

Estudo do acoplamento efetivo entre duas partículas brownianas
quânticas

Oscar Salomón Duarte Muñoz
orientado por Amir Ordacgi Caldeira

Tese submetida ao Instituto de Física Gleb Wataghin para a obtenção do título de Mestre
em Física

Banca Examinadora:
Prof. Dr. Luiz Davidovich
Prof. Dr. Marcos Cesar de Oliveira
Prof. Dr. Amir Ordacgi Caldeira

Universidade Estadual de Campinas
Campinas, São Paulo
Junho de 2006

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

D85e Duarte Munõz, Oscar Salomón
Estudo do acoplamento efetivo entre duas partículas brownianas quânticas / Oscar Salomón Duarte Munõz. – Campinas, SP : [s.n.], 2006.

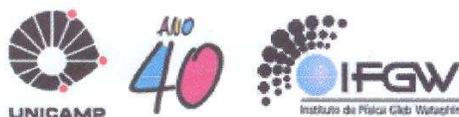
Orientador: Amir Ordacgi Caldeira.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Movimentos brownianos. 2. Dissipação quântica.
3. Acoplamento efetivo. I. Caldeira, Amir Ordacgi.
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

(vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Study of effective coupling between two quantum Brownian particles
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 1. Brownian movements
 2. Quantum dissipation
 3. Effective coupling
- **Área de concentração:** Física da matéria condensada
- **Titulação:** Mestre em física
- **Banca examinadora:**

Prof. Amir Ordacgi Caldeira
Prof. Luiz Davidovich
Prof. Marcos Cesar de Oliveira
- **Data da defesa:** 13/06/2006



Secretaria de Pós-Graduação - Tel: (19) 3788-5305 FAX: (19) 3788-4142

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **OSCAR SALOMÓN DUARTE MUÑOZ – RA 029477**, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN” DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 13/06/2006.

COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. Amir Ordacgi Caldeira (Orientador do Candidato)
DFMC/IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Marcos César de Oliveira – DFMC/IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Luiz Davidovich – IF/UFRJ/RJ

Agradecimentos

- Ao Professor Amir O. Caldeira, pela valiosa orientação.
- Aos meus pais, Hernan e Myriam, que com sua voz distante sempre me apoiaram.
- Aos colegas Alexis e Armando pelas discussões conceituais.
- À CNPq pela concessão da bolsa de mestrado.

Resumo

Usamos o modelo "sistema-mais-reservatório" para estudar a dinâmica de um sistema de duas partículas que interagem com um reservatório em equilíbrio térmico, mas não interagem entre si. Apresentamos uma extensão do banho de osciladores capaz de induzir um acoplamento efetivo entre as partículas brownianas dependendo da escolha feita para a função espectral dos osciladores que compõem o banho. O acoplamento é não-linear nas variáveis de interesse e impomos uma dependência exponencial nestas variáveis para garantir a invariância translacional do modelo. A interação efetiva resultante é apresentada usando as equações de movimento clássicas e o limite quântico é estudado através do operador densidade reduzido das duas partículas. Mostramos que, no limite de tempos longos e distâncias curtas, o nosso modelo reproduz os resultados do modelo linear para o caso de apenas uma partícula. Finalmente, calculamos a evolução temporal de um estado inicial formado pelo produto de dois pacotes simples.

Abstract

We use the system-plus-reservoir model to study the dynamics of a system of two particles that interact with a heat bath in thermal equilibrium, but do not interact with each other. We present an extension of the bath of oscillators capable of inducing an effective coupling between the brownian particles depending on the choice made to the spectral function of the oscillators components of the bath. The coupling is non-linear in the variables of interest and an exponential dependence is imposed in order to guarantee the translational invariance of the model. The resultant effective interaction is presented using the classical equations of motion and the quantum limit is studied through the time evolution of reduced density operator of the two particles. We find that, in the limit of long times and short distances, our model reproduces the results of the linear model for the case of only one particle. Finally, we describe the time evolution of an initial state given by the product of two simple packets.

Sumário

1	Introdução	2
2	Modelo linear	4
2.1	Equação de movimento para uma partícula	4
2.2	Equação de movimento para duas partículas	9
2.2.1	Acoplamento linear com parâmetros diferentes.	12
3	Modelo não - linear	15
3.1	Equação de movimento para uma partícula	15
3.2	Equação de movimento para duas partículas	20
4	Operador densidade reduzido	26
4.1	Uma partícula	26
4.2	Duas partículas	33
4.3	Evolução de dois pacotes simples	38
5	Conclusões	44
A	Resposta linear	46
A.1	Teorema de flutuação-dissipação	46
A.2	Susceptibilidade dinâmica do oscilador harmônico amortecido	47
B	Propriedades da força flutuante	49
C	Aproximação local do superpropagador	51

Capítulo 1

Introdução

Existem muitos fenômenos físicos nos quais alguma grandeza está constantemente sujeita a pequenas flutuações aleatórias. O estudo destas flutuações, tanto no regime clássico quanto no quântico, tem sido amplamente desenvolvido desde que Einstein apresentou a sua teoria quantitativa do movimento browniano em 1905 baseando-se nas idéias da teoria cinética dos gases. No regime quântico estas pesquisas têm encontrado variadas aplicações em diversas áreas da física da matéria condensada e na físico-química.

Começando com o trabalho de Callen e Welton [2] que generaliza as relações de Einstein para incluir efeitos quânticos, são muitos os esforços dedicados a conciliar as equações dissipativas com o processo de quantização. Estas pesquisas podem ser classificadas em dois grandes grupos.

No primeiro, a idéia principal é procurar novos esquemas de quantização. Embora os modelos empregados sejam de uma sofisticação matemática admirável, eles apresentam problemas com relação, por exemplo, ao princípio de incerteza e ao princípio de superposição [3, 4, 6, 7, 5].

As pesquisas do segundo grupo, baseiam-se no fato de que nenhum sistema na natureza se encontra totalmente isolado e, portanto, considera o sistema de interesse acoplado a um reservatório térmico responsável pelas perdas de energia e mantém o esquema de quantização usual. A abordagem usada no último grupo tem sido a mais bem sucedida [8, 9, 10, 12, 11] e será a adotada neste trabalho.

Se a informação que possuímos do banho for suficiente podemos, dentro das aproximações adequadas para o acoplamento particular que queremos estudar, encontrar a dinâmica efetiva do sistema de interesse partindo das equações microscópicas. Por outro lado, se não tivermos acesso a estas informações ou não estivermos interessados nas características microscópicas do banho nem nos detalhes do acoplamento, podemos escolher um modelo simples que facilite o tratamento matemático subsequente e impôr sobre ele algumas condições que nos permitam, no limite clássico, recuperar as equações fenomenológicas de movimento.

O movimento browniano quântico tem sido estudado através do acoplamento da partícula de interesse com um reservatório escolhido fenomenologicamente como um conjunto de osciladores harmônicos desacoplados entre si. O acoplamento é bilinear nas coordenadas de ambos os sistemas e escolhe-se uma função espectral que carrega a informação sobre a distribuição dos modos do banho e cuja forma determina o tipo de dissipação que queremos estudar. Este modelo tem sido usado com

sucesso para descrever, no limite quântico, as propriedades de diferentes sistemas dissipativos de um grau de liberdade sujeito a um potencial arbitrário. Porém, se inserirmos mais um grau de liberdade independente no sistema de interesse, ou seja, se colocarmos uma segunda partícula no mesmo meio dissipativo, as possíveis modificações induzidas na dinâmica de cada partícula não são evidentes. O acoplamento efetivo entre partículas imersas em um dado meio, conhecendo-se o comportamento de cada uma na ausência das demais, pode ser o alvo de um estudo como o aqui apresentado. Esta situação seria análoga à da criação dos pares de Cooper via a interação dos elétrons (partículas de interesse) com fônons (modos do reservatório) em metais.

Inicialmente apresentamos a abordagem convencional, para o caso de apenas um grau de liberdade, na qual o reservatório de osciladores não - interagentes é acoplado bilinearmente com a variável de interesse. Analisamos ainda, rapidamente, a equivalência entre os acoplamentos coordenada-coordenada e coordenada-velocidade. Posteriormente tentamos generalizar este modelo para o caso de duas partículas, evidenciando as limitações deste procedimento e chamando a atenção para as mudanças a serem feitas no modelo.

No terceiro capítulo abandonamos o acoplamento bilinear já que, como será mostrado no segundo capítulo, este tipo de acoplamento não é adequado para estudar a interação entre partículas brownianas e, em seu lugar, introduzimos um acoplamento que continua sendo linear nas variáveis do reservatório, mas agora é não-linear na variável da partícula. Devido à invariância translacional do modelo, o acoplamento escolhido apresenta uma dependência funcional exponencial. A susceptibilidade dinâmica dos osciladores do banho é substituída pela correspondente a osciladores harmônicos amortecidos. Mostra-se que o modelo não - linear reproduz, para o caso de uma partícula, os mesmos resultados do modelo linear no limite de tempos longos e distâncias curtas. Em particular, podemos reproduzir a equação de Langevin e o funcional de influência - nos limites clássico e quântico, respectivamente - do modelo linear de osciladores não interagentes com função espectral $J(\omega) = \eta\omega$. Quando inserimos uma segunda partícula no sistema, as modificações feitas no banho de osciladores podem produzir o acoplamento efetivo que estamos procurando, assim como correlações espaciais entre as forças flutuantes que agem em cada partícula.

No capítulo quatro encontramos a evolução temporal do operador densidade reduzido do sistema de dois corpos dentro do formalismo das integrais de trajetória. Finalmente, fazemos uma aproximação local no potencial efetivo induzido para calcular a evolução temporal do estado inicial do sistema formado por dois pacotes simples.

Na parte final do trabalho apresentamos as conclusões e alguns apêndices necessários para a melhor compreensão do texto.

Capítulo 2

Modelo linear

Neste capítulo será feita uma revisão rápida do modelo desenvolvido por Caldeira-Leggett para tratar o problema da dissipação quântica usando o paradigma do movimento browniano. O problema será abordado deduzindo a equação de Langevin para o sistema dissipativo partindo de uma Hamiltoniana que acopla o sistema de interesse a um reservatório modelado fenomenologicamente. Posteriormente, tentaremos estender o modelo para o caso de duas partículas brownianas mostrando as modificações que precisam ser introduzidas a fim de representar adequadamente o sistema e a interação mediada pelo banho.

2.1 Equação de movimento para uma partícula

Existem na natureza muitos sistemas complexos nos quais é difícil conhecer a origem microscópica da dissipação. Por outro lado, é possível desenvolver, no regime clássico, uma equação que agrega as características dinâmicas e estatísticas dos efeitos dissipativos; a equação de Langevin. Portanto, é de grande utilidade construir modelos fenomenológicos que no limite adequado se reduzam a uma equação de Langevin semi-clássica. A abordagem mais bem sucedida para modelar estes sistemas é a utilização do chamado modelo "sistema-mais-reservatório", no qual o sistema de interesse se acopla a um banho térmico responsável pelas perdas de energia.

Assumimos que qualquer grau de liberdade do reservatório seja fracamente perturbado para que possamos usar um acoplamento sistema-reservatório que seja linear nas coordenadas do reservatório. Esta descrição é razoável quando o reservatório é macroscópico. Embora a interação seja perturbativa nas variáveis do banho, isto não quer dizer que o seu efeito sobre o nosso sistema de interesse seja fraco.

Podemos então, definir a Hamiltoniana de nosso sistema composto segundo,

$$H = H_S + H_R + H_I, \tag{2.1}$$

onde

$$\begin{aligned} H_S &= \frac{P^2}{2M} + V(x), \\ H_R &= \sum_{k=1}^N \left(\frac{P_k^2}{2m_k} + \frac{m_k \omega_k^2 R_k^2}{2} \right), \end{aligned} \quad (2.2)$$

sendo H_S a Hamiltoniana do sistema de interesse quando isolado, H_R a Hamiltoniana do reservatório formado por N osciladores harmônicos e H_I a interação sistema-reservatório, que pode ser escrito de diversas formas equivalentes.

Segundo a prescrição feita em [11], podemos escolher o acoplamento do tipo coordenada-coordenada. Neste caso deve ser introduzido um contratermo $\Delta V(x) = \sum_k \frac{C_k^2 x^2}{2m_k \omega_k^2}$ para cancelar os efeitos induzidos pelo acoplamento no potencial $V(x)$. Assim

$$H_I = \sum_{k=1}^N C_k x R_k + \sum_{k=1}^N \frac{C_k^2 x^2}{2m_k \omega_k^2}, \quad (2.3)$$

e completando quadrados a Hamiltoniana total fica

$$H = \frac{P^2}{2M} + V(x) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \left\{ \frac{P_k^2}{m_k} + m_k \omega_k^2 \left(R_k + \frac{C_k}{m_k \omega_k^2} x \right)^2 \right\}. \quad (2.4)$$

Esta Hamiltoniana tem sido estudada desde 1960 para sistemas fracamente acoplados aos graus de liberdade do ambiente. Somente depois de 1980 foi mostrado por Caldeira e Leggett [11] que este modelo também é aplicável a sistemas fortemente acoplados e pode ser usado para descrever, por exemplo, tunelamento dissipativo na física do estado sólido e na físico-química.

Para entender melhor o sistema modelado por (2.4) introduzimos novas coordenadas Y_k (e o seu momento conjugado $P_k^{(y)}$) para os osciladores e novas massas μ_k [13], tais que

$$R_k = -\frac{C_k}{m_k \omega_k^2} Y_k, \quad \text{e} \quad \mu_k = \frac{C_k^2}{m_k \omega_k^4}. \quad (2.5)$$

Com essas definições temos

$$H = \frac{P^2}{2M} + V(x) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \left\{ \frac{P_k^{(y)2}}{\mu_k} + \mu_k \omega_k^2 (Y_k - x)^2 \right\}. \quad (2.6)$$

Aqui, a dissipação é obtida através de osciladores de massas μ_k centrados na variável x . Fica, então, evidente que o contratermo é fundamental para preservar a invariância translacional do sistema quando $V(x) = 0$.

Também podemos definir um acoplamento do tipo coordenada-velocidade como, por exemplo, em sistemas que incluem campos eletromagnéticos. No que segue mostraremos que esse acoplamento é equivalente ao anteriormente apresentado.

A Lagrangeana com acoplamento coordenada-velocidade é escrita como

$$L = \frac{P^2}{2M} - V(x) + \sum_{k=1}^N \left(\frac{P_k^2}{2m_k} - \frac{m_k \omega_k^2 R_k^2}{2} \right) - \sum_k \tilde{C}_k \dot{R}_k x, \quad (2.7)$$

e a Hamiltoniana correspondente a esta Lagrangeana é, então,

$$H = \frac{P^2}{2M} + V(x) + \sum_{k=1}^N \left[\frac{1}{2m_k} [P_k + \tilde{C}_k x]^2 + \frac{1}{2} m_k \omega_k^2 R_k^2 \right]. \quad (2.8)$$

Efetuando a transformação canônica

$$x \rightarrow x, \quad P \rightarrow P, \quad P_k \rightarrow m_k \omega_k R_k \quad \text{e} \quad R_k \rightarrow \frac{P_k}{m_k \omega_k}, \quad (2.9)$$

e definindo $C_k \equiv \tilde{C}_k \omega_k$, temos a nova Hamiltoniana

$$H = \frac{P^2}{2M} + V(x) + \sum_{k=1}^N \left[\frac{p_k^2}{2m_k} + \frac{1}{2} m_k \omega_k^2 R_k^2 \right] + \sum_{k=1}^N R_k C_k x + \sum_{k=1}^N \frac{C_k^2}{2m_k \omega_k^2} x^2, \quad (2.10)$$

que é idêntica a (2.4). Do apresentado acima é evidente que as três formas de escrever o acoplamento, (2.4), (2.6) e (2.7), são equivalentes.

Assim, podemos descrever a dinâmica de qualquer um dos graus de liberdade do sistema composto a partir da Lagrangeana

$$L = \frac{1}{2} M \dot{x}^2 - V(x) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N m_k (\dot{R}_k^2 - \omega_k^2 R_k^2) - \sum_{k=1}^N C_k R_k x - \sum_{k=1}^N \frac{C_k^2}{2m_k \omega_k^2} x^2, \quad (2.11)$$

que nos permite deduzir a equação do movimento dissipativo para a partícula como mostraremos a seguir.

Partindo da Lagrangeana anterior, temos

$$\begin{aligned} M\ddot{x} + \frac{dV(x)}{dx} + \sum_{k=1}^N C_k R_k + \sum_{k=1}^N \frac{C_k^2}{m_k \omega_k^2} x &= 0, \\ m_k \ddot{R}_k + m_k \omega_k^2 R_k + C_k x &= 0, \end{aligned} \quad (2.12)$$

Usando a transformada de Laplace das variáveis envolvidas podemos escrever as coordenadas do reservatório como

$$R_k(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\varepsilon-i\infty}^{\varepsilon+i\infty} \left\{ \frac{sR_k(0)}{s^2 + \omega_k^2} + \frac{\dot{R}_k(0)}{s^2 + \omega_k^2} \right\} e^{st} ds - \frac{1}{2\pi i m_k} \int_{\varepsilon-i\infty}^{\varepsilon+i\infty} \frac{C_k \tilde{x}(s)}{s^2 + \omega_k^2} e^{st} ds. \quad (2.13)$$

Usando a identidade $\frac{1}{s^2 + \omega_k^2} = \frac{1}{\omega_k^2} \left\{ 1 - \frac{s^2}{s^2 + \omega_k^2} \right\}$, temos então

$$\begin{aligned} R_k(t) &= \frac{1}{2\pi i} \int_{\varepsilon - i\infty}^{\varepsilon + i\infty} \left\{ \frac{sR_k(0)}{s^2 + \omega_k^2} + \frac{\dot{R}_k(0)}{s^2 + \omega_k^2} \right\} e^{st} ds - \frac{1}{2\pi i m_k \omega_k^2} \int_{\varepsilon - i\infty}^{\varepsilon + i\infty} C_k \tilde{x}(s) e^{st} ds \\ &\quad + \frac{1}{2\pi i m_k \omega_k^2} \int_{\varepsilon - i\infty}^{\varepsilon + i\infty} \frac{s^2}{s^2 + \omega_k^2} C_k \tilde{x}(s) e^{st} ds. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Substituindo esses resultados nas equações de movimento para x temos

$$\begin{aligned} M\ddot{x} + \frac{dV(x)}{dx} - \sum_{k=1}^N \frac{C_k^2}{2\pi i m_k \omega_k^2} \int_{\varepsilon - i\infty}^{\varepsilon + i\infty} \tilde{x}(s) e^{st} ds \\ + \sum_{k=1}^N \frac{C_k^2}{2\pi i m_k \omega_k^2} \int_{\varepsilon - i\infty}^{\varepsilon + i\infty} \frac{s^2}{s^2 + \omega_k^2} \tilde{x}(s) e^{st} ds \\ + \sum_{k=1}^N \frac{C_k^2}{m_k \omega_k^2} x = \frac{-1}{2\pi i} \int_{\varepsilon - i\infty}^{\varepsilon + i\infty} \sum_{k=1}^N C_k \left\{ \frac{sR_k(0)}{s^2 + \omega_k^2} + \frac{\dot{R}_k(0)}{s^2 + \omega_k^2} \right\} e^{st} ds, \end{aligned} \quad (2.15)$$

onde o terceiro termo do primeiro membro é simplesmente

$$- \sum_{k=1}^N \frac{C_k^2}{2\pi i m_k \omega_k^2} \int_{\varepsilon - i\infty}^{\varepsilon + i\infty} \tilde{x}(s) e^{st} ds = - \sum_{k=1}^N \frac{C_k^2}{m_k \omega_k^2} x(t), \quad (2.16)$$

que cancela o último termo deste mesmo lado da equação. O quarto termo da esquerda corresponde à seguinte derivada

$$\frac{d}{dt} \left\{ \sum_{k=1}^N \frac{C_k^2}{2\pi i m_k \omega_k^2} \int_{\varepsilon - i\infty}^{\varepsilon + i\infty} \frac{s}{s^2 + \omega_k^2} \tilde{x}(s) e^{st} ds \right\} = \frac{d}{dt} \left\{ \sum_{k=1}^N \frac{C_k^2}{m_k \omega_k^2} \int_0^t \cos \omega_k(t - t') x(t') dt' \right\},$$

onde usamos o teorema da convolução e a transformada de Laplace da função $\cos \omega_k(t - t')$.

A fim de transformar \sum_k em $\int d\omega$ definimos a função espectral

$$J(\omega) \equiv \frac{\pi}{2} \sum_k \frac{C_k^2}{m_k \omega_k} \delta(\omega - \omega_k), \quad (2.17)$$

que nos permite escrever

$$\sum_k \frac{C_k^2}{m_k \omega_k^2} \cos \omega_k(t - t') = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty d\omega \frac{J(\omega)}{\omega} \cos \omega(t - t').$$

A função espectral $J(\omega)$ está relacionada com a distribuição dos modos do banho e como estes interagem com a partícula browniana. Neste ponto é importante dar uma forma explícita à nossa densidade espectral. Para obter uma equação de Langevin markoviana e ohmica (força dissipativa

proporcional à velocidade) escolhemos

$$J(\omega) = \begin{cases} \eta\omega & \omega < \Omega \\ 0 & \omega > \Omega \end{cases}, \quad (2.18)$$

onde introduzimos uma frequência de corte Ω na distribuição dos osciladores. A dependência funcional de (2.18) pode ser deduzida considerando uma distribuição de frequência parabólica (tipo Debye) nos modos normais do banho[14]. A forma escolhida para $J(\omega)$ é adequada para estudar o comportamento do sistema em tempos longos comparados com o tempo Ω^{-1} introduzido pela frequência de corte do banho.

Para estudar sistemas dissipativos não - ohmicos é conveniente considerar que, para baixas frequências, $J(\omega)$ satisfaça uma lei de potências, $J(\omega) \propto \omega^s$. Em geral, a única propriedade que deve ser postulada é que $J(\omega)$ decaia suficientemente rápido em função de ω quando $\omega \gtrsim \Omega$. A forma específica da função espectral para frequências altas ou intermediárias só é relevante se estivermos interessados em efeitos de memória (dinâmica não - markoviana).

Depois de ter escolhido o tipo de dissipação definido por ?? podemos tratar adequadamente as somas em k . Assim, temos

$$\sum_k \frac{C_k^2}{m_k \omega_k^2} \cos \omega_k(t - t') = \frac{2}{\pi} \int_0^\Omega d\omega \eta \cos \omega(t - t') \cong 2\eta \delta(t - t'),$$

onde fizemos $\Omega \rightarrow \infty$. Este resultado permite-nos escrever o quarto termo do lado esquerdo de (2.15) como

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left\{ \sum_{k=1}^N \frac{C_k^2}{m_k \omega_k^2} \int_0^t \cos \omega_k(t - t') x(t') dt' \right\} &= \sum_{k=1}^N \frac{C_k^2}{m_k \omega_k^2} x(t) - \sum_{k=1}^N \frac{C_k^2}{m_k \omega_k} \int_0^t \sin \omega_k(t - t') x(t') dt' \\ &= \sum_{k=1}^N \frac{C_k^2}{m_k \omega_k^2} x(t) - \sum_{k=1}^N \frac{C_k^2}{m_k \omega_k^2} \cos \omega_k(t - t') x(t') \Big|_0^t + \sum_{k=1}^N \frac{C_k^2}{m_k \omega_k^2} \int_0^t \cos \omega_k(t - t') \dot{x}(t') dt' \\ &= \sum_{k=1}^N \frac{C_k^2}{m_k \omega_k^2} x(0) \cos \omega_k t + \eta \dot{x}(t). \end{aligned} \quad (2.19)$$

Resolvendo explicitamente a integral do lado direito de (2.15) podemos reescrevê-la como

$$\begin{aligned} M \ddot{x} + \frac{dV(x)}{dx} + \eta \dot{x}(t) \\ = - \sum_{k=1}^N \frac{C_k}{\omega_k} \sin \omega_k t \dot{R}_k(0) - \sum_{k=1}^N C_k \cos \omega_k t \left[R_k(0) + \frac{1}{m_k \omega_k^2} C_k x(0) \right]. \end{aligned} \quad (2.20)$$

O termo do lado direito de (2.20) pode ser interpretado como uma força $f(t)$ que depende das condições iniciais impostas aos osciladores do banho. A preparação inicial determina as propriedades estatísticas das variáveis do banho e dos graus de liberdade do sistema e torna $f(t)$ uma função estocástica. Supondo que o banho esteja inicialmente em equilíbrio termodinâmico temos, no limite

clássico (teorema da equipartição de energia),

$$\begin{aligned}\langle \tilde{R}_k(0) \rangle &= \langle \dot{R}_k(0) \rangle = \langle \dot{R}_k(0) \tilde{R}_{k'}(0) \rangle = 0, \\ \langle \dot{R}_k(0) \dot{R}_{k'}(0) \rangle &= \frac{kT}{m_k} \delta_{kk'} \quad \text{e} \quad \langle \tilde{R}_k(0) \tilde{R}_{k'}(0) \rangle = \frac{kT}{m_k \omega_k^2} \delta_{kk'},\end{aligned}$$

onde $\tilde{R}_k = R_k(0) + \frac{1}{m_k \omega_k^2} C_k x(0)$. Isto nos permite mostrar, após algumas manipulações algébricas, que $\langle f(t) \rangle = 0$ e $\langle f(t) f(t') \rangle = 2\eta kT \delta(t - t')$, onde as médias são tomadas com respeito à matriz densidade que contém os osciladores deslocados, isto é,

$$\rho_{\text{banho}} = \frac{1}{\mathcal{N}} \exp \left\{ -\beta \sum_i \left[\frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{m_i \omega_i^2}{2} \left(R_i + \frac{1}{m_i \omega_i^2} C_i x(0) \right)^2 \right] \right\}. \quad (2.21)$$

Desta forma a equação para x fica

$$M\ddot{x} + \frac{dV(x)}{dx} + \eta\dot{x}(t) = f(t), \quad (2.22)$$

com

$$f(t) = -\sum_{k=1}^N \frac{C_k}{\omega_k} \sin \omega_k t \dot{R}_k(0) - \sum_{k=1}^N C_k \cos \omega_k t \left[R_k(0) + \frac{1}{m_k \omega_k^2} C_k x(0) \right].$$

Esta equação descreve uma interação instantânea do reservatório com a partícula. Porém, em muitos problemas de interesse é necessário levar em conta a história do reservatório e, neste caso, o coeficiente de dissipação não é mais constante e a equação deve ser escrita como segue

$$M\ddot{x} + \int_0^t \eta(t-t') \dot{x}(t') dt' + \frac{dV(x)}{dx} = f(t). \quad (2.23)$$

O coeficiente $\eta(t-t')$ introduz o efeito de memória. A média no ensemble da força flutuante continua sendo zero e a correlação no tempo agora é

$$\langle f(t) f(t') \rangle = 2kT \eta(t-t'). \quad (2.24)$$

A validade destas equações está limitada pelo seu caráter fenomenológico. É razoável usar esta equação quando queremos estudar o comportamento do sistema para tempos muito maiores que os tempos característicos do reservatório a ele acoplado.

2.2 Equação de movimento para duas partículas

Nesta seção, o nosso interesse é introduzir a Lagrangeana do sistema fechado composto por duas partículas independentes, mas que estão acopladas a um banho de osciladores. O termo de interação será modelado usando o acoplamento coordenada-velocidade para obter o contratermo necessário de forma automática.

A Lagrangeana de nosso sistema completo pode ser escrita como

$$\begin{aligned} L &= L_S + L_R + L_I, & L_1 &= \frac{1}{2}M\dot{x}_1^2 - V(x_1), \\ L_S &= L_1 + L_2, & L_2 &= \frac{1}{2}M\dot{x}_2^2 - V(x_2), \\ L_R &= \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N m_k (\dot{R}_k^2 - \omega_k^2 R_k^2), & L_I &= - \sum_{k=1}^N \tilde{C}_k (x_1 + x_2) \dot{R}_k, \end{aligned} \quad (2.25)$$

onde L_S é a Lagrangeana do sistema aberto, L_R representa o banho formado por N osciladores e L_I é o termo de interação que é do tipo coordenada-velocidade.

A Hamiltoniana correspondente é

$$H = \frac{P_1^2}{2M} + \frac{P_2^2}{2M} + V(x_1) + V(x_2) + \sum_{k=1}^N \left[\frac{1}{2m_k} \left[p_k + \tilde{C}_k (x_1 + x_2) \right]^2 + \frac{1}{2} m_k \omega_k^2 R_k^2 \right], \quad (2.26)$$

que sob a transformação canônica

$$x_1 \rightarrow x_1, \quad x_2 \rightarrow x_2, \quad P_1 \rightarrow P_1, \quad P_2 \rightarrow P_2, \quad p_k \rightarrow m_k \omega_k R_k \quad \text{e} \quad R_k \rightarrow \frac{p_k}{m_k \omega_k}, \quad (2.27)$$

e com a redefinição da constante de acoplamento $C_k \equiv \tilde{C}_k \omega_k$ pode ser escrita como

$$H = \frac{P_1^2}{2M} + \frac{P_2^2}{2M} + V(x_1) + V(x_2) + \sum_{k=1}^N \left[\frac{p_k^2}{2m_k} + \frac{1}{2} m_k \omega_k^2 \left(R_k + \frac{C_k}{m_k \omega_k^2} (x_1 + x_2) \right)^2 \right]. \quad (2.28)$$

Esta Hamiltoniana pode ser obtida da seguinte Lagrangiana

$$\begin{aligned} L &= \frac{1}{2}M\dot{x}_1^2 - V(x_1) + \frac{1}{2}M\dot{x}_2^2 - V(x_2) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N m_k (\dot{R}_k^2 - \omega_k^2 R_k^2) \\ &\quad - \sum_{k=1}^N C_k (x_1 + x_2) \dot{R}_k - \sum_{k=1}^N \frac{C_k^2}{2m_k \omega_k^2} (x_1 + x_2)^2, \end{aligned} \quad (2.29)$$

que já contém o contratérmo adequado para renormalizar qualquer efeito da modificação do potencial original. Seguindo o mesmo procedimento que o adotado para o caso de uma única partícula browniana podemos, através desta nova Lagrangeana, escrever a equação de movimento para uma das duas partículas como

$$\begin{aligned}
M\ddot{x}_1 + \frac{dV(x_1)}{dx_1} - \sum_{k=1}^N \frac{C_k^2}{2\pi i m_k \omega_k^2} \int_{\varepsilon-i\infty}^{\varepsilon+i\infty} (\tilde{x}_1(s) + \tilde{x}_2(s)) e^{st} ds \\
+ \sum_{k=1}^N \frac{C_k^2}{2\pi i m_k \omega_k^2} \int_{\varepsilon-i\infty}^{\varepsilon+i\infty} \frac{s^2}{s^2 + \omega_k^2} (\tilde{x}_1(s) + \tilde{x}_2(s)) e^{st} ds \\
+ \sum_{k=1}^N \frac{C_k^2}{m_k \omega_k^2} (x_1(t) + x_2(t)) = \frac{-1}{2\pi i} \int_{\varepsilon-i\infty}^{\varepsilon+i\infty} \sum_{k=1}^N C_k \left\{ \frac{sR_k(0)}{s^2 + \omega_k^2} + \frac{\dot{R}_k(0)}{s^2 + \omega_k^2} \right\} e^{st} ds,
\end{aligned} \tag{2.30}$$

enquanto que a equação para a segunda partícula obtém-se simplesmente trocando 1 por 2 na equação acima.

Convém notar que, se simplesmente adicionássemos um contratérmo para x_1 e outro para x_2 na forma definida em (2.11), não teríamos conseguido a renormalização desejada para o potencial. Isto é, na equação para $x_1[x_2]$, apareceria um termo proporcional a $x_2[x_1]$, que representaria o efeito de uma força externa (harmônica) agindo no centro de massa do sistema. Esta força carece de significado físico pois não existe no modelo um potencial externo que possa produzi-la.

Agora é evidente que o terceiro termo do primeiro membro de (2.30) cancela-se com o último termo do primeiro membro e o quarto termo do primeiro membro pode ser escrito como

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} \left\{ \sum_{k=1}^N \frac{C_k^2}{2\pi i m_k \omega_k^2} \int_{\varepsilon-i\infty}^{\varepsilon+i\infty} \frac{s}{s^2 + \omega_k^2} (\tilde{x}_1(s) + \tilde{x}_2(s)) e^{st} ds \right\} = \\
\frac{d}{dt} \left\{ \sum_{k=1}^N \frac{C_k^2}{m_k \omega_k^2} \int_0^t \cos \omega_k(t-t') (x_1(t') + x_2(t')) dt' \right\}.
\end{aligned}$$

Derivando com respeito a t encontramos

$$= \sum_{k=1}^N \frac{C_k^2}{m_k \omega_k^2} (x_1(t) + x_2(t)) - \sum_{k=1}^N \frac{C_k^2}{m_k \omega_k} \int_0^t \sin \omega_k(t-t') (x_1(t') + x_2(t')) dt',$$

e finalmente integrando por partes em t' obtemos

$$= \sum_{k=1}^N \frac{C_k^2}{m_k \omega_k^2} \cos \omega_k t (x_1(0) + x_2(0)) + \sum_{k=1}^N \frac{C_k^2}{m_k \omega_k^2} \int_0^t \cos \omega_k(t-t') (\dot{x}_1(t') + \dot{x}_2(t')) dt'. \tag{2.31}$$

Usando de novo a densidade espectral definida em (2.17) podemos escrever

$$\sum_k \frac{C_k^2}{m_k \omega_k^2} \cos \omega_k(t-t') = \frac{2}{\pi} \int_0^\Omega d\omega \eta \cos \omega(t-t') \cong 2\eta \delta(t-t'),$$

e a (2.31) fica

$$\sum_{k=1}^N \frac{C_k^2}{m_k \omega_k^2} \cos \omega_k t (x_1(0) + x_2(0)) + \eta \dot{x}_1(t) + \eta \dot{x}_2(t).$$

Finalmente as equações de movimento para as duas partículas são

$$\begin{aligned} M \ddot{x}_1 + \frac{dV(x_1)}{dx_1} + \eta \dot{x}_1(t) + \eta \dot{x}_2(t) &= f(t), \\ M \ddot{x}_2 + \frac{dV(x_2)}{dx_2} + \eta \dot{x}_2(t) + \eta \dot{x}_1(t) &= f(t), \end{aligned} \quad (2.32)$$

com

$$f(t) = - \sum_{k=1}^N \frac{C_k}{\omega_k} \sin \omega_k t \dot{R}_k(0) - \sum_{k=1}^N C_k \cos \omega_k t \left[R_k(0) + \frac{C_k}{m_k \omega_k^2} (x_1(0) + x_2(0)) \right].$$

Fazendo $V(x) = 0$, vemos que o movimento do centro de massa $q = (x_1 + x_2)/2$ do sistema é governado por

$$M \ddot{q} + 2\eta \dot{q}(t) = f(t), \quad (2.33)$$

o que mostra que esta coordenada experimenta um movimento dissipativo onde o coeficiente de dissipação é duas vezes o encontrado no caso de apenas uma partícula. Este, por si só, já é um resultado inesperado. A equação de movimento para a coordenada relativa $u = x_1 - x_2$, é ainda mais surpreendente. Para esta temos

$$\ddot{u}(t) = 0, \quad (2.34)$$

o que indica que $u(t)$ executa movimento retilíneo uniforme, afastando ou aproximando as partículas segundo o valor inicial de $\dot{u}(t)$. Analisando com mais cuidado este movimento, podemos dizer que, se uma das partículas é deslocada em uma direção determinada, a outra responderá instantaneamente como se estivesse sob a ação de uma interação à distância encarregada de manter uniforme a variação de $u(t)$. Apesar de estarmos interessados em descrever uma possível interação entre as partículas mediada pelo banho, os efeitos aqui apresentados não são fisicamente plausíveis.

De posse destes resultados observamos que o modelo apresentado nesta seção é inadequado para tratar o problema de duas partículas brownianas em um mesmo meio. Portanto, é preciso escolher um acoplamento diferente do aqui adotado para se atacar este problema e esse será o tema da seção seguinte.

2.2.1 Acoplamento linear com parâmetros diferentes.

Da análise feita no capítulo anterior se faz necessário introduzir um tipo de acoplamento que de alguma forma diferencie as partículas. Desta forma esperamos poder separar os efeitos locais dos não - locais do banho sobre as partículas. Os efeitos locais devem descrever a dissipação de energia de cada partícula enquanto que os não- locais mediarão a interação que buscamos entre elas.

A forma mais simples de representar este fenômeno é introduzir parâmetros de acoplamento

diferentes para cada partícula. Assim, o acoplamento proposto é

$$L_I = - \sum_{k=1}^N \left(C_k^{(1)} x_1 + C_k^{(2)} x_2 \right) R_k - \sum_{k=1}^N \frac{1}{2m_k \omega_k^2} \left(C_k^{(1)} x_1 + C_k^{(2)} x_2 \right)^2. \quad (2.35)$$

Neste caso, o efeito do acoplamento não é mais apenas sobre o centro de massa do sistema, mas afeta também os seus graus de liberdade internos. O processo de obtenção das equações de movimento é exatamente o mesmo mostrado acima levando em conta as pequenas modificações que devem ser consideradas quando $C_k^{(1)} \neq C_k^{(2)}$. Portanto, mostramos apenas os resultados finais que são

$$\begin{aligned} M\ddot{x}_1 + \frac{dV(x_1)}{dx_1} + \sum_{k=1}^N \frac{C_k^{(1)}}{m_k \omega_k^2} \int_0^t \cos \omega_k(t-t') \left(C_k^{(1)} \dot{x}_1(t') + C_k^{(2)} \dot{x}_2(t') \right) dt' &= f_1(t), \\ M\ddot{x}_2 + \frac{dV(x_2)}{dx_2} + \sum_{k=1}^N \frac{C_k^{(2)}}{m_k \omega_k^2} \int_0^t \cos \omega_k(t-t') \left(C_k^{(1)} \dot{x}_1(t') + C_k^{(2)} \dot{x}_2(t') \right) dt' &= f_2(t), \end{aligned} \quad (2.36)$$

com a força flutuante $f_i(t)$, com $i = 1, 2$, definida por

$$f_i(t) = - \sum_{k=1}^N \frac{C_k^{(i)}}{\omega_k} \sin \omega_k t \dot{R}_k(0) - \sum_{k=1}^N C_k^{(i)} \cos \omega_k t \left[R_k(0) + \frac{1}{m_k \omega_k^2} \left(C_k^{(1)} x_1(0) + C_k^{(2)} x_2(0) \right) \right]. \quad (2.37)$$

Se o banho representa um meio homogêneo, devemos esperar que o seu efeito sobre cada partícula separadamente seja em média o mesmo, o que nos permite definir a seguinte função espectral

$$J_i(\omega) = \frac{\pi}{2} \sum_k \frac{C_k^{(i)2}}{m_k \omega_k} \delta(\omega - \omega_k) = \eta \omega \theta(\Omega - \omega), \quad (2.38)$$

onde Ω é a frequência de corte característica do banho. Do mesmo modo é possível definir um tipo de função espectral mista da forma

$$J_{12}(\omega) = \frac{\pi}{2} \sum_k \frac{C_k^{(1)} C_k^{(2)}}{m_k \omega_k} \delta(\omega - \omega_k), \quad (2.39)$$

que pode representar o mecanismo mediador da interação entre as partículas. Supondo que o banho esteja inicialmente em equilíbrio termodinâmico temos, no limite clássico,

$$\begin{aligned} \langle \tilde{R}_k(0) \rangle &= \langle \dot{R}_k(0) \rangle = \langle \dot{R}_k(0) \tilde{R}_{k'}(0) \rangle = 0, \\ \langle \dot{R}_k(0) \dot{R}_{k'}(0) \rangle &= \frac{kT}{m_k} \delta_{kk'} \quad \text{e} \quad \langle \tilde{R}_k(0) \tilde{R}_{k'}(0) \rangle = \frac{kT}{m_k \omega_k^2} \delta_{kk'}, \end{aligned}$$

onde $\tilde{R}_k = R_k(0) + \frac{1}{m_k \omega_k^2} \left(C_k^{(1)} x_1(0) + C_k^{(2)} x_2(0) \right)$. Isto nos permite mostrar, após algumas manipulações algébricas, que $\langle f_i(t) \rangle = 0$ e $\langle f_i(t) f_i(t') \rangle = 2\eta kT \delta(t-t')$ com $i = 1, 2$, onde as médias são

tomadas com respeito à matriz densidade que contém os osciladores deslocados, isto é,

$$\rho_{banho} = \frac{1}{\mathcal{N}} \exp \left\{ -\beta \sum_i \left[\frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{m_i \omega_i^2}{2} \left(R_i + \frac{1}{m_i \omega_i^2} \left(C_i^{(1)} x_1(0) + C_i^{(2)} x_2(0) \right) \right)^2 \right] \right\}. \quad (2.40)$$

Embora o acoplamento definido em (2.35) seja mais satisfatório do que o acoplamento com parâmetros idênticos, ainda não é claro como modelar a função espectral mista $J_{12}(\omega)$. Além disso, o modelo em questão não comporta uma escala de comprimentos associada à interação que estamos procurando. Outro problema é a correlação cruzada entre as forças flutuantes, $\langle f_1(t) f_2(t') \rangle = \langle f_2(t) f_1(t') \rangle$, que, em princípio, por estar atuando sobre partículas diferentes, poderia apresentar uma dependência espacial que dependeria da escolha de $J_{12}(\omega)$. O modelo atual mostra-se insuficiente para resolver estas questões e, portanto, no próximo capítulo será apresentada uma alternativa a esse problema.

Capítulo 3

Modelo não - linear

3.1 Equação de movimento para uma partícula

Embora o modelo do acoplamento sistema-reservatório totalmente linear seja satisfatório no caso de uma partícula, é interessante estudar um modelo não - linear que apresente uma evidente analogia com os modelos microscópicos e nos permita encontrar os resultados apresentados em [15]. Vamos supor que nosso sistema seja composto pela seguinte Lagrangeana

$$\begin{aligned} L &= L_S + L_R + L_I, & L_S &= \frac{1}{2}M\dot{x}^2, \\ L_R &= \frac{1}{2}\sum_k m_k(\dot{R}_k\dot{R}_{-k} - \omega_k^2 R_k R_{-k}), & L_I &= -\sum_k \tilde{C}_k(x)\dot{R}_k. \end{aligned} \quad (3.1)$$

Inicialmente é escolhido o acoplamento com a velocidade de cada oscilador já que, como foi mostrado em seções anteriores, um acoplamento do tipo coordenada-velocidade introduz automaticamente o contratermo necessário. A razão pela qual o banho de osciladores foi simetrizado em k , será esclarecida em breve.

A Hamiltoniana correspondente para este sistema é

$$\begin{aligned} H &= \frac{P^2}{2M} + \frac{1}{2}\sum_k \left(\frac{p_k p_{-k}}{m_k} + m_k \omega_k^2 R_k R_{-k} \right) \\ &+ \sum_k \frac{1}{2m_k} \left(\tilde{C}_{-k}(x)p_k + \tilde{C}_k(x)p_{-k} \right) + \sum_k \frac{\tilde{C}_k(x)\tilde{C}_{-k}(x)}{2m_k}, \end{aligned} \quad (3.2)$$

que sob a transformação canônica

$$x \rightarrow x, \quad P \rightarrow P, \quad p_k \rightarrow m_k \omega_k R_k \quad \text{e} \quad R_k \rightarrow \frac{p_k}{m_k \omega_k},$$

e com as constantes de acoplamento redefinidas como $C_k(x) \equiv \tilde{C}_k(x)\omega_k$, pode ser reescrita como

$$H = \frac{P^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N (C_{-k}(x)R_k + C_k(x)R_{-k}) + \sum_{k=1}^N \left[\frac{p_k p_{-k}}{2m_k} + \frac{1}{2} m_k \omega_k^2 R_k R_{-k} \right] + \sum_{k=1}^N \frac{C_k(x)C_{-k}(x)}{2m_k \omega_k^2}, \quad (3.3)$$

que, por sua vez, pode ser obtida da seguinte Lagrangeana:

$$L = \frac{1}{2} M \dot{x}^2 + \frac{1}{2} \sum_k m_k (\dot{R}_k \dot{R}_{-k} - \omega_k^2 R_k R_{-k}) - \frac{1}{2} \sum_k (C_{-k}(x)R_k + C_k(x)R_{-k}) - \sum_k \frac{C_k(x)C_{-k}(x)}{2m_k \omega_k^2}. \quad (3.4)$$

É importante notar que agora o acoplamento está simetrizado com respeito a k e que o contratermo surgiu naturalmente. Essa última Lagrangeana vai ser usada para deduzir uma equação dissipativa nas coordenadas da partícula. As equações de movimento para essa Lagrangeana são

$$\begin{aligned} M\ddot{x} + \frac{1}{2} \sum_k \left(\frac{\partial C_{-k}(x)}{\partial x} R_k + \frac{\partial C_k(x)}{\partial x} R_{-k} \right) \\ + \sum_k \frac{1}{2m_k \omega_k^2} \left(\frac{\partial C_{-k}(x)}{\partial x} C_k(x) + \frac{\partial C_k(x)}{\partial x} C_{-k}(x) \right) = 0 \\ m_k \ddot{R}_{-k} + C_{-k}(x) + \omega_k^2 R_{-k} = 0 \end{aligned} \quad (3.5)$$

Antes de continuar, é conveniente definir o tipo de acoplamento a ser usado. Para garantir a invariância translacional do sistema tomamos $C_k(x) = \kappa_k e^{ikx}$. Assim, se a partícula for deslocada de uma distância d , por exemplo, o acoplamento transforma-se em

$$C_{-k}(x+d)R_k = C_{-k}(x)e^{-ikd}R_k,$$

o que nos permite definir as novas variáveis do reservatório como

$$\tilde{R}_k = e^{-ikd}R_k,$$

mantendo assim a Lagrangeana (3.4) invariante. Esta é a razão pela qual escrevemos o banho de osciladores de forma simetrizada em k . Outro fato importante é que com o acoplamento escolhido, a contribuição do contratermo à equação de movimento é identicamente nula, isto é,

$$\left(\frac{\partial C_{-k}(x)}{\partial x} C_k(x) + \frac{\partial C_k(x)}{\partial x} C_{-k}(x) \right) = 0,$$

e, portanto, o nosso modelo não - linear não requer contratermo. Isto também pode ser visto direta-

mente através da sua contribuição na Lagrangeana (3.4) que, no caso do acoplamento exponencial, torna-se uma constante.

Agora, simplesmente devemos mostrar que a nova Lagrangiana fornece uma equação de movimento dissipativa na variável x . Novamente usamos o método da transformada de Laplace para resolver a segunda das equações de movimento em (3.5);

$$\begin{aligned} R_{-k}(t) &= \frac{1}{2\pi i} \int_{\varepsilon-i\infty}^{\varepsilon+i\infty} \left\{ \frac{sR_{-k}(0)}{s^2 + \omega_k^2} + \frac{\dot{R}_{-k}(0)}{s^2 + \omega_k^2} \right\} e^{st} ds - \frac{1}{2\pi i m_k \omega_k^2} \int_{\varepsilon-i\infty}^{\varepsilon+i\infty} \tilde{C}_{-k}[x](s) e^{st} ds \\ &+ \frac{1}{2\pi i m_k \omega_k^2} \int_{\varepsilon-i\infty}^{\varepsilon+i\infty} \frac{s^2}{s^2 + \omega_k^2} \tilde{C}_{-k}[x](s) e^{st} ds. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Substituindo na equação para x temos

$$\begin{aligned} M\ddot{x} &+ \frac{1}{2} \sum_k \frac{\partial C_{-k}(x)}{\partial x} \frac{1}{2\pi i} \int_{\varepsilon-i\infty}^{\varepsilon+i\infty} \left\{ \frac{sR_k(0)}{s^2 + \omega_k^2} + \frac{\dot{R}_k(0)}{s^2 + \omega_k^2} \right\} e^{st} ds - \sum_k \frac{1}{2m_k \omega_k^2} \frac{\partial C_{-k}(x)}{\partial x} C_k(x) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_k \frac{1}{2\pi i m_k \omega_k^2} \frac{\partial C_{-k}(x)}{\partial x} \int_{\varepsilon-i\infty}^{\varepsilon+i\infty} \frac{s^2}{s^2 + \omega_k^2} \tilde{C}_k[x](s) e^{st} ds \\ &+ \frac{1}{2} \sum_k \frac{\partial C_k(x)}{\partial x} \frac{1}{2\pi i} \int_{\varepsilon-i\infty}^{\varepsilon+i\infty} \left\{ \frac{sR_{-k}(0)}{s^2 + \omega_k^2} + \frac{\dot{R}_{-k}(0)}{s^2 + \omega_k^2} \right\} e^{st} ds - \sum_k \frac{1}{2m_k \omega_k^2} \frac{\partial C_k(x)}{\partial x} C_{-k}(x) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_k \frac{1}{2\pi i m_k \omega_k^2} \frac{\partial C_k(x)}{\partial x} \int_{\varepsilon-i\infty}^{\varepsilon+i\infty} \frac{s^2}{s^2 + \omega_k^2} \tilde{C}_{-k}[x](s) e^{st} ds = 0. \end{aligned}$$

Resolvendo as integrais e agrupando termos chegamos em

$$\begin{aligned} M\ddot{x} &+ \sum_k \frac{1}{2m_k \omega_k^2} \int_0^t \left(\frac{\partial C_{-k}[x(t)]}{\partial x(t)} \frac{\partial C_k[x(t')]}{\partial x(t')} + \frac{\partial C_k[x(t)]}{\partial x(t)} \frac{\partial C_{-k}[x(t')]}{\partial x(t')} \right) \cos \omega_k(t-t') \dot{x}(t') dt', \\ &= -\frac{1}{2} \sum_k \frac{\partial C_{-k}(x)}{\partial x} \left[\left(R_k(0) + \frac{C_k(x_0)}{m_k \omega_k^2} \right) \cos \omega_k t + \frac{\dot{R}_k(0)}{\omega_k} \sin \omega_k t \right] + \sum_k \frac{C_k(x)}{2m_k \omega_k^2} \frac{\partial C_{-k}(x)}{\partial x} \\ &- \frac{1}{2} \sum_k \frac{\partial C_k(x)}{\partial x} \left[\left(R_{-k}(0) + \frac{C_{-k}(x_0)}{m_k \omega_k^2} \right) \cos \omega_k t + \frac{\dot{R}_{-k}(0)}{\omega_k} \sin \omega_k t \right] + \sum_k \frac{C_{-k}(x)}{2m_k \omega_k^2} \frac{\partial C_k(x)}{\partial x} \end{aligned} \quad (3.7)$$

que, com a substituição $C_k(x) = \kappa_k e^{ikx}$, resulta em

$$\begin{aligned} M\ddot{x} &+ \sum_k \frac{k^2 \kappa_k \kappa_{-k}}{m_k \omega_k^2} \int_0^t \cos k[x(t) - x(t')] \cos \omega_k(t-t') \dot{x}(t') dt' \\ &= \frac{i}{2} \sum_k k \kappa_{-k} e^{-ikx} \left[\left(R_k(0) + \frac{\kappa_k e^{ikx_0}}{m_k \omega_k^2} \right) \cos \omega_k t + \frac{\dot{R}_k(0)}{\omega_k} \sin \omega_k t \right] \\ &- \frac{i}{2} \sum_k k \kappa_k e^{ikx} \left[\left(R_{-k}(0) + \frac{\kappa_{-k} e^{-ikx_0}}{m_k \omega_k^2} \right) \cos \omega_k t + \frac{\dot{R}_{-k}(0)}{\omega_k} \sin \omega_k t \right]. \end{aligned} \quad (3.8)$$

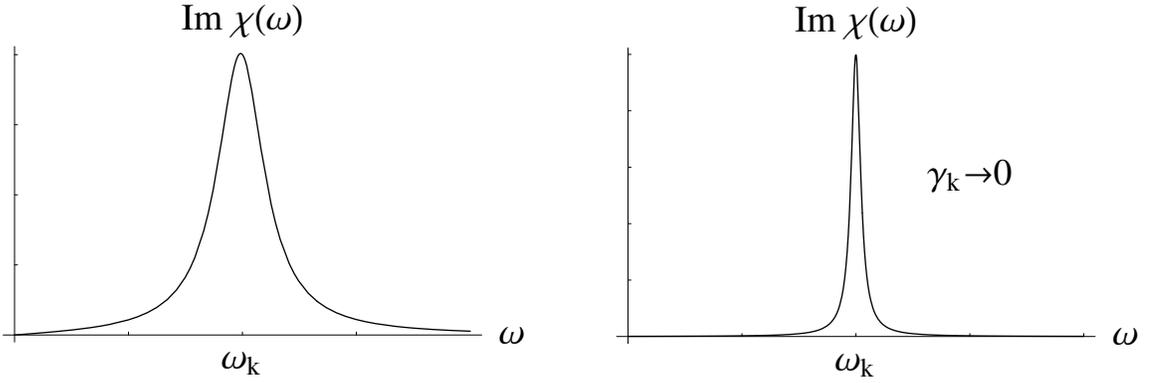


Figura 3.1: Susceptibilidade Dinâmica do Oscilador Amortecido

O termo do lado direito pode novamente ser interpretado como uma força flutuante (que depende das condições iniciais impostas ao sistema) e escrito como

$$f(t) = -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x} \sum_k \left\{ \left(C_{-k}(x) \tilde{R}_k(0) + C_k(x) \tilde{R}_{-k}(0) \right) \cos \omega_k t + \left(C_{-k}(x) \dot{R}_k(0) + C_k(x) \dot{R}_{-k}(0) \right) \frac{\sin \omega_k t}{\omega_k} \right\}. \quad (3.9)$$

Agora, vamos analisar a somatória em k do termo dissipativo de (3.8). Esta expressão pode ser escrita como

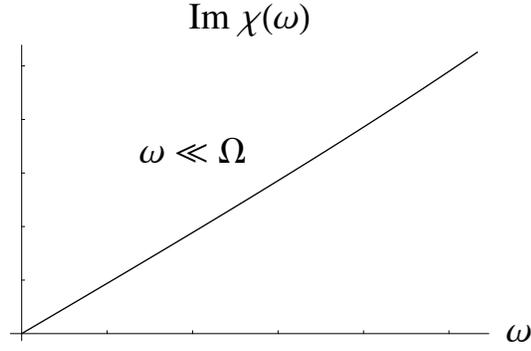
$$TD \rightarrow \sum_k \int_0^\infty d\omega 2k^2 \kappa_k \kappa_{-k} \frac{\text{Im} \chi_k^{(0)}(\omega)}{\pi \omega} \cos k[x(t) - x(t')] \cos \omega(t - t'), \quad (3.10)$$

onde $\chi_k^{(0)}(\omega)$ é a susceptibilidade dinâmica do k -ésimo oscilador. Até este ponto, os osciladores têm sido considerados como não interagentes e assim

$$\text{Im} \chi_k^{(0)}(\omega) = \frac{\pi}{2m_k \omega_k} \delta(\omega - \omega_k). \quad (3.11)$$

É preciso modificar o modelo para poder estudar de forma adequada os efeitos locais e não locais do banho sobre o nosso sistema de interesse. Isto pode ser feito se lembrarmos que, a rigor, os osciladores estão acoplados de forma que o efeito líquido desta interação residual transforma o banho em um conjunto de osciladores harmônicos amortecidos. Obviamente o banho de osciladores não - interagentes seria recuperado tomando o limite $\gamma_k \rightarrow 0$ nos osciladores amortecidos (ver fig: 3.1), onde γ_k é o coeficiente de amortecimento do k -ésimo oscilador do banho. Para cada um dos osciladores do novo conjunto teremos a susceptibilidade dinâmica $\chi_k(\omega)$, dada por

$$\text{Im} \chi_k(\omega) = \frac{\gamma_k \omega}{m_k \left[(\omega^2 - \omega_k^2)^2 + \omega^2 \gamma_k^2 \right]}. \quad (3.12)$$

Figura 3.2: $\text{Im}\chi_k(\omega)$ no limite de tempos longos

Nosso interesse principal é estudar o sistema no limite de tempos longos, ou seja, frequências pequenas comparadas com a frequência característica de corte Ω . Nesse limite $\text{Im}\chi_k(\omega) \propto \omega$, como pode ser visto na figura (3.2), e, portanto, podemos assumir

$$\text{Im}\chi_k(\omega) \approx f(k)\omega\theta(\Omega - \omega), \quad (3.13)$$

onde $f(k) \approx \frac{\gamma_k}{m_k\omega_k^4}$. Esta modificação permite-nos escrever a somatória em k como

$$\begin{aligned} & \sum_k \frac{k^2 \kappa_k \kappa_{-k}}{m_k \omega_k^2} \cos k[x(t) - x(t')] \cos \omega_k(t - t') \\ &= \int_0^\infty d\omega \sum_k \frac{2k^2 \kappa_k \kappa_{-k}}{\pi \omega} f(k) \omega \cos k[x(t) - x(t')] \cos \omega(t - t') \\ &= \sum_k 2k^2 \kappa_k \kappa_{-k} f(k) \cos k[x(t) - x(t')] \delta(t - t'), \end{aligned}$$

que substituída no termo dissipativo de (3.8) e integrada em t' nos dá

$$M\ddot{x}(t) + \eta\dot{x}(t) = f(t), \quad (3.14)$$

onde definimos

$$\eta = \sum_k k^2 \kappa_k \kappa_{-k} f(k). \quad (3.15)$$

Convém notar que com esta pequena modificação obtivemos uma relação mais estreita entre a constante de dissipação e os parâmetros microscópicos do banho de osciladores.

Para finalizar a descrição de (3.14) é importante discutir as propriedades estocásticas da força flutuante $f(t)$. Supondo que o banho esteja inicialmente em equilíbrio termodinâmico e usando a invariância translacional do mesmo, temos, no limite clássico,

$$\langle \tilde{R}_k(0) \rangle = \langle \dot{R}_k(0) \rangle = \langle \dot{R}_k(0) \tilde{R}_{k'}(0) \rangle = 0, \quad (3.16)$$

$$\left\langle \dot{R}_k(0)\dot{R}_{k'}(0) \right\rangle = \frac{k_B T}{m_k} \delta_{k(-k')} \quad \text{e} \quad \left\langle \tilde{R}_k(0)\tilde{R}_{k'}(0) \right\rangle = \frac{k_B T}{m_k \omega_k^2} \delta_{k(-k')}, \quad (3.17)$$

onde $\tilde{R}_k = R_k + \frac{C_k(x_0)}{m_k \omega_k^2}$. Assim como no caso linear pode-se mostrar que as propriedades estocásticas de $f(t)$ satisfazem $\langle f(t) \rangle = 0$ e $\langle f(t)f(t') \rangle = 2\eta k_B T \delta(t - t')$.

O modelo apresentado nesta seção nos permite reproduzir os resultados obtidos no caso do acoplamento sistema - reservatório ser da forma coordenada - coordenada com a densidade espectral ohmica, $J(\omega) = \eta\omega$. É importante salientar que com as modificações introduzidas na resposta linear do banho é possível definir separadamente escalas de tempo e comprimento, o que nos permitirá, na seção seguinte, encontrar uma interação efetiva mediada pelo reservatório quando se introduz uma segunda partícula no meio dissipativo.

3.2 Equação de movimento para duas partículas

Na seção anterior foi mostrado que, para o reservatório definido em (3.4) e o acoplamento do tipo $C_k = \kappa_k e^{ikx}$, a invariância translacional do sistema faz com que não seja necessário introduzir um contratermo na Lagrangeana. A generalização do modelo para o caso de duas partículas é direto, sendo representado pela Lagrangeana

$$L = \frac{1}{2}M\dot{x}_1^2 + \frac{1}{2}M\dot{x}_2^2 + \frac{1}{2} \sum_k m_k (\dot{R}_k \dot{R}_{-k} - \omega_k^2 R_k R_{-k}) - \frac{1}{2} \sum_k [(C_{-k}(x_1) + C_{-k}(x_2)) R_k + (C_k(x_1) + C_k(x_2)) R_{-k}]. \quad (3.18)$$

As equações de movimento obtidas desta Lagrangeana são

$$M\ddot{x}_1 + \frac{1}{2} \sum_k \left(\frac{\partial C_{-k}(x_1)}{\partial x_1} R_k + \frac{\partial C_k(x_1)}{\partial x_1} R_{-k} \right) = 0, \quad (3.19)$$

$$M\ddot{x}_2 + \frac{1}{2} \sum_k \left(\frac{\partial C_{-k}(x_2)}{\partial x_2} R_k + \frac{\partial C_k(x_2)}{\partial x_2} R_{-k} \right) = 0, \quad (3.20)$$

e

$$m_k \ddot{R}_{-k} + C_{-k}(x) + \omega_k^2 R_{-k} = 0. \quad (3.21)$$

O processo de obtenção das equações dissipativas é o mesmo que apresentado anteriormente. Usando a transformada de Laplace podemos escrever

$$\begin{aligned}
R_{-k}(t) &= \frac{1}{2\pi i} \int_{\varepsilon-i\infty}^{\varepsilon+i\infty} \left\{ \frac{sR_{-k}(0)}{s^2 + \omega_k^2} + \frac{\dot{R}_{-k}(0)}{s^2 + \omega_k^2} \right\} e^{st} ds \\
&\quad - \frac{1}{2\pi i m_k \omega_k^2} \int_{\varepsilon-i\infty}^{\varepsilon+i\infty} \left(\tilde{C}_{-k}[x_1](s) + \tilde{C}_{-k}[x_2](s) \right) e^{st} ds \\
&\quad + \frac{1}{2\pi i m_k \omega_k^2} \int_{\varepsilon-i\infty}^{\varepsilon+i\infty} \frac{s^2}{s^2 + \omega_k^2} \left(\tilde{C}_{-k}[x_1](s) + \tilde{C}_{-k}[x_2](s) \right) e^{st} ds, \tag{3.22}
\end{aligned}$$

e substituindo na equação para x_1 temos

$$\begin{aligned}
M\ddot{x}_1 &+ \sum_k \frac{1}{2m_k \omega_k^2} \int_0^t \left(\frac{\partial C_{-k}[x_1(t)]}{\partial x_1(t)} \frac{\partial C_k[x_1(t')]}{\partial x_1(t')} + \frac{\partial C_k[x_1(t)]}{\partial x_1(t)} \frac{\partial C_{-k}[x_1(t')]}{\partial x_1(t')} \right) \cos \omega_k(t-t') \dot{x}_1(t') dt' \\
&+ \sum_k \frac{1}{2m_k \omega_k^2} \int_0^t \left(\frac{\partial C_{-k}[x_1(t)]}{\partial x_1(t)} \frac{\partial C_k[x_2(t')]}{\partial x_2(t')} + \frac{\partial C_k[x_1(t)]}{\partial x_1(t)} \frac{\partial C_{-k}[x_2(t')]}{\partial x_2(t')} \right) \cos \omega_k(t-t') \dot{x}_2(t') dt' \\
&- \sum_k \frac{1}{2m_k \omega_k^2} \left(\frac{\partial C_{-k}[x_1]}{\partial x_1} C_k[x_1] + \frac{\partial C_{-k}[x_1]}{\partial x_1} C_k[x_2] + \frac{\partial C_k[x_1]}{\partial x_1} C_{-k}[x_1] + \frac{\partial C_k[x_1]}{\partial x_1} C_{-k}[x_2] \right) \tag{3.23} \\
&= -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x_1} \sum_k \left[\left(C_{-k}(x_1) \tilde{R}_k(0) + C_k(x_1) \tilde{R}_{-k}(0) \right) \cos \omega_k t \right. \\
&\quad \left. + \left(C_{-k}(x_1) \dot{R}_k(0) + C_k(x_1) \dot{R}_{-k}(0) \right) \frac{\sin \omega_k t}{\omega_k} \right],
\end{aligned}$$

com $\tilde{R}_k = R_k + \frac{C_k[x_1(0)] + C_k[x_2(0)]}{m_k \omega_k^2}$. Usando agora $C_k(x) = \kappa_k e^{ikx}$ encontramos

$$\begin{aligned}
M\ddot{x}_1 &+ \sum_k \frac{k^2 \kappa_k \kappa_{-k}}{m_k \omega_k^2} \int_0^t \cos k[x_1(t) - x_1(t')] \cos \omega_k(t-t') \dot{x}_1(t') dt' \\
&+ \sum_k \frac{k^2 \kappa_k \kappa_{-k}}{m_k \omega_k^2} \int_0^t \cos k[x_1(t) - x_2(t')] \cos \omega_k(t-t') \dot{x}_2(t') dt' \\
&+ \sum_k \frac{k \kappa_k \kappa_{-k}}{m_k \omega_k^2} \sin k[x_1(t) - x_2(t)] = f_1(t), \tag{3.24}
\end{aligned}$$

onde

$$\begin{aligned}
f_1(t) &= -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x_1} \sum_k \left\{ \left(C_{-k}(x_1) \tilde{R}_k(0) + C_k(x_1) \tilde{R}_{-k}(0) \right) \cos \omega_k t \right. \\
&\quad \left. + \left(C_{-k}(x_1) \dot{R}_k(0) + C_k(x_1) \dot{R}_{-k}(0) \right) \frac{\sin \omega_k t}{\omega_k} \right\}. \tag{3.25}
\end{aligned}$$

Usando novamente a susceptibilidade dinâmica do banho definida em (3.13) podemos escrever as somas em k como

$$\sum_k \frac{k^2 \kappa_k \kappa_{-k}}{m_k \omega_k^2} \cos k[x_i(t) - x_j(t')] \cos \omega_k(t - t') = 2 \sum_k k^2 \kappa_k \kappa_{-k} f(k) \cos k[x_i(t) - x_j(t')] \delta(t - t') \quad (3.26)$$

e

$$\begin{aligned} \sum_k \frac{k \kappa_k \kappa_{-k}}{m_k \omega_k^2} \sin k[x_1(t) - x_2(t)] &= \frac{2}{\pi} \int_0^\infty d\omega \sum_k k \kappa_k \kappa_{-k} \frac{\text{Im} \chi_k(\omega)}{\omega} \sin k[x_1(t) - x_2(t)] \\ &= \frac{2\Omega}{\pi} \sum_k k \kappa_k \kappa_{-k} f(k) \sin k[x_1(t) - x_2(t)]. \end{aligned} \quad (3.27)$$

Da seção anterior vimos que é possível definir o coeficiente de dissipação η como função das propriedades microscópicas do banho através da soma

$$\eta = \sum_k \kappa_k \kappa_{-k} f(k) k^2, \quad (3.28)$$

e, como de hábito, a soma pode ser transformada em uma integral através da substituição $\sum_k \rightarrow \frac{L}{2\pi} \int dk$, onde L é a dimensão característica do sistema. Podemos, então, definir a função

$$\eta g(k) = \frac{L}{2\pi} \kappa_k \kappa_{-k} f(k). \quad (3.29)$$

A forma exata de $g(k)$ só pode ser estabelecida se partirmos de um modelo microscópico para o reservatório, sendo necessário conhecer a resposta linear do banho e o tipo de interação que existe entre a partícula externa e o reservatório para podermos determinar os parâmetros de acoplamento κ_k . Entretanto, há inúmeras situações que podemos analisar nestes sistemas através de modelagens fenomenológicas de $g(k)$.

A principal característica de $g(k)$ é deduzida de (3.28), isto é,

$$\int_0^\infty g(k) k^2 dk = 1. \quad (3.30)$$

Existem muitas funções que satisfazem essa propriedade. Por exemplo, podemos escolher

$$g(k) = A e^{-k/k_0}, \quad (3.31)$$

onde k_0^{-1} determina a escala de comprimentos do sistema e $A = 1/(2k_0^3)$ é uma constante de normalização definida por (3.30). Usando esta função, as somas em (3.26) e (3.27), podem ser transformadas

em integrais e resultam em

$$\begin{aligned} \sum_k \frac{k^2 \kappa_k \kappa_{-k}}{m_k \omega_k^2} \cos kr \cos \omega_k(t - t') &= 2\eta \delta(t - t') \left(\frac{1}{(k_0^2 r^2 + 1)^2} - \frac{4r^2 k_0^2}{(k_0^2 r^2 + 1)^3} \right) \\ \sum_k \frac{k \kappa_k \kappa_{-k}}{m_k \omega_k^2} \sin kr &= \frac{2\Omega\eta}{\pi} \frac{r}{(k_0^2 r^2 + 1)^2}, \end{aligned} \quad (3.32)$$

A equação de movimento para a segunda partícula é obtida seguindo o mesmo procedimento e chegando finalmente a

$$\begin{aligned} M\ddot{x}_1(t) + \eta\dot{x}_1(t) + \eta \left(\frac{1}{(k_0^2[x_1(t) - x_2(t)]^2 + 1)^2} - \frac{4[x_1(t) - x_2(t)]^2 k_0^2}{(k_0^2[x_1(t) - x_2(t)]^2 + 1)^3} \right) \dot{x}_2 \\ + \frac{2\Omega\eta}{\pi} \frac{[x_1(t) - x_2(t)]}{(k_0^2[x_1(t) - x_2(t)]^2 + 1)^2} = f_1(t) \end{aligned} \quad (3.33)$$

e

$$\begin{aligned} M\ddot{x}_2(t) + \eta\dot{x}_2(t) + \eta \left(\frac{1}{(k_0^2[x_1(t) - x_2(t)]^2 + 1)^2} - \frac{4[x_1(t) - x_2(t)]^2 k_0^2}{(k_0^2[x_1(t) - x_2(t)]^2 + 1)^3} \right) \dot{x}_1 \\ - \frac{2\Omega\eta}{\pi} \frac{[x_1(t) - x_2(t)]}{(k_0^2[x_1(t) - x_2(t)]^2 + 1)^2} = f_2(t) \end{aligned} \quad (3.34)$$

com

$$\begin{aligned} f_i(t) = -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x_i} \sum_k \left\{ \left(C_{-k}(x_i) \tilde{R}_k(0) + C_k(x_i) \tilde{R}_{-k}(0) \right) \cos \omega_k t \right. \\ \left. + \left(C_{-k}(x_i) \dot{\tilde{R}}_k(0) + C_k(x_i) \dot{\tilde{R}}_{-k}(0) \right) \frac{\sin \omega_k t}{\omega_k} \right\}. \end{aligned} \quad (3.35)$$

Para melhor analisar o efeito do reservatório sobre o sistema de duas partículas vamos reescrever estas equações usando as variáveis do centro de massa e coordenada relativa. Definimos

$$q = \frac{x_1 + x_2}{2} \quad \text{e} \quad u = x_1 - x_2 \quad (3.36)$$

e obtemos as equações

$$M\ddot{u}(t) + \eta\dot{u}(t) - \eta[u(t)]\dot{u} + \frac{4\Omega\eta}{\pi} \frac{u(t)}{(k_0^2 u^2(t) + 1)^2} = f_1(t) - f_2(t) \quad (3.37)$$

e

$$M\ddot{q}(t) + \eta\dot{q}(t) + \eta[u(t)]\dot{q} = \frac{f_1(t) + f_2(t)}{2}, \quad (3.38)$$

com

$$\eta[u(t)] = \eta \left(\frac{1}{(k_0^2 u^2(t) + 1)^2} - \frac{4u^2(t) k_0^2}{(k_0^2 u^2(t) + 1)^3} \right). \quad (3.39)$$

Como é conhecido no movimento Browniano [1], a influência do reservatório pode ser representada por uma força efetiva $F(t)$ que flutua rapidamente no tempo e possui um perfil totalmente irregular e outra cujo comportamento sistemático depende da velocidade média. Este termo é o responsável pela perda de energia e leva a partícula ao seu estado de equilíbrio com o banho. Entretanto, em nosso caso, este termo contém a influência pura do banho (η) e a influência da segunda partícula mediada pelo banho ($\eta[u(t)]$).

O centro de massa apresenta um movimento dissipativo no qual o coeficiente de dissipação não é mais constante, mas depende da posição relativa das partículas. Nota-se que para distâncias relativas tais que $k_0u \rightarrow \infty$ as partículas não se enxergam e tanto o centro de massa quanto a coordenada relativa executam movimentos Brownianos puros.

Na equação para a coordenada relativa, além da dissipação, observa-se uma interação efetiva entre as partículas, induzida pelo banho, que é derivada de um potencial do tipo

$$V(k_0u) = -\frac{2\Omega\eta}{\pi k_0^2 (k_0^2 u^2(t) + 1)}. \quad (3.40)$$

O fato de ter uma interação claramente atrativa deixa em aberto a possibilidade de criar estados ligados de partículas Brownianas, esta questão não será respondida neste trabalho mas sem dúvida fará parte de pesquisas posteriores.

No limite de curtas distâncias, ou $k_0u \ll 1$, temos um potencial harmônico

$$V(k_0u \ll 1) = -\frac{M\omega^2}{2k_0^2} + \frac{M\omega^2 u^2(t)}{2}, \quad (3.41)$$

onde

$$\omega = \sqrt{\frac{4\eta\Omega}{M\pi}}, \quad (3.42)$$

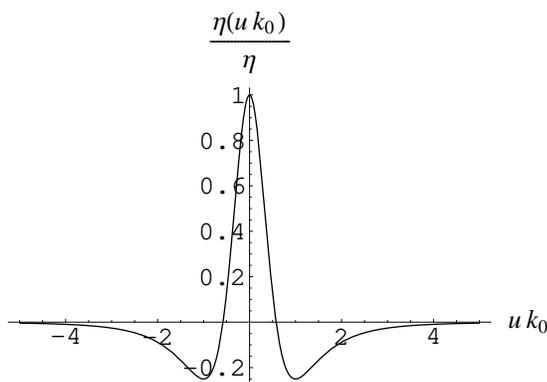
é a frequência de oscilação que depende do coeficiente de dissipação η e da frequência de corte Ω .

No limite oposto, $k_0u \gg 1$, o potencial efetivo (3.40) reproduz um potencial de longo alcance

$$V(k_0u \gg 1) = -\frac{2\Omega\eta}{\pi k_0^4 u^2(t)}. \quad (3.43)$$

Além da interação induzida pelo banho, é também importante estudar as propriedades estocásticas das forças flutuantes $f_1(t)$ e $f_2(t)$. No apêndice B mostra-se que, dentro do modelo exposto neste capítulo, as forças flutuantes possuem as características típicas do chamado ruído branco, isto é, $\langle f_i(t) \rangle = 0$ e $\langle f_i(t)f_i(t') \rangle = 2\eta k_B T \delta(t - t')$. Além disto existe uma propriedade adicional que diz respeito à distribuição espacial do sistema. As forças $f_1(t)$ e $f_2(t)$ são correlacionadas espacialmente (ver figura 3.3), isto é,

$$\langle f_1(t)f_2(t') \rangle = 2\eta[u(t)]k_B T \delta(t - t'),$$

Figura 3.3: Correlação Espacial de $f_1(t)$ e $f_2(t)$

com

$$\eta[u(t)] = \eta \left(\frac{1}{(k_0^2 u^2(t) + 1)^2} - \frac{4u^2(t)k_0^2}{(k_0^2 u^2(t) + 1)^3} \right).$$

É interessante notar que a equação (3.37) para a coordenada relativa está sujeita à força estocástica efetiva $f_u(t) \equiv f_1(t) - f_2(t)$ tal que $\langle f_u(t) \rangle = 0$ e $\langle f_u(t)f_u(t') \rangle = 4kT(\eta - \eta[u])\delta(t - t')$. Consequentemente, vemos que à medida que o termo dissipativo de (3.37) possa ser desprezado, quando $k_0 u \ll 1$, o mesmo ocorre para a flutuação de $f_u(t)$ e a dinâmica resultante é a de um oscilador harmônico com a frequência de oscilação dada por (3.42). No limite oposto, $k_0 u \gg 1$, esta mesma equação representa o movimento browniano de uma partícula livre de massa reduzida $M/2$. Para valores intermediários de $u k_0$ a coordenada relativa estará sujeita tanto à dissipação quanto a flutuações dependentes de posição.

A coordenada do centro de massa está sujeita à força estocástica $f_q(t) \equiv (f_1(t) + f_2(t))/2$ que satisfaz $\langle f_q(t) \rangle = 0$ e $\langle f_q(t)f_q(t') \rangle = kT(\eta + \eta[u])\delta(t - t')$. É fácil ver que no limite $k_0 u \gg 1$ a equação (3.38) representa o movimento de uma partícula Browniana de massa $2M$ como era de se esperar.

Capítulo 4

Operador densidade reduzido

Nos capítulos anteriores, obtivemos a equação de movimento dissipativa para o sistema. Embora a abordagem usada tenha sido desenvolvida classicamente, as equações resultantes tem a mesma forma no caso quântico, sendo necessário simplesmente pensar em termos de operadores e levar em conta os efeitos decorrentes das diferentes trajetórias possíveis. Porém, a fim de fazer uma descrição mais completa do sistema, calcularemos neste capítulo o operador densidade reduzido do sistema de interesse usando a ferramenta das integrais funcionais introduzida originalmente por Feynman[16].

4.1 Uma partícula

Estamos interessados em uma descrição reduzida do sistema que nos permita estudar apenas a evolução temporal da partícula browniana. Por conseguinte, devemos eliminar os graus de liberdade do reservatório. Inicialmente usaremos a representação integral da mecânica quântica para obter o propagador que controla a evolução temporal do operador densidade reduzido em termos do funcional que contém toda a informação do banho. Em seguida encontraremos a forma explícita deste funcional usando uma abordagem operacional dentro da versão de interação.

A evolução temporal do operador densidade do sistema composto é dada por

$$\rho(t) = \exp(-iHt/\hbar) \rho(0) \exp(iHt/\hbar), \quad (4.1)$$

que na representação de coordenadas se escreve

$$\begin{aligned} \langle x, \mathbf{R} | \rho(t) | y, \mathbf{Q} \rangle &= \iiint dx' dy' d\mathbf{R}' d\mathbf{Q}' \mathbf{K}(x, \mathbf{R}, t; x', \mathbf{R}', 0) \\ &* \langle x', \mathbf{R}' | \rho(0) | y', \mathbf{Q}' \rangle \mathbf{K}^*(y, \mathbf{Q}, t; y', \mathbf{Q}', 0), \end{aligned} \quad (4.2)$$

onde \mathbf{R} é um vetor de N componentes que representa cada grau de liberdade do banho e \mathbf{K} é a representação de coordenadas do operador de evolução temporal

$$\mathbf{K}(x, \mathbf{R}, t; x', \mathbf{R}', 0) = \langle x, \mathbf{R} | \exp(-iHt/\hbar) | x', \mathbf{R}' \rangle, \quad (4.3)$$

que, por sua vez, admite uma representação de integral de caminho

$$\mathbf{K}(x, \mathbf{R}, t; x', \mathbf{R}', 0) = \iint \mathcal{D}x \mathcal{D}\mathbf{R} \exp\left(\frac{i}{\hbar} S[x, \mathbf{R}]\right). \quad (4.4)$$

As integrações são feitas sobre caminhos $x(t')$, $y(t')$, e $\mathbf{R}(t')$, $\mathbf{Q}(t')$ com pontos extremos

$$x(0) = x', \quad x(t) = x; \quad y(0) = y', \quad y(t) = y; \quad (4.5)$$

$$\mathbf{R}(0) = \mathbf{R}', \quad \mathbf{R}(t) = \mathbf{R}'; \quad \mathbf{Q}(0) = \mathbf{Q}', \quad \mathbf{Q}(t) = \mathbf{Q}. \quad (4.6)$$

A ação em (4.4) é dada por

$$S = S_S + S_R + S_I = \int_0^t dt' (L_S + L_R + L_I), \quad (4.7)$$

onde

$$\begin{aligned} L_S &= \frac{1}{2} M \dot{x}^2, \\ L_R &= L_R[R_k, \dot{R}_k], \\ L_I &= -\frac{1}{2} \sum_k (C_{-k}(x) R_k + C_k(x) R_{-k}), \end{aligned} \quad (4.8)$$

são as Lagrangeanas do sistema de interesse, do reservatório e de interação respectivamente. Como foi mostrado anteriormente, para o tipo de acoplamento escolhido os termos de renormalização induzidos cancelam-se automaticamente e, portanto, não é necessário incluir um contratérmo.

A grandeza que contém a informação do sistema dinâmico sob a influência do banho é o operador densidade reduzido. Integrando então as coordenadas do banho temos

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}(x, y, t) &\equiv \int d\mathbf{R} \langle x, \mathbf{R} | \rho(t) | y, \mathbf{R} \rangle \\ &= \iint dx' dy' \iiint d\mathbf{R}' d\mathbf{Q}' d\mathbf{R} \mathbf{K}(x, \mathbf{R}, t; x', \mathbf{R}', 0) \\ &\quad * \langle x', \mathbf{R}' | \rho(0) | y', \mathbf{Q}' \rangle \mathbf{K}^*(y, \mathbf{R}, t; y', \mathbf{Q}', 0). \end{aligned} \quad (4.9)$$

O operador densidade reduzido no instante t depende do operador densidade inicial do sistema composto. Para simplificar o problema podemos supor que o operador densidade total em $t = 0$ é

$$\rho(0) = \tilde{\rho}(0) \rho_R(0), \quad (4.10)$$

onde $\tilde{\rho}$ é o operador densidade do sistema de interesse e $\rho_R(0) = Z_R^{-1} \exp(-\beta H_R)$ é o operador densidade canônico do banho térmico não perturbado. O estado inicial (4.10) significa que não existe interação entre o banho e o sistema de interesse em $t = 0^-$, isto é, o acoplamento é ligado de

repente¹ em $t = 0^+$.

Substituindo (4.10) em (4.9) obtemos

$$\tilde{\rho}(x, y, t) = \iint dx' dy' J(x, y, t; x', y', 0) \tilde{\rho}(x', y', 0), \quad (4.11)$$

onde $J(x, y, t; x', y', 0)$ é chamado de superpropagador, o qual descreve a evolução temporal do operador densidade reduzido. Explicitamente, o superpropagador pode ser escrito na representação de integrais de caminho como

$$J(x, y, t; x', y', 0) = \int_{x'}^x \mathcal{D}x(t') \int_{y'}^y \mathcal{D}y(t') * \exp \frac{i}{\hbar} \{ S_0 [x(t')] - S_0 [y(t')] \} F [x(t'), y(t')], \quad (4.12)$$

sendo S_0 a ação da partícula quando isolada e $F [x(t'), y(t')]$ o funcional que contém toda a influência do banho sobre o sistema de interesse. Este é o chamado funcional de influência e foi introduzido originalmente por Feynman e Vernon[18] e pode ser escrito em termos de operadores;

$$F [x(t'), y(t')] = \text{Tr}_R \left(\rho_R U_{RI}^\dagger [y(t')] U_{RI} [x(t')] \right), \quad (4.13)$$

onde $U_{RI}[x]$ é o operador de evolução temporal unitário para a Hamiltoniana dependente do tempo $H_{RI} = H_R + H_I[x(t')]$, com um dado $x(t')$ para $0 \leq t' \leq t$. O operador $U_{RI}[x]$ satisfaz a equação de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U_{RI}(t) = H_{RI}(t) U_{RI}(t), \quad (4.14)$$

com $U_{RI}(0) = 1$ e tem como solução formal

$$U_{RI}(t) = T e^{-i \int_0^t dt' H_{RI}(t')}. \quad (4.15)$$

Usando a versão de interação[19] este resultado pode ser escrito como

$$U_{RI}(t) = e^{-iH_R t/\hbar} T e^{-i \int_0^t dt' \tilde{H}_I[x(t')]/\hbar}, \quad (4.16)$$

onde $\tilde{H}_I[x(t')] = e^{iH_R t'/\hbar} H_I[x(t')] e^{-iH_R t'/\hbar}$. Inserindo (4.16) em (4.13) temos

$$F [x(t'), y(t')] = \text{Tr}_R \left(\rho_R T e^{i \int_0^t dt' \tilde{H}_I[y(t')]/\hbar} T e^{-i \int_0^t dt' \tilde{H}_I[x(t')]/\hbar} \right);$$

assumindo que o reservatório seja fracamente perturbado pela presença do sistema de interesse podemos expandir o produto cronológico até segunda ordem em \tilde{H}_I [20],

$$T e^{-i \int_0^t dt' \tilde{H}_I[x(t')]/\hbar} \approx 1 - \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \tilde{H}_I[x(t')] - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' \int_0^{t'} ds \tilde{H}_I[x(t')] \tilde{H}_I[x(s)],$$

¹Na referência [17] são descritos estados iniciais mais gerais.

e, conseqüentemente, o funcional de influência até a mesma ordem pode ser escrito como

$$F[x(t'), y(t')] \approx \text{Tr}_R \left[\rho_R \left(1 - \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \tilde{H}_I[x(t')] - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' \int_0^{t'} ds \tilde{H}_I[x(t')] \tilde{H}_I[x(s)] \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \tilde{H}_I[y(t')] + \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' \int_0^{t'} ds \tilde{H}_I[y(t')] \tilde{H}_I[x(s)] - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' \int_0^{t'} ds \tilde{H}_I[y(s)] \tilde{H}_I[y(t')] \right) \right].$$

Agora traçamos as variáveis do reservatório e obtemos

$$F[x(t'), y(t')] \approx 1 - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' \int_0^{t'} ds \left(\langle \tilde{H}_I[x(t')] \tilde{H}_I[x(s)] \rangle + \langle \tilde{H}_I[y(s)] \tilde{H}_I[y(t')] \rangle \right. \\ \left. - \langle \tilde{H}_I[y(t')] \tilde{H}_I[x(s)] \rangle - \langle \tilde{H}_I[y(s)] \tilde{H}_I[x(t')] \rangle \right).$$

Como estamos considerando só os termos até segunda ordem em $\tilde{H}_I[x(t')]$ o funcional anterior pode ser obtido de

$$F[x(t'), y(t')] = \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' \int_0^{t'} ds \left(\langle \tilde{H}_I[x(t')] \tilde{H}_I[x(s)] \rangle + \langle \tilde{H}_I[y(s)] \tilde{H}_I[y(t')] \rangle \right. \right. \\ \left. \left. - \langle \tilde{H}_I[y(t')] \tilde{H}_I[x(s)] \rangle - \langle \tilde{H}_I[y(s)] \tilde{H}_I[x(t')] \rangle \right) \right\}. \quad (4.17)$$

Segundo o tipo de acoplamento escolhido podemos escrever as médias como

$$\langle \tilde{H}_I[x(t')] \tilde{H}_I[x(s)] \rangle \\ = \frac{1}{4} \sum_{k, k'} \langle C_{-k}[x(t')] C_{-k'}[x(s)] R_k(t') R_{k'}(s) + C_{-k}[x(t')] C_{k'}[x(s)] R_k(t') R_{-k'}(s) \\ + C_k[x(t')] C_{-k'}[x(s)] R_{-k}(t') R_{k'}(s) + C_k[x(t')] C_{k'}[x(s)] R_{-k}(t') R_{-k'}(s) \rangle$$

e evocando a invariância translacional do banho temos que, $\langle R_k(t') R_{k'}(s) \rangle = 0$, a menos que $k' = -k$, o que nos permite simplificar a expressão anterior efetuando-se a soma em k' ,

$$\langle \tilde{H}_I[x(t')] \tilde{H}_I[x(s)] \rangle = \frac{1}{2} \sum_k \{ C_{-k}[x(t')] C_k[x(s)] + C_k[x(t')] C_{-k}[x(s)] \} \langle R_k(t') R_{-k}(s) \rangle. \quad (4.18)$$

Usando o teorema de flutuação dissipação, podemos relacionar as médias acima com a resposta linear do banho (ver apêndice A.1),

$$\alpha_k(t' - s) = \langle R_k(t') R_{-k}(s) \rangle = \frac{\hbar}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \text{Im} \tilde{\chi}_k(\omega) \frac{e^{-i\omega(t'-s)}}{1 - e^{-\omega\hbar\beta}}, \quad (4.19)$$

onde $\tilde{\chi}_k(\omega)$ é a susceptibilidade dinâmica do banho considerado. Então, as médias em (4.17) podem

ser escritas como

$$\langle \tilde{H}_I[x(t')] \tilde{H}_I[x(s)] \rangle = \frac{1}{2} \sum_k \{ C_{-k}[x(t')] C_k[x(s)] + C_k[x(t')] C_{-k}[x(s)] \} \alpha_k(t' - s), \quad (4.20)$$

$$\langle \tilde{H}_I[y(s)] \tilde{H}_I[y(t')] \rangle = \frac{1}{2} \sum_k \{ C_{-k}[y(s)] C_k[y(t')] + C_k[y(s)] C_{-k}[y(t')] \} \alpha_k^\dagger(t' - s), \quad (4.21)$$

$$\langle \tilde{H}_I[y(s)] \tilde{H}_I[x(t')] \rangle = \frac{1}{2} \sum_k \{ C_{-k}[y(s)] C_k[x(t')] + C_k[y(s)] C_{-k}[x(t')] \} \alpha_k^\dagger(t' - s), \quad (4.22)$$

e

$$\langle \tilde{H}_I[y(t')] \tilde{H}_I[x(s)] \rangle = \frac{1}{2} \sum_k \{ C_{-k}[y(t')] C_k[x(s)] + C_k[y(t')] C_{-k}[x(s)] \} \alpha_k(t' - s). \quad (4.23)$$

Substituindo os termos acima no funcional de influência e usando o coeficiente de acoplamento $C_k[x(t)] = \kappa_k e^{ikx(t)}$, temos

$$\begin{aligned} & F[x(t'), y(t')] \\ &= \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' \int_0^{t'} ds \sum_k [\kappa_k \kappa_{-k} (\cos k[x(t') - x(s)] - \cos k[y(t') - x(s)]) \alpha_k(t' - s) \right. \\ & \left. + \kappa_k \kappa_{-k} (\cos k[y(t') - y(s)] - \cos k[y(s) - x(t')]) \alpha_k^\dagger(t' - s) \right\}. \end{aligned} \quad (4.24)$$

Agora, é necessário conhecer a resposta linear do sistema e para isso, vamos supor que a parte imaginária da suscetibilidade dinâmica do banho tenha a forma definida em (3.13)

$$\text{Im} \tilde{\chi}_k(\omega) = f(k) \omega \theta(\Omega - \omega). \quad (4.25)$$

Esta dependência funcional foi estudada anteriormente para ambientes fermiônicos [21, 20] e no nosso caso permite separar as escalas de tempo e comprimento associadas à interação com o banho. A linearidade em ω fornece um efeito instantâneo (caso ôhmico) e a função $f(k)$ é responsável pela não localidade da interação.

Usando a paridade de $\text{Im} \tilde{\chi}_k(\omega)$, a correlação $\alpha_k(t' - s)$ pode ser escrita como

$$\alpha_k(t' - s) = \frac{\hbar}{\pi} \int_0^\infty d\omega \text{Im} \tilde{\chi}_k(\omega) (\cos \omega(t' - s) \coth(\hbar\beta\omega/2) - i \sin \omega(t' - s)), \quad (4.26)$$

e podemos ainda separar esta expressão na sua parte real e imaginária para reescrever o funcional de influência como

$$\begin{aligned}
& F[x(t'), y(t')] \\
&= \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' \int_0^{t'} ds \sum_k \kappa_k \kappa_{-k} [(\cos k[x(t') - x(s)] - \cos k[y(t') - x(s)]) \alpha_k^{(R)}(t' - s) \right. \\
&+ i (\cos k[x(t') - x(s)] - \cos k[y(t') - x(s)]) \alpha_k^{(I)}(t' - s) \\
&+ (\cos k[y(t') - y(s)] - \cos k[y(s) - x(t')]) \alpha_k^{(R)}(t' - s) \\
&\left. - i (\cos k[y(t') - y(s)] - \cos k[y(s) - x(t')]) \alpha_k^{(I)}(t' - s) \right\}, \tag{4.27}
\end{aligned}$$

onde

$$\alpha_k^{(R)}(t' - s) = \frac{\hbar}{\pi} \int_0^\infty d\omega \operatorname{Im} \tilde{\chi}_k(\omega) \cos \omega(t' - s) \coth(\hbar\beta\omega/2) \tag{4.28}$$

e

$$\alpha_k^{(I)}(t' - s) = -\frac{\hbar}{\pi} \int_0^\infty d\omega \operatorname{Im} \tilde{\chi}_k(\omega) \sin \omega(t' - s). \tag{4.29}$$

Usando a forma (4.25) podemos escrever a parte imaginária de $\alpha_k(t' - s)$ como

$$\alpha_k^{(I)}(t' - s) = -\frac{\hbar}{\pi} f(k) \int_0^\Omega d\omega \frac{d}{ds} \cos \omega(t' - s).$$

Substituindo esta expressão na integral da parte imaginária do expoente em (4.27) e integrando por partes com respeito a s temos

$$\begin{aligned}
\int_0^t dt' \int_0^{t'} ds [t', s] \alpha_k^{(I)}(t' - s) &= -\frac{\hbar}{\pi} f(k) \left\{ \int_0^t dt' \Omega [t', s = t'] - \int_0^t dt' [t', s = 0] \frac{\sin \Omega t'}{t'} \right. \\
&\quad \left. - \int_0^t dt' \int_0^{t'} ds \frac{\sin \Omega(t' - s)}{(t' - s)} \frac{d}{ds} [t', s] \right\},
\end{aligned}$$

com

$$[t', s] \equiv \cos k[x(t') - x(s)] - \cos k[y(t') - x(s)] - \cos k[y(t') - y(s)] + \cos k[y(s) - x(t')].$$

No limite de tempos longos, $t \gg \Omega^{-1}$, podemos aproximar

$$\frac{1}{\pi} \frac{\sin \Omega(t' - s)}{(t' - s)} \approx \delta(t' - s);$$

o que nos permite simplificar o nosso resultado

$$\begin{aligned} \int_0^t dt' \int_0^{t'} ds [t', s] \alpha_k^{(I)}(t' - s) &= -\hbar f(k) \left\{ \frac{\Omega}{\pi} \int_0^t dt' [t', s = t'] - \int_0^t dt' [t', s = 0] \delta(t') \right. \\ &\quad \left. - \int_0^t dt' \int_0^{t'} ds \delta(t' - s) \frac{d}{ds} [t', s] \right\} \\ &= -\hbar f(k) \left\{ \frac{\Omega}{\pi} \int_0^t dt' [t', s = t'] - \frac{1}{2} \int_0^t dt' \frac{d}{ds} [t', s] \Big|_{s=t'} \right\}. \end{aligned}$$

A segunda integral em t' anula-se porque estamos considerando que o acoplamento é ligado em $t = 0^+$ [22].

Da definição de $[t', s]$ encontramos

$$[t', s = t'] = \cos k[x(t') - x(t')] - \cos k[y(t') - x(t')] - \cos k[y(t') - y(t')] + \cos k[y(t') - x(t')] = 0,$$

e

$$\begin{aligned} \frac{d}{ds} [t', s] \Big|_{s=t'} &= k \sin k[x(t') - x(s)] \dot{x}(s) - k \sin k[y(t') - x(s)] \dot{x}(s) \\ &\quad - k \sin k[y(t') - y(s)] \dot{y}(s) - k \sin k[y(s) - x(t')] \dot{y}(s) \\ &= -k \sin k[y(t') - x(t')] (\dot{x}(t') + \dot{y}(t')), \end{aligned}$$

e, portanto, o termo de renormalização do potencial cancela-se automaticamente e não é necessário incluir um contratérmo na Hamiltoniana inicial. A razão física deste fato já foi analisada anteriormente e reflete a invariância translacional do nosso modelo.

Uma vez efetuada a integração na parte imaginária da fase, o funcional de influência fica

$$\begin{aligned} F[x(t'), y(t')] &= \exp \left\{ \frac{i}{2\hbar} \sum_k \kappa_k \kappa_{-k} f(k) k \int_0^t dt' \sin k[y(t') - x(t')] (\dot{x}(t') + \dot{y}(t')) \right. \\ &\quad - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' \int_0^{t'} ds \sum_k \kappa_k \kappa_{-k} [\cos k[x(t') - x(s)] - \cos k[y(t') - x(s)] \\ &\quad \left. + \cos k[y(t') - y(s)] - \cos k[y(s) - x(t')] \right] \alpha_k^{(R)}(t' - s) \Big\}. \end{aligned} \quad (4.30)$$

Para simplificar ainda mais o funcional de influência, podemos supor que o movimento da partícula seja tal que as flutuações das trajetórias em torno da trajetória do centro de massa do pacote estejam restritas a uma região pequena comparada com algum comprimento característico do banho, k_0^{-1} . Assim, podemos assumir $k(y(t') - x(t')) \ll 1$ que nos permite aproximar

$$\sum_k \kappa_k \kappa_{-k} f(k) k \sin k[y(t') - x(t')] = \eta(y(t') - x(t')),$$

com

$$\eta = \sum_k \kappa_k \kappa_{-k} f(k) k^2, \quad (4.31)$$

como foi definido no capítulo anterior.

Dentro da mesma aproximação, o integrando da parte real do expoente em (4.30) pode ser escrito como

$$\begin{aligned} \cos k[x(t') - x(s)] - \cos k[y(t') - x(s)] + \cos k[y(t') - y(s)] - \cos k[y(s) - x(t')] \\ = k^2[x(t') - y(t')][x(s) - y(s)], \end{aligned}$$

o que nos leva diretamente a

$$\begin{aligned} F[x(t'), y(t')] = \exp \left\{ \frac{i\eta}{2\hbar} \int_0^t dt' (y(t') - x(t')) (\dot{x}(t') + \dot{y}(t')) \right. \\ \left. - \frac{\eta}{\hbar\pi} \int_0^t dt' \int_0^{t'} ds \int_0^\infty d\omega \omega \coth\left(\frac{\hbar\beta\omega}{2}\right) (x(t') - y(t')) \cos \omega(t' - s)(x(s) - y(s)) \right\}, \end{aligned}$$

que coincide com o funcional de influência obtido usando um banho de osciladores não interagentes, com densidade espectral $J(\omega) = \eta\omega$, acoplados linearmente à variável de interesse.

4.2 Duas partículas

Introduzindo uma segunda partícula no meio dissipativo encontraremos que, mesmo na aproximação instantânea ($\text{Im}\chi_k(\omega) \propto \omega$) o acoplamento não linear induz termos não-locais que dão conta da interação efetiva entre as partículas brownianas.

A Lagrangeana de nosso sistema composto é

$$L = L_S + L_R + L_I, \quad (4.32)$$

sendo L_S a Lagrangeana do sistema de duas partículas quando isoladas

$$L_S = \frac{1}{2}M\dot{x}_1^2 + \frac{1}{2}M\dot{x}_2^2, \quad (4.33)$$

L_R a Lagrangeana do reservatório definida na seção anterior e L_I o termo de interação definido como

$$L_I = -\frac{1}{2} \sum_k [(C_{-k}(x_1) + C_{-k}(x_2)) R_k + (C_k(x_1) + C_k(x_2)) R_{-k}]. \quad (4.34)$$

A evolução temporal do operador densidade reduzido do sistema de duas partículas é generalizada diretamente como (4.11)

$$\tilde{\rho}(x_1, x_2, y_1, y_2, t) = \iiint dx'_1 dx'_2 dy'_1 dy'_2 J(x_1, x_2, y_1, y_2, t; x'_1, x'_2, y'_1, y'_2, 0) \tilde{\rho}(x'_1, x'_2, y'_1, y'_2, 0) \quad (4.35)$$

e o superpropagador J para o sistema de duas partículas é dado por

$$J(x_1, x_2, y_1, y_2, t; x'_1, x'_2, y'_1, y'_2, 0) = \int_{x'_1}^{x_1} \int_{x'_2}^{x_2} \int_{y'_1}^{y_1} \int_{y'_2}^{y_2} \mathcal{D}x_1(t') \mathcal{D}x_2(t') \mathcal{D}y_1(t') \mathcal{D}y_2(t') \\ * \exp \frac{i}{\hbar} \{ S_0 [x_1(t'), x_2(t')] - S_0 [y_1(t'), y_2(t')] \} * F [x_1(t'), x_2(t'), y_1(t'), y_2(t')], \quad (4.36)$$

onde S_0 é a ação do sistema de duas partículas quando isolado e F é o funcional de influência que em termos de operadores pode ser escrito como

$$F [x_1(t'), x_2(t'), y_1(t'), y_2(t')] = \text{Tr}_R \left(\rho_R U_{RI}^\dagger [y_1(t'), y_2(t')] U_{RI} [x_1(t'), x_2(t')] \right), \quad (4.37)$$

aqui $U_{RI} [x_1(t'), x_2(t')]$ é o operador de evolução temporal unitário para a Hamiltoniana dependente do tempo $H_{RI} = H_R + H_I [x_1(t'), x_2(t')]$, com um dado $x_1(t')$ e $x_2(t')$, sendo $0 \leq t' \leq t$.

A generalização do funcional de influência para o caso de duas partículas é direta e, portanto, o resultado considerando os termos até segunda ordem em $H_I [x_1(t'), x_2(t')]$ é

$$F [x_1(t'), x_2(t'), y_1(t'), y_2(t')] = \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' \int_0^{t'} ds \right. \\ \left. \left(\left\langle \tilde{H}_I [x_1(t'), x_2(t')] \tilde{H}_I [x_1(s), x_2(s)] \right\rangle + \left\langle \tilde{H}_I [y_1(s), y_2(s)] \tilde{H}_I [y_1(t'), y_2(t')] \right\rangle \right. \right. \\ \left. \left. - \left\langle \tilde{H}_I [y_1(t'), y_2(t')] \tilde{H}_I [x_1(s), x_2(s)] \right\rangle - \left\langle \tilde{H}_I [y_1(s), y_2(s)] \tilde{H}_I [x_1(t'), x_2(t')] \right\rangle \right) \right\}.$$

As médias são, como anteriormente, tomadas com respeito à matriz densidade do banho em equilíbrio e, usando o teorema de flutuação dissipação, podemos relacioná-las com a resposta dinâmica do banho

$$\left\langle \tilde{H}_I [x_1(t'), x_2(t')] \tilde{H}_I [x_1(s), x_2(s)] \right\rangle = \frac{1}{2} \sum_k \{ C_{-k} [x_1(t'), x_2(t')] C_k [x_1(s), x_2(s)] \\ + C_k [x_1(t'), x_2(t')] C_{-k} [x_1(s), x_2(s)] \} \alpha_k(t' - s), \quad (4.38)$$

$$\left\langle \tilde{H}_I [y_1(s), y_2(s)] \tilde{H}_I [y_1(t'), y_2(t')] \right\rangle = \frac{1}{2} \sum_k \{ C_{-k} [y_1(s), y_2(s)] C_k [y_1(t'), y_2(t')] \\ C_k [y_1(s), y_2(s)] C_{-k} [y_1(t'), y_2(t')] \} \alpha_k^\dagger(t' - s), \quad (4.39)$$

$$\left\langle \tilde{H}_I [y_1(s), y_2(s)] \tilde{H}_I [x_1(t'), x_2(t')] \right\rangle = \frac{1}{2} \sum_k \{ C_{-k} [y_1(s), y_2(s)] C_k [x_1(t'), x_2(t')] \\ + C_k [y_1(s), y_2(s)] C_{-k} [x_1(t'), x_2(t')] \} \alpha_k^\dagger(t' - s), \quad (4.40)$$

e

$$\begin{aligned} \langle \tilde{H}_I[y_1(t'), y_2(t')] \tilde{H}_I[x_1(s), x_2(s)] \rangle &= \frac{1}{2} \sum_k \{ C_{-k}[y_1(t'), y_2(t')] C_k[x_1(s), x_2(s)] \\ &\quad + C_k[y_1(t'), y_2(t')] C_{-k}[x_1(s), x_2(s)] \} \alpha_k(t' - s). \end{aligned} \quad (4.41)$$

Usando a forma explícita de $C_k[x] = \kappa_k e^{ikx}$ obtemos

$$\begin{aligned} F[x_1(t'), x_2(t'), y_1(t'), y_2(t')] &= \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' \int_0^{t'} ds \sum_k \kappa_k \kappa_{-k} \sum_{i,j=1}^2 [\cos k[x_i(t') - x_j(s)] \right. \\ &\quad \left. + \cos k[y_i(t') - y_j(s)] - \cos k[y_i(t') - x_j(s)] - \cos k[x_i(t') - y_j(s)] \right\} \alpha_k^{(R)}(t' - s) \\ &* \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar^2} \int_0^t dt' \int_0^{t'} ds \sum_k \kappa_k \kappa_{-k} \sum_{i,j=1}^2 [\cos k[x_i(t') - x_j(s)] - \cos k[y_i(t') - y_j(s)] \right. \\ &\quad \left. - \cos k[y_i(t') - x_j(s)] + \cos k[x_i(t') - y_j(s)] \right\} \alpha_k^{(I)}(t' - s), \end{aligned} \quad (4.42)$$

onde $\alpha_k^{(R)}(t' - s)$ e $\alpha_k^{(I)}(t' - s)$ são as partes imaginária e real de $\alpha_k(t' - s)$, já definidas em (4.29). Inserindo a parte imaginária da susceptibilidade dinâmica do banho, $\text{Im} \tilde{\chi}_k(\omega) = f(k) \omega \theta(\omega - \Omega)$ e repetindo o cálculo feito para uma partícula, podemos escrever a integral dupla da parte imaginária do expoente em (4.42) como

$$\begin{aligned} \int_0^t dt' \int_0^{t'} ds [t', s] \alpha_k^{(I)}(t' - s) &= -\hbar f(k) \left\{ \frac{2\Omega}{\pi} \int_0^t dt' (\cos k[x_1(t') - x_2(t')] - \cos k[y_1(t') - y_2(t')]) \right. \\ &\quad - \frac{k}{2} \int_0^t dt' (\sin k[x_1(t') - x_2(t')] [\dot{x}_2(t') - \dot{x}_1(t')] - \sin k[y_1(t') - y_2(t')] [\dot{y}_2(t') - \dot{y}_1(t')]) \\ &\quad + \sin k[x_1(t') - y_1(t')] [\dot{x}_1(t') + \dot{y}_1(t')] + \sin k[x_2(t') - y_2(t')] [\dot{x}_2(t') + \dot{y}_2(t')] \\ &\quad \left. - \sin k[y_1(t') - x_2(t')] [\dot{x}_2(t') + \dot{y}_1(t')] + \sin k[x_1(t') - y_2(t')] [\dot{x}_1(t') + \dot{y}_2(t')] \right\}. \end{aligned} \quad (4.43)$$

A forma final do funcional de influência é então

$$\begin{aligned}
& F [x_1(t'), x_2(t'), y_1(t'), y_2(t')] \\
&= \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar\pi} \sum_k \kappa_k \kappa_{-k} f(k) \int_0^t dt' \int_0^{t'} ds \int_0^\infty d\omega \omega \sum_{i,j=1}^2 [\cos k[x_i(t') - x_j(s)] \right. \\
&+ \cos k[y_i(t') - y_j(s)] - \cos k[y_i(t') - x_j(s)] - \cos k[x_i(t') - y_j(s)] \left. \cos \omega(t' - s) \coth(\hbar\beta\omega/2) \right\} \\
&* \exp \left\{ -\frac{i}{2\hbar} \sum_k \kappa_k \kappa_{-k} k f(k) \int_0^t dt' \left(\sum_{i,j=1}^2 \sin k[x_i(t') - y_j(t')] [\dot{x}_i(t') + \dot{y}_j(t')] \right) \right. \\
&+ \sin k[x_1(t') - x_2(t')] [\dot{x}_2(t') - \dot{x}_1(t')] - \sin k[y_1(t') - y_2(t')] [\dot{y}_2(t') - \dot{y}_1(t')] \left. \right\} \\
&+ \frac{i2\Omega}{\hbar\pi} \sum_k \kappa_k \kappa_{-k} f(k) \int_0^t dt' (\cos k[x_1(t') - x_2(t')] - \cos k[y_1(t') - y_2(t')]) \left. \right\}. \tag{4.44}
\end{aligned}$$

O funcional acima está escrito dentro da aproximação instantânea (Markoviana) e contém a influência não - local do banho. Nosso interesse é estudar os termos que correspondem à interação mediada pelo reservatório e, para tanto, podemos repetir o mesmo argumento usado para o caso de uma única partícula e assumir que as flutuações quânticas das trajetórias de cada uma delas fiquem restritas a regiões de comprimento característico, k_0^{-1} , em torno das trajetórias dos respectivos centros de massa. Assim, podemos aproximar os termos de uma partícula em nosso funcional até segunda ordem em $k[x_i(t') - y_i(s)]$ e obter

$$\begin{aligned}
& F [x_1(t'), x_2(t'), y_1(t'), y_2(t')] = F [x_1(t'), y_1(t')] F [x_2(t'), y_2(t')] \\
&* \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar\pi} \sum_k \kappa_k \kappa_{-k} f(k) \int_0^t dt' \int_0^{t'} ds \int_0^\infty d\omega \omega \sum_{i \neq j=1}^2 [\cos k[x_i(t') - x_j(s)] \right. \\
&+ \cos k[y_i(t') - y_j(s)] - \cos k[y_i(t') - x_j(s)] - \cos k[x_i(t') - y_j(s)] \left. \cos \omega(t' - s) \coth(\hbar\beta\omega/2) \right\} \\
&* \exp \left\{ -\frac{i}{2\hbar} \sum_k \kappa_k \kappa_{-k} k f(k) \int_0^t dt' \left(\sum_{i \neq j=1}^2 \sin k[x_i(t') - y_j(t')] [\dot{x}_i(t') + \dot{y}_j(t')] \right) \right. \\
&+ \sin k[x_1(t') - x_2(t')] [\dot{x}_2(t') - \dot{x}_1(t')] - \sin k[y_1(t') - y_2(t')] [\dot{y}_2(t') - \dot{y}_1(t')] \left. \right\} \\
&+ \frac{i2\Omega}{\hbar\pi} \sum_k \kappa_k \kappa_{-k} f(k) \int_0^t dt' (\cos k[x_1(t') - x_2(t')] - \cos k[y_1(t') - y_2(t')]) \left. \right\}, \tag{4.45}
\end{aligned}$$

com

$$\begin{aligned}
& F[x(t'), y(t')] = \exp \left\{ \frac{i\eta}{2\hbar} \int_0^t dt' (y(t') - x(t')) (\dot{x}(t') + \dot{y}(t')) \right. \\
&\left. - \frac{\eta}{\hbar\pi} \int_0^t dt' \int_0^{t'} ds \int_0^\infty d\omega \omega \coth\left(\frac{\hbar\beta\omega}{2}\right) (x(t') - y(t')) \cos \omega(t' - s) (x(s) - y(s)) \right\}. \tag{4.46}
\end{aligned}$$

$F[x(t'), y(t')]$, como esperado, coincide com o funcional de influência correspondente a um banho

de osciladores harmônicos não interagentes, com densidade espectral $J(\omega) = \eta\omega$, acoplado linearmente com as duas partículas.

Os dois primeiros termos na parte imaginária de (4.45) podem ser integrados diretamente e assim a forma final de nosso funcional é

$$\begin{aligned}
 F[x_1(t'), x_2(t'), y_1(t'), y_2(t')] &= F[x_1(t'), y_1(t')] F[x_2(t'), y_2(t')] \\
 &* \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar\pi} \sum_k \kappa_k \kappa_{-k} f(k) \int_0^t dt' \int_0^{t'} ds \int_0^\infty d\omega \omega \sum_{i \neq j=1}^2 [\cos k[x_i(t') - x_j(s)] \right. \\
 &+ \cos k[y_i(t') - y_j(s)] - \cos k[y_i(t') - x_j(s)] - \cos k[x_i(t') - y_j(s)] \left. \cos \omega(t' - s) \coth(\hbar\beta\omega/2) \right\} \\
 &* \exp \left\{ -\frac{i}{2\hbar} \sum_k \kappa_k \kappa_{-k} k f(k) D_k[x(t), y(t)] \right. \\
 &- \frac{i}{2\hbar} \sum_k \kappa_k \kappa_{-k} k f(k) \int_0^t dt' \sum_{i \neq j=1}^2 \sin k[x_i(t') - y_j(t')] [\dot{x}_i(t') + \dot{y}_j(t')] \\
 &+ \left. \frac{i2\Omega}{\hbar\pi} \sum_k \kappa_k \kappa_{-k} f(k) \int_0^t dt' (\cos k[x_1(t') - x_2(t')] - \cos k[y_1(t') - y_2(t')]) \right\}, \tag{4.47}
 \end{aligned}$$

com

$$\begin{aligned}
 D_k[x(t), y(t)] &= \frac{1}{k} \cos k[x_1(t) - x_2(t)] - \frac{1}{k} \cos k[x_1(0) - x_2(0)] \\
 &- \frac{1}{k} \cos k[y_1(t) - y_2(t)] + \frac{1}{k} \cos k[y_1(0) - y_2(0)]. \tag{4.48}
 \end{aligned}$$

O funcional (4.47) está formado por três partes claramente definidas; as duas primeiras correspondem à influência direta do banho sobre cada partícula e a terceira leva em conta a interação entre as partículas mediada pelo banho. Para observar melhor esta interação é necessário resolver somas do tipo

$$\begin{aligned}
 \sum_k \kappa_k \kappa_{-k} f(k) \cos kr &= \frac{L}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk \kappa_k \kappa_{-k} f(k) \cos kr \\
 \sum_k \kappa_k \kappa_{-k} k f(k) \sin kr &= \frac{L}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk \kappa_k \kappa_{-k} k f(k) \sin kr, \tag{4.49}
 \end{aligned}$$

onde fizemos a substituição $\sum_k \rightarrow \frac{L}{2\pi} \int dk$. Da aproximação local feita acima para os termos de uma partícula encontramos

$$\eta = \frac{L}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk \kappa_k \kappa_{-k} f(k) k^2.$$

Portanto, podemos supor

$$\frac{L}{2\pi} \kappa_k \kappa_{-k} f(k) = \eta g(k), \tag{4.50}$$

e, como na seção (3.2), escolher

$$g(k) = A e^{-k/k_0}, \tag{4.51}$$

onde k_0^{-1} determina a escala de comprimentos do sistema e $A = 1/(2k_0^3)$ é a constante de normalização definida por (3.30).

As somas em (4.49) podem ser escritas como

$$\begin{aligned} \frac{L}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk \kappa_k \kappa_{-k} f(k) \cos kr &= \eta \int_{-\infty}^{\infty} dk \frac{e^{-k/k_0}}{2k_0^3} \cos kr = \frac{\eta}{2k_0^2} \frac{1}{k_0^2 r^2 + 1} \\ \frac{L}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk \kappa_k \kappa_{-k} k f(k) \sin kr &= \eta \int_{-\infty}^{\infty} dk \frac{k e^{-k/k_0}}{2k_0^3} \sin kr = \frac{\eta r}{(k_0^2 r^2 + 1)^2}, \end{aligned} \quad (4.52)$$

que substituídas no funcional (4.47) nos dão

$$\begin{aligned} F[x_1(t'), x_2(t'), y_1(t'), y_2(t')] &= F[x_1(t'), y_1(t')] F[x_2(t'), y_2(t')] \\ * \exp \left\{ -\frac{\eta}{2\hbar\pi k_0^2} \int_0^t dt' \int_0^{t'} ds \int_0^\infty d\omega \omega \sum_{i \neq j=1}^2 \left[\frac{1}{k_0^2 [x_i(t') - x_j(s)]^2 + 1} + \frac{1}{k_0^2 [y_i(t') - y_j(s)]^2 + 1} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{1}{k_0^2 [y_i(t') - x_j(s)]^2 + 1} - \frac{1}{k_0^2 [x_i(t') - y_j(s)]^2 + 1} \right] \cos \omega(t' - s) \coth(\hbar\beta\omega/2) \right\} \\ * \exp \left\{ -\frac{i}{2\hbar} D[x(t), y(t)] - \frac{i\eta}{2\hbar} \int_0^t dt' \sum_{i \neq j=1}^2 \frac{[x_i(t') - y_j(t')][\dot{x}_i(t') + \dot{y}_j(t')]}{(k_0^2 [x_i(t') - y_j(t')]^2 + 1)^2} \right. \\ &\quad \left. + \frac{i\eta\Omega}{\hbar\pi k_0^2} \int_0^t dt' \left(\frac{1}{k_0^2 [x_1(t') - x_2(t')]^2 + 1} - \frac{1}{k_0^2 [y_1(t') - y_2(t')]^2 + 1} \right) \right\}, \end{aligned} \quad (4.53)$$

com

$$D[x(t), y(t)] = \frac{\eta}{2k_0^2} \left(\frac{1}{k_0^2 [x_1(t) - x_2(t)]^2 + 1} - \frac{1}{k_0^2 [x_1(0) - x_2(0)]^2 + 1} - \frac{1}{k_0^2 [y_1(t) - y_2(t)]^2 + 1} + \frac{1}{k_0^2 [y_1(0) - y_2(0)]^2 + 1} \right).$$

Até aqui, fomos capazes de expressar, através da integração funcional, o operador que carrega toda a influência do banho sobre o sistema de dois corpos. Nota-se que esta influência manifesta-se temporal e espacialmente. Em geral estes fenômenos não são independentes, o que se constata por aparecerem juntos na susceptibilidade dinâmica do reservatório. Porém, mostramos que no limite de tempos longos é possível estudar esses efeitos separadamente chegando assim a uma interação efetiva mediada pelo meio dissipativo.

4.3 Evolução de dois pacotes simples

Finalmente, vamos obter a evolução temporal da matriz densidade de um sistema de duas partículas livres percorrendo um meio dissipativo. Cada uma delas será representada por um pacote gaussiano. Para facilitar o cálculo vamos supor que as coordenadas que caracterizam o centro de cada pacote têm valores muito próximos ou que estão confinadas a uma região pequena comparada com k_0^{-1} . Isto é, as partículas encontram-se no fundo do potencial efetivo que surge da influência do banho

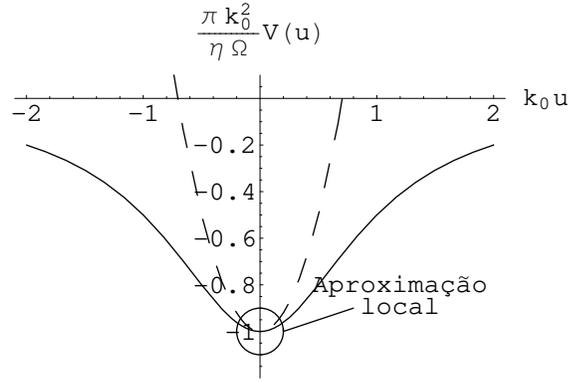


Figura 4.1: Potencial Efetivo

(figura 4.1) e, desta forma, podemos aproximar o funcional até segunda ordem em $k_0[x_i(t') - y_j(s)]$. Fazendo isso chegamos à versão linearizada do super-propagador

$$\begin{aligned}
J(x_1, x_2, y_1, y_2, t; x'_1, x'_2, y'_1, y'_2, 0) &= \int_{x'_1}^{x_1} \int_{x'_2}^{x_2} \int_{y'_1}^{y_1} \int_{y'_2}^{y_2} \mathcal{D}x_1(t') \mathcal{D}x_2(t') \mathcal{D}y_1(t') \mathcal{D}y_2(t') \\
&* \exp \frac{i}{\hbar} \{ S_0 [x_1(t'), x_2(t')] - S_0 [y_1(t'), y_2(t')] \} * F [x_1(t'), y_1(t')] F [x_2(t'), y_2(t')] \\
&* \exp \left\{ -\frac{\eta}{\hbar\pi} \int_0^t dt' \int_0^{t'} ds \int_0^\infty d\omega \omega \right. \\
&\quad \left. \sum_{i \neq j=1}^2 ([x_i(t') - y_i(t')]) \cos \omega(t' - s) ([x_j(s) - y_j(s)]) \coth(\hbar\beta\omega/2) \right\} \\
&* \exp \left\{ -\frac{i}{2\hbar} D^{(0)} [x(t), y(t)] - \frac{i\eta}{2\hbar} \int_0^t dt' \sum_{i \neq j=1}^2 [x_i(t') - y_j(t')] [\dot{x}_i(t') + \dot{y}_j(t')] \right. \\
&\quad \left. - \frac{i\eta\Omega}{\hbar\pi} \int_0^t dt' ([x_1(t') - x_2(t')]^2 - [y_1(t') - y_2(t')]^2) \right\} \tag{4.54}
\end{aligned}$$

com

$$D^{(0)} [x(t), y(t)] = \frac{\eta}{2} ([y_1(t) - y_2(t)]^2 - [y_1(0) - y_2(0)]^2 - [x_1(t) - x_2(t)]^2 + [x_1(0) - x_2(0)]^2).$$

Colocando a forma explícita do funcional para uma partícula e rearranjando termos, temos

$$\begin{aligned}
 J = & \exp \left\{ \frac{-i}{\hbar} h(X, Y) \right\} \int_{x_1'}^{x_1} \int_{x_2'}^{x_2} \int_{y_1'}^{y_1} \int_{y_2'}^{y_2} \mathcal{D}x_1(t') \mathcal{D}x_2(t') \mathcal{D}y_1(t') \mathcal{D}y_2(t') \\
 & \exp \frac{i}{\hbar} \left\{ S_0 [x_1(t'), x_2(t')] - S_0 [y_1(t'), y_2(t')] - \frac{\eta}{2} \int_0^t (x_1 \dot{y}_1 - y_1 \dot{x}_1) dt' - \frac{\eta}{2} \int_0^t (x_2 \dot{y}_2 - y_2 \dot{x}_2) dt' \right. \\
 & \left. - \frac{\eta}{2} \int_0^t dt' [x_1 \dot{y}_2 - y_2 \dot{x}_1 + x_2 \dot{y}_1 - y_1 \dot{x}_2] - \frac{\eta \Omega}{\pi} \int_0^t dt' [(x_1 - x_2)^2 - (y_1 - y_2)^2] \right\} \\
 & \exp \left\{ -\frac{\eta}{\hbar \pi} \int_0^\Omega d\omega \omega \coth(\hbar \beta \omega / 2) \int_0^t dt' \int_0^{t'} ds \sum_{i,j=1}^2 [x_i(t') - y_i(t')] \cos \omega(t' - s) [x_j(s) - y_j(s)] \right\}
 \end{aligned}$$

com

$$h(X, Y) = \frac{\eta}{4} [(x_1 + x_2)^2 - (x_1' + x_2')^2 - (y_1 + y_2)^2 + (y_1' + y_2')^2]. \quad (4.55)$$

Para simplificar o funcional faremos duas mudanças de coordenadas sucessivas, inicialmente usaremos as que podemos chamar de coordenadas do centro e largura do pacote que são definidas como

$$q_i(t) = (x_i(t) + y_i(t))/2 \quad \xi_i(t) = x_i(t) - y_i(t) \quad (4.56)$$

e o funcional fica

$$\begin{aligned}
 J = & \exp \left\{ \frac{-i}{\hbar} h(q, \xi) \right\} \int_{q_1'}^{q_1} \int_{q_2'}^{q_2} \int_{\xi_1'}^{\xi_1} \int_{\xi_2'}^{\xi_2} \mathcal{D}q_1(t') \mathcal{D}q_2(t') \mathcal{D}\xi_1(t') \mathcal{D}\xi_2(t') \\
 & \exp \frac{i}{\hbar} \left\{ \tilde{S}_0 [q_1(t'), \xi_1(t')] + \tilde{S}_0 [q_2(t'), \xi_2(t')] - \frac{2\eta \Omega}{\pi} \int_0^\infty dt' (q_1(t') - q_2(t')) (\xi_1(t') - \xi_2(t')) \right. \\
 & \left. - \frac{\eta}{2} \int_0^t dt' \left\{ [\xi_1(t') + \xi_2(t')] [\dot{q}_1(t') + \dot{q}_2(t')] - [q_1(t') + q_2(t')] [\dot{\xi}_1(t') + \dot{\xi}_2(t')] \right\} \right\} \\
 & \exp \left\{ -\frac{\eta}{\hbar \pi} \int_0^\Omega d\omega \omega \coth(\hbar \beta \omega / 2) \int_0^t dt' \int_0^{t'} ds \cos \omega(t' - s) [\xi_1(t') + \xi_2(t')] [\xi_1(s) + \xi_2(s)] \right\} \quad (4.57)
 \end{aligned}$$

podemos simplificar ainda mais nosso funcional fazendo a substituição

$$\begin{aligned}
 r(t) &= (q_1(t) + q_2(t))/2 & u(t) &= q_1(t) - q_2(t) \\
 \chi(t) &= (\xi_1(t) + \xi_2(t))/2 & v(t) &= \xi_1(t) - \xi_2(t)
 \end{aligned} \quad (4.58)$$

r e u podem ser interpretadas como o centro de massa e a coordenada relativa do sistema de dois corpos respectivamente. As coordenadas χ e v , embora não tenham um análogo clássico, são introduzidas para facilitar a integração. Em termos destas coordenadas o funcional fica

$$\begin{aligned}
J = & \exp \left\{ \frac{-i}{\hbar} \tilde{h}(r, \chi) \right\} \int_{r'}^r \int_{u'}^u \int_{\chi'}^\chi \int_{v'}^v \mathcal{D}r(t') \mathcal{D}u(t') \mathcal{D}\chi(t') \mathcal{D}v(t') \\
& \exp \frac{i}{\hbar} \left\{ \Sigma[r, \chi, u, v] - 2\eta \int_0^t dt' [\chi(t') \dot{r}(t') - r(t') \dot{\chi}(t')] \right\} - \frac{2\eta\Omega}{\pi} \int_0^t dt' u(t') v(t') dt' \\
& \exp \left\{ -\frac{4\eta}{\hbar\pi} \int_0^\Omega d\omega \omega \coth(\hbar\beta\omega/2) \int_0^t dt' \int_0^{t'} ds \cos \omega(t' - s) \chi(t') \chi(s) \right\} \quad (4.59)
\end{aligned}$$

com

$$\Sigma[r, \chi, u, v] = \int_0^t M(2\dot{r}\dot{\chi} + \dot{u}\dot{v}/2) dt' \quad (4.60)$$

e

$$\tilde{h}(r, \chi) = 2\eta(r\chi - r'\chi') \quad (4.61)$$

A integração funcional é desenvolvida em detalhe no apêndice C. Aqui apresentamos o resultado escrito de forma simplificada com as definições

$$\begin{aligned}
A(t) = & \frac{2\eta}{\pi} \int_0^\Omega d\omega \omega \coth(\hbar\beta\omega/2) \\
& * \int_0^t dt' \int_0^{t'} ds \cos \omega(t' - s) \frac{\sinh(\eta t'/M) \sinh(\eta s/M)}{\sinh^2(\eta t/M)} e^{-2\eta t/M} e^{\eta(s+t')/M}, \quad (4.62)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
B(t) = & \frac{4\eta}{\pi} \int_0^\Omega d\omega \omega \coth(\hbar\beta\omega/2) \\
& * \int_0^t dt' \int_0^{t'} ds \cos \omega(t' - s) \frac{\sinh(\eta t'/M) \sinh[\eta(t-s)/M]}{\sinh^2(\eta t/M)} e^{-\eta t/M} e^{\eta(s+t')/M}, \quad (4.63)
\end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}
C(t) = & \frac{2\eta}{\pi} \int_0^\Omega d\omega \omega \coth(\hbar\beta\omega/2) \\
& * \int_0^t dt' \int_0^{t'} ds \cos \omega(t' - s) \frac{\sinh[\eta(t-t')/M] \sinh[\eta(t-s)/M]}{\sinh^2(\eta t/M)} e^{\eta(s+t')/M}. \quad (4.64)
\end{aligned}$$

Com o auxílio desta definições o propagador (4.59) pode ser escrito na forma

$$\begin{aligned}
J = & \tilde{N}(t) \exp \frac{i}{\hbar} \left\{ -\tilde{h}(r, \chi) + \frac{M\omega_0}{2 \sin \omega_0 t} \{ (uv + u'v') \cos \omega_0 t - (uv' + u'v) \} \right. \\
& \left. + 2\eta(r\chi + r'\chi') \coth(\eta t/M) - \frac{2\eta (r\chi' e^{\eta t/M} + r'\chi e^{-\eta t/M})}{\sinh(\eta t/M)} \right\} \\
& * \exp -\frac{1}{\hbar} \{ A(t)\chi^2 + B(t)\chi\chi' + c(t)\chi'^2 \} \quad (4.65)
\end{aligned}$$

onde $\omega_0^2 = \frac{4\eta\Omega}{M\pi}$.

A fim de estudar o acoplamento efetivo induzido pelo banho, vamos seguir a evolução temporal de um estado inicial formado por dois pacotes gaussianos bem localizados. Podemos supor que a função de onda de cada partícula seja

$$\psi(x_i) = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{1/4}} \exp\left\{i\frac{P_i x'_i}{\hbar}\right\} \exp\left\{-\frac{x_i'^2}{4\sigma^2}\right\} \quad (4.66)$$

Já que não existe interação entre as partículas em $t = 0$, o operador densidade inicial do sistema aberto pode ser escrito como o produto de operadores de uma partícula,

$$\tilde{\rho}(x'_1, y'_1, x'_2, y'_2, 0) = \tilde{\rho}(x'_1, y'_1) \tilde{\rho}(x'_2, y'_2) \quad (4.67)$$

e cada operador de uma partícula está definido como $\tilde{\rho}(x'_i, y'_i) = \psi(x_i)\psi^*(y_i)$. Substituindo em (4.67) chegamos no operador densidade inicial do sistema de dois corpos

$$\tilde{\rho}(x'_1, y'_1, x'_2, y'_2, 0) = (2\pi\sigma^2)^{-1} \exp\left\{\frac{iP_1(x'_1 - y'_1)}{\hbar} + \frac{iP_2(x'_2 - y'_2)}{\hbar}\right\} \exp\left\{-\frac{x_1'^2 + x_2'^2 + y_1'^2 + y_2'^2}{4\sigma^2}\right\} \quad (4.68)$$

ou, em termos das novas coordenadas,

$$\tilde{\rho}(r', \chi', u', v', 0) = \frac{1}{2\pi\sigma^2} \exp\frac{i}{\hbar} \{(P_1 + P_2)\chi + (P_1 - P_2)v/2\} \exp\left\{-\frac{4r'^2 + u^2 + v^2/4 + \chi^2}{4\sigma^2}\right\} \quad (4.69)$$

Agora, devemos resolver a integral

$$\begin{aligned} \rho(r, \chi, u, v, t) &= \iiint\int dr' d\chi' du' dv' J(r, \chi, u, v, t; r', \chi', u', v') \tilde{\rho}(r', \chi', u', v') \\ &= (2\pi\sigma^2)^{-1} \tilde{N}(t) \iiint\int dr' d\chi' du' dv' \exp\left\{-\frac{1}{\hbar} \{A(t)\chi^2 + B(t)\chi\chi' + c(t)\chi'^2\}\right\} \\ &\exp\frac{i}{\hbar} \left\{-\tilde{h}(r, \chi) + \frac{M\omega_0}{2\sin\omega_0 t} \{(uv + u'v') \cos\omega_0 t - (uv' + u'v)\}\right\} \\ &+ 2\eta(r\chi + r'\chi') \coth(\eta t/M) - \frac{2\eta(r\chi' e^{\eta t/M} + r'\chi e^{-\eta t/M})}{\sinh(\eta t/M)} \left\} \\ &* \exp\frac{i}{\hbar} \{(P_1 + P_2)\chi + (P_1 - P_2)v/2\} \exp\left\{-\frac{4r'^2 + u^2 + v^2/4 + \chi^2}{4\sigma^2}\right\}. \end{aligned}$$

Todas as integrais envolvidas são gaussianas e podem ser calculadas diretamente. Porém, para simplificar o resultado vamos apresentar apenas os termos diagonais obtidos fazendo $y_1 \rightarrow x_1$ e

$y_2 \rightarrow x_2$ o que é equivalente a fazer $v \rightarrow 0$, $\chi \rightarrow 0$, $u \rightarrow (x_1 - x_2)$ e $r \rightarrow (x_1 + x_2)/2$. Assim temos

$$\rho(r, 0, u, 0, t) = \mathcal{N}(t) \exp \left\{ -\frac{N(t)^2 \sigma^2}{\hbar^2 - 4C(t)\hbar\sigma^2 + (K(t) + 2\eta)^2 \sigma^4} \left(r - \frac{P_1 + P_2}{N(t)} \right)^2 - \frac{4Q(t)\sigma^2}{\hbar^2 + 16O(t)^2 \sigma^4} \left(u - \frac{P_1 - P_2}{2Q(t)} \right)^2 \right\}, \quad (4.70)$$

onde $K(t) = 2\eta \coth(\eta t/M)$, $N(t) = \frac{2\eta e^{\eta t/M}}{\sinh(\eta t/M)}$, $Q(t) = \frac{M\omega_0}{2} \csc \omega_0 t$, $O(t) = \frac{M\omega_0}{2} \cot \omega_0 t$ e o fator de normalização é

$$(\mathcal{N}(t))^{-1} = \frac{\pi}{2\sigma^2 N(t)} \sqrt{(\hbar^2 + 16O(t)^2 \sigma^4) (\hbar^2 - 4C(t)\hbar\sigma^2 + (K(t) + 2\eta)^2 \sigma^4) / Q(t)}. \quad (4.71)$$

A equação (4.70) mostra que o operador densidade reduzido depois de evoluir sob a influência do banho é formado pelo produto de dois pacotes gaussianos com larguras dependentes do tempo que representam o centro de massa e a coordenada relativa respectivamente. Isso nos permite determinar o movimento de ambos através das equações

$$\begin{aligned} r_0(t) &= \frac{P_1 + P_2}{N(t)} = \frac{P_1 + P_2}{2\eta} \sinh(\eta t/M) e^{-\eta t/M} \\ u_0(t) &= \frac{P_1 - P_2}{2Q(t)} = \frac{P_1 - P_2}{M\omega_0} \sin \omega_0 t. \end{aligned} \quad (4.72)$$

$r_0(t)$ sai da sua posição inicial e atinge rapidamente o valor $(P_1 + P_2)/4\eta$. Por outro lado o centro do pacote que representa o movimento da coordenada relativa desenvolve um movimento periódico cuja frequência ($\omega_0^2 = \frac{4\eta\Omega}{M\pi}$) é determinada pelo coeficiente de atrito η e pela frequência de corte do banho Ω . A coordenada relativa oscila sem decair, tal como foi explicado no final do capítulo 3. A oscilação é consequência da aproximação feita em (4.54) que supõe um potencial da forma

$$V_{lin} = -\frac{\eta\Omega}{2\pi k_0^2} (1 - 2k_0^2 u^2) + O(k_0 u)^3, \quad (4.73)$$

ou seja totalmente harmônico. Neste limite podemos deduzir que o valor médio de $u(t)$ oscila livremente e a dissipação na coordenada relativa só entra na segunda ordem em $k_0 u$. No potencial mais realista encontrado em (4.53), e que tem a forma

$$V_{eff} = -\frac{\Omega\eta}{\pi k_0^2 (k_0^2 u^2(t) + 1)},$$

observa-se que a interação decai para valores de $u \gg k_0^{-1}$ deixando as partículas novamente livres.

Capítulo 5

Conclusões

Neste trabalho estudamos a possibilidade da existência de uma interação entre duas partículas brownianas via banho de osciladores. O banho foi inicialmente modelado por osciladores harmônicos não - interagentes acoplados linearmente ao sistema de interesse. Mostrou-se que, embora este modelo seja muito bem sucedido no tratamento de partículas brownianas individuais, ele não possui os ingredientes necessários para o estudo de uma possível interação entre as partículas mediada pelo banho.

Desenvolvemos, então, um modelo sistema - reservatório com acoplamento não - linear na variável de interesse que permite, no limite adequado, recuperar os resultados conhecidos para o modelo linear tanto na equação clássica de movimento quanto no cálculo do operador densidade reduzido do sistema. Neste modelo o coeficiente de dissipação é diretamente expresso em termos de algumas características microscópicas do banho.

Apresentamos uma extensão do banho de osciladores considerando que agora estes também decaem e, portanto, a sua susceptibilidade dinâmica não é mais uma função delta centrada na frequência de um modo particular, mas uma função lorentziana correspondente à resposta linear de um oscilador harmônico amortecido. Na realidade, esta hipótese já era implicitamente usada no modelo linear original quando a função espectral era modelada como $J(\omega) = \eta\omega\Theta(\Omega - \omega)$.

Posteriormente, centrando a nossa atenção na região de baixas frequências, ou tempos longos, assumimos uma forma particular para a referida susceptibilidade ao desacoplar as suas dependências em k e ω . Como nesta região de frequências o comportamento da susceptibilidade dinâmica de um oscilador amortecido é sempre linear em ω , pudemos generalizar a função espectral que passou a ser modelada como $J(\omega) = f(k)\omega\Theta(\Omega - \omega)$ e, conseqüentemente, conseguimos separar as escalas de tempo e comprimento características de nosso sistema. Assim, foi possível encontrar uma interação efetiva instantânea entre as partículas.

A interação mediada pelo banho foi apresentada nos limites clássico e quântico através da equação de movimento e da evolução temporal do operador densidade reduzido, respectivamente. No primeiro caso, além do acoplamento se manifestar na forma de um potencial efetivo, há a preservação da força dissipativa proporcional à velocidade assim como das forças flutuantes representativas do ruído branco. Agora, entretanto, estas forças estão também espacialmente correlacionadas. Outro

resultado importante é que a dissipação obtida depende da coordenada relativa do sistema de interesse, isto é, a energia perdida por uma das partículas Brownianas está relacionada com a presença da segunda partícula e não é exclusivamente produzida pela interação com o banho. Já no caso quântico, a fim de aplicar o formalismo integral desenvolvido, estudou-se a evolução temporal de um estado inicial formado pelo produto de dois pacotes simples dentro da aproximação local do funcional de influência.

Apêndice A

Resposta linear

A.1 Teorema de flutuação-dissipação

O teorema de flutuação-dissipação [23, 24] estabelece que a resposta linear de um sistema a uma perturbação externa pode ser expressa em termos das flutuações do sistema em equilíbrio térmico. Para um único grau de liberdade, consideremos um sistema em equilíbrio térmico sujeito a uma perturbação fraca $f(t)$ acoplada ao operador de posição q . Da teoria de resposta linear temos que o deslocamento

$$\Delta q(t) \equiv \langle q(t) \rangle - \langle q \rangle_\beta \quad (\text{A.1})$$

satisfaz

$$\Delta q(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \chi(t-t') f(t') \quad (\text{A.2})$$

$\Delta q(t)$ denota a diferença com respeito à média térmica no equilíbrio na ausência da força externa e $\chi(t)$ é a função resposta também chamada de susceptibilidade generalizada, que está relacionada com as funções de correlação em equilíbrio térmico segundo

$$\chi(t) = \frac{i}{\hbar} \theta(t) \langle q(t)q(0) - q(0)q(t) \rangle_\beta, \quad (\text{A.3})$$

onde a função degrau $\theta(t)$ garante a causalidade. A resposta de q no tempo t é determinada pela história do sistema.

Definimos agora as funções de correlação e suas combinações simétrica e antisimétrica

$$\begin{aligned} C_+(t) &\equiv \langle q(t)q(0) \rangle_\beta \\ C_-(t) &\equiv \langle q(0)q(t) \rangle_\beta \\ S(t) &\equiv \frac{1}{2} \langle q(t)q(0) + q(0)q(t) \rangle_\beta \\ A(t) &\equiv \frac{1}{2i} \langle q(t)q(0) - q(0)q(t) \rangle_\beta. \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Assim, a (A.3) pode ser escrita como

$$\chi(t) = -\frac{2}{\hbar}\theta(t)A(t) \quad (\text{A.5})$$

e podemos separar a transformada de Fourier de $\chi(t)$ na sua parte real e imaginária

$$\tilde{\chi}(\omega) = \tilde{\chi}'(\omega) + i\tilde{\chi}''(\omega). \quad (\text{A.6})$$

$\tilde{\chi}''(\omega)$ é a parte dissipativa da susceptibilidade e pode ser expressa em termos da transformada de Fourier de $A(t)$ como

$$\tilde{\chi}''(\omega) = \frac{i}{\hbar}\tilde{A}(\omega) = \frac{1}{2\hbar}\left(\tilde{C}_+(\omega) - \tilde{C}_-(\omega)\right), \quad (\text{A.7})$$

onde $\tilde{C}_-(\omega)$ e $\tilde{C}_+(\omega)$ estão conectados através de

$$\tilde{C}_-(\omega) = e^{-\omega\hbar\beta}\tilde{C}_+(\omega). \quad (\text{A.8})$$

Inserindo esta expressão em (A.7) e tomando a transformada inversa temos

$$C_+(t) = \frac{\hbar}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \tilde{\chi}''(\omega) \frac{e^{-i\omega t}}{1 - e^{-\omega\hbar\beta}}. \quad (\text{A.9})$$

Podemos também relacionar $\tilde{\chi}''(\omega)$ com o espectro de potência da função de correlação simetrizada através de

$$\tilde{S}(\omega) = \hbar \coth(\omega\hbar\beta/2) \tilde{\chi}''(\omega). \quad (\text{A.10})$$

Esta é a versão quântica do teorema de flutuação - dissipação que relaciona as flutuações descritas por $\tilde{S}(\omega)$ com a parte dissipativa $\tilde{\chi}''(\omega)$ da função resposta¹.

A.2 Susceptibilidade dinâmica do oscilador harmônico amortecido

Segundo o teorema de Ehrenfest's [24], o valor médio da posição $\langle q(t) \rangle$ de um oscilador quântico amortecido obedece a equação clássica de movimento

$$\langle \ddot{q}(t) \rangle + \gamma \langle \dot{q}(t) \rangle + \omega_k^2 \langle q(t) \rangle = \frac{1}{m_k} F(t). \quad (\text{A.11})$$

A resposta de $\langle q(t) \rangle$ à força $F(t)$ é dada por

$$\langle q(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} ds \chi_{cl}(t-s) F(s), \quad (\text{A.12})$$

¹Esta relação é válida para sistemas lineares e não - lineares. Para sistemas lineares, $\tilde{\chi}''(\omega)$ coincide com a parte dissipativa da susceptibilidade dinâmica clássica $\tilde{\chi}_{cl}''(\omega)$.

onde $\chi_{cl}(t - s)$ é a função resposta clássica que satisfaz $\chi_{cl}(t) = 0$ para $t \leq 0$. A causalidade é garantida quando a susceptibilidade dinâmica

$$\tilde{\chi}_{cl}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \chi_{cl}(t), \quad (\text{A.13})$$

é uma função analítica para $\text{Im}\omega > 0$.

A susceptibilidade dinâmica para o oscilador harmônico amortecido tem a forma

$$\tilde{\chi}_{cl}(\omega) \equiv \tilde{\chi}'(\omega) + i\tilde{\chi}''(\omega) = \frac{1}{M} \frac{1}{\omega_k^2 - \omega^2 - i\omega\gamma}. \quad (\text{A.14})$$

Para sistemas lineares a função resposta do sistema quântico coincide com a função resposta clássica

$$\tilde{\chi}(\omega) = \tilde{\chi}_{cl}(\omega). \quad (\text{A.15})$$

Estamos particularmente interessados na parte imaginária da susceptibilidade dinâmica por estar relacionada com as flutuações quânticas do sistema

$$\tilde{\chi}''(\omega) = \frac{\gamma\omega}{m_k \left[(\omega^2 - \omega_k^2)^2 + \omega^2\gamma^2 \right]}. \quad (\text{A.16})$$

No limite $\gamma \rightarrow 0$ (oscilador livre) esta função transforma-se em

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0} \tilde{\chi}''(\omega) = \frac{\pi}{2m_k\omega_k} (\delta(\omega - \omega_k) - \delta(\omega + \omega_k)) \quad (\text{A.17})$$

Apêndice B

Propriedades da força flutuante

Neste apêndice estamos interessados em estabelecer o comportamento estatístico das forças flutuantes $f_i(t)$

$$f_i(t) = -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x_i} \sum_k \left[\left(C_{-k}(x_i) \tilde{R}_k(0) + C_k(x_i) \tilde{R}_{-k}(0) \right) \cos \omega_k t + \left(C_{-k}(x_i) \dot{R}_k(0) + C_k(x_i) \dot{R}_{-k}(0) \right) \frac{\sin \omega_k t}{\omega_k} \right].$$

Supondo que o banho esteja inicialmente em equilíbrio termodinâmico e usando a invariância translacional do mesmo, temos, no limite clássico,

$$\langle \tilde{R}_k(0) \rangle = \langle \dot{R}_k(0) \rangle = \langle \dot{R}_k(0) \tilde{R}_{k'}(0) \rangle = 0 \quad (\text{B.1})$$

e

$$\langle \dot{R}_k(0) \dot{R}_{k'}(0) \rangle = \frac{k_B T}{m_k} \delta_{k(-k')} \quad \text{e} \quad \langle \tilde{R}_k(0) \tilde{R}_{k'}(0) \rangle = \frac{k_B T}{m_k \omega_k^2} \delta_{k(-k')} \quad (\text{B.2})$$

onde $\tilde{R}_k = R_k + \frac{C_k(x_0)}{m_k \omega_k^2}$. Da mesma forma que no caso linear pode-se mostrar que as propriedades estocásticas de $f_i(t)$ satisfazem, $\langle f_i(t) \rangle = 0$ e $\langle f_i(t) f_i(t') \rangle = 2\eta k_B T \delta(t - t')$.

Da equação (B.1) é direto que $\langle f_i(t) \rangle = 0$ e para a correlação temos

$$\begin{aligned} \langle f_i(t) f_i(t') \rangle &= \frac{1}{2} \sum_k \left[\left(\frac{\partial C_{-k}(x_i)}{\partial x_i} \frac{\partial C_k(x'_i)}{\partial x'_i} + \frac{\partial C_k(x_i)}{\partial x_i} \frac{\partial C_{-k}(x'_i)}{\partial x'_i} \right) \langle \tilde{R}_k(0) \tilde{R}_{-k}(0) \rangle \cos \omega_k t \cos \omega_k t' \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{\partial C_{-k}(x_i)}{\partial x_i} \frac{\partial C_k(x'_i)}{\partial x'_i} + \frac{\partial C_k(x_i)}{\partial x_i} \frac{\partial C_{-k}(x'_i)}{\partial x'_i} \right) \langle \dot{R}_k(0) \dot{R}_{-k}(0) \rangle \frac{\sin \omega_k t \sin \omega_k t'}{\omega_k^2} \right] \\ &= \sum_k \frac{k_B T k^2 \kappa_k \kappa_{-k}}{m_k \omega_k^2} \cos k[x_i(t) - x_i(t')] \cos \omega_k(t - t'), \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

onde foi usado (B.2) e $C_k(x) = \kappa_k e^{ikx}$. Identificando a susceptibilidade dinâmica do banho de

osciladores não interagentes temos

$$\langle f_i(t)f_i(t') \rangle = \int_0^\infty \frac{2}{\pi} \sum_k k_\beta T k^2 \kappa_k \kappa_{-k} \frac{\text{Im}\chi_k^{(0)}(\omega)}{\omega} \cos k[x_i(t) - x_i(t')] \cos \omega_k(t - t'). \quad (\text{B.4})$$

Sendo coerentes com nosso modelo fenomenológico substituímos $\text{Im}\chi_k^{(0)}(\omega) \rightarrow \text{Im}\chi_k(\omega)$ onde $\chi_k(\omega) = f(k)\omega\delta(\Omega - \omega)$, o qual é válido para frequências muito pequenas comparadas com a frequência de corte Ω . Integrando em ω chegamos em

$$\begin{aligned} \langle f_i(t)f_i(t') \rangle &= 2 \sum_k k_B T k^2 f(k) \kappa_k \kappa_{-k} \cos k[x_i(t) - x_i(t')] \delta(t - t') \\ &= 2\eta k_B T \delta(t - t'), \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

com

$$\eta = \sum_k k^2 f(k) \kappa_k \kappa_{-k}. \quad (\text{B.6})$$

O termo de correlação cruzado pode ser calculado em forma similar,

$$\begin{aligned} \langle f_1(t)f_2(t') \rangle &= \frac{1}{2} \sum_k \left[\left(\frac{\partial C_{-k}(x_1)}{\partial x_1} \frac{\partial C_k(x'_2)}{\partial x'_2} + \frac{\partial C_k(x_1)}{\partial x_1} \frac{\partial C_{-k}(x'_2)}{\partial x'_2} \right) \langle \tilde{R}_k(0)\tilde{R}_{-k}(0) \rangle \cos \omega_k t \cos \omega_k t' \right. \\ &\quad \left. \left(\frac{\partial C_{-k}(x_1)}{\partial x_1} \frac{\partial C_k(x'_2)}{\partial x'_2} + \frac{\partial C_k(x_1)}{\partial x_1} \frac{\partial C_{-k}(x'_2)}{\partial x'_2} \right) \langle \dot{R}_k(0)\dot{R}_{-k}(0) \rangle \frac{\sin \omega_k t \sin \omega_k t'}{\omega_k^2} \right] \\ &= \sum_k \frac{k_B T k^2 \kappa_k \kappa_{-k}}{m_k \omega_k^2} \cos k[x_1(t) - x_2(t')] \cos \omega_k(t - t') \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

e usando a susceptibilidade dinâmica temos

$$\begin{aligned} \langle f_1(t)f_2(t') \rangle &= 2 \sum_k k_B T k^2 f(k) \kappa_k \kappa_{-k} \cos k[x_1(t) - x_2(t)] \delta(t - t') \\ &= 2\eta[u(t)] k_B T \delta(t - t'), \end{aligned}$$

com

$$\eta[u(t)] = \eta \left(\frac{1}{(k_0^2 u^2(t) + 1)^2} - \frac{4u^2(t)k_0^2}{(k_0^2 u^2(t) + 1)^3} \right)$$

onde usamos (4.52) e (4.51).

Apêndice C

Aproximação local do superpropagador

A integração funcional em (4.59) pode ser feita dividindo o intervalo de tempo em pequenos elementos para obter um conjunto de valores t_i com um pequeno espaçamento ε entre eles e logo integrar todos os possíveis valores da coordenada x_i correspondente a cada elemento t_i . Como todas as variáveis no funcional aparecem apenas até segunda ordem, as integrais serão gaussianas e podem ser resolvidas diretamente. Porém, o fato das variáveis entrarem no funcional no máximo até segunda ordem, nos permite usar a aproximação da fase estacionária, que consiste em definir os pontos de cada trajetória em termos da sua variação do caminho clássico, isto é, cada coordenada será escrita da seguinte forma

$$x(t) = \bar{x}(t) + \delta x(t) \quad (\text{C.1})$$

onde $\bar{x}(t)$ é a trajetória clássica obtida como solução da equação de Lagrange e $\delta x(t)$ é a variação do caminho clássico. Assim, por exemplo no caso de apenas uma variável, podemos escrever o propagador que liga um ponto a com um ponto b como

$$K(b, a) = \int_a^b \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \int_{t_a}^{t_b} L(\dot{x}, x, t) \right\} \mathcal{D}x(t) = f(t_a, t_b) \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} S_{cl}[b, a] \right\} \quad (\text{C.2})$$

onde S_{cl} é a ação clássica obtida de $\int_{t_a}^{t_b} L(\dot{x}, \bar{x}, t)$ e $f(t_a, t_b)$ é uma função que depende só do intervalo de tempo e cuja origem são as flutuações de segunda ordem em torno do caminho clássico[16].

Seguindo sucintamente o raciocínio indicado devemos encontrar a ação clássica de nosso sistema. Para começar apresentamos as equações de movimento clássicas

$$-2M\ddot{r}(t') - 4\eta\dot{r}(t') = 0, \quad (\text{C.3})$$

$$-2M\ddot{\chi}(t') + 4\eta\dot{\chi}(t') = 0, \quad (\text{C.4})$$

$$\frac{M}{2}\ddot{v}(t') + \frac{2\eta\Omega}{\pi}v(t') = 0, \quad (\text{C.5})$$

e

$$\frac{M}{2}\ddot{u}(t') + \frac{2\eta\Omega}{\pi}u(t') = 0. \quad (\text{C.6})$$

Começaremos a integração pelas variáveis u e v . As equações (C.5) e (C.6) têm como solução

$$u(t') = u' \cos \omega_0 t' + \frac{u - u' \cos \omega_0 t}{\sin \omega_0 t} \sin \omega_0 t' \quad (\text{C.7})$$

$$v(t') = v' \cos \omega_0 t' + \frac{v - v' \cos \omega_0 t}{\sin \omega_0 t} \sin \omega_0 t' \quad (\text{C.8})$$

onde usamos a convenção $u(t) = u$, $v(t) = v$ e $u(0) = u'$, $v(0) = v'$ e definimos $\omega_0^2 = \frac{4\eta\Omega}{M\pi}$. A parte da ação clássica correspondente a estas variáveis é

$$\begin{aligned} S_{cl}[u, v] &= \frac{M}{2} \int_0^t (\dot{u}(t')\dot{v}(t') - \omega_0^2 u(t')v(t')) dt' \\ &= \frac{M\omega_0}{2 \sin \omega_0 t} \{ (uv + u'v') \cos \omega_0 t - (uv' + u'v) \}. \end{aligned} \quad (\text{C.9})$$

Assim, fazendo a substituição $u = \bar{u} + \delta u$ e $v = \bar{v} + \delta v$ a solução da integral funcional correspondente a estas variáveis é

$$\begin{aligned} &\int_{u'}^u \int_{v'}^v \mathcal{D}u(t') \mathcal{D}v(t') \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \frac{M}{2} \int_0^t (\dot{u}(t')\dot{v}(t') - \omega_0^2 u(t')v(t')) dt' \right\} \\ &= \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} S_{cl}[u, v] \right\} \int_0^0 \int_0^0 \mathcal{D}\delta u(t') \mathcal{D}\delta v(t') \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \int_0^t (\delta \dot{u}(t')\delta \dot{v}(t') - \omega_0^2 \delta u(t')\delta v(t')) dt' \right\} \\ &= N(t) \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} S_{cl}[u, v] \right\}. \end{aligned} \quad (\text{C.10})$$

Substituindo este resultado em nosso funcional temos

$$\begin{aligned} J &= N(t) \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \tilde{h}(r, \chi) + \frac{i}{\hbar} \frac{M\omega_0}{2 \sin \omega_0 t} \{ (uv + u'v') \cos \omega_0 t - (uv' + u'v) \} \right\} \\ &\int_{r'}^r \int_{\chi'}^\chi \mathcal{D}r(t') \mathcal{D}\chi(t') \exp \frac{i}{\hbar} \left\{ \Sigma[r, \chi] - 2\eta \int_0^t dt' [\chi(t')\dot{r}(t') - r(t')\dot{\chi}(t')] \right\} \\ &\exp \left\{ -\frac{4\eta}{\hbar\pi} \int_0^\Omega d\omega \omega \coth(\hbar\beta\omega/2) \int_0^t dt' \int_0^{t'} ds \cos \omega(t' - s) \chi(t') \chi(s) \right\} \end{aligned} \quad (\text{C.11})$$

onde $N(t)$ é o termo proveniente das flutuações de segunda ordem que pode ser avaliado por normalização.

Da mesma forma podemos integrar em r e χ . A solução das equações (C.3) e (C.4) é

$$\bar{r}(t') = \frac{1}{\sinh(\eta t/M)} \left\{ r e^{\eta t'/M} \sinh(\eta t'/M) + r' \sinh[\eta(t-t')/M] \right\} e^{-\eta t'/M} \quad (\text{C.12})$$

e

$$\bar{\chi}(t') = \frac{1}{\sinh(\eta t/M)} \left\{ \chi e^{-\eta t'/M} \sinh(\eta t'/M) + \chi' \sinh[\eta(t-t')/M] \right\} e^{\eta t'/M} \quad (\text{C.13})$$

e as derivadas destas funções são

$$\dot{\bar{r}}(t') = \frac{(\eta/M)(r-r')}{\sinh(\eta t/M)} e^{\eta t'/M} e^{-2\eta t'/M} \quad (\text{C.14})$$

e

$$\dot{\bar{\chi}}(t') = \frac{(\eta/M)(\chi-\chi')}{\sinh(\eta t/M)} e^{-\eta t'/M} e^{2\eta t'/M}. \quad (\text{C.15})$$

Então, usando os novos caminhos $r(t') = \bar{r}(t') + \delta r$ e $\chi(t') = \bar{\chi}(t') + \delta \chi$ podemos escrever (C.11) como

$$\begin{aligned} J = & \tilde{N}(t) \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \tilde{h}(r, \chi) + \frac{i}{\hbar} \frac{M\omega_0}{2 \sin \omega_0 t} \left\{ (uv + u'v') \cos \omega_0 t - (uv' + u'v) \right\} \right\} \\ & \exp \frac{i}{\hbar} \left\{ \Sigma[\bar{r}, \bar{\chi}] - 2\eta \int_0^t dt' [\bar{\chi}(t') \dot{\bar{r}}(t') - \bar{r}(t') \dot{\bar{\chi}}(t')] \right\} \\ & \exp \left\{ -\frac{4\eta}{\hbar\pi} \int_0^\Omega d\omega \omega \coth(\hbar\omega/2KT) \int_0^t dt' \int_0^{t'} ds \cos \omega(t-s) \bar{\chi}(t') \bar{\chi}(s) \right\} \end{aligned} \quad (\text{C.16})$$

onde, novamente, $\tilde{N}(t)$ pode ser determinado por normalização. Então, podemos escrever o argumento da segunda exponencial em (C.16) como

$$\begin{aligned} & \frac{2(\eta^2/M)(r-r')(\chi-\chi')t}{\sinh^2(\eta t/M)} \\ & - \frac{2\eta^2/M}{\sinh^2(\eta t/M)} \int_0^t \left\{ (r-r') \left[\chi \sinh(\eta t'/M) + \chi' e^{\eta t'/M} \sinh[\eta(t-t')/M] \right] e^{-\eta t'/M} \right. \\ & \left. - (\chi-\chi') \left[r \sinh(\eta t'/M) + r' e^{-\eta t'/M} \sinh[\eta(t-t')/M] \right] e^{-\eta t'/M} \right\} dt' \end{aligned} \quad (\text{C.17})$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{2(\eta^2/M)(r-r')(\chi-\chi')t}{\sinh^2(\eta t/M)} - \frac{2\eta^2/M}{\sinh^2(\eta t/M)} \int_0^t \left\{ -2r\chi \sinh^2(\eta t'/M) - 2r'\chi' \sinh^2[\eta(t-t')/M] \right. \\
 &\quad \left. + \sinh[\eta(t-t')/M] \left(r\chi' e^{\eta(t-t')/M} - \chi r' e^{-\eta(t-t')/M} \right) \right. \\
 &\quad \left. + \sinh[\eta t'/M] \left(r\chi' e^{\eta t'/M} - \chi r' e^{-\eta t'/M} \right) \right\} dt'. \tag{C.18}
 \end{aligned}$$

Tomando cada termo do integrando separadamente e substituindo convenientemente $u = \eta t'/M$ ou $u = \eta(t-t')/M$ temos

$$\begin{aligned}
 &= \frac{2(\eta^2/M)(r-r')(\chi-\chi')t}{\sinh^2(\eta t/M)} - \frac{2\eta^2/M}{\sinh^2(\eta t/M)} \left\{ -2(r\chi + r'\chi') \frac{M}{\eta} \int_0^{\eta t/M} \sinh^2(u) du \right. \\
 &\quad \left. + \frac{2M}{\eta} \int_0^{\eta t/M} \sinh(u) (r\chi' e^u - r'\chi e^{-u}) du \right\} \tag{C.19}
 \end{aligned}$$

Resolvendo as integrais chegamos em

$$\begin{aligned}
 &= \frac{2(\eta^2/M)(r-r')(\chi-\chi')t}{\sinh^2(\eta t/M)} - \frac{2\eta (r\chi' e^{\eta t/M} + r'\chi e^{-\eta t/M})}{\sinh(\eta t/M)} + \frac{2(\eta^2/M)(r'\chi + r\chi')t}{\sinh^2(\eta t/M)} \\
 &\quad + 2\eta(r\chi + r'\chi') \coth(\eta t/M) - \frac{2(\eta^2/M)(r\chi + r'\chi')t}{\sinh^2(\eta t/M)} \tag{C.20}
 \end{aligned}$$

$$= 2\eta(r\chi + r'\chi') \coth(\eta t/M) - \frac{2\eta (r\chi' e^{\eta t/M} + r'\chi e^{-\eta t/M})}{\sinh(\eta t/M)}. \tag{C.21}$$

Na parte real de (C.16) precisamos de

$$\begin{aligned}
 &\bar{\chi}(t')\bar{\chi}(s) \\
 &= \frac{e^{\eta(s+t')/M}}{\sinh^2(\eta t/M)} \left\{ \chi^2 e^{-2\eta t/M} \sinh(\eta t'/M) \sinh(\eta s/M) + \chi'^2 \sinh[\eta(t-t')/M] \sinh[\eta(t-s)/M] \right. \\
 &\quad \left. + \chi\chi' \sinh(\eta t'/M) \sinh[\eta(t-s)/M] e^{-\eta t/M} + \chi\chi' \sinh(\eta s/M) \sinh[\eta(t-t')/M] e^{-\eta t/M} \right\}. \tag{C.22}
 \end{aligned}$$

Quando integrarmos em s e t' podemos usar a simetria explicita na troca destas variáveis para escrever a integral dupla $\int_0^t dt' \int_0^{t'} ds \cos \omega(t-s) \bar{\chi}(t') \bar{\chi}(s)$ como

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{2} \int_0^t dt' \int_0^t ds \cos \omega(t' - s) \chi^2 e^{-2\eta t/M} \frac{\sinh(\eta t'/M) \sinh(\eta s/M)}{\sinh^2(\eta t/M)} e^{\eta(s+t')/M} \\
 &+ \frac{1}{2} \int_0^t dt' \int_0^t ds \cos \omega(t' - s) \chi'^2 \frac{\sinh[\eta(t-t')/M] \sinh[\eta(t-s)/M]}{\sinh^2(\eta t/M)} e^{\eta(s+t')/M} \\
 &+ \int_0^t dt' \int_0^t ds \cos \omega(t' - s) \chi \chi' \frac{\sinh(\eta t'/M) \sinh[\eta(t-s)/M]}{\sinh^2(\eta t/M)} e^{-\eta t/M} e^{\eta(s+t')/M} \quad (C.23)
 \end{aligned}$$

Para simplificar o resultado definimos

$$\begin{aligned}
 A(t) &= \frac{2\eta}{\pi} \int_0^\Omega d\omega \omega \coth(\hbar\beta\omega/2) \\
 &\quad \int_0^t dt' \int_0^t ds \cos \omega(t' - s) e^{-2\eta t/M} \frac{\sinh(\eta t'/M) \sinh(\eta s/M)}{\sinh^2(\eta t/M)} e^{\eta(s+t')/M}, \quad (C.24)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 B(t) &= \frac{4\eta}{\pi} \int_0^\Omega d\omega \omega \coth(\hbar\beta\omega/2) \\
 &\quad \int_0^t dt' \int_0^t ds \cos \omega(t' - s) \frac{\sinh(\eta t'/M) \sinh[\eta(t-s)/M]}{\sinh^2(\eta t/M)} e^{-\eta t/M} e^{\eta(s+t')/M}, \quad (C.25)
 \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}
 C(t) &= \frac{2\eta}{\pi} \int_0^\Omega d\omega \omega \coth(\hbar\beta\omega/2) \\
 &\quad \int_0^t dt' \int_0^t ds \cos \omega(t' - s) \frac{\sinh[\eta(t-t')/M] \sinh[\eta(t-s)/M]}{\sinh^2(\eta t/M)} e^{\eta(s+t')/M} \quad (C.26)
 \end{aligned}$$

Usando as definições anteriores e o resultado (C.21) o propagador (C.16) pode ser escrito na forma

$$\begin{aligned}
 J &= \tilde{N}(t) \exp \frac{i}{\hbar} \left\{ -\tilde{h}(r, \chi) + \frac{M\omega_0}{2 \sin \omega_0 t} \{ (uv + u'v') \cos \omega_0 t - (uv' + u'v) \} \right. \\
 &\quad \left. + 2\eta(r\chi + r'\chi') \coth(\eta t/M) - \frac{2\eta (r\chi' e^{\eta t/M} + r'\chi e^{-\eta t/M})}{\sinh(\eta t/M)} \right\} \\
 &\quad * \exp -\frac{1}{\hbar} \{ A(t)\chi^2 + B(t)\chi\chi' + c(t)\chi'^2 \} \quad (C.27)
 \end{aligned}$$

Referências Bibliográficas

- [1] Selected Papers on Noise and Stochastics Processes, Nelson Wax, 2 ed. (Dover, New York, 1954)
- [2] H. B. Callen and T. A. Welton, Phys. Rev. **83**, 34-40 (1951)
- [3] E. Kanai, Prog. Theor. Phys. **3**, 440 (1948)
- [4] M. D. Kostin, J. Chem. Phys. **57** (1972) 3589
- [5] E. Nelson, Phys. Rev. **150** (1966) 1079
- [6] K. Yasue, Annals of Physics **114** (1978) 479
- [7] H. Dekker, Phys. Rev. A **16** (1977) 2126
- [8] I. R. Senitzky, Phys. Rev. **119** (1960) 670
- [9] R. Zwanzig, J. Chem. Phys. **33** (1960) 1338
- [10] R. H. Koch, D.J. Van Harlingen and John Clarke, Phys. Rev. Lett **45** (1980) 2132
- [11] A. O. Caldeira and A. J. Leggett, Phys. Rev. Lett. **46**, 211 (1981); A. O. Caldeira and A. J. Leggett, Ann. Phys. (N.Y.) **149**, 374 (1983); *ibid.* **153**, 445(E) (1983)
- [12] P. Ullersma, Physica (Utrecht) **32**, 27 (1966); *ibid.* 56; 74; 90
- [13] V. Hakim and V. Ambegaokar, Phys. Rev. A **32**, 423 (1985)
- [14] R. Zwanzig, J. Stat. Phys. **9** (1973) 215.
- [15] A. O. Caldeira and A. J. Leggett, Phys. Rev. A **31** (1985) 1059
- [16] R. P. Feynman and A. R. Hibbs, Quantum Mechanics and Path Integrals, McGraw-Hill, New York, (1965)
- [17] H. Grabert, P. Schramm, and G. L. Ingold, Phys. Rep. **168**, 115 (1988)
- [18] R. P. Feynman and A. F. L. Vernon, Ann. Phys. (N.Y.) **24**, 118 (1963)
- [19] A. L. Fetter and J. D. Walecka, Quantum Theory of Many Particles Systems, McGraw-Hill (1971)

- [20] P. Hedegard and A. O. Caldeira, *Physica Scripta*. Vol **35**, 609-622 (1987)
- [21] F. Guinea, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1268 (1984)
- [22] A. O. Caldeira, *Alguns Aspectos da Dinâmica Quântica de uma Partícula Browniana*, Notas de Física IFGW/UNICAMP (1994)
- [23] Hänggi P. and Ingold G. *Chaos* **15**, 026105 (1005)
- [24] U. Weiss, *Quantum Dissipative Systems*, Series in Modern Condensed Matter Physics, vol. 2, World Scientific (1993)