \frac{1}{b^{1/2} \pi^{1/4}} \frac{1}{\sqrt{M_{qq} - N_{qp} + i(N_{qq} + M_{qp})}} \\ \times \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar} S_2 - \frac{1}{\hbar} p p'_2(0) - \frac{(x'_1(0) - q)^2}{2b^2} + \frac{p'_2(0)^2}{2b^2} \right\} \\ \times \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} S_1 + \frac{i}{\hbar} p(x'_1(0) - q/2) - \frac{i}{b^2} p'_2(0)(x'_1(0) - q) \right\}, \quad (3.28)$$

onde as trajetórias clássicas apropriadas devem satisfazer as quatro condições reais

$$\frac{x'_1(0)}{b} - \frac{x'_2(0)}{c} = \frac{q}{b} \quad (3.29)$$

$$\frac{p'_2(0)}{b} + \frac{p'_1(0)}{c} = \frac{p}{c} \quad (3.30)$$

$$x'_1(T) = x \quad (3.31)$$

$$p'_2(T) = 0 \quad (3.32)$$

que são equivalentes às condições de contorno (3.19). A seguir vamos usar o esquema acima para descrever a colisão de um pacote gaussiano com uma parede rígida.

3.3.1 Um Exemplo Simples

Como uma primeira ilustração da aplicação da fórmula semiclássica (3.18), ou mais precisamente da fórmula (3.28) baseada em quantidades reais, vamos considerar o exemplo simples (analiticamente solúvel) de um pacote gaussiano colidindo com uma parede infinita localizada em $x' = 0$. Neste caso, o uso do mapa de Klauder e Adachi, que introduziremos a seguir, e de procedimentos numéricos não serão necessários. Na região de interesse ($x' < 0$) o Hamiltoniano é simplesmente $H = p'^2/2$, e assumiremos que a colisão é elástica. No caso da parede rígida, mantendo a notação dada em (3.20) e (3.21), definimos a extensão da função potencial ao plano complexo como

$$V(x'_1) = \begin{cases} \infty & \text{para } \text{Re}(x') = x'_1 > 0 \\ 0 & \text{para } \text{Re}(x') = x'_1 \leq 0 \end{cases} \quad (3.33)$$

Assumiremos que o pacote inicial satisfaz $p > 0$, $q < 0 \Rightarrow x < 0$ (configuração de colisão). Temos duas trajetórias no espaço de fase quadridimensional, i. e., duas trajetórias complexas, que contribuem para o propagador. Uma delas é uma trajetória direta, que não atinge a parede, enquanto a segunda é uma trajetória refletida. A primeira é dada por

$$x'_1(t) = \frac{1}{\lambda^2 + T^2}[\lambda^2 p + T(x - q)]t + \frac{\lambda^2}{\lambda^2 + T^2}(x - q - Tp) + q \quad (3.34)$$

$$p'_1 = \frac{1}{\lambda^2 + T^2}[\lambda^2 p + T(x - q)] \quad (3.35)$$

$$x'_2 = \frac{\lambda}{\lambda^2 + T^2}(x - q - Tp) \quad (3.36)$$

$$p'_2(t) = \frac{\lambda}{\lambda^2 + T^2}(x - q - Tp)(t - T); \quad (3.37)$$

onde $\lambda = b/c$. Esta solução é consistente com a presença da parede em $x'_1 = 0$ se e somente se $x'_1(t) < 0$ para todo $t < T$. Isto é equivalente à condição

$$\lambda^2 p(t - T) - qT(t - T) + x(\lambda^2 + tT) < 0. \quad (3.38)$$

Como $p > 0$, $q < 0$, e $x < 0$, a desigualdade acima é sempre satisfeita e a trajetória

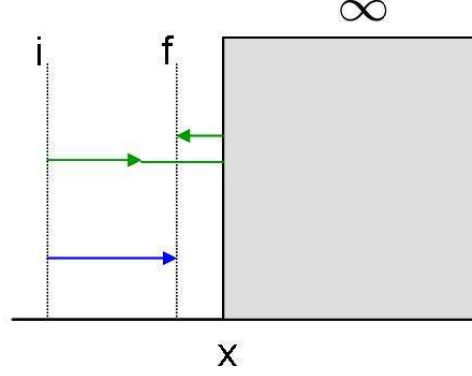


Figura 3.3: Trajetórias direta e refletida.

direta contribui para o propagador para todo T . A ação para esta solução é dada por

$$S_1 = \frac{1}{2}(p_1'^2 - x_2'^2)T \quad \text{and} \quad S_2 = p_1'x_2'T. \quad (3.39)$$

Os elementos relevantes da matriz tangente são $M_{qq} = 1$, $M_{qp} = T/\lambda$, e $N_{qq} = N_{qp} = 0$. Substituindo estes resultados em (3.28) obtemos a contribuição da trajetória direta:

$$\begin{aligned} \langle x|K(T)|z\rangle_{DT} &= \frac{1}{b^{1/2}\pi^{1/4}} \frac{1}{\sqrt{1+iT/\lambda}} \exp\left\{-\frac{\lambda^2}{\lambda^2+T^2} \frac{(x-q-Tp)^2}{2b^2}\right\} \\ &\times \exp\left\{i\frac{\lambda T}{\lambda^2+T^2} \frac{(x-q-Tp)^2}{2b^2} + \frac{i}{\hbar}p(x-q/2-Tp/2)\right\}, \end{aligned} \quad (3.40)$$

que é simplesmente o resultado quântico exato para a propagação livre do pacote inicial $\langle x|z\rangle$. Para a trajetória refletida obtemos

$$x_1'(t) = \sigma \left\{ \frac{1}{\lambda^2+T^2}[\lambda^2 p - T(x+q)]t - \frac{\lambda^2}{\lambda^2+T^2}(x+q+Tp) + q \right\} \quad (3.41)$$

$$p_1' = \sigma \frac{1}{\lambda^2+T^2}[\lambda^2 p - T(x+q)] \quad (3.42)$$

$$x_2' = -\sigma \frac{\lambda}{\lambda^2+T^2}(x+q+Tp) \quad (3.43)$$

$$p_2'(t) = -\sigma \frac{\lambda}{\lambda^2+T^2}(x+q+Tp)(t-T); \quad (3.44)$$

onde

$$\sigma = \begin{cases} +1 & \text{para } t < \tau \\ -1 & \text{para } t > \tau \end{cases} \quad (3.45)$$

e $\tau = -x'_1(0)/p'_1$ é o tempo clássico de colisão. À primeira vista pode-se argumentar que σ deveria aparecer só nas variáveis (x'_1, p'_1) , pois o potencial depende apenas de x'_1 (veja equação (3.23)) e isto levaria a um movimento completamente livre nas variáveis (x'_2, p'_2) . Na verdade, isto não ocorre devido a conservação da energia complexa H , que implica conservação de H_1 e H_2 separadamente. Como $H_2 = p'_1 x'_2$, uma colisão elástica requer que $x'_2 \rightarrow -x'_2$ quando $p'_1 \rightarrow -p'_1$. Pelas equações de Hamilton, uma inversão no sinal de x'_2 deve ser acompanhada da mesma inversão em p'_2 . Note também que as quantidades relevantes que entram na equação (3.28) para a trajetória refletida podem ser obtidas da trajetória direta fazendo-se $x \rightarrow -x$ e invertendo-se o sinal dos elementos da matriz tangente. Finalmente, uma fase extra de $e^{i\pi/2}$ devida a presença da parede infinita leva à relação $\langle x|K(T)|z\rangle_{RT} = -\langle -x|K(T)|z\rangle_{DT}$, ou seja,

$$\begin{aligned} \langle x|K(T)|z\rangle_{RT} = & -\frac{1}{b^{1/2}\pi^{1/4}} \frac{1}{\sqrt{1+iT/\lambda}} \exp\left\{-\frac{\lambda^2}{\lambda^2+T^2} \frac{(x+q+Tp)^2}{2b^2}\right\} \\ & \times \exp\left\{i\frac{\lambda T}{\lambda^2+T^2} \frac{(x+q+Tp)^2}{2b^2} - \frac{i}{\hbar}p(x+q/2+Tp/2)\right\} \end{aligned} \quad (3.46)$$

Novamente, esta solução é consistente somente se $x'_1(t) < 0$ para todo $t \leq T$. É fácil mostrar que isto é equivalente à condição $x'_1(0) < 0$, ou seja

$$|x| < \frac{|q|}{\lambda^2} T^2 + pT. \quad (3.47)$$

Esta condição não é satisfeita para todos os x e T . Isto significa que, para um dado tempo T de propagação, a contribuição da trajetória refletida deve ser cortada para algum x , tornando a função de onda descontínua. Contudo, esta característica não física só se torna relevante se uma porção significativa do pacote inicial encontra-se em $x > 0$, o que claramente não é uma condição inicial válida. Isto pode ser visto

se avaliarmos a contribuição da trajetória refletida no ponto de corte

$$|\langle x|K(T)|z\rangle_{RT}|_{x=qT^2/\lambda^2-pT}^2 \propto \frac{1}{\sqrt{1+T^2/\lambda^2}} e^{-(1+T^2/\lambda^2)q^2/b^2} \leq e^{-q^2/b^2}. \quad (3.48)$$

Como q representa o centro do pacote inicial, e b sua largura, é preciso que q seja maior do que algumas unidades de b para que a parte relevante da distribuição gaussiana inicial esteja em $x < 0$. Para a relação modesta $q = 3b$ temos $e^{-q^2/b^2} \sim 10^{-4}$. Assim, para condições iniciais fisicamente válidas, a contribuição da trajetória refletida pode ser levada em conta sem restrições. Finalmente, o propagador semiclássico total pode ser escrito como:

$$\psi_{\text{sc}}(x, T) = \langle x|K(T)|z\rangle_{DT} + \langle x|K(T)|z\rangle_{RT} = \langle x|K(T)|z\rangle_{DT} - \langle -x|K(T)|z\rangle_{DT}, \quad (3.49)$$

que é o resultado exato [42] e leva à densidade de probabilidade

$$|\psi_{\text{sc}}(x, T)|^2 = \frac{1}{b\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{1+T^2/\lambda^2}} \left\{ \exp \left[-\frac{\lambda^2}{\lambda^2+T^2} \frac{(x-q-Tp)^2}{b^2} \right] + \exp \left[-\frac{\lambda^2}{\lambda^2+T^2} \frac{(x+q+Tp)^2}{b^2} \right] - 2 \cos \left[\frac{2(\lambda^2 p - qT)}{\hbar(\lambda^2+T^2)} x \right] \exp \left[-\frac{\lambda^2}{\lambda^2+T^2} \frac{x^2 + (q+Tp)^2}{b^2} \right] \right\}. \quad (3.50)$$

para $x < 0$. Na próxima seção estudaremos a colisão de um pacote de ondas com uma parede descrita por um potencial suave.

3.4 O Mapa de Klauder e Adachi

Retomemos agora a propagação de pacotes via trajetórias complexas. Para que possamos lidar de maneira mais sistemática com as condições de contorno (3.19), vamos utilizar um procedimento introduzido por Klauder e aplicado pela primeira vez a um sistema não trivial por Adachi [37]. Este método consiste em escrever as

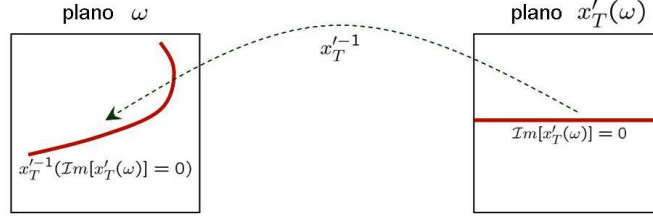


Figura 3.4: O mapa de Klauder e Adachi

condições iniciais no espaço de fase complexo como

$$x'_0 = q + w \quad \text{e} \quad p'_0 = p + i\frac{c}{b}w, \quad (3.51)$$

onde $w = \alpha + i\beta$. Desta forma, a primeira condição em (3.19) é automaticamente satisfeita para qualquer valor de w . O próximo passo é propagar os pontos iniciais (3.51) via equações de Hamilton para todos os possíveis valores de w . Isto leva a um mapeamento do plano complexo w no plano complexo $x'_T(w)$ que é a posição complexa no tempo final T . (veja seção 3 do capítulo 1):

$$w \longrightarrow x'_T(w). \quad (3.52)$$

Finalmente, para que a segunda condição em (3.19) seja satisfeita, precisamos determinar os pontos no plano w que têm como imagem a linha $\text{Im}[x'_T(w)] = 0$, visto que a condição em $t = T$ é $x'_T(w) = x \in \mathbf{R}$. Veremos que, em geral, este mapa possui várias cáusticas dando origem a múltiplas soluções no plano- w . Ao final deste processo obtemos todas as trajetórias clássicas satisfazendo as condições de contorno corretas. Este procedimento contudo não nos diz que parcelas destas trajetórias devem ser levadas em conta na avaliação do propagador e quais são provenientes de pontos de sela não contribuintes (veja seção 1.2). Esta identificação caracteriza o problema das trajetórias não contribuintes [37]. Chamamos atenção para o fato de que uma das trajetórias deve necessariamente passar pelo ponto real $\alpha = \beta = 0$, pois para T , q e p fixos, sempre existe um valor específico de x que admite uma trajetória real. Chamaremos esta solução de *principal*.

Como estabelecido por Adachi, precisamos definir uma região permitida no plano w e restringir o cálculo do propagador semiclássico às famílias que estejam dentro desta região. Dentro da zona permitida devemos ter as seguintes propriedades:

i) Trajetórias com $\text{Im}[F] < 0$ devem ser removidas. Isto evita divergências em $\exp\{-\text{Im}[F]/\hbar\}$ no limite $\hbar \rightarrow 0$, veja (3.18);

ii) Trajetórias com $\text{Im}[F_J](x) > 0$ mas $\text{Im}[F_J(x)] < \text{Im}[F_I(x)]$, onde I rotula a solução principal e J todas as demais soluções, também devem ser removidas de forma a garantir que a solução contendo o ponto real dá a contribuição dominante no limite $\hbar \rightarrow 0$;

iii) A descontinuidade introduzida pelo corte abrupto de qualquer das famílias secundárias deve ser minimizada.

Como frisamos no capítulo 1, estes procedimentos procuram eliminar, *a posteriori*, os pontos de sela cuja inclusão não seria justificável via teorema integral de Cauchy.

3.5 Colisão de um Pacote de Ondas com uma Parede Suave

Nesta seção estudaremos em detalhe, com o auxílio do mapeamento de Klauder e Adachi, a evolução semiclássica de um pacote gaussiano sob a influência do potencial

$$V(x') = \frac{1}{x'^2}. \quad (3.53)$$

Este potencial de “parede suave”, que também representa a parte centrífuga de potenciais efetivos em problemas de força central, permite que diversos resultados de interesse sejam obtidos analiticamente. Entre eles a própria expressão semiclássica para ψ_{sc} em termos das famílias contribuintes no plano w , bem como as equações satisfeitas por estas famílias. Apesar da simplicidade deste sistema, ambos, “o problema das soluções não contribuintes” e “o problema das cáusticas” aparecem na dinâmica semiclássica e serão analisados.

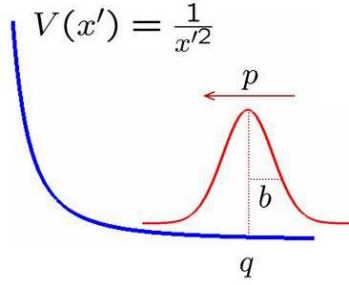


Figura 3.5: Pacote Gaussiano sob a influência do potencial de “parede suave”

3.5.1 Solução Clássica

A equação de movimento é dada por

$$\ddot{x}' - \frac{2}{x'^3} = 0, \quad (3.54)$$

cuja solução para $x > 0$ é

$$x'_T = \sqrt{\frac{2T^2}{x_0'^2} + (p_0'T + x_0')^2}. \quad (3.55)$$

Utilizando a parametrização (3.51) obtemos

$$x_T'^2(w) = \frac{2T^2}{(q+w)^2} + [(p+ikw)T + (q+w)]^2, \quad (3.56)$$

com $k = c/b$. Por conveniência, devido à presença da raiz quadrada na solução para x' , vamos inicialmente usar o mapa gerado por $x_T'^2(w)$ ao invés de $x'_T(w)$ com a ressalva de que a condição $\text{Im}[x'_T(w)] = 0$ é equivalente a

$$\text{Im}[x_T'^2(w)] = 0 \quad \text{e} \quad \text{Re}[x_T'^2(w)] \geq 0, \quad (3.57)$$

de onde concluímos que os mapas $w \longrightarrow x'_T(w)$, $x_T'^2(w)$ têm a mesma estrutura geométrica na região onde $\text{Re}[x_T'^2(w)] \geq 0$. Note também que $x_T'^2(w)$ é uma função

analítica do seu argumento w exceto no ponto singular isolado $w = -q$. Temos que

$$\operatorname{Re}[x_T'^2(w)] = \left[(KT + R)^2 - (k\alpha T + \beta)^2 + \frac{2T^2(R^2 - \beta^2)}{(R^2 + \beta^2)^2} \right], \quad (3.58)$$

$$\operatorname{Im}[x_T'^2(w)] = 2 \left[(KT + R)(k\alpha T + \beta) - \frac{2T^2\beta R}{(R^2 + \beta^2)^2} \right], \quad (3.59)$$

onde $k = c/b$ e

$$R = q + \alpha \quad \text{e} \quad K = p - k\beta. \quad (3.60)$$

Nos nossos cálculos, usamos um pacote inicial com $q = 2.0$, $p = -0.5$, $b = 0.8$, e fixamos $\hbar = 0.3 \Rightarrow c \approx 0.37$ e $k \approx 0.47$ (unidades arbitrárias). Uma escala de tempo relevante é dada pelo tempo clássico de retorno de uma partícula com posição e momento iniciais q e p , respectivamente:

$$\mathcal{T} = -\frac{q^3 p}{2 + q^2 p^2}. \quad (3.61)$$

Com a nossa escolha de parâmetros temos $\mathcal{T} \approx 1.33$.

3.5.2 Ação Complexa e Matriz Tangente

O cálculo da ação complexa S fornece

$$S = \frac{1}{2} \left(\frac{2}{x_0'^2} + p_0'^2 \right) T - \sqrt{2} \tan^{-1} [Q(T)] + \sqrt{2} \tan^{-1} [Q(0)], \quad (3.62)$$

com

$$Q(t) = \frac{\sqrt{2}}{2} \left[\left(\frac{2}{x_0'^2} + p_0'^2 \right) t + x_0' p_0' \right]. \quad (3.63)$$

Será conveniente na abordagem do problema das soluções não-contribuintes sepa-

ramos S em partes real e imaginária. Após alguma álgebra obtemos

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}[S] = & \frac{1}{2} \left[K^2 - k^2 \alpha^2 + \frac{2(R^2 - \beta^2)}{(R^2 + \beta^2)^2} \right] T \\ & - \frac{\sqrt{2}}{2} \tan^{-1} \left[\frac{2\operatorname{Re}[Q(T)]}{1 - |Q(T)|^2} \right] + \frac{\sqrt{2}}{2} \tan^{-1} \left[\frac{2\operatorname{Re}[Q(0)]}{1 - |Q(0)|^2} \right], \end{aligned} \quad (3.64)$$

e

$$\begin{aligned} \operatorname{Im}[S] = & \left[k\alpha K - \frac{2\beta R}{(R^2 + \beta^2)^2} \right] T \\ & - \frac{\sqrt{2}}{2} \ln \left[\frac{\sqrt{(1 - |Q(T)|^2)^2 + 4(\operatorname{Re}[Q(T)])^2}}{1 + |Q(T)|^2 - 2\operatorname{Im}[Q(T)]} \right] \\ & + \frac{\sqrt{2}}{2} \ln \left[\frac{\sqrt{(1 - |Q(0)|^2)^2 + 4(\operatorname{Re}[Q(0)])^2}}{1 + |Q(0)|^2 - 2\operatorname{Im}[Q(0)]} \right], \end{aligned} \quad (3.65)$$

onde os ramos das funções complexas foram escolhidos de forma que $S = 0$ para $t = 0$. Os elementos necessários da matriz tangente podem ser calculados a partir da variação em x'_T

$$\delta x'_T = \frac{1}{x'_T} \left(p'_0 T + x'_0 - \frac{2T^2}{x_0'^3} \right) \delta x'_0 + \frac{T}{x'_T} (p'_0 T + x'_0) \delta p'_0. \quad (3.66)$$

Temos então

$$m_{qq} + im_{qp} = \frac{1}{x'_T} \left[(p'_0 T + x'_0)(1 + ikT) - \frac{2T^2}{x_0'^3} \right]. \quad (3.67)$$

Veremos que esta relação está intimamente relacionada com as cáusticas que serão abordadas no próximo capítulo.

3.5.3 A Função de Onda Semiclássica

Temos agora todos os ingredientes necessários na determinação da função de onda semiclassical (3.18). O resultado é

$$\psi_{\text{sc}} = \frac{\pi^{-1/4} b^{-1/2} x^{1/2}}{\sqrt{(p'_0 T + x'_0)(1 + ikT) - 2T^2/x_0'^3}} \exp \{ -\operatorname{Im}[F]/\hbar \} \exp \{ i\operatorname{Re}[F]/\hbar \} \quad (3.68)$$

onde usamos $x'_T = x$, veja (3.19),

$$\text{Re}[F] = \text{Re}[S] + p \left(R - \frac{q}{2} \right) - \frac{\hbar \alpha \beta}{b^2}, \quad (3.69)$$

e

$$\text{Im}[F] = \text{Im}[S] + p\beta + \frac{\hbar}{2b^2}(\alpha^2 - \beta^2). \quad (3.70)$$

Lembramos que há uma soma implícita em todas as trajetórias contribuintes. Note-se de passagem que a equação (3.68) também depende de x implicitamente, pois as famílias contribuintes podem ser consideradas curvas paramétricas $[\alpha(x), \beta(x)]$ no plano w . Note também que $\psi_{\text{sc}} \rightarrow 0$ para $x \rightarrow 0$ como esperado.

Para aplicar efetivamente a fórmula (3.68) precisamos resolver as equações (3.57) de modo a obter as curvas no plano w que contribuem para o cálculo da função de onda semiclássica. Partindo das relações (3.58) e (3.59) determinamos* a existência de quatro curvas ou famílias que denotaremos por fI , fII , $fIII$, e fIV . Estas famílias são mostradas na figura 3.6(a) para $T = 0.5$. Chamaremos fI de família principal [33] pois esta contém o ponto em que a trajetória torna-se real $(\alpha, \beta) = (0, 0)$. Para encontrar as partes contribuintes de cada família vamos usar as regras definidas na seção anterior:

i) Trajetórias com $\text{Im}[F] < 0$ devem ser removidas, evitando divergências em $\exp \{-\text{Im}[F]/\hbar\}$ no limite $\hbar \rightarrow 0$;

ii) Trajetórias com $\text{Im}[F_J](x) > 0$ mas $\text{Im}[F_J(x)] < \text{Im}[F_I(x)]$ (onde $J = II, III, IV$) também devem ser removidas de forma a garantir que fI dá a contribuição dominante no limite $\hbar \rightarrow 0$;

iii) A descontinuidade introduzida pelo corte abrupto de qualquer das famílias secundárias deve ser minimizada.

Na figura 3.6(a) vemos que fII e $fIII$ têm partes (em cinza) nas quais $\text{Im}[F] < 0$. Estes intervalos não foram incluídos nos nossos cálculos. De fato, os critérios (ii) e (iii) fazem os intervalos não contribuintes se estenderem a regiões em que $\text{Im}[F] > 0$. Todas as famílias correspondem ao intervalo paramétrico completo $(0, +\infty)$ em x , contudo fI e $fIII$ são semi-infinitas quando levadas ao plano w , en-

*Os zeros da função $\text{Im}[x'^2_T(w)]$ foram obtidos através do método de Newton.

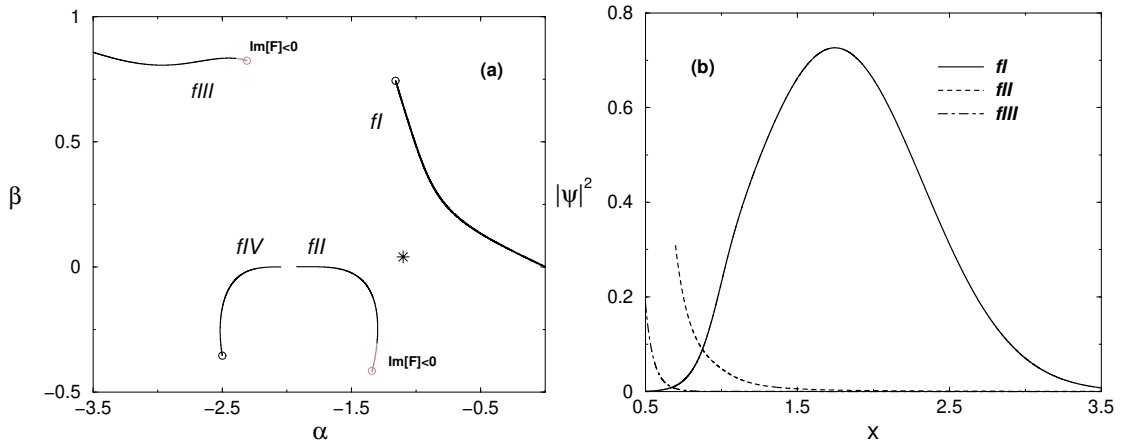


Figura 3.6: Em (a) mostramos as famílias contribuintes para $T = 0.5$. Os círculos abertos mostram os pontos que são mapeados em $x'_T = x = 0$. As partes em cinza têm $\text{Im}[F] < 0$. O asterisco indica a posição da cáustica localizada entre fI e fII . Em (b) são mostradas as contribuições individuais de fI , fII e $fIII$ para a função de onda semiclássica.

quanto que fII e fIV ocupam uma região limitada neste plano. Os círculos abertos correspondem aos pontos que são mapeados em $x'_T = x = 0$ e o asterisco mostra a localização da cáustica, ponto onde a aproximação de ordem quadrática diverge, entre fI e fII . Na figura 3.6(b) as contribuições de cada família para a função de onda semiclássica dada pela fórmula (3.68) são mostradas. A família principal dá a contribuição mais importante do ponto de vista quantitativo. fII e $fIII$ também dão contribuições relevantes. Note que nenhuma das funções isoladas apresenta um padrão de interferência, pois esta característica está relacionada à *combinação* das contribuições individuais. Para todos os tempos estudados verificamos numericamente que fIV dá contribuições desprezíveis.

Na figura 3.7 mostra-se a evolução temporal da região $\text{Im}[F] \leq 0$. Notamos que mesmo para tempos de propagação muito curtos (figura 3.7(a)) existem pequenas regiões proibidas em torno de $w = -2.0$. Isto é uma marca da presença das cáusticas que, como confirmaremos a seguir, se originam neste ponto. Estas regiões inicialmente pequenas expandem-se, como pode ser visto na figura 3.7(b) ($T = 0.5$), e à medida que o tempo passa elas coalescem formando o padrão mostrados nas figuras 3.7(c) e 3.7(d). Este padrão tende a uma configuração estática para $T \gg \mathcal{T}$

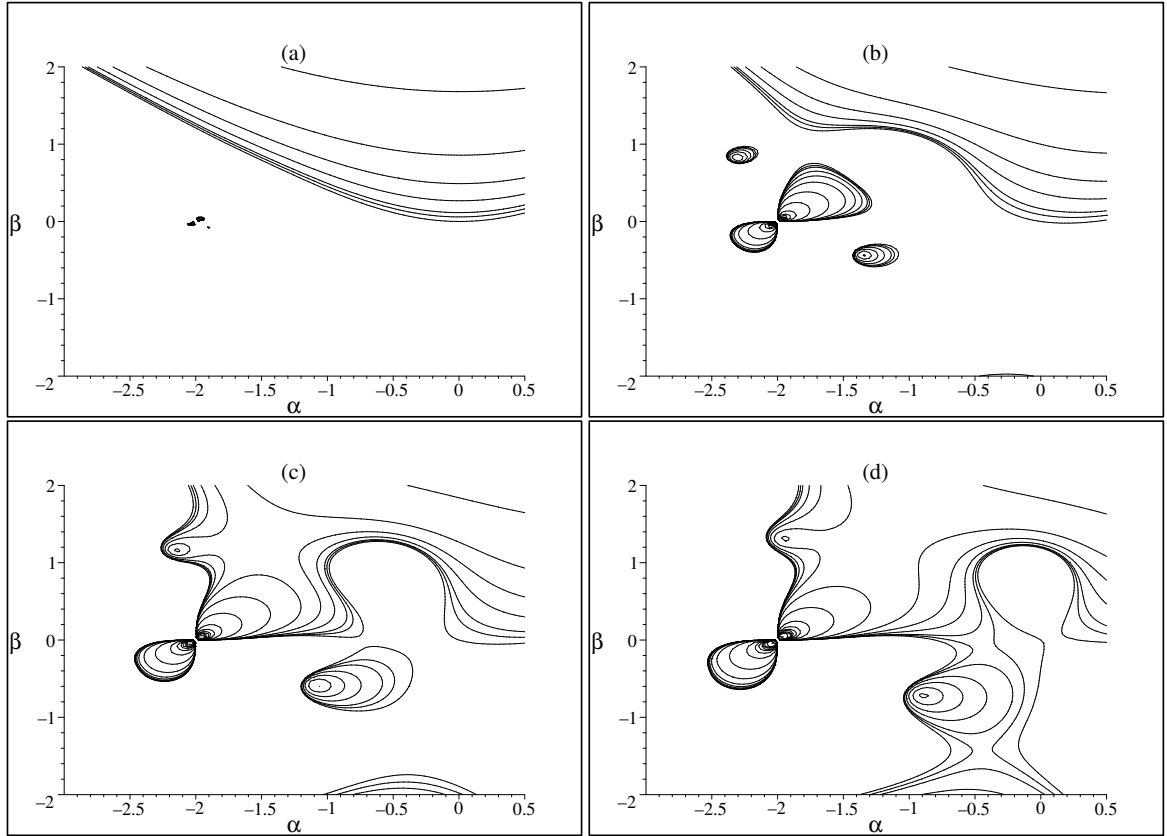


Figura 3.7: Curvas de nível $\text{Im}[F] = cte < 0$ para $T = 0.01$ (a), $T = 0.5$ (b), $T = 1.0$ (c) e $T = 1.33$ (d). Note que em (a) temos, além de um grande vale para $\beta > 0$, pequenas regiões proibidas em torno do ponto singular. As ilhas inicialmente pequenas expandem-se (b) e posteriormente coalescem (c). Em (d) observamos uma mudança topológica que leva à regiões permitidas não comunicantes. Na região permitida à direita encontra-se fI , à esquerda temos as demais famílias.

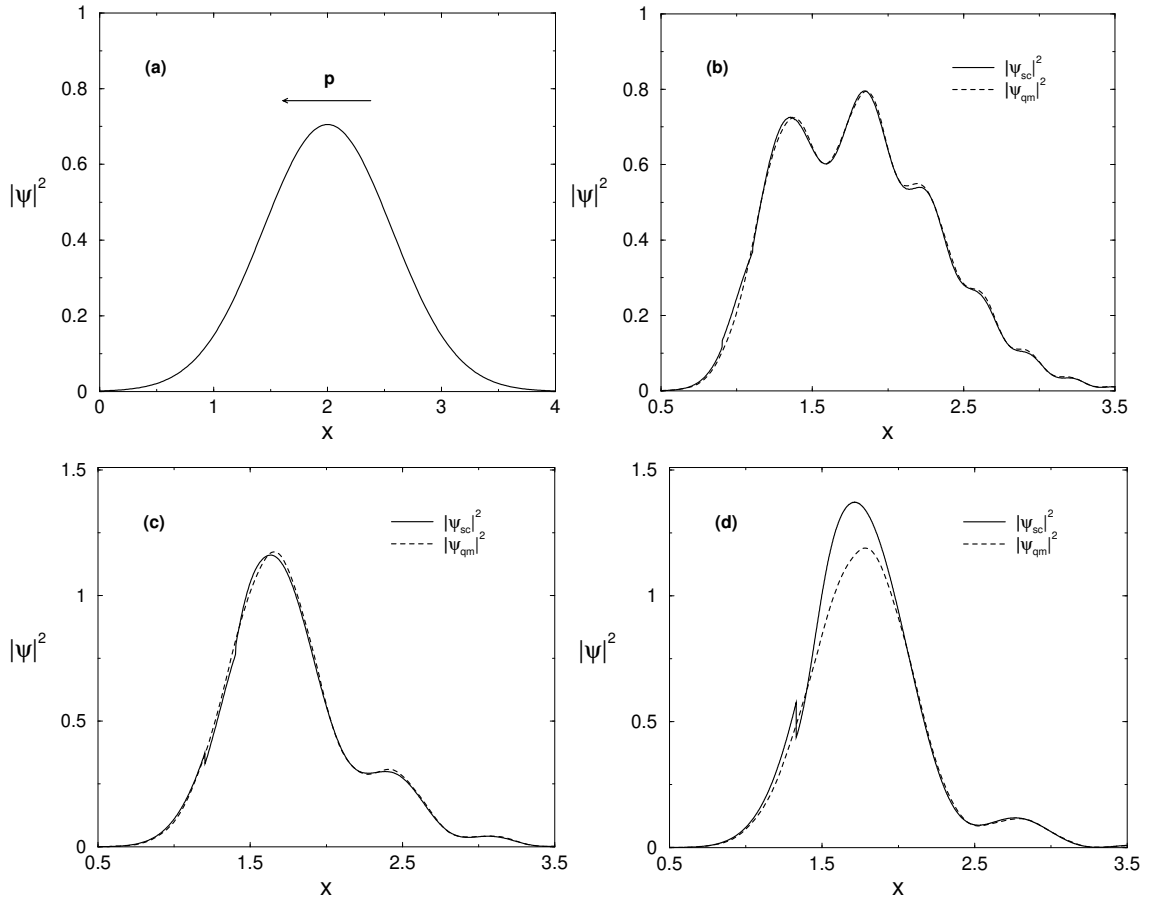


Figura 3.8: Em (a) mostramos a configuração do pacote de ondas inicial. Em (b) - (d) as propagações semiclássica (linha cheia) e exata (linha tracejada) são comparadas. Enquanto que para $T = 0.5$ (b) e $T = 1.0$ (c) os resultados semiclássicos são bastante acurados, para $T = \mathcal{T} = 1.33$ (d) o efeito da cáustica localizada entre fI e fII prejudica consideravelmente o resultado semiclássico.

como pode ser obtido da equação (3.70).

Uma vez encontradas as famílias e calculadas suas contribuições individuais o próximo passo é combina-las. Na figura 3.8(a) mostramos a configuração inicial do pacote de ondas. Nas figuras subsequentes 3.8(b), 3.8(c) e 3.8(d) mostramos os resultados semiclássico e exato (denotado por ψ_{qm}) para a evolução do pacote inicial. Lembramos que, no presente caso, o resultado semiclássico é a composição das contribuições das famílias fI , fII e $fIII$. Em particular, a figura 3.8(b) mostra o resultado soma das funções isoladas mostradas na figura 3.6(b). A precisão da

fórmula (3.18) é muito boa para $T = 0.5$ e $T = 1.0$ (3.8(b) e 3.8(c)), onde se vê o padrão de interferência do resultado quântico precisamente reproduzido pela fórmula semiclássica. Note que a normalização $\mathcal{N}$ da função de onda semiclássica é muito boa nas figuras (3.8)(b) ($\mathcal{N} \approx 1.000$) e (3.8)(c) ($\mathcal{N} \approx 0.987$). Contudo, para $T \approx \mathcal{T}$ o aumento no pré-fator devido ao efeito das cáusticas leva a uma degradação na normalização do resultado semiclássico, como pode ser visto na figura (3.8)(d), onde $T = \mathcal{T} = 1.33$ e $\mathcal{N} \approx 1.1$. Este problema será abordado no próximo capítulo.

3.6 Trajetórias Complexas em Sistemas Periódicos

Finalizaremos este capítulo com uma breve discussão sobre a multiplicidade das trajetórias complexas. No sistema que acabamos de abordar vimos que o número de famílias satisfazendo as condições de contorno é finito (4 famílias). Para outros sistemas abordados na literatura, os resultados numéricos indicam a existência de um número bem maior de soluções clássicas. O propagador semiclássico entre estados coerentes [32] e o propagador deduzido no início deste capítulo foram estudados numericamente para o potencial $V(x') = x'^4$ [33], para o qual não é possível determinar as trajetórias em termos de funções elementares. Nesta seção vamos analisar a dinâmica complexa de um sistema similar que admite solução analítica e mostraremos que o número de soluções clássicas em torno da família principal cresce indefinidamente com o aumento do tempo de propagação. O hamiltoniano que estudaremos é também o de um oscilador quártico:

$$H = \left(\frac{1}{2}p^2 + \frac{1}{2}x'^2 \right)^2. \quad (3.71)$$

A equação de movimento é

$$\ddot{x}' + 4Ex' = 0, \quad (3.72)$$

onde E é a energia total do sistema. A solução é facilmente obtida:

$$\begin{aligned} x'_T(w) &= x'_0 \cos(2\sqrt{E}T) + p'_0 \sin(2\sqrt{E}T) \\ &= x'_0 \cos[(x'_0{}^2 + p'_0{}^2)T] + p'_0 \sin[(x'_0{}^2 + p'_0{}^2)T], \end{aligned} \quad (3.73)$$

onde $x'_0 = q + w$ e $p'_0 = p + iw$ (com $c/b = 1$ por simplicidade) e $w = \alpha + i\beta$. Após alguma álgebra obtemos para a parte imaginária da posição em $t = T$ a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} \text{Im}[x'_T(w)] &= -(q + \alpha) \sinh(\mathcal{B}T) \sin(\mathcal{A}T) + \beta \cosh(\mathcal{B}T) \cos(\mathcal{A}T) - \\ &\quad (p - \beta) \sinh(\mathcal{B}T) \cos(\mathcal{A}T) + \alpha \cosh(\mathcal{B}T) \sin(\mathcal{A}T), \end{aligned} \quad (3.74)$$

onde $\mathcal{A} = q^2 + p^2 + 2\alpha q - 2\beta p$ e $\mathcal{B} = 2\beta q + 2\alpha p$. As trajetórias clássicas são dadas por $\text{Im}[x'_T(w)] = 0$, o que claramente dá origem a uma equação transcendental. Em oposição, a relação equivalente para a parede suave (3.59) é uma equação algébrica admitindo necessariamente um número limitado de soluções. Na figura (3.9) as famílias são mostradas para $T = 0.1$ (a), $T = 0.5$ (b), $T = 1.0$ (c) e $T = 2.0$ (d), com $q = 1.0$ e $p = 1.0$ (unidades arbitrárias). Esta profusão de soluções foi inicialmente observada em sistemas caóticos, e por isso associada à não integrabilidade do sistema abordado [37]. A origem da multiplicidade de soluções foi posteriormente elucidada através da análise dos mapas conformes resultantes de um sistema integrável periódico [32]. Devemos portanto ter em mente que esta propriedade não está diretamente relacionada à integrabilidade do sistema, e sim ao número de cáusticas no plano w , i. e., à ocorrência de pontos de retorno. Assim, a existência de um número limitado de trajetórias no sistema $V = 1/x'^2$ deve-se ao fato de que há apenas um ponto de retorno clássico (visitado uma única vez).

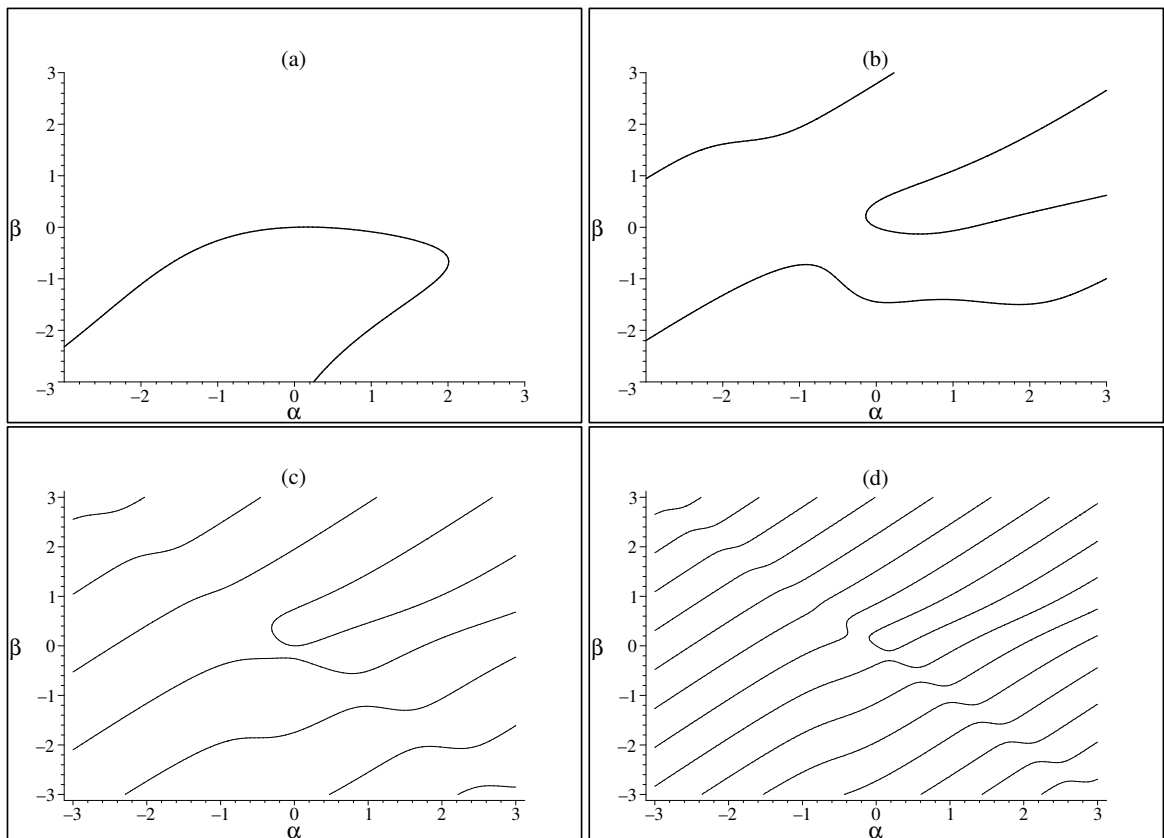


Figura 3.9: Evolução do número de soluções clássicas na região $\alpha \in (-3, 3)$ e $\beta \in (-3, 3)$. Em (a) apenas uma família é visível. Este número cresce indefinidamente com o tempo de propagação.

Capítulo 4

Cáusticas e Correções de Ordem Superior

Na parte final deste trabalho, vamos apresentar possíveis correções à fórmula semiclássica (3.18) que levam em conta os efeitos introduzidos pelas cáusticas [43]. Tais correções surgem de expansões de ordem superior à quadrática e como veremos resultam em expressões envolvendo funções de Airy.

4.1 Expansões de Terceira Ordem

Antes de determinarmos tais correções, devemos identificar que tipo de expansão de terceira ordem pode ser feita. Para isto, consideremos a integral

$$\int e^{\frac{i}{\hbar}F(x')}dx', \quad (4.1)$$

onde F tem dois pontos de sela x'_+ e x'_- ($F' = 0$) e um ponto x'_c para o qual $F'' = 0^*$. Denotaremos as vizinhanças de x'_+ e x'_- onde a contribuição para a integral (4.1) é relevante por $\mathcal{D}_+$ e $\mathcal{D}_-$, respectivamente. Quando a expansão da função F até

*Estes pontos correspondem exatamente às cáusticas visto que o resultado da integração é proporcional a $(F'')^{-1/2}$

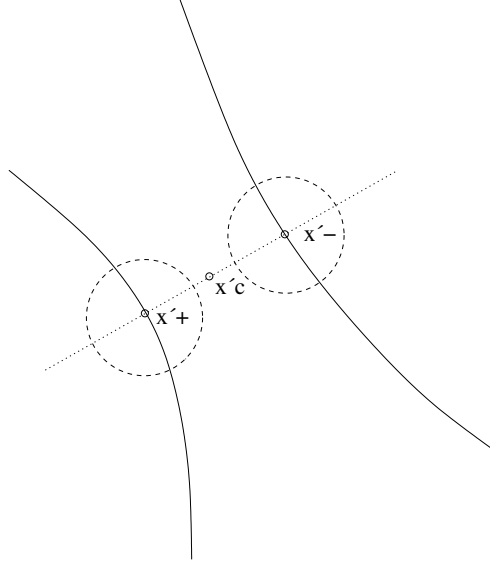


Figura 4.1: Para a configuração mostrada não há superposição entre as regiões relevantes e pode-se somar as contribuições de x'_+ e x'_- .

ordem quadrática não fornece bons resultados é preciso considerar termos de ordem cúbica. Temos então duas situações distintas:

(a) Não há superposição relevante entre as regiões $\mathcal{D}_+$ e $\mathcal{D}_-$, ou seja, $\mathcal{D}_+ \cap \mathcal{D}_- \approx \{\emptyset\}$. Neste caso a distância entre x'_+ e x'_- é grande o suficiente para que possamos fazer uma expansão em torno de cada ponto e somar as duas contribuições sem que haja redundância. Esta situação é mostrada esquematicamente na figura 4.1. Podemos obter uma estimativa para a validade deste procedimento analisando tal expansão em torno de um dos pontos de sela. Seja, por exemplo, F_+ a expansão em torno de x'_+ :

$$F_+(x') \approx F(x'_+) + \frac{1}{2}F''(x'_+)(x' - x'_+)^2 + \frac{1}{6}F'''(x'_+)(x' - x'_+)^3. \quad (4.2)$$

Avaliando esta expansão no outro ponto de sela e lembrando que F'' é pequeno na vizinhança da cáustica obtemos

$$F_+(x'_-) \approx cte + \frac{1}{6}F'''(x'_+)(x'_- - x'_+)^3. \quad (4.3)$$

Vemos assim que, se $(1/6\hbar)F'''(x'_+)(x'_- - x'_+)^3 \approx 1$ a função $\exp\{iF/\hbar\}$ executa aproximadamente um ciclo completo e a parte da integração (4.1) referente a x'_+ tende a se anular na região $x' \approx x'_-$. Sob estas circunstâncias podemos garantir que as contribuições individuais calculadas a partir de uma expansão de terceira ordem podem ser somadas. Escrevendo esta condição explicitamente temos

$$|x'_+ - x'_-| > \left(\frac{6\hbar}{|F''|} \right)^{1/3}. \quad (4.4)$$

(b) Em caso contrário, $\mathcal{D}_+$ e $\mathcal{D}_-$ têm uma superposição considerável e não podemos simplesmente expandir F para cada ponto de sela e somar as contribuições individuais sob pena de computar duplamente a parte referente a $\mathcal{D}_+ \cap \mathcal{D}_- \neq \{\emptyset\}$. Um possível procedimento é então expandir F em torno da própria cáustica x'_c :

$$F(x') \approx F(x'_c) + F'(x'_c)(x' - x'_c) + \frac{1}{6}F'''(x'_c)(x' - x'_c)^3. \quad (4.5)$$

Neste regime, tal expansão resulta em uma boa estimativa para a integral (4.1) pois também é válida em torno de x'_+ e x'_- (Veja a figura 4.2). Este tipo de aproximação é denominada *transicional* pois é válida apenas na vizinhança de x'_c e precisa ser substituída por outra fórmula (tipicamente uma aproximação de segunda ordem) longe desta região. As fórmulas de conexão na teoria de WKB são um exemplo deste tipo de procedimento.

Finalmente, existem aproximações denominadas *uniformes*, que são válidas em todas as situações mencionadas anteriormente. O preço a ser pago neste caso é uma perda de precisão nas regiões distantes das cáusticas em comparação com a aproximação de ordem quadrática.

4.2 Aproximação Regular

Trataremos agora o caso em que o critério (4.4) é satisfeito, ou seja, vamos corrigir as contribuições de cada família e somá-las. O resultado é uma aproximação espacialmente regular (válida para todo o eixo x), que denotaremos por Ψ_{sc} . Vamos

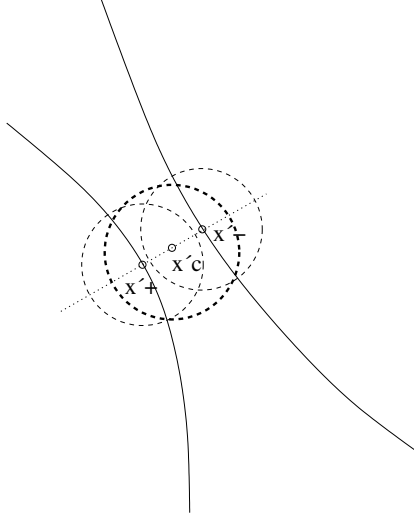


Figura 4.2: No caso ilustrado acima a soma das contribuições dos pontos críticos é redundante e é preciso expandir F em torno de x'_c .

então reescrever a expressão (3.8) como

$$\Psi_{\text{sc}}(x, T) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-i\pi/4} \exp\{iF/\hbar\}}{b^{3/2}\pi^{1/4}\sqrt{2\pi m_{qp}}} dx' , \quad (4.6)$$

desta vez expandindo F até terceira ordem na diferença $(x' - x'_0)$, onde x'_0 é o ponto de sela:

$$\begin{aligned} F(x, T; x', 0) &= S(x, T; x', 0) + p(x' - q/2) + i\hbar \frac{(x' - q)^2}{2b^2} \\ &\approx F(x'_0) + \frac{1}{2}F''(x'_0)(x' - x'_0)^2 + \frac{1}{6}F'''(x'_0)(x' - x'_0)^3 , \end{aligned} \quad (4.7)$$

onde a terceira derivada de F é dada por

$$\frac{i}{\hbar}F''' \equiv \frac{i}{\hbar} \frac{\partial^3 F}{\partial x'^3} = -\frac{i}{\hbar} \frac{\partial^2 p'}{\partial x'^2} . \quad (4.8)$$

Novamente, não expandiremos o pré-fator, simplesmente avaliando-o no ponto de

sela. Obtemos

$$\Psi_{\text{sc}}(x, T) = \frac{e^{-i\pi/4} \exp\{iF(x'_0)/\hbar\}}{b^{3/2}\pi^{1/4}\sqrt{2\pi m_{qp}}} \int_{\mathcal{C}} \exp\{iA(x' - x'_0)^2 + \frac{iB}{3}(x' - x'_0)^3\} dx', \quad (4.9)$$

com A e B dados, em termos das entradas da matriz tangente (3.3), por

$$A = \frac{F''(x'_0)}{2\hbar} = \frac{1}{2b^2} \left(\frac{m_{qq} + im_{qp}}{m_{qp}} \right)_{x'_0}, \quad (4.10)$$

e

$$B = \frac{F'''(x'_0)}{2\hbar} = \frac{1}{2b^2} \frac{\partial}{\partial x'} \left(\frac{m_{qq}}{m_{qp}} \right)_{x'_0}. \quad (4.11)$$

O contorno de integração original (eixo real) deve ser deformado em um contorno $\mathcal{C}$ que passa pelo ponto de sela x'_0 com declive máximo mantendo a integral (4.9) limitada. É conveniente escrever o argumento da exponencial na integral (4.9) como

$$\frac{B}{3}(x' - x'_0)^3 + A(x' - x'_0)^2 \equiv \frac{1}{3}[\gamma(x' - x'_0) + \sigma]^3 + \mu[\gamma(x' - x'_0) + \sigma] + \frac{2}{3}\sigma^3, \quad (4.12)$$

com

$$\gamma = B^{1/3}, \quad \sigma = \frac{A}{B^{2/3}}, \quad \mu = -\frac{A^2}{B^{4/3}}, \quad (4.13)$$

onde $B^{1/3}$ denota a raiz principal de $\gamma^3 = B$ (veja apêndice D). Escrevendo a integral (4.9) em termos de $t = \gamma(x' - x'_0) + \sigma$ obtemos

$$\int_{\mathcal{C}} \exp\{iA(x' - x'_0)^2 + \frac{iB}{3}(x' - x'_0)^3\} dx' = \frac{1}{B^{1/3}} \exp\left(i\frac{2A^3}{3B^2}\right) I\left(-\frac{A^2}{B^{4/3}}\right) \quad (4.14)$$

com a definição (compare com a equação (1.12) no capítulo 1)

$$I\left(-\frac{A^2}{B^{4/3}}\right) \equiv \int_{\mathcal{C}} \exp\left\{i\left[\frac{1}{3}t^3 + \left(-\frac{A^2}{B^{4/3}}\right)t\right]\right\} dt. \quad (4.15)$$

Como a integral I deve ser limitada, o novo contorno de integração $\mathcal{C}$ deve ser deformável em uma das curvas mostradas na figura (4.3). Desta forma, somos levados a identificar a função $I(-A^2/B^{4/3})$ ou com a função de Airy, também denotada por f_1 , ou com uma das funções correlatas f_2 ou f_3 [24]:

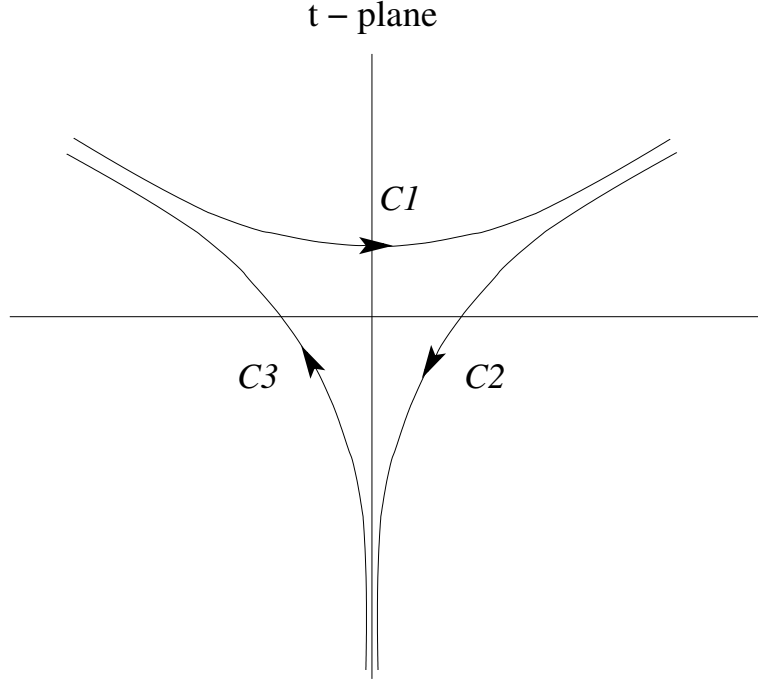


Figura 4.3: Possíveis contornos de integração para a integral (4.15).

$$I = 2\pi f_j \equiv \int_{\mathcal{C}_j} \exp \left\{ i \left[\frac{1}{3} t^3 + \left(-\frac{A^2}{B^{4/3}} \right) t \right] \right\} dt, \quad (4.16)$$

onde $\mathcal{C}_j$ denota qualquer das curvas mostradas na figura 4.3 ($j = 1, 2, 3$). O propagador semiclássico torna-se

$$\Psi_{\text{sc}}(x, T) = \frac{e^{-i\pi/4} \exp\{iF(x'_0)/\hbar\}}{b^{3/2}\pi^{1/4}\sqrt{2\pi m_{qp}}} \times \frac{1}{B^{1/3}} \exp\left(i\frac{2A^3}{3B^2}\right) I\left(-\frac{A^2}{B^{4/3}}\right). \quad (4.17)$$

Note que na expressão acima não há divergências para $A = 0$, ou seja, nos pontos onde ψ_{sc} vai a infinito. Usando a relação (4.10) podemos reescrever a expressão (4.17) de maneira mais sugestiva como

$$\Psi_{\text{sc}} = \frac{e^{-\pi i/4}}{\sqrt{\pi}} \frac{A^{1/2}}{B^{1/3}} \exp\left(i\frac{2A^3}{3B^2}\right) I\left(-\frac{A^2}{B^{4/3}}\right) \times \frac{1}{b^{1/2}\pi^{1/4}} \frac{\exp\{iF(x'_0)/\hbar\}}{\sqrt{m_{qq} + im_{qp}}}. \quad (4.18)$$

O primeiro termo envolve apenas potências do número complexo $\zeta = A^{1/2}/B^{1/3}$, e o

segundo é exatamente ψ_{sc} (veja o capítulo anterior). Chegamos à seguinte expressão fatorada

$$\Psi_{\text{sc}} = \chi(\zeta) \psi_{\text{sc}} , \quad (4.19)$$

com

$$\chi(\zeta) \equiv \frac{e^{-\pi i/4}}{\sqrt{\pi}} \zeta \exp \left(i \frac{2\zeta^6}{3} \right) I(-\zeta^4) . \quad (4.20)$$

Esta maneira de escrever Ψ_{sc} torna claro o papel de χ . Esta função é uma correção que, por consistência, deve ser relevante apenas nas vizinhanças das cústicas ($\zeta \sim A^{1/2} \approx 0$), onde ψ_{sc} falha em descrever a função de onda quântica. Vamos usar este critério de consistência física para determinar em termos de qual das funções (4.16) devemos expressar χ para cada valor de ζ , ou equivalentemente de x . Mais precisamente devemos obedecer as seguintes regras:

(a) Exatamente sobre as cústicas Ψ_{sc} deve permanecer finita. Por inspeção da equação (4.17) vemos que esta propriedade é automaticamente satisfeita;

(b) Longe da influência das cústicas devemos ter $\Psi_{\text{sc}} \rightarrow \psi_{\text{sc}}$ (uniformidade). Neste regime $|A^{1/2}| \gg 1 \Rightarrow |\zeta| \gg 1$, se $B \neq 0$. Devemos então impor

$$\chi \rightarrow 1 \quad \text{se} \quad |\zeta| \rightarrow \infty \quad (B \neq 0). \quad (4.21)$$

Da definição (4.20) vemos que a integral $I(-\zeta^4)$ deve satisfazer

$$I(-\zeta^4) \sim e^{\pi i/4} \sqrt{\pi} \zeta^{-1} \exp \left(-i \frac{2\zeta^6}{3} \right) \quad \text{para} \quad \zeta \rightarrow \infty. \quad (4.22)$$

Neste ponto do cálculo temos ainda dois problemas a resolver. Primeiramente, precisamos escolher um dos seis contornos $\pm \mathcal{C}_j$ para cada x . Como a estrutura de vales e montes do integrando em (4.15) depende de x através de ζ , não há razão para que o contorno seja o mesmo para todos os valores de x . Além disto, dado o contorno correto, é necessário que a escolha dos ramos que aparecem na expansão assintótica de χ satisfaça a condição de consistência física (4.21). Vamos resolver este problema supondo que $\mathcal{C}$ é conhecido. Consideremos então que $I(-\zeta^4) = 2\pi \text{Ai}(-\zeta^4)$, ou seja, vamos assumir que $\mathcal{C} \sim \mathcal{C}_1$. Como vimos no primeiro capítulo temos $2\pi \text{Ai}(s) \sim$

$\sqrt{\pi}s^{-1/4} \exp(-2s^{3/2}/3)$ para $s \rightarrow \infty$ se $\arg(s) \neq \pi$ [25, 24]. Podemos então escrever

$$2\pi \text{Ai}(-\zeta^4) \sim \sqrt{\pi} [(-\zeta^4)^{1/2}]^{-1/2} \exp\left(-\frac{2[(-\zeta^4)^{1/2}]^3}{3}\right) \quad \text{para} \quad \zeta \rightarrow \infty. \quad (4.23)$$

se $\arg(-\zeta^4) \neq \pi$. Com a escolha conveniente de ramos, ou seja,

$$(-\zeta^4)^{1/2} = -i\zeta^2 \Rightarrow [(-\zeta^4)^{1/2}]^3 = i\zeta^6 \quad \text{e} \quad [(-\zeta^4)^{1/2}]^{-1/2} = e^{i\pi/4}\zeta^{-1}, \quad (4.24)$$

obtemos o limite desejado (4.21). Contudo, não há razão *a priori* para que a escolha acima forneça em todos os casos a função χ correta, pois como dissemos, $\mathcal{C}$ pode ser também deformável em $\mathcal{C}_2$ ou $\mathcal{C}_3$. De fato, percebemos que em alguns intervalos devemos necessariamente usar f_2 ou f_3 , simplesmente porque, para $f_1 = \text{Ai}$, $\chi \neq 1$ no limite $\zeta \rightarrow \infty$ quando ζ^4 é real e negativo. Lembramos agora que

$$\begin{cases} 2\pi f_2(s) \sim -i\sqrt{\pi}s^{-1/4} \exp(2s^{3/2}/3) \\ 2\pi f_3(s) \sim i\sqrt{\pi}s^{-1/4} \exp(2s^{3/2}/3) \end{cases} \quad (4.25)$$

para $s \rightarrow \infty$. É fácil mostrar que se tomarmos $I(-\zeta^4) = 2\pi f_2(-\zeta^4)$ ou $I(-\zeta^4) = 2\pi f_3(-\zeta^4)$ também obtemos o limite correto para a correção χ , desde que escolhamos as raízes $(-\zeta^4)^{1/2} = i\zeta^2 \Rightarrow [(-\zeta^4)^{1/2}]^3 = -i\zeta^6$ e $[(-\zeta^4)^{1/2}]^{-1/2} = \pm e^{-i\pi/4}\zeta^{-1}$, respectivamente. Ressaltamos que todas estas identificações são possíveis pois a única mudança de um particular f_j para outro é o contorno de integração, permanecendo o integrando em (4.14) inalterado. Todas as possibilidades devem ser levadas em conta de modo a satisfazer a imposição (4.21) para todos os valores de $\arg(-\zeta^4)$. Podemos alternativamente manter a escolha de raízes fixada por (4.24) e escrever o fator de correção como

$$\chi(\zeta) = \begin{cases} +2\sqrt{\pi}e^{-\pi i/4}\zeta \exp(i2\zeta^6/3) \text{Ai}(-\zeta^4), & \text{se } \mathcal{C} \sim \pm\mathcal{C}_1 \\ +2\sqrt{\pi}e^{\pi i/4}\zeta \exp(-i2\zeta^6/3) f_2(-\zeta^4), & \text{se } \mathcal{C} \sim \pm\mathcal{C}_2 \\ -2\sqrt{\pi}e^{\pi i/4}\zeta \exp(-i2\zeta^6/3) f_3(-\zeta^4), & \text{se } \mathcal{C} \sim \pm\mathcal{C}_3 \end{cases} \quad (4.26)$$

Tudo o que temos de fazer agora é selecionar uma das expressões acima (para cada x) por comparação com o resultado fornecido por ψ_{SC} . Obviamente este procedi-

mento corresponde à escolha do contorno correto e em geral, precisa ser feito numericamente. Esta é uma tarefa relativamente fácil dado o reduzido número de possibilidades presentes na fórmula acima.

4.3 Aproximação Transicional

Abordaremos agora o caso em que a expansão da ação efetiva deve ser feita em torno das cústicas, ou seja, quando a condição (4.4) não for satisfeita. Os procedimentos matemáticos são similares aos da seção anterior e por isto serão apresentados de maneira mais resumida. A expansão de F resulta em

$$F(x, T; x', 0) \approx F(x'_c) + F'(x'_c)(x' - x'_c) + \frac{1}{6}F'''(x'_c)(x' - x'_c)^3. \quad (4.27)$$

Podemos então expressar a função de onda semiclássica na vizinhança da cústica como

$$\Psi_{\text{sc}}^{(c)}(x, T) = \frac{e^{-i\pi/4} \exp\{iF(x'_c)/\hbar\}}{b^{3/2}\pi^{1/4}\sqrt{2\pi m_{qp}}} \int_C \exp\{iF'(x' - x'_c) + \frac{iF'''}{6}(x' - x'_c)^3\} dx'. \quad (4.28)$$

Com a transformação de coordenadas $t = (F'''/2\hbar)^{1/3}(x' - x'_c)$ obtemos

$$\Psi_{\text{sc}}^{(c)}(x, T) = \frac{e^{-i\pi/4} \exp\{iF(x'_c)/\hbar\}}{b^{3/2}\pi^{1/4}\sqrt{2\pi m_{qp}}} \left(\frac{2\hbar}{F'''}\right)^{1/3} I \left[\left(\frac{2F'^3}{\hbar^2 F'''}\right)^{1/3} \right], \quad (4.29)$$

com

$$I \left[\left(\frac{2F'^3}{\hbar^2 F'''}\right)^{1/3} \right] \equiv \int_C \exp \left\{ i \left[\frac{1}{3}t^3 + \left(\frac{2F'^3}{\hbar^2 F'''}\right)^{1/3} t \right] \right\} dt, \quad (4.30)$$

onde novamente $I = 2\pi f_j$ para $j = 1, 2, 3$. Contudo, a escolha entre os contornos $\mathcal{C}_j$ não pode ser feita através da análise do comportamento assintótico $|F'| \gg 1$. Esta condição ocorre longe das soluções clássicas determinadas por $F' = 0$ e não há um critério físico óbvio a ser satisfeito neste regime. Outra consequência deste fato é que na expressão acima não é possível fatorar ψ_{sc} como na seção anterior, visto que $\Psi_{\text{sc}}^{(c)}$ deve ser calculada a partir de trajetórias clássicas começando em $x'(0) = x'_c$ e

terminando em $x'(T) = x$. Assim, diferentemente do caso regular, as trajetórias que contribuem para a determinação de $\Psi_{\text{sc}}^{(c)}$ não são as mesmas que entram no cálculo de ψ_{sc} .

4.4 Revisitando a Parede Suave

Retomaremos nesta seção o problema da evolução semiclássica de um pacote gaussiano sob a influência do potencial $V(x') = 1/x'^2$. Desta vez daremos ênfase às propriedades das cáusticas e ao efeito que estes pontos críticos causam no resultado semiclássico. Em particular, mostraremos que a concordância pobre entre o resultado exato e ψ_{sc} para $T = 1.33$, veja figura 3.8(d), deve-se à cáustica localizada entre as famílias *I* e *II*. Finalmente, aplicaremos as correções de terceira ordem a estas duas famílias.

4.4.1 Cáusticas

Como dissemos no capítulo 1, as cáusticas são os pontos críticos do mapa $w \longrightarrow x'_T(w)$, que é conforme exceto nestes pontos e onde a função $x'_T(w)$ não for analítica ($w = -q$). O número e as propriedades dinâmicas das cáusticas no presente sistema são bastante distintos dos apresentados anteriormente na literatura [37, 32]. Estes pontos críticos são dados por $dx'_T(w)/dw = 0$, ou seja, pela equação (de quarto grau em w)

$$(q + w)^3[(1 + ikT)w + pT + q] = \frac{2T^2}{1 + ikT}, \quad w \neq -q, \quad (4.31)$$

de onde podemos concluir que existem quatro cáustica no plano- w independentemente de T (veja figura 4.4). Esta equação é totalmente equivalente a tomarmos $m_{qq} + im_{qp} = 0$ na expressão (3.67), mostrando que as cáusticas correspondem aos pontos onde ψ_{sc} diverge. Inicialmente notamos que se $T \rightarrow 0$ a equação (4.31) torna-se simplesmente $(q + w)^4 = 0$, o que nos diz que estes pontos críticos não se

aproximam da região de interesse a partir de $w \sim \infty$, como ocorre nos sistemas tratados nas referências [37, 32] mas sim a partir do ponto singular $w = -q$. Isto faz com que o efeito das cáusticas apareça rapidamente na propagação semiclássica. Por outro lado, no limite $T \rightarrow \infty$ a mesma equação escreve-se $(q + w)^3(p - ikw) = 2/ik$, ou seja, as cáusticas tendem a uma configuração estática no plano w , que depende apenas de (q, p) e da razão $k = c/b$. Todas estas características podem ser constatadas na figura 4.4 onde são mostradas as curvas de nível $\text{Re}[x_T'^2(w)] = cte$ e $\text{Im}[x_T'^2(w)] = cte$ (veja seção 3 do capítulo 1) para diferentes tempos de propagação. Na figura 4.4(a) temos um estágio bastante inicial com $T = 0.01$, onde fora da vizinhança imediata do ponto singular o padrão de linhas é completamente regular. As linhas cruzam-se a ângulos retos devido à propriedade conforme do mapeamento. Para $T = 0.5$ (4.4(b)) o padrão já é consideravelmente mais complexo. As quatro cáusticas tornam-se claramente visíveis, como defeitos no padrão geométrico, nas figuras 4.4(c) e 4.4(d). Note a semelhança local entre a estrutura de linhas em torno das cáusticas mostradas nestas figuras e no caso mais simples da figura 1.3(b).

4.4.2 Correções aos Efeitos das Cáusticas

Antes de aplicar a fórmula semiclássica corrigida vamos mostrar que a discrepância entre os resultados exato e semiclássico mostrados na figura 3.8(d) se deve à cáustica localizada entre as famílias I e II . Observando aquela figura vemos que a região onde a fórmula semiclássica falha é dada aproximadamente por $1.4 < x < 2.0$. Para cada família este intervalo em x corresponde a um intervalo em α (ou equivalentemente em β). Na figura 4.5(a) mostramos esta relação para fI e fII e destacamos a região mencionada através das linhas tracejadas verticais. Por sua vez, estes intervalos das linhas $\alpha(x)$ correspondem à subconjuntos de fI e fII mostrados em linha grossa no plano- w , juntamente com a localização da cáustica, na figura 4.5(b). Desta última figura, constatamos inequivocamente que os efeitos espúrios introduzidos na aproximação semiclássica não corrigida devem-se ao ponto crítico mostrado. Pode-se também verificar que a contribuição de $fIII$ não sofre influência relevante de nenhuma das cáusticas. Além disto, a distância entre os pon-

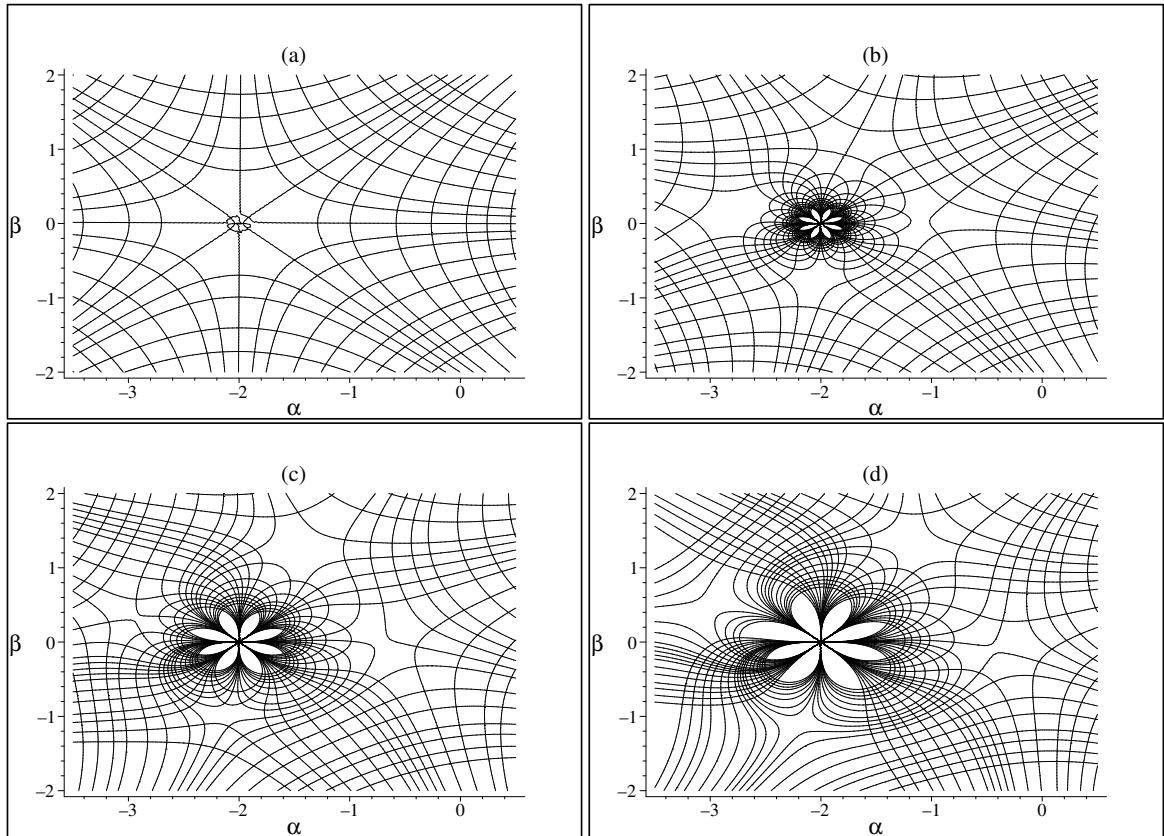


Figura 4.4: Curvas de nível $\text{Re}[x_T'^2] = cte$ e $\text{Im}[x_T'^2] = cte$. Os tempos considerados são: $T = 0.01$ (a), $T = 0.5$ (b), $T = 1.0$ (c) e $T = 1.33$ (d). As cáusticas são facilmente distinguíveis como defeitos no padrão reticular e em (d) têm coordenadas aproximadas $(-3.0, 0.4)$, $(-2.2, -1.1)$, $(-1.2, 1.3)$ e $(-0.5, -0.1)$. O padrão central em forma de flor se deve às oscilações rápidas em torno do ponto singular $(-2, 0)$.

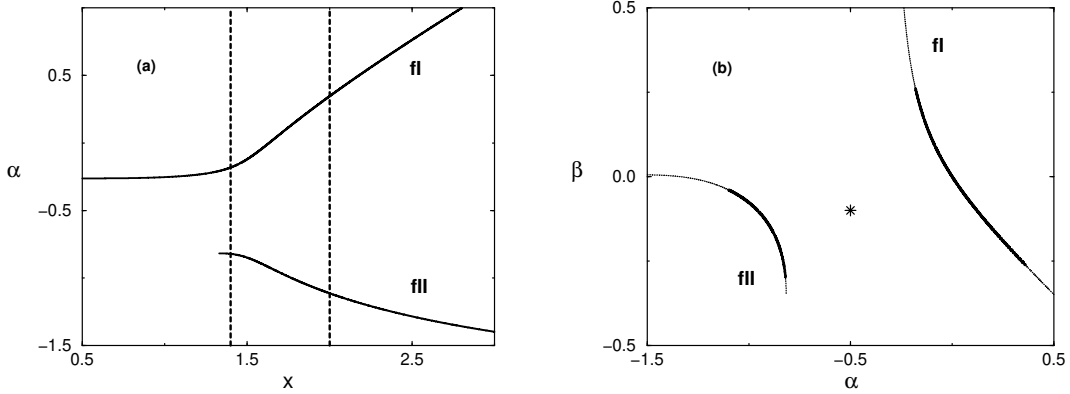


Figura 4.5: Em (a) mostramos $\alpha(x)$ para as famílias I e II para $T = 1.33$. A faixa para a qual ψ_{sc} não apresenta bons resultados está destacada pelas linhas pontilhadas verticais. Em (b) as partes correspondentes a esta faixa são mostradas em linha grossa para as mesmas famílias.

tos críticos correspondentes de cada família é da mesma ordem de $B^{-1/3}$ e portanto, vamos aplicar a fórmula (4.19) apenas às contribuições de fI e fII , ficando a parte da terceira família inalterada. Para tanto precisamos calcular $\zeta = A^{1/2}/B^{1/3}$, o que para a parede suave pode ser feito explicitamente através das expressões

$$A = \frac{1}{2\hbar T(p'_0 T + x'_0)} \left[(p'_0 T + x'_0)(1 + ikT) - \frac{2T^2}{x'^3_0} \right], \quad (4.32)$$

e

$$B = \frac{T(3p'_0 T + 4x'_0)}{\hbar x'^4_0 (p'_0 T + x'_0)^2}. \quad (4.33)$$

A figura 4.6(a) mostra o resultado da aplicação da fórmula semiclássica corrigida (linha cheia). Os resultados exato e semiclássico não corrigido são também mostrados (linhas tracejada e pontilhada respectivamente). A melhora no resultado é bastante significativa especialmente na região onde a fórmula (3.68) causa um aumento não físico na densidade de probabilidade (a normalização obtida com a correção é $\mathcal{N} = 1.003$). Como esperado, longe desta região ambas as fórmulas semiclássicas fornecem resultados bastante próximos. Isto é devido à propriedade (4.21) cuja validade pode ser constatada na figura 4.6(b) onde mostra-se o módulo de χ como função de x . Note que para fI o fator de correção rapidamente tende à unidade, en-

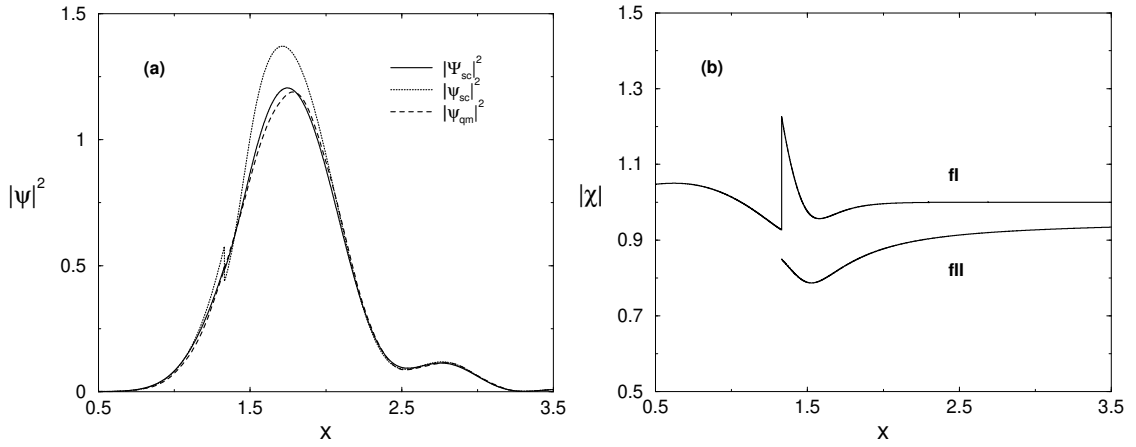


Figura 4.6: Em (a) temos a mesma situação da figura 3.8(d). Note que o resultado semiclássico regularizado (linha cheia) praticamente coincide com a propagação exata (linha tracejada). O resultado semiclássico não corrigido é mostrado em linha pontilhada. Em (b) mostramos o módulo do fator de correção χ em função de x para as famílias I e II .

quanto que para fII há uma saturação em torno de $|\chi| \approx 0.94$. Isto se deve ao fato de que, diferentemente de fI , fII ocupa uma pequena região no plano w . Assim, para esta família, mesmo os pontos que são mapeados em $x \gg 1$ vêm de regiões que estão próximas à cáustica no plano w . Além disto, para fI χ é descontínuo devido à mudança $f_3 \rightarrow f_1$ que ocorre em torno de $x = 1.3$. É interessante notar que a descontinuidade introduzida pelo corte de fII é virtualmente anulada pelo salto devido à mudança de contorno de integração da correção χ referente a fI . Nos casos analisados verificamos numericamente que estas descontinuidades tendem a coincidir (em x) e interferem destrutivamente.

Cáusticas de Ordem Superior

Note-se que a própria condição de consistência (4.20) carrega uma limitação à validade da correção. A referida condição nos diz que $\chi \rightarrow 1$ se $\zeta \rightarrow \infty$, de forma que, se $|A| \gg 1$, i. e., se as cáusticas estão longe da região de relevância, a correção deve ser próxima de 1. Ocorre que $\zeta \rightarrow \infty$ também se $B \propto F''' \rightarrow 0$ o que não necessariamente ocorre longe das cáusticas de primeira ordem. Vemos então que

a expressão (4.19) fica mal definida se os pontos para os quais $A = 0$ (onde devemos ter $\chi = 0$) e $B = 0$ (onde pela condição (4.20) devemos ter $\chi = 1$) aproximam-se das regiões contribuintes. Para o sistema que estamos tratando, há um ponto no qual $B = 0$ ($w \neq -2.0$) cujas coordenadas são

$$\alpha = -\frac{q + 3pT/4}{1 + (3kT/4)^2} \quad \text{e} \quad \beta = \frac{2kT}{4} \frac{q + 3pT/4}{1 + (3kT/4)^2}. \quad (4.34)$$

Para $T \gg 1$ temos que $\alpha \rightarrow 0$ e $\beta \rightarrow 2p/3k$. Assim, se p é pequeno se comparado a k , este ponto se aproxima da origem do plano w , ou seja, da família principal.

Note além disto que há uma divergência análoga na expressão (4.29) quando $F'''(x'_c) \rightarrow 0$, ou seja quando as cáusticas de primeira e segunda ordem coincidem. Nestes casos, correções de ordem ainda mais alta seriam necessárias.

Comentários Finais

Neste trabalho estudamos diversos aspectos da propagação semiclássica de pacotes de onda com a utilização de técnicas de integrais de trajetória e de limites assintóticos. Demos especial atenção à utilização do método do expoente estacionário. Neste sentido esperamos ter contribuído para estabelecer de forma mais clara sob que condições esta técnica é aplicada em aproximações semiclássicas.

Demonstramos que a utilização de um procedimento mais geral no cálculo do propagador entre estados coerentes tem consequências relevantes para os resultados numéricos finais. Tal procedimento leva à conclusão de que podemos utilizar hamiltonianos com parâmetros de suavização arbitrários na dinâmica clássica subjacente. Particularmente, em resposta à questão levantada na referencia [4], sobre a relação entre as TGA's de Heller e BAKKS, demonstramos que estas pertencem a uma mesma categoria e estão continuamente conectadas pela operação $b = 0 \leftrightarrow b = \sigma$. Além disto, tornou-se claro que, em geral, nem a TGA de BAKKS nem a TGA de Heller constituem as únicas ou melhores opções. Uma perspectiva de aplicação para as TGA's com b 's arbitrários é a possibilidade de combiná-las e obter uma nova categoria de IVR sem a necessidade de integração numérica. Somas do tipo $\sum_b \langle x|K(T)|z \rangle_b$, onde cada termo da soma é uma TGA com b distinto, fornecem resultados não gaussianos e são em princípio capazes de reproduzir fenômenos de interferência. Contudo, é necessário um critério para a escolha dos valores dos parâmetros b a serem incluídos na somatória.

A propagação de estados coerentes via trajetórias complexas foi também abordada. Uma análise detalhada da natureza e do papel desempenhado pelas órbitas complexas foi executada para o potencial $V = 1/x'^2$. A família principal

fornece sempre a contribuição mais relevante do ponto de vista quantitativo, mas a inclusão das famílias secundárias é fundamental para a descrição precisa da função de onda. Para executar esta composição com sucesso, resolvemos, via argumentos de consistência física, o problema das soluções não contribuintes. Além disto, confirmamos que a questão da multiplicidade das trajetórias clássicas está relacionada à periodicidade dos sistemas em questão e não à sua integrabilidade, em acordo com os resultados em [32]. Deduzimos correções para a função de onda semiclássica que apresentam bons resultados nas vizinhanças de cáusticas de primeira ordem. Estes pontos foram estudados de maneira detalhada para a parede suave, onde foi possível obter as equações satisfeitas pelos mesmos e identificar seu efeito nas fórmulas semiclássicas. Estas correções envolvendo funções de Airy com argumento complexo, computadas numericamente, forneceram resultados eficientes.

Uma perspectiva de aplicação das técnicas aqui desenvolvidas e aplicadas é a determinação de grandezas termodinâmicas através da operação formal $T \longrightarrow i\hbar/k_B\Theta$, onde k_B e Θ são a constante de Boltzmann e a temperatura, respectivamente. Sob esta operação os propagadores são mapeados em densidades de partículas em equilíbrio térmico [44, 45, 9] a partir das quais pode-se calcular a função de partição do sistema, e portanto determinar diversas grandezas de interesse, como taxas de reação química em função da temperatura [46].

Esta tese resultou na produção de três artigos originais [28, 33, 43].

Referências Bibliográficas

- [1] M. Brack e R. K. Bhaduri *Semiclassical Physics* (Addison-Wesley) (1997).
- [2] J. R. Klauder, *Path Integrals and Stationary-Phase Approximations*, Phys. Rev. D **19**, 2349 (1979).
- [3] 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: Math. Gen. **34** 7227 (2001).
- [4] M.A.M. de Aguiar, *O Limite Semiclássico da Mecânica Quântica* (notas de aula publicadas pelo IFGW - UNICAMP).
- [5] K. G. Kay, *Numerical Study of Semiclassical Initial Value Methods for Dynamics*, J. Chem. Phys. **100** 4432 (1994).
- [6] K. G. Kay, *Integral Expressions for the Semiclassical Time-Dependent Propagator*, J. Chem. Phys. **100** 4377 (1994).
- [7] E. J. Heller, *Bound-State Eigenfunctions of Classically Chaotic Hamiltonian Systems: Scars of Periodic Orbits*, Phys. Rev. Lett. **53** 1515 (1984).
- [8] N. Makri e W. H. Miller , *Coherent State Semiclassical Initial Value Representation for the Boltzmann Operator in Thermal Correlation Functions*, J. Chem. Phys. **116** 9207 (2002).
- [9] O. Civitarese, M. Reboiro, S. Jesgarzs e P. O. Hess, *Coherent States and the Calculation of Nuclear Partition Functions*, Phys. Rev. C **64** 054317 (2001).

- [10] J. Brickmann e P. Russegger, *Quasidecay of Harmonic Oscillator Coherent States in Nonharmonic Potentials*, J. Chem. Phys. **75** 5744 (1981).
- [11] Y. Weissman, *On the Stationary Phase Evaluation of Path Integrals in the Coherent States Representation*, J. Phys. A: Math. Gen. **16** (1983) 2693.
- [12] E. P. Wigner, *On the Quantum for Thermodynamic Equilibrium*, Phys. Rev. **40**, 749 (1932).
- [13] M. Hillery, R .F. O’Connel, M. O. Scully, and E. P. Wigner, *Distribution-Functions in Physics - Fundamentals*, Phys. Rep. **106**, 121 (1984).
- [14] A. M. Ozorio de Almeida, *The Weyl Representation in Classical and Quantum Mechanics*, Phys. Rep. **295(6)**, 265 (1998).
- [15] Y. Weissman, *Semiclassical Approximation in the Coherent States Representation*, J. Chem. Phys. **76** 4067 (1983).
- [16] E. J. Heller, *Phase Space Interpretation of Semiclassical Theory*, J. Chem. Phys. **67**, 3339 (1977).
- [17] E. J. Heller, *Time-Dependent Approach to Semiclassical Dynamics*, J. Chem. Phys. **62**, 1544 (1975).
- [18] J. R. Klauder and B. S. Skagerstam, *Coherent States, Applications in Physics and Mathematical Physics*, World Scientific, Singapore, 1985.
- [19] K. E. Cahill, *Coherent State Representation for the Photon Density Operator*, Phys. Rev. **138**, B1566 (1963).
- [20] A. Perelomov Comm. Math. Phys. **26** 22 (1972); A. Perelomov, *Generalized Coherent States and their Applications* (Berlin: Springer) (1986).
- [21] J. Janszky and An. V. Vinogradov, *Squeezing via One-Dimensional Distribution of Coherent States*, Phys. Rev. Lett. **64**, 2771 (1990).
- [22] P. Domokos, P. Adam, and J. Janszky, *One-Dimensional Coherent-State Representation on a Circle in Phase-Space*, Phys. Rev A **50**, 4293 (1994).

- [23] G. Arfken, *Mathematical Methods for Physicists*, Academic Press, Orlando, 1985.
- [24] N. Bleistein and R. A. Handelsman, *Asymptotic Expansions of Integrals*, Dover, New York, 1986.
- [25] F. W. J. Olver, *Asymptotics and Special Functions*, Academic Press, New York, 1974.
- [26] R. V. Churchill *Variáveis Complexas e Suas Aplicações*, Makron Books, Rio de Janeiro, 1975.
- [27] Feynman R. P. e Hibbs A. R., *Quantum Mechanics and Path Integrals*, McGraw-Hill (1965).
- [28] Fernando Parisio e M. A. M. de Aguiar *Semiclassical Coherent-State Propagator via Path Integrals with Intermediate States of Variable Width*, Phys. Rev. A **68**, 062112 (2003).
- [29] J. Ankerhold, M. Saltzer e E. Pollak, *A Study of the Semiclassical Initial Value Representation at Short Times*, J. Chem. Phys. **116** 5925 (2002).
- [30] E. Pollak e J. Shao, *Systematic Improvement of Initial Value Representations of the Semiclassical Propagator*, J. Phys. Chem. A, **107** 7112 (2003).
- [31] C. Harabati, J. M. Rost e F. Grossmann, *Long-Time and Unitarity Properties of Semiclassical Initial Value Representations*, J. Chem. Phys. **120** 26 (2004).
- [32] A. Rubin e J. R. Klauder, *The Comparative Roles of Connected and Disconnected Trajectories in the Evaluation of the Semiclassical Coherent-State Propagator*, Ann. of Phys. **214** 212 (1995).
- [33] M. A. M. de Aguiar, M. Baranger, L. Jaubert, Fernando Parisio e A. D. Ribeiro, *Semiclassical Propagation of Wave Packets with Real and Complex Trajectories*, J. Phys. A: Math. Gen. **38** 4645 (2005)

- [34] A. L. Xavier Jr. and M. A. M. de Aguiar, *Complex Trajectories in the Quartic Oscillator and Its Semiclassical Coherent-State Propagator*, Ann. of Phys., **252** (1996) 458.
- [35] A.L. Xavier Jr. e M.A.M. de Aguiar, *Phase-Space Approach to the Tunnel Effect: A New Semiclassical Traversal Time*, Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 3323.
- [36] T. Van Voorthuis e E. J. Heller, *Nearly Real Trajectories in Complex Semiclassical Dynamics*, Phys. Rev. A **66**, 050501(R) (2002).
- [37] S. Adachi, *A Numerical Evaluation of the Semiclassical Coherent State Path Integral*, Ann. of Phys., **195** (1989) 45.
- [38] A. Shudo e K. Ikeda, *Complex Classical Trajectories and Chaotic Tunneling*, Phys. Rev. Lett. **74** 682 (1995).
- [39] A. Shudo e K. Ikeda, *Stokes Phenomenon in Chaotic Systems: Pruning Trees of Complex Paths with Principle of Exponential Dominance*, Phys. Rev. Lett. **76** 4151 (1996).
- [40] A. D. Ribeiro, M.A.M. de Aguiar and M. Baranger, *The Semiclassical Coherent States Propagator for a Non-Integrable Hamiltonian: Complex Trajectories and Bifurcations*, Phys. Rev. E, **69** (2004) 66204.
- [41] J. H. van Vleck, *The Correspondence Principle in the Statistical Interpretation of Quantum Mechanics*, Proc. Nat. Acad. Sci. **14** 178 (1928).
- [42] M. Andrews, *Wave packets bouncing off walls*, Am. J. Phys. **66** (1998) 252.
- [43] Fernando Parisio e M. A. M. de Aguiar *A Regular Semiclassical Approximation for the Propagation of Wave Packets with Complex Trajectories*, submetido ao J. Phys. A: Math. Gen.
- [44] W. H. Miller, *Classical Path Approximation for the Boltzmann Density Matrix*, J. Chem. Phys. **55** 3146 (1971).
- [45] W. H. Miller, *Improved Classical Path Approximation for the Boltzmann Density Matrix*, J. Chem. Phys. **58** 1 664 (1973).

- [46] W. H. Miller *et al*, *Quantum Instanton Approximation for Thermal Rate Constants of Chemical Reactions*, J. Chem. Phys. **119** 1329 (2003).

Apêndice A

Prova das Equações (2.18)

Começamos este apêndice lembrando que assumimos que o hamiltoniano quântico $\hat{H}$ pode ser escrito como uma série de potências de operadores de criação e destruição . Assim, podemos escrever

$$\hat{H} = \sum_{n,m} A_{n,m} (\hat{a}^\dagger)^n \hat{a}^m \Rightarrow \mathcal{H} = \sum_{n,m} A_{n,m} (z^*)^n z^m. \quad (\text{A.1})$$

O cálculo das derivadas de $\mathcal{H}$ é imediato, por exemplo

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q} = \sum_{n,m} \frac{A_{n,m}}{\sqrt{2}b} [m(z^*)^n z^{m-1} + n(z^*)^{n-1} z^m]. \quad (\text{A.2})$$

Por outro lado, podemos, sem perda de generalidade, escrever

$$\hat{H} = \sum_{n,m} \mathcal{A}_{n,m} (\hat{a}_j^\dagger)^n \hat{a}_j^m, \quad (\text{A.3})$$

Onde os operadores estão associados ao EC $|z_j\rangle$ e os coeficientes não são os mesmos da expansão (A.1). De fato, para calcular $\mathcal{H}_{j+1,j}$ é preciso expressar $\hat{H}$ em termos de $\hat{a}_{j+1}^\dagger$ e $\hat{a}_j$ em ordenamento normal. Da definição de $\hat{q}$ e $\hat{p}$ em termos de operadores de criação e destruição , obtemos duas relações : $b_j(\hat{a}_j + \hat{a}_j^\dagger) = b_{j+1}(\hat{a}_{j+1} + \hat{a}_{j+1}^\dagger)$ e

$b_{j+1}(\hat{a}_j - \hat{a}_j^\dagger) = b_j(\hat{a}_{j+1} - \hat{a}_{j+1}^\dagger)$. Eliminando $\hat{a}_{j+1}^\dagger$ chegamos a

$$\hat{a}_j^\dagger = \left(\frac{2b_j b_{j+1}}{b_{j+1}^2 + b_j^2} \right) \hat{a}_{j+1}^\dagger + \left(\frac{b_{j+1}^2 - b_j^2}{b_{j+1}^2 + b_j^2} \right) \hat{a}_j. \quad (\text{A.4})$$

No limite $\tau \rightarrow 0$ as diferenças Δb são pequenas e podemos escrever $\hat{a}_j^\dagger = \hat{a}_{j+1}^\dagger + \mathcal{O}(\Delta b_j)$ e $[\hat{a}_j, \hat{a}_{j+1}^\dagger] = 1 + \mathcal{O}(\Delta b_j)$, assim

$$\hat{H} = \sum_{n,m} \mathcal{A}_{n,m} (\hat{a}_{j+1}^\dagger)^n \hat{a}_j^m + \mathcal{O}(\Delta b_j), \quad (\text{A.5})$$

Da equação (2.9) obtemos

$$\mathcal{H}_{j+1,j} = \sum_{n,m} \mathcal{A}_{n,m} (z_{j+1}^*)^n z_j^m + \mathcal{O}(\Delta b_j) \quad (\text{A.6})$$

e

$$\frac{\partial \mathcal{H}_{j+1,j}}{\partial q_j} = \sum_{n,m} \frac{\mathcal{A}_{n,m}}{\sqrt{2}b_j} m (z_{j+1}^*)^n z_j^{m-1} \xrightarrow{\tau \rightarrow 0} \sum_{n,m} \frac{\mathcal{A}_{n,m}}{\sqrt{2}b} m (z^*)^n z^{m-1}. \quad (\text{A.7})$$

Este é o primeiro termo da expansão (A.2). Um procedimento análogo para a determinação das derivadas de $\mathcal{H}_{j,j-1}$ fornece o outro termo, o que prova a primeira das equações (2.18). Um cálculo completamente similar demonstra a segunda equação em (2.18), o que completa a prova.

Apêndice B

Cálculo do Pré-Fator

Neste apêndice, utilizando algumas relações de recorrência, iremos calcular o determinante da matriz simétrica $2(N-1) \times 2(N-1)$ dada por

$$M^{(N-1)} \equiv \begin{pmatrix} -\delta'' + \tau\varphi_{N-1} & 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 1 & \bar{\Delta}_{N-1} + \tau\varrho_{N-1} & \tau\kappa_{N-1} - 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & \tau\kappa_{N-1} - 1 & -\Delta_{N-2} + \tau\varphi_{N-2} & 1 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & \bar{\Delta}_2 + \tau\varrho_2 & \tau\kappa_2 - 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & \tau\kappa_2 - 1 & -\Delta_1 + \tau\varphi_1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 & \delta' + \tau\varrho_1 \end{pmatrix}, \quad (\text{B.1})$$

onde $\bar{\Delta}_j = \Delta b_{j-1}/b_j$ e $\Delta_j = \Delta b_j/b_j$. Portanto

$$\det M^{(N-1)} = (-\delta'' + \tau\varphi_{N-1}) \det F^{(N-1)} - \det G^{(N-1)}, \quad (\text{B.2})$$

com

$$F^{(N-1)} = \begin{pmatrix} \bar{\Delta}_{N-1} + \tau \varrho_{N-1} & \tau \kappa_{N-1} - 1 & 0 & 0 & \cdots \\ \tau \kappa_{N-1} - 1 & -\Delta_{N-2} + \tau \varphi_{N-2} & 1 & 0 & \cdots \\ 0 & 1 & \bar{\Delta}_{N-2} + \tau \varrho_{N-2} & \tau \kappa_{N-1} - 1 & \cdots \\ 0 & 0 & \tau \kappa_{N-2} - 1 & -\Delta_{N-3} + \tau \varphi_{N-3} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \quad (\text{B.3})$$

e

$$G^{(N-1)} = \begin{pmatrix} 1 & \tau \kappa_{N-1} - 1 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & -\Delta_{N-2} + \tau \varphi_{N-2} & 1 & 0 & \cdots \\ 0 & 1 & \bar{\Delta}_{N-2} + \tau \varrho_{N-2} & \tau \kappa_{N-1} - 1 & \cdots \\ 0 & 0 & \tau \kappa_{N-2} - 1 & -\Delta_{N-3} + \tau \varphi_{N-3} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \quad (\text{B.4})$$

Calculando mais uma vez os determinantes obtemos

$$\begin{aligned} \det F^{(N-1)} &= (\bar{\Delta}_{N-1} + \tau \varrho_{N-1}) \det L^{(N-2)} - (\tau \kappa_{N-1} - 1) \det R^{(N-2)}, \\ \det G^{(N-1)} &= \det L^{(N-2)}. \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

As matrizes $L^{(N-2)}$ e $R^{(N-2)}$ escrevem-se como

$$L^{(N-2)} = \begin{pmatrix} -\Delta_{N-2} + \tau \varphi_{N-2} & 1 & 0 & 0 & \cdots \\ 1 & \bar{\Delta}_{N-2} + \tau \varrho_{N-2} & \tau \kappa_{N-2} - 1 & 0 & \cdots \\ 0 & \tau \kappa_{N-2} - 1 & -\Delta_{N-3} + \tau \varphi_{N-3} & 1 & \cdots \\ 0 & 0 & 1 & \bar{\Delta}_{N-3} + \tau \varrho_{N-3} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \quad (\text{B.6})$$

e

$$R^{(N-2)} = \begin{pmatrix} \tau\kappa_{N-1}-1 & 1 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \bar{\Delta}_{N-2}+\tau\varrho_{N-2} & \tau\kappa_{N-2}-1 & 0 & \cdots \\ 0 & \tau\kappa_{N-2}-1 & -\Delta_{N-3}+\tau\varphi_{N-3} & 1 & \cdots \\ 0 & 0 & 1 & \bar{\Delta}_{N-3}+\tau\varrho_{N-3} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \quad (\text{B.7})$$

Finalmente, os determinantes de $L^{(N-2)}$ e $R^{(N-2)}$ podem ser expressos em termos dos determinantes das matrizes F e G :

$$\begin{aligned} \det L^{(N-2)} &= (-\Delta_{N-2} + \tau\varphi_{N-2}) \det F^{(N-2)} - \det G^{(N-2)}, \\ \det R^{(N-2)} &= (\tau\kappa_{N-1} - 1) \det F^{(N-2)}, \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

o que nos leva a fechar o ciclo de recorrência. Substituindo as relações (B.8) em (B.5) e mantendo apenas termos de primeira ordem em τ e Δb , chegamos a duas equações de diferença acopladas

$$\begin{cases} \det F^{(N-1)} = -(\bar{\Delta}_{N-1} + \tau\varrho_{N-1}) \det G^{(N-2)} - (1 - 2\tau\kappa_{N-1}) \det F^{(N-2)}, \\ \det G^{(N-1)} = (-\Delta_{N-2} + \tau\varphi_{N-2}) \det F^{(N-2)} - \det G^{(N-2)}. \end{cases} \quad (\text{B.9})$$

Definindo $F_{N-1} = (-1)^{N-1} \det F^{(N-1)}$ e $G_{N-1} = (-1)^{N-1} \det G^{(N-1)}$, as equações tornam-se

$$\begin{cases} F_{N-1} - F_{N-2} = (\bar{\Delta}_{N-1} + \tau\varrho_{N-1})G_{N-2} - 2\tau\kappa_{N-1}F_{N-2}, \\ G_{N-1} - G_{N-2} = -(-\Delta_{N-2} + \tau\varphi_{N-2})F_{N-2}. \end{cases} \quad (\text{B.10})$$

Tomando o limite $\tau \rightarrow 0$ chegamos as seguintes equações diferenciais

$$\dot{F} = \left(\frac{\dot{b}}{b} + \varrho \right) G - 2\kappa F \quad \text{e} \quad \dot{G} = - \left(-\frac{\dot{b}}{b} + \varphi \right) F, \quad (\text{B.11})$$

onde

$$\varphi = \frac{1}{2} \left(\frac{ib^2}{\hbar} \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q^2} - \frac{i\hbar}{b^2} \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial p^2} \right) + \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q \partial p}, \quad (\text{B.12})$$

$$\varrho = \frac{1}{2} \left(\frac{ib^2}{\hbar} \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q^2} - \frac{i\hbar}{b^2} \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial p^2} \right) - \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q \partial p}, \quad (\text{B.13})$$

e

$$\kappa = \frac{1}{2} \left(\frac{ib^2}{\hbar} \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q^2} + \frac{i\hbar}{b^2} \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial p^2} \right), \quad (\text{B.14})$$

são os limites contínuos das quantidades discretas correspondentes (2.31), (2.32) e (2.33). Para calcular as derivadas de segunda ordem de $\mathcal{H}_{j+1,j}$ usamos o mesmo procedimento apresentado no apêndice A. Para colocar as equações (B.11) numa forma mais simétrica, façamos a seguinte transformação

$$F = \mathcal{F} e^{-\int_0^T \kappa(t) dt} \equiv \mathcal{F} e^{\frac{2i}{\hbar} \mathcal{I}}, \quad \text{e} \quad G = \mathcal{G} e^{-\int_0^T \kappa(t) dt} \equiv \mathcal{G} e^{\frac{2i}{\hbar} \mathcal{I}}. \quad (\text{B.15})$$

obtemos

$$\dot{\mathcal{F}} = -\kappa \mathcal{F} + \left(\dot{b}/b + \varrho \right) \mathcal{G}, \quad \text{e} \quad \dot{\mathcal{G}} = \left(\dot{b}/b - \varphi \right) \mathcal{F} + \kappa \mathcal{G}. \quad (\text{B.16})$$

Passemos agora a analisar, mantendo em mente as relações acima, algumas propriedades dinâmicas das variáveis u e v definidas em (2.28). As derivadas temporais destas variáveis e de suas espectivas variações são dadas por

$$\dot{u} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\dot{q}}{b} + \frac{ib}{\hbar} \dot{p} \right) - \frac{\dot{b}}{b} v \Rightarrow \delta \dot{u} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\delta \dot{q}}{b} + \frac{ib}{\hbar} \delta \dot{p} \right) - \frac{\dot{b}}{b} \delta v, \quad (\text{B.17})$$

e

$$\dot{v} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\dot{q}}{b} - \frac{ib}{\hbar} \dot{p} \right) - \frac{\dot{b}}{b} u \Rightarrow \delta \dot{v} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\delta \dot{q}}{b} - \frac{ib}{\hbar} \delta \dot{p} \right) - \frac{\dot{b}}{b} \delta u. \quad (\text{B.18})$$

Mas sabemos que

$$\dot{q} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} \Rightarrow \delta \dot{q} = \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q \partial p} \delta q + \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial p^2} \delta p, \quad (\text{B.19})$$

e

$$\dot{p} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q} \Rightarrow \delta \dot{p} = -\frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q^2} \delta q - \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q \partial p} \delta p. \quad (\text{B.20})$$

Expressando estas relações em termos de δu e δv , e substituindo nas equações (B.17) e (B.18) chegamos a

$$\delta \dot{u} = -\kappa \delta u - \left(\dot{b}/b + \varrho \right) \delta v, \quad \text{e} \quad \delta \dot{v} = -\left(\dot{b}/b - \varphi \right) \delta u + \kappa \delta v. \quad (\text{B.21})$$

Por comparação podemos imediatamente escrever a solução das equações (B.16) como $\mathcal{F} = \delta u$ e $\mathcal{G} = -\delta v$. As condições iniciais são especificadas pelas matrizes $F^{(N-1)}$ e $G^{(N-1)}$ para $N = 2$. Temos então

$$F^{(1)} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & \delta' \end{pmatrix}, \quad \text{e} \quad G^{(1)} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & \delta' \end{pmatrix}. \quad (\text{B.22})$$

Portanto, temos as seguintes relações

$$\begin{cases} \det F^{(1)} = -\delta' \Rightarrow F_1 = \mathcal{F}(0) = \delta u(0) = -\delta', \\ \det G^{(1)} = -1 \Rightarrow G_1 = \mathcal{G}(0) = -1 \Rightarrow \delta v(0) = 1. \end{cases} \quad (\text{B.23})$$

As soluções das equações (B.11) são dadas por

$$F(t) = \delta u(t) e^{\frac{2i}{\hbar} \mathcal{I}}, \quad \text{e} \quad G(t) = -\delta v(t) e^{\frac{2i}{\hbar} \mathcal{I}}, \quad (\text{B.24})$$

sujeitas às condições (B.23). Substituindo em (B.2) obtemos

$$(-1)^{N-1} \det M^{(N-1)} = [\delta v(T) - \delta'' \delta u(T)] e^{\frac{2i}{\hbar} \mathcal{I}}. \quad (\text{B.25})$$

Apêndice C

TGA para um Potencial Harmônico

Neste apêndice aplicaremos a fórmula gaussiana (2.72) para a propagação de um estado coerente em um potencial parabólico qualquer, ou seja, a propagação de um estado comprimido (*squeezed state*). Mais explicitamente, assumiremos que σ pode ser diferente de $b_h \equiv \sqrt{\hbar/m\omega}$. Além disto, não vamos especificar b , que pode ser distinto de σ e de b_h . O hamiltoniano quântico é

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\hat{p}^2 + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2. \quad (\text{C.1})$$

O hamiltoniano suavizado correspondente fica

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{\hbar^2}{4mb^2} + \frac{1}{2}m\omega^2q^2 + \frac{m\omega^2b^2}{4}. \quad (\text{C.2})$$

A solução das equações de movimento fornece

$$q_r = q' \cos(\omega T) + \frac{b_h^2}{\hbar} p' \sin(\omega T) \quad \text{e} \quad p_r = p' \cos(\omega T) - \frac{\hbar}{b_h^2} q' \sin(\omega T). \quad (\text{C.3})$$

O cálculo da ação complexa (3.26) leva a

$$\gamma = -\frac{i}{\Gamma} \left(\frac{\sigma^2}{b_h^2} - \frac{b_h^2}{\sigma^2} \right) \sin(\omega T) \quad \text{e} \quad \frac{i}{\hbar} \frac{\partial^2 S}{\partial \eta' \partial \xi''} = \frac{2}{\Gamma}, \quad (\text{C.4})$$

onde

$$\Gamma \equiv 2 \cos(\omega T) + i \left(\frac{\sigma^2}{b_h^2} + \frac{b_h^2}{\sigma^2} \right) \sin(\omega T). \quad (\text{C.5})$$

Finalmente,

$$S_H + \mathcal{I}_r = \left(\frac{1}{2m} p'^2 - \frac{1}{2} m \omega^2 q'^2 \right) \sin(\omega T) \cos(\omega T) - q' p' \sin^2(\omega T). \quad (\text{C.6})$$

Agrupando todas as partes obtemos

$$\begin{aligned} \langle x | \hat{K}(T) | z' \rangle &= \sqrt{\frac{\pi^{-1/2} \sigma}{\sigma^2 \cos(\omega T) + i b_h^2 \sin(\omega T)}} \exp \left\{ -\frac{\sigma^2 (x - q_r)^2}{2(b_h^4 \sin^2(\omega T) + \sigma^4 \cos^2(\omega T))} \right\} \\ &\times \exp \left\{ \frac{i(b_h^4 - \sigma^4) \sin(\omega T) \cos(\omega T)}{2b_h^2(b_h^4 \sin^2(\omega T) + \sigma^4 \cos^2(\omega T))} (x - q_r)^2 + \frac{i}{\hbar} p_r (x - q_r/2) \right\}, \quad (\text{C.7}) \end{aligned}$$

que coincide com o resultado exato, independentemente da escolha de b . Vemos assim que para potenciais quadráticos além do propagador entre estados coerentes (2.54), a aproximação gaussiana para o propagador misto é independente da escolha do parâmetro b .

Apêndice D

Análise da Mudança de Variáveis (4.12)

Neste apêndice vamos analisar mais detidamente a mudança de variáveis (4.12). Devemos notar que tal relação permanece válida para qualquer das três raízes da equação $\gamma^3 = B$. Assim, temos as seguintes possíveis relações :

$$\gamma = e_j B^{1/3}, \quad \sigma = \frac{A}{e_j^2 B^{2/3}}, \quad \mu = -\frac{A^2}{e_j^4 B^{4/3}} = -\frac{A^2}{e_j B^{4/3}}. \quad (\text{D.1})$$

com

$$e_j = e^{(2\pi i/3)j}, \quad \text{para} \quad j = 0, +1, -1. \quad (\text{D.2})$$

No corpo do texto utilizamos a raiz dada por $j = 0$, veja equação (4.13), e concluimos que $\chi \propto I(-\zeta^4)$. Contudo, não deve haver uma escolha privilegiada e o resultado físico deve ser o mesmo independentemente de j . É fácil mostrar, repetindo os passos entre as equações (4.13) e (4.20), que para uma escolha qualquer temos

$$\chi \propto e_{-j} I[e_{-j}(-\zeta^4)]. \quad (\text{D.3})$$

Esta porém não é a única modificação introduzida por uma escolha diferente de

raízes. Note que o ângulo entre os eixos x' e t é $\arg(\gamma)$ pois

$$t = \gamma x' + cte . \quad (\text{D.4})$$

Suponha então que escolhemos a raiz $j = 0$ e encontramos, por exemplo, que o contorno de integração deve ser $\mathcal{C}_2$, ou seja, concluimos que $\chi \propto f_2(-\zeta^4)$. Agora, consideremos uma escolha diferente, digamos $j = 1$. Da relação (D.4) vemos que isto implica numa rotação anti-horária extra entre os eixos x' e t por um ângulo de $2\pi/3$. Encontraríamos então que o contorno de integração seria $\mathcal{C}_1$, o que juntamente com a relação (D.3) levaria a $\chi \propto e_{-1}f_1[e_{-1}(-\zeta^4)] = e^{-2\pi i/3}\text{Ai}[e^{-2\pi i/3}(-\zeta^4)] = f_2(-\zeta^4)$ [24], que é o mesmo resultado obtido com $j = 0$. Este argumento pode ser estendido para qualquer escolha de j demonstrando que o resultado final não depende da mesma.