

DIRCEU ATANAZIO PORTES JÚNIOR

**APLICAÇÃO DOS ORBITAIS NATURAIS  
NA FORMULAÇÃO DA  
APROXIMAÇÃO DO CAMPO MÉDIO ESTENDIDO**

Tese de  
**DOUTORADO**

**CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS**  
Rio de Janeiro, 1996

## AGRADECIMENTOS

- *Ao Professor Takeshi Kodama, pela paciência e competência com que me orientou.*
- *Ao Professor Toledo Piza, pela colaboração neste trabalho.*
- *À Professora Isabel Sodré, por sua ajuda e críticas.*
- *Aos companheiros Marcello, Gerson, Hilário, Arnaldo e Eduardo, pelo constante apoio e amizade.*
- *À Mirian, pela paciência e dedicação com que sempre me atendeu.*
- *À Neuma e à Lena, pelo apoio técnico.*
- *Ao CBPF e ao CNPq, pelo suporte e apoio financeiro.*

## RESUMO

Neste trabalho, desenvolvemos a aproximação do campo médio estendido, que é uma forma direta de generalizar a aproximação do campo médio, baseando-se nas propriedades dos orbitais naturais. A aproximação que estamos propondo tem como idéia básica a suposição de que um conjunto relativamente pequeno de orbitais possa descrever a dinâmica de um subsistema, sendo possível obter de forma autoconsistente equações de movimento para este conjunto de vetores e também para as respectivas probabilidades associadas.

Para o sistema composto de dois osciladores anarmônicos, mostramos que é possível calcular o desenvolvimento temporal da matriz densidade reduzida. Neste cálculo, é visto que a aproximação proposta é bastante eficiente para superar as limitações da aproximação do campo médio. Em um outro exemplo, analisamos o modelo de Jaynes-Cummings. No estudo deste modelo procuramos apresentar algumas alternativas para o tratamento da dinâmica das correlações.

Também é visto como o conceito da aproximação do campo médio estendido poderia ser aplicado para sistemas de muitos corpos.

# Conteúdo

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Dinâmica de Subsistemas</b>	<b>8</b>
2.1	Correlação de Subsistemas . . . . .	9
2.1.1	Aproximação do Campo Médio . . . . .	13
2.2	Equações Mestre . . . . .	14
2.3	Orbitais Naturais . . . . .	17
<b>3</b>	<b>Campo Médio Estendido</b>	<b>22</b>
3.1	Truncando a Matriz Densidade Reduzida . . . . .	22
3.1.1	Hamiltoniano Efetivo . . . . .	29
3.2	Princípio Variacional . . . . .	32
3.3	Autovalores Nulos . . . . .	34
<b>4</b>	<b>Vários Subsistemas</b>	<b>36</b>
4.1	Partículas Distinguíveis . . . . .	36
4.2	Partículas Idênticas . . . . .	42
4.2.1	Férmions . . . . .	44

# Lista de Figuras

5.1	Potencial efetivo . . . . .	55
5.2	Evolução das probabilidades, resultado exato. . . . .	57
5.3	Evolução temporal do valor esperado do operador posição. . . . .	59
5.4	Evolução temporal do valor esperado de $S_1$ . . . . .	60
5.5	Evolução temporal das probabilidades ( $M = 2$ ). . . . .	61
5.6	Evolução temporal das probabilidades ( $M = 3$ ). . . . .	62
5.7	Evolução temporal das probabilidades, caso degenerado. . . . .	63
5.8	$\langle \sigma_3(t) \rangle$ , solução exata. . . . .	66
5.9	$\langle \sigma_3(t) \rangle$ , resultado da ACME e da expansão perturbativa. . . . .	71
5.10	$\langle \sigma_3(t) \rangle$ , resultado da ACME e da ACM. . . . .	72
5.11	Evolução temporal das probabilidades. . . . .	73

# Capítulo 1

## Introdução

A resolução formal e exata do problema de muitos corpos, exceto em situações muito particulares, é sempre inviável. Em uma abordagem numérica, existirá uma dificuldade prática na descrição do sistema, que exige um número muito grande (infinito) de variáveis. Seria desejável obter equações apenas para os subsistemas de interesse, mas isto não é possível devido ao efeito das correlações, cujo tratamento é, em geral, mais complexo que o dos subsistemas. Neste trabalho, concentrar-nos-emos no estudo de sistemas compostos, abordando a questão da dinâmica dos subsistemas acoplados.

Bastante conhecidas são as aproximações de campo médio [1] e de Hartree-Fock[2]. Em ambas a evolução temporal das correlações é desprezada, sendo que na aproximação de Hartree-Fock a indistinguibilidade é levada em conta. Muitos trabalhos, entre os quais os de Kübler e Zeh [3], R. Balian [4] e Nemes e Toledo Piza [5], têm sido feitos com o objetivo de incorporar o efeito das correlações ( termo de colisão ) à dinâmica dos subsistemas.

O objetivo do presente trabalho é apresentar uma forma alternativa para tratar

o problema da dinâmica de subsistemas, dentro do contexto da mecânica quântica não relativística. Nossa contribuição consiste em propor uma aproximação que, sobre muitos aspectos, é uma extensão da aproximação de campo médio. Por este motivo, neste trabalho, ela será referida como aproximação do campo médio estendido (ACME).

De um modo geral, o estado quântico de um subsistema corresponde a um estado misto, de modo que precisamos usar a matriz densidade reduzida para a descrevê-lo. Tal matriz sempre poderá ser diagonalizada, em cada instante, e assim ser representada por um conjunto de estados ortogonais com os respectivos autovalores associados. Os autovetores desta matriz, que formam uma base dependente do tempo, são chamados de orbitais naturais. Tais vetores e os autovalores da matriz (probabilidades) desempenham importante papel, pois otimizam a descrição do estado e simplificam a dinâmica das matrizes reduzidas[3, 6]. Recentemente, os orbitais naturais foram utilizados em algumas questões da teoria de observação da Mecânica Quântica em relação ao processo de decoerência[7, 8].

Por desprezarem os efeitos das correlações, na aproximação de campo médio, e conseqüentemente na aproximação de Hartree-Fock, as probabilidades permanecem constantes. Nestas aproximações, obtém-se uma dinâmica efetiva apenas para os orbitais. A aproximação que estamos propondo tem como idéia básica a suposição de que um conjunto relativamente pequeno de orbitais possa descrever a dinâmica de um subsistema, sendo possível obter de forma autoconsistente equações de movimento para este conjunto de vetores e também para as respectivas probabilidades associadas. Esta suposição será válida quando a dinâmica do sistema for tal que o número de

probabilidades com valor diferente de zero tenda a saturar. Isto, de fato, deve ocorrer para vários sistemas, uma vez que a aproximação de campo médio é bastante usada, onde apenas um orbital representa o subestado. Deste modo a ACME atinge dois objetivos: simplifica a representação do estado, na medida que a matriz reduzida é truncada em poucos orbitais; e incorpora os efeitos das correlações. No entanto, as correlações não são abordadas através do tratamento dos termos de colisão, mas seus efeitos estão incorporados nas equações de movimento para o sistema.

Após o capítulo introdutório, este trabalho está estruturado da seguinte forma:

No segundo capítulo, apresentaremos sumariamente uma introdução ao formalismo que será adotado nos capítulos subseqüentes. Analisaremos a aproximação do campo médio, as propriedades básicas dos orbitais naturais, e a técnica do operador projetor.

No terceiro capítulo, desenvolveremos de forma detalhada os procedimentos adotados na aproximação de campo médio estendido. Veremos como se processa o esquema que trunca a matriz reduzida num número finito de orbitais e como se obtêm as equações de movimento. Neste capítulo restringir-nos-emos a sistemas compostos de apenas dois subsistemas acoplados.

No quarto capítulo, iremos generalizar os resultados obtidos no capítulo 2 para sistemas compostos de vários subsistemas. Abordaremos tanto o caso de subsistemas distinguíveis, como o de subsistemas indistinguíveis, para bósons e férmions. Interessantes resultados são obtidos quando analisamos o princípio da indistinguibilidade na base dependente do tempo formada pelos orbitais.

No quinto capítulo, verificaremos a validade da aproximação e discutiremos a sua

aplicabilidade. Para o problema dinâmico de dois osciladores anarmônicos acoplados, compararemos os nossos resultados com a aproximação de campo médio e a solução exata. Através deste cálculo poderemos exemplificar todos os procedimentos descritos no terceiro capítulo. Mostramos que a aproximação proposta é bem mais acurado que a aproximação do campo médio, sem encarecer muito a tarefa computacional. Também analisaremos o modelo de Jaynes-Cummings, que descreve a interação de um sistema de dois níveis com um oscilador harmônico. A aproximação quando aplicada a este modelo reproduz o resultado exato. Na realidade, no estudo deste modelo procuramos apresentar algumas alternativas para o tratamento da dinâmica das correlações que advêm das equações de movimento obtidas na aproximação do campo médio estendido. O modelo de Jaynes-Cummings, portanto, servirá de base para discutir algumas idéias que poderão ser aplicadas ou desenvolvidas em trabalhos futuros.

Finalmente, no sexto capítulo, apresentaremos nossas conclusões e perspectivas de aplicação da ACME.

# Capítulo 2

## Dinâmica de Subsistemas

Como mencionamos na introdução, é desejável desenvolver um método que tenha por objetivo obter, mesmo que de forma aproximada, informações sobre a evolução temporal dos subsistemas sem a necessidade de resolver o problema dinâmico para o sistema completo.

Neste capítulo, restringir-nos-emos a um sistema constituído de apenas dois subsistemas. Veremos como é possível obter uma formulação exata para a dinâmica de subsistemas. Embora esta abordagem seja bastante complexa, o formalismo demonstrará a estrutura física das correlações, o que será útil para as aproximações que devem ser feitas. Também iremos apresentar a aproximação do campo médio, possivelmente o método mais simples e conhecido na abordagem deste problema.

## 2.1 Correlação de Subsistemas

Para facilitar a discussão, consideraremos apenas o caso em que o sistema se encontre no estado puro. No próximo capítulo veremos o caso mais geral.

Para um sistema composto de dois subsistemas, o espaço de Hilbert  $\Omega$ , ao qual pertence o vetor de estado  $|\Psi\rangle$ , é o produto tensorial de dois subespaços, ou seja,  $\Omega = \Omega^{(1)} \otimes \Omega^{(2)}$ , onde  $\Omega^{(1)}$  é o espaço de Hilbert para o subsistema 1 e  $\Omega^{(2)}$  para o subsistema 2.

Para um operador que atua em apenas um subespaço, associamos o operador do sistema composto de maneira que este atue trivialmente no outro subespaço. Por exemplo, para  $O^{(1)}$  que atua em  $\Omega^{(1)}$ , associamos  $O = O^{(1)} \otimes I$  em  $\Omega$ .

Observa-se que a notação  $\Omega = \Omega^{(1)} \otimes \Omega^{(2)}$ , não significa que sempre seja possível escrever  $|\Psi(t)\rangle = |\varphi^1(t)\rangle \otimes |\varphi^2(t)\rangle$ , com  $|\Psi(t)\rangle \in \Omega$ ,  $|\varphi^1(t)\rangle \in \Omega^{(1)}$  e  $|\varphi^2(t)\rangle \in \Omega^{(2)}$ . De um modo geral, na representação de Schrödinger, o ket  $|\Psi(t)\rangle$  pode ser expresso como

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{jk} c_{jk}(t) |jk\rangle, \quad (2.1)$$

onde  $\{|j\rangle\}$  representa uma base em  $\Omega^{(1)}$ ,  $\{|k\rangle\}$  uma base em  $\Omega^{(2)}$  e  $|jk\rangle \equiv |j\rangle \otimes |k\rangle$ , de forma que ficará fatorado se, e somente se,  $c_{jk}(t) = c_j^{(1)}(t) c_k^{(2)}(t)$  para todo  $j$  e  $k$ . Neste caso, diremos que não há correlação entre os subsistemas, ficando o estado de cada um completamente descrito pelos vetores  $|\varphi^1(t)\rangle = \sum c_j^{(1)} |j\rangle$  e  $|\varphi^2(t)\rangle = \sum c_k^{(2)} |k\rangle$ .

Quando há correlação, o vetor do sistema não pode ser expresso como produto de dois vetores. Assim, o estado de um subsistema, de um modo geral, não pode

ser descrito por um vetor. Neste caso, é necessário usar a matriz densidade para a descrição do estado de um subsistema.

Representando o estado do sistema pela matriz

$$F(t) = | \Psi(t) \rangle \langle \Psi(t) | , \quad (2.2)$$

podemos introduzir a matriz densidade reduzida, calculando o valor esperado de um operador que atue em apenas um dos subsistemas,  $O = O^{(1)} \otimes I$ ,

$$\begin{aligned} \langle O \rangle &= Tr ( F(t) O ) \\ &= Tr^{(1)} Tr^{(2)} ( F(t) ( O^{(1)} \otimes I ) ) \\ &= Tr^{(1)} ( \rho^{(1)}(t) O^{(1)} ) , \end{aligned} \quad (2.3)$$

onde

$$\rho^{(1)} = Tr^{(2)} ( F(t) ) . \quad (2.4)$$

$\rho^{(1)}$  é a matriz densidade reduzida para o subsistema 1. Analogamente, temos a matriz densidade para o subsistema 2,

$$\rho^{(2)} = Tr^{(1)} ( F(t) ) . \quad (2.5)$$

Uma vez que o valor esperado de qualquer observável de subsistema é calculado com a matriz reduzida, pode-se dizer que a dinâmica de subsistema é descrita por estas quantidades.

A notação  $Tr^{(1)}$  e  $Tr^{(2)}$  refere-se ao traço parcial, cujas principais propriedades estão descritas no apêndice A.

Podemos sempre escrever

$$F(t) = \rho^{(1)}(t) \otimes \rho^{(2)}(t) + F'(t) , \quad (2.6)$$

Os operadores  $\rho^{(1)}$  e  $\rho^{(2)}$  são hermitianos, com traço igual a um, conforme está demonstrado no apêndice A. Para um estado não correlacionado, teremos

$$F(t) = (|\varphi^1(t)\rangle\langle\varphi^1(t)|) \otimes (|\varphi^2(t)\rangle\langle\varphi^2(t)|), \quad (2.7)$$

o que nos leva a  $F'(t) = 0$ . Portanto, o estado dos subsistemas fica descrito pelas matrizes reduzidas  $\rho^{(1)}$  e  $\rho^{(2)}$ , e a matriz  $F'(t)$  contém apenas a informação das correlações.

A dinâmica do sistema é determinada pelo hamiltoniano  $H$ , através da equação de Liouville-von Neumann,

$$-i \dot{F}(t) = [F(t), H]. \quad (2.8)$$

De um modo geral, o hamiltoniano pode ser escrito como

$$H = H^{(1)} + H^{(2)} + H^{int}, \quad (2.9)$$

onde estamos denotando  $H^{(1)}$  no lugar de  $H^{(1)} \otimes I$  e  $H^{(2)}$  no lugar de  $I \otimes H^{(2)}$ . Por simplicidade, vamos supor que a interação é fatorável, ou seja,  $H^{int} = V^{(1)} \otimes V^{(2)}$ .

Usando as propriedades do traço parcial, é um exercício simples demonstrar que

$$Tr^{(2)}[F(t), H^{(2)}] = 0,$$

$$Tr^{(2)}[F(t), H^{(1)}] = [\rho^{(1)}(t), H^{(1)}],$$

$$Tr^{(2)}[F(t), H^{int}] = Tr(\rho^{(2)}(t) V^{(2)}) [\rho^{(1)}(t), V^{(1)}] + Tr^{(2)}[F'(t), H^{int}].$$

Como já vimos, se o interesse se restringe a observáveis que atuam somente em um subsistema, bastaria conhecer as matrizes reduzidas  $\rho^{(1)}(t)$  e  $\rho^{(2)}(t)$ . A dinâmica

para os subsistemas ficará estabelecida pelas equações:

$$\begin{aligned}
 -i \dot{\rho}^{(1)}(t) &= Tr^{(2)}[F(t), H] = [\rho^{(1)}(t), H^{(1)} + \langle V^{(2)} \rangle (t) V^{(1)}] + \\
 &Tr^{(2)}[F'(t), H^{int}] , \tag{2.10}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 -i \dot{\rho}^{(2)}(t) &= Tr^{(1)}[F(t), H] = [\rho^{(2)}(t), H^{(2)} + \langle V^{(1)} \rangle (t) V^{(2)}] + \\
 &Tr^{(1)}[F'(t), H^{int}] . \tag{2.11}
 \end{aligned}$$

Verifica-se que elas não são fechadas, pois temos que obter a evolução temporal de  $F'(t)$ . Das equações (2.6) e (2.8) a evolução da matriz das correlações fica determinada por

$$\begin{aligned}
 -i \dot{F}'(t) &= [\rho^{(1)} \otimes \rho^{(2)}, H^{int} - \langle V^{(2)} \rangle (t) V^{(1)} - \langle V^{(1)} \rangle (t) V^{(2)}] + \\
 &[F'(t), H] - Tr^{(2)}[F'(t), H^{int}] \otimes \rho^{(2)} - \rho^{(1)} \otimes Tr^{(1)}[F'(t), H^{int}] . \tag{2.12}
 \end{aligned}$$

As equações (2.10), (2.11) e (2.12) constituem um conjunto fechado e demonstram a estrutura da dinâmica dos subsistemas. Tais equações tornam os efeitos da correlação mais explícitos, permitindo-nos verificar que sua influência é causada, exclusivamente, pela presença do termo  $H^{int}$  no hamiltoniano. Portanto a presença da interação e de correlações impede de se obter equações de movimento fechadas para  $\rho^{(1)}(t)$  e  $\rho^{(2)}(t)$  apenas. Outro aspecto importante da dinâmica dos subsistemas, também causada pelo efeito das correlações, é a não unitariedade de suas equações de movimento, (2.10) e (2.11); isto é, não é possível encontrar um operador unitário  $U^1(t, t + dt)$  tal que  $\rho^{(1)}(t + dt) = U^{(1)}(t, t + dt)^{-1} \rho^{(1)}(t) U^{(1)}(t, t + dt)$ .

Do ponto de vista prático, a abordagem acima não representa nenhuma simplificação em relação à solução completa. Pelo contrário, a equação para  $\dot{F}'(t)$  ocorre

no espaço composto e não é menos complexa que (2.8). No entanto, é possível contornar tais dificuldades. Na seção a seguir, veremos uma forma aproximada de fazê-lo, através da teoria do campo médio. Nas seções 2.2 e 2.3, como é possível obter equações fechadas para os operadores  $\rho^{(1)}(t)$  e  $\rho^{(2)}(t)$ .

### 2.1.1 Aproximação do Campo Médio

Talvez a aproximação mais simples que podemos considerar seja a do campo médio. Nesta aproximação simplesmente consideramos  $F'(t) = 0$  para todo  $t$ . Deste modo obtemos

$$\dot{\rho}^{(1)}(t) = i [\rho^{(1)}(t), H_{cm}^{(1)}(t)], \quad (2.13)$$

$$\dot{\rho}^{(2)}(t) = i [\rho^{(2)}(t), H_{cm}^{(2)}(t)], \quad (2.14)$$

onde

$$H_{cm}^{(1)}(t) = H^{(1)} + \langle V^{(2)} \rangle (t) V^{(1)} \quad (2.15)$$

e

$$H_{cm}^{(2)}(t) = H^{(2)} + \langle V^{(1)} \rangle (t) V^{(2)}. \quad (2.16)$$

É fácil perceber que a interação está tratada no segundo termo de  $H_{cm}(t)$  através da média com o vizinho.

Na aproximação do campo médio temos equações fechadas para as matrizes reduzidas  $\rho^{(1)}(t)$  e  $\rho^{(2)}(t)$ . Na realidade, a dinâmica dos subsistemas torna-se unitária, obtendo-se um hamiltoniano efetivo, dependente do tempo, para cada subespaço. Como consequência da evolução unitária, os autovalores de  $\rho^{(1)}(t)$  e  $\rho^{(2)}(t)$  permanecerão constantes no tempo.

Quando  $F'(0) = 0$ , o uso da aproximação de campo médio será válido, ao contrário do que ocorrerá na situação em que  $F'(0) \neq 0$ , pois a hipótese básica estará sendo contrariada já no instante inicial. No caso de  $F'(0) = 0$ , a aproximação deverá estar bastante correta num instante próximo ao inicial e irá piorando com o tempo, à medida em que  $F'(t)$  se vai tornando diferente de zero. Considerar  $F'(t) = 0$  é o mesmo que considerar o estado fatorado,  $|\Psi(t)\rangle = |\varphi^1(t)\rangle \otimes |\varphi^2(t)\rangle$ . Neste caso, as matrizes reduzidas  $\rho^{(1)}(t)$  e  $\rho^{(2)}(t)$  correspondem a estados puros, ou seja, poderão ser escritas da forma  $\rho^{(1)}(t) = |\varphi^1(t)\rangle\langle\varphi^1(t)|$  e  $\rho^{(2)}(t) = |\varphi^2(t)\rangle\langle\varphi^2(t)|$ ; no entanto, quando houver correlação, a matriz reduzida  $\rho^{(1)}$  corresponderá a um estado misto.

## 2.2 Equações Pré-Cinéticas

Analisando as equações (2.10) e (2.11), fica claro que a essência da dificuldade de obter-se uma dinâmica efetiva para os subsistemas está no tratamento da evolução temporal da matriz das correlações  $F'(t)$ . Esta dificuldade pode ser contornada através da técnica desenvolvida por Willis e Picard [9], na qual a matriz das correlações é obtida, em qualquer tempo, somente a partir das correlações iniciais e das densidades reduzidas  $\rho^{(1)}$  e  $\rho^{(2)}$ . Assim, exceto pela condição inicial, teremos expressões fechadas para tais matrizes.

A questão fundamental é que informações concernentes às correlações podem ser obtidas a partir das densidades reduzidas. Com este objetivo define-se o superope-

rador

$$Q(t) = 1 - \rho^{(1)} \otimes Tr^{(1)} - \rho^{(2)} \otimes Tr^{(2)} + \rho^{(1)} \otimes \rho^{(2)} Tr, \quad (2.17)$$

a fim de se ter

$$F'(t) = Q(t) F(t). \quad (2.18)$$

Denominamos  $Q(t)$  superoperador porque este atua no espaço formado por todos os operadores que atuam em  $\Omega$ . A matriz densidade  $F(t)$  é um elemento deste espaço. A partir da definição (2.17), constatamos que  $Q$  é tanto um operador linear quanto um projetor,  $Q(t)^2 = Q(t)$ .

Derivando a equação (2.18) teremos

$$F^j(t) = \frac{dQ}{dt} F(t) + Q(t) \frac{dF}{dt}. \quad (2.19)$$

Por cálculo direto, no entanto, pode-se verificar que o primeiro termo é igual a zero, obtendo-se, assim

$$F^j(t) = Q(t) \dot{F}(t). \quad (2.20)$$

A evolução temporal de  $F(t)$  é governada pelo Liouvilliano  $L = [H, \ ]$ ,

$$i \dot{F}(t) = L F(t). \quad (2.21)$$

Aplicando o operador  $Q(t)$  aos dois lados desta última equação e utilizando a equação (2.20), teremos

$$i \dot{F}^j(t) = Q(t) L F(t), \quad (2.22)$$

o que equivale a

$$i \dot{F}^j(t) = Q(t) L \left( \rho^{(1)} \otimes \rho^{(2)} + F^j(t) \right). \quad (2.23)$$

Rearranjando os termos, teremos

$$\left( i \frac{d}{dt} - Q(t) L \right) F'(t) = Q(t) L ( \rho^{(1)}(t) \otimes \rho^{(2)}(t) ). \quad (2.24)$$

A equação (2.24) pode ser resolvida formalmente através do propagador

$$G(t, t') = \exp_{\text{T}} \left( -i \int_{t'}^t d\tau Q(\tau) L \right), \quad (2.25)$$

onde  $\exp_{\text{T}}$  denota a exponencial temporalmente ordenada, resultando em

$$i F'(t) = G(t, 0) F'(0) - i \int_0^t dt' G(t, t') Q(t') L ( \rho^{(1)}(t') \otimes \rho^{(2)}(t') ). \quad (2.26)$$

A expressão (2.26) permite exprimir  $F'(t)$  em termos de  $\rho^{(1)}(t)$  e  $\rho^{(2)}(t)$ , que é o objetivo básico do cálculo desenvolvido. O primeiro termo contém a contribuição da condição inicial, o segundo termo, através de uma integral sobre o passado das densidades reduzidas permite a reconstrução das correlações. É possível, agora, substituir (2.26) nas equações para as densidades reduzidas (2.10) e (2.11), obtendo

$$\begin{aligned} i \frac{d}{dt} \rho^{(1)} &= \text{Tr}^{(2)} \left( L ( \rho^{(1)}(t) \otimes \rho^{(2)}(t) ) + L G(t, 0) F'(0) \right) \\ &\quad - i \text{Tr}^{(2)} L \int_0^t dt' G(t, t') Q(t') L ( \rho^{(1)}(t') \otimes \rho^{(2)}(t') ), \end{aligned} \quad (2.27)$$

e

$$\begin{aligned} i \frac{d}{dt} \rho^{(2)} &= \text{Tr}^{(1)} \left( L ( \rho^{(1)}(t) \otimes \rho^{(2)}(t) ) + \text{Tr}^{(1)} L G(t, 0) F'(0) \right) \\ &\quad - i \text{Tr}^{(1)} L \int_0^t dt' G(t, t') Q(t') L ( \rho^{(1)}(t') \otimes \rho^{(2)}(t') ). \end{aligned} \quad (2.28)$$

Temos, portanto, expressões exatas, formalmente fechadas ( exceto pela presença de  $F'(0)$  ), para a dinâmica dos subsistemas. Entretanto, dificilmente poderíamos

aplicá-las diretamente a um problema de interesse real. Se expandirmos o propagador  $G(t, t')$  em uma série de potências, poderemos obter os termos de colisão mediante um tratamento perturbativo. Particularmente, a aproximação de campo médio corresponde a considerar somente o primeiro termo das expressões (2.27) e (2.28). Nas demais aproximações, se quisermos incorporar a dinâmica das correlações, será preciso extrair alguma informação do propagador de Green, como, por exemplo, na referência [10], onde se considera  $G(t, t') = 1$ .

## 2.3 Orbitais Naturais

Os resultados obtidos até agora não pressupunham nenhuma base em particular. Contudo, como  $\rho^{(1)}(t)$  e  $\rho^{(2)}(t)$  são operadores hermitianos, sempre é possível escolher uma base que os diagonalize. Denotando por  $\{ | \varphi_j^1(t) \rangle \}$  a base que diagonaliza  $\rho^{(1)}(t)$ , pode-se escrever

$$\rho^{(1)}(t) = \sum_j | \varphi_j^1(t) \rangle p_j(t) \langle \varphi_j^1(t) | . \quad (2.29)$$

Os autovetores  $| \varphi_j^1(t) \rangle$  são chamados de orbitais naturais, e os autovalores  $p_j(t)$  são números reais, positivos, interpretados como a probabilidade de o subsistema encontrar-se no subestado correspondente.

A partir desta base podemos expressar o estado do sistema como

$$\begin{aligned} | \Psi(t) \rangle &= \sum_j | \varphi_j^1(t) \rangle \langle \varphi_j^1(t) | : \Psi(t) \rangle \\ &= \sum_j | \varphi_j^1(t) \rangle \otimes | R_j^2(t) \rangle , \end{aligned} \quad (2.30)$$

com

$$| R_j^2(t) \rangle = \langle \varphi_j^1(t) : \Psi(t) \rangle . \quad (2.31)$$

Usamos a notação  $\langle \varphi_j^1(t) : \Psi(t) \rangle$  para distinguir do produto escalar usual, cujo resultado é sempre um escalar. Na equação (2.31) o produto escalar ocorre apenas no subespaço  $\Omega^{(1)}$ , obtendo como resultado um vetor no subespaço  $\Omega^{(2)}$ . Usando esta notação, o traço parcial fica expresso da forma concisa,

$$\rho^{(1)}(t) = \text{Tr}^{(2)} ( F(t) ) = \sum_k \langle k : F(t) : k \rangle , \quad (2.32)$$

sendo  $\{ | k \rangle \}$  uma base qualquer em  $\Omega^{(2)}$ .

Os vetores  $| R_j(t) \rangle$  não são ortonormais, pois

$$\begin{aligned} \langle R_j(t) | R_k(t) \rangle &= \text{Tr}^{(2)} \left( \langle \varphi_k^1(t) : \Psi(t) \rangle \langle \Psi(t) : \varphi_j^1(t) \rangle \right) \\ &= \langle \varphi_k^1(t) | \text{Tr}^{(2)} ( F(t) ) | \varphi_j^1(t) \rangle \\ &= \langle \varphi_k^1(t) | \rho^{(1)} | \varphi_j^1(t) \rangle . \end{aligned} \quad (2.33)$$

Como, por definição, a base  $\{ | \varphi_j^1(t) \rangle \}$  diagonaliza  $\rho^{(1)}$  ( equação (2.29) ), concluímos que

$$\langle R_k(t) | R_j(t) \rangle = \delta_{kj} p_j(t) . \quad (2.34)$$

Definindo  $| \varphi_j^2(t) \rangle = | R_j(t) \rangle / \sqrt{p_j}$ , para  $p_j \neq 0$ , teremos finalmente:

$$| \Psi(t) \rangle = \sum_j \sqrt{p_j(t)} | \varphi_j^1(t) \rangle \otimes | \varphi_j^2(t) \rangle . \quad (2.35)$$

A expressão (2.35) constitui a chamada decomposição de Schmidt, um resultado absolutamente geral [11]. O estado pode ser escrito como uma soma simples de estados fatorados e não como a soma bilinear da definição geral, equação (2.1). Isto significa

que para um determinado instante, quando um subsistema está no estado  $|\varphi_j^1\rangle$  o outro estará obrigatoriamente no estado  $|\varphi_j^2\rangle$ , e  $p_j$  é a probabilidade de isto ocorrer. Deste modo, vemos que as probabilidades  $p_j(t)$  trazem a informação da correlação.

Também verifica-se que

$$\rho^{(1)}(t) = \sum_j |\varphi_j^1(t)\rangle \langle \varphi_j^1(t)| \quad (2.36)$$

e

$$\rho^{(2)}(t) = \sum_j |\varphi_j^2(t)\rangle \langle \varphi_j^2(t)|, \quad (2.37)$$

o que mostra que  $\rho^{(1)}(t)$  e  $\rho^{(2)}(t)$  possuem os mesmos autovalores.

De um modo geral, a partir do vetor de estado  $|\Psi(t)\rangle$ , facilmente obtemos as matrizes reduzidas  $\rho^{(1)}(t)$  e  $\rho^{(2)}(t)$ . A recíproca, porém, não é verdadeira, devido à impossibilidade de se obter  $F'(t)$  somente a partir da informação dos subsistemas. Neste sentido, a base dos orbitais naturais também é especial, porque a partir das expressões (2.36) e (2.37) podemos determinar o estado do sistema composto como

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_j e^{i\delta_j} \sqrt{p_j(t)} |\varphi_j^1(t)\varphi_j^2(t)\rangle. \quad (2.38)$$

Isto significa que  $|\Psi(t)\rangle$ , exceto por um fator de fase para cada orbital natural, fica determinado por  $\rho^{(1)}(t)$  e  $\rho^{(2)}(t)$ . No entanto, as fases sempre podem ser absorvidas pelos orbitais, de modo que a expressão (2.35) é geral.

A partir da decomposição de Schmidt, é possível deduzir [3] as equações de movimento para os orbitais  $|\varphi_j^1\rangle$  e  $|\varphi_j^2\rangle$ , e para as probabilidades  $p_j$ :

$$i \frac{d}{dt} |\varphi_j^1\rangle = \sum_{k \neq j} \frac{1}{p_j - p_k} [\sqrt{p_j} \langle \varphi_k^1 \varphi_j^2 | H | \Psi \rangle - \sqrt{p_k} \langle \Psi | H | \varphi_j^1 \varphi_k^2 \rangle] |\varphi_k^1\rangle, \quad (2.39)$$

$$i \frac{d}{dt} |\varphi_j^2\rangle = \sum_{k \neq j} \frac{1}{p_j - p_k} [\sqrt{p_j} \langle \varphi_j^1 \varphi_k^2 | H | \Psi \rangle - \sqrt{p_k} \langle \Psi | H | \varphi_k^1 \varphi_j^2 \rangle + \sqrt{p_j} \operatorname{Re}\{\langle \varphi_j^1 \varphi_j^2 | H | \Psi \rangle\}] |\varphi_k^2\rangle \quad (2.40)$$

e

$$\frac{d}{dt} p_j = 2 \sqrt{p_j} \operatorname{Im}\{\langle \varphi_j^1 \varphi_j^2 | H^{int} | \Psi \rangle\}. \quad (2.41)$$

A assimetria entre as equações (2.39) e (2.40) é devido ao fato de que o fator de fase  $e^{i\delta_j}$  foi incorporado no estado  $|\varphi_j^2\rangle$ . Estas equações são deduzidas a partir do presuposto de que o espectro de  $\rho^{(1)}$  não apresente degenerescência. De fato, a presença do fator  $1/(p_j - p_k)$  impede que elas sejam aplicadas ao caso degenerado. A partir da equação (2.41), conclui-se que as probabilidades permaneceriam constantes se não houvesse o termo de interação.

A evolução temporal das bases  $\{|\varphi_j^1(t)\rangle\}$  e  $\{|\varphi_j^2(t)\rangle\}$  é unitária, portanto, a partir de (2.39) e (2.40), facilmente obtemos os hamiltonianos efetivos  $H_{eff}^1$  e  $H_{eff}^2$  tal que

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} |\varphi_j^1\rangle &= -i H_{ef}^{(1)} |\varphi_j^1\rangle \\ \frac{d}{dt} |\varphi_j^2\rangle &= -i H_{ef}^{(2)} |\varphi_j^2\rangle. \end{aligned} \quad (2.42)$$

Deste modo, é possível expressar

$$-i \dot{\rho}^{(1)}(t) = [\rho^{(1)}(t), H_{ef}^{(1)}(t)] + \sum_j |\varphi_j^1(t)\rangle \dot{p}_j(t) \langle \varphi_j^1(t)| \quad (2.43)$$

e

$$-i \dot{\rho}^{(2)}(t) = [\rho^{(2)}(t), H_{ef}^{(2)}(t)] + \sum_j |\varphi_j^2(t)\rangle \dot{p}_j(t) \langle \varphi_j^2(t)|, \quad (2.44)$$

ficando explícita a parte unitária (nos orbitais) e a parte não unitária (nas probabilidades) da dinâmica dos subsistemas.

As equações (2.41), (2.43) e (2.44) formam um conjunto fechado, que descreve a dinâmica dos subsistemas. Entretanto, falham completamente para o caso degenerado ou semi-degenerado. Esta restrição é bastante significativa, pois, para sistemas de dimensão infinita, sendo o traço de  $\rho$  normalizado, sempre se terá uma degenerescência para  $p_j = 0$ . Deste modo, não poderemos determinar a evolução dos orbitais naturais com probabilidade nula, no entanto, para aplicar as equações (2.39) e (2.40), é necessário conhecer todos os orbitais (inclusive os associados a  $p=0$ ). No próximo capítulo, veremos como contornar esta restrição através da ACME.

Se tivermos um estado sem correlação como condição inicial, a decomposição de Schmidt ficará simplesmente

$$|\Psi(0)\rangle = |\varphi^1(0)\rangle \otimes |\varphi^2(0)\rangle \dots \quad (2.45)$$

À medida que o sistema evolui, novos termos irão surgir na expressão (2.45). Uma questão importante é o tempo aproximado em que o sistema poderá ser considerado como um estado fatorado. Este tempo é chamado de tempo característico do sistema ( $\tau$ ), e prova-se [12] que

$$\tau^2 = \left( \sum_j \left[ \frac{d}{dt} \sqrt{p_j(0)} \right]^2 \right)^{-1} \quad (2.46)$$

O tempo característico pode ser interpretado como o tempo em que a aproximação de campo médio estará aproximadamente correta.

# Capítulo 3

## Campo Médio Estendido

No capítulo anterior, mostramos como é possível obter equações de movimento para os orbitais naturais e para as probabilidades da matriz densidade reduzida. Estas equações podem ser aproximadas, como na aproximação do campo médio onde as probabilidades permanecem constantes, ou exatas, onde se encontra uma equação bastante complexa envolvendo um grande número de variáveis (2.27) e (2.28). Neste capítulo, desenvolveremos a aproximação de campo médio estendido[13] (ACME) , onde, embora as probabilidades não permaneçam constantes, verifica-se um conjunto de equações acopladas bem menor do que o necessário na solução exata.

### 3.1 Truncando a Matriz Densidade Reduzida

Como a soma das probabilidades na matriz reduzida é igual a um, para sistemas infinitos teremos um grande número de probabilidades  $p_j$  com valor muito próximo de zero ou igual a zero. Na realidade, o zero sempre será um ponto de acumulação,

resultando num autoespaço degenerado de dimensão infinita. Ao se resolver o sistema de forma exata, estará sendo determinada a evolução de todo este autoespaço que, na prática, tem pouca relevância. A idéia básica do método da ACME é procurar subtrair da dinâmica o autoespaço associado ao autovalor zero, restringindo-se a determinar a evolução temporal do conjunto de probabilidades diferentes de zero com seus respectivos autovetores. Este procedimento resulta numa significativa simplificação, pois para muitos subsistemas a matriz reduzida pode ser representada por um pequeno número  $M$  de  $p_j \neq 0$ . Deste modo,  $M$  probabilidades e  $M$  subestados descrevem de uma forma otimizada tanto a matriz reduzida como as correlações do sistema.

No capítulo anterior, mostramos que é possível obter equações de movimento para  $|\varphi_j^1(t)\rangle$ ,  $|\varphi_j^2(t)\rangle$  e  $p_j(t)$ , (2.41) e (2.42). Veremos, agora, outro modo de fazê-lo, levando em consideração o parâmetro  $M$  ( número de probabilidades ( $p_j$ ) diferentes de zero ).

Usando a base, dependente do tempo, formada pelos orbitais naturais, podemos expressar

$$F(t) = \sum_{jk}^M |\varphi_j^1(t)\varphi_j^2(t)\rangle \sqrt{p_j(t)p_k(t)} \langle \varphi_k^1(t)\varphi_k^2(t) |, \quad (3.1)$$

o que substituindo na equação (2.10) resulta em

$$-i \dot{\rho}^{(1)}(t) = [\rho^{(1)}(t), H^{(1)}] + \sum_{jk}^M \sqrt{p_j(t)p_k(t)} V_{kj}^{(2)}(t) [|\varphi_j^1(t)\rangle \langle \varphi_k^2(t)|, V^{(1)}]. \quad (3.2)$$

onde  $V_{kj}^{(2)}(t) = \langle \varphi_k^2(t) | V^{(2)} | \varphi_j^2(t) \rangle$ . Desta forma, conhecendo  $\dot{\rho}^{(1)}(t)$ , será possível calcular  $\rho^{(1)}(t+dt) = \rho^{(1)}(t) + dt \dot{\rho}^{(1)}(t)$ . Sem a necessidade de informação adicional, uma vez obtida a matriz  $\rho^{(1)}(t+dt)$ , podemos diagonalizá-la para determi-

nar os novos autovetores,  $|\varphi_j^1(t+dt)\rangle$ , e autovalores,  $p_j(t+dt)$ .

Mais adiante, mostraremos que o subespaço gerado por  $\{|\varphi_j^{(1)}(t+dt)\rangle, j = 1, \dots, M\}$  manterá a dimensão  $M$ . Assim deveríamos necessitar de uma matriz com dimensão  $M \times M$  para diagonalizar  $\rho(t+dt)$ . Entretanto, se usarmos uma base independente do tempo para expressar a matriz reduzida, este não será o caso, pois o subespaço gerado por  $\{|\varphi_j^{(1)}(t+dt)\rangle, j = 1, \dots, M\}$  não será o mesmo que o gerado por  $\{|\varphi_j^{(1)}(t)\rangle, j = 1, \dots, M\}$ . Com uma base independente do tempo, as matrizes reduzidas possuiriam todos os elementos, requerendo uma matriz com dimensão infinita para diagonalizá-la.

Com o propósito de obter os orbitais naturais  $\{|\varphi_j^{(1)}(t+dt)\rangle\}$  no instante  $t+dt$ , usando apenas um espaço de dimensão  $M \times M$ , iremos definir os vetores

$$|\varphi_j^{1'}\rangle = \frac{1}{\sqrt{p_j}} \langle \varphi_j^2(t) : (1 - i dt H) | \Psi(t) \rangle. \quad (3.3)$$

No caso em que  $H^{int} = V^{(1)} \otimes V^{(2)}$ , teremos

$$|\varphi_j^{1'}\rangle = |\varphi_j^1(t)\rangle - i dt \left( H^{(1)} |\varphi_j^1(t)\rangle + \sum_k^M \sqrt{\frac{p_k}{p_j}} V_{jk}^{(2)}(t) V^{(1)} |\varphi_k^1(t)\rangle \right). \quad (3.4)$$

Os vetores  $|\varphi_j^{1'}\rangle$  não são normalizados nem ortogonais, o que facilmente se constata por cálculo direto:

$$\langle \varphi_j^{1'} | \varphi_l^{1'} \rangle = \delta_{jl} + i dt \sum_k^M \left( \sqrt{\frac{p_k(t)}{p_j(t)}} V_{kj}^{(2)}(t) V_{kl}^{(1)}(t) - \sqrt{\frac{p_k(t)}{p_l(t)}} V_{lk}^{(2)}(t) V_{jk}^{(1)}(t) \right). \quad (3.5)$$

Entretanto, desempenham um importante papel na resolução da equação (3.2), conforme passaremos a demonstrar. Temos que

$$\begin{aligned} \rho^{(1)}(t+dt) &= \sum_j \langle \varphi_j^2 : F(t+dt) : \varphi_j^2 \rangle \\ &= \sum_k \langle \varphi_j^2 : (|\Psi(t+dt)\rangle \langle \Psi(t+dt)|) : \varphi_j^2 \rangle. \end{aligned} \quad (3.6)$$

No entanto,  $\langle \varphi_j^2 : \Psi(t) \rangle = 0$  para  $j > M$ . Assim, desprezando o termo de ordem  $dt^2$ ,

$$\rho^{(1)}(t + dt) = \sum_j^M \langle \varphi_j^2 : ((1 - i dt H) | \Psi(t) \rangle \langle \Psi(t) | (1 + i dt H)) : \varphi_j^2 \rangle. \quad (3.7)$$

Comparando a expressão acima com a definição (3.3), pode-se concluir que

$$\rho^{(1)}(t + dt) = \sum_j^M | \varphi_j^{1'} \rangle p_j(t) \langle \varphi_j^{1'} |. \quad (3.8)$$

Este resultado também pode ser comprovado substituindo (3.4) na igualdade acima e constatando que corresponde à solução da equação (3.2).

O resultado (3.8) mostra a conveniência da definição de  $| \varphi_j^{1'} \rangle$  dada por (3.3). Estes vetores permitem expressar a matriz reduzida  $\rho^{(1)}(t + dt)$  num subespaço de dimensão  $M$ . Obviamente, os autovalores procurados estarão contidos no subespaço gerado pela combinação linear do conjunto de vetores  $\{ | \varphi_j^{1'} \rangle, j = 1, \dots, M \}$ . Estes vetores, se fossem ortonormais, seriam a solução procurada, o que não ocorre devido aos aspectos não unitários da dinâmica do subsistema. Se tivéssemos uma evolução unitária para  $\rho^{(1)}(t)$ , teríamos as probabilidades  $p_j(t)$  constantes e o conjunto  $\{ | \varphi_j^{1'} \rangle \}$  ortonormal. Analisando as equações (2.36) e (3.8), vemos que os coeficientes  $p_j(t)$  permaneceram constantes, o que leva à conclusão de que a não unitariedade da dinâmica do subsistema refletiu-se numa evolução não hermitiana para estados  $| \varphi_j^{1'}(t) \rangle$ , conforme equação (3.4).

A obtenção dos estados  $| \varphi_j^{1'} \rangle$  é apenas um passo intermediário na busca da solução da equação (3.2). A partir destes estados, devemos obter um conjunto

ortonormal  $\{|\varphi_j^1(t+dt)\rangle\}$  tal que

$$\sum_j^M |\varphi_j^1(t+dt)\rangle p_j(t+dt) \langle \varphi_j^1(t+dt)| = \rho^{(1)}(t+dt). \quad (3.9)$$

Inicialmente, para o subespaço formado pela combinação linear dos vetores  $|\varphi_j^{1'}\rangle$ , deveremos escolher uma base ortonormal  $\{|\tilde{\varphi}_n\rangle\}$ , por exemplo, pelo processo de ortogonalização de Gram-Schmidt. Diagonalizando a matriz  $M \times M$ ,  $\langle \tilde{\varphi}_m| \rho^{(1)}(t+dt) |\tilde{\varphi}_n\rangle$ , serão obtidos os autovalores e autovetores de  $\rho^{(1)}(t+dt)$ , que corresponderão respectivamente às probabilidades  $p_j(t+dt)$  e aos orbitais naturais  $|\varphi_j^1(t+dt)\rangle$  procurados. Assim fica claro, conforme mencionamos anteriormente, que o número  $M$  de probabilidades diferentes de zero (desprezando-se ordem  $dt^2$ ) permanece constante.

Denotando por  $S$  a matriz  $M \times M$ , tal que

$$|\tilde{\varphi}_j\rangle = \sum_l^M S_{lj} |\varphi_l^1\rangle, \quad (3.10)$$

podemos expressar  $\rho^{(1)}(t+dt)$  nesta base, calculando

$$\tilde{\rho} \equiv S^{-1} P(t) (S^{-1})^\dagger, \quad (3.11)$$

onde  $P(t)$  é uma matriz diagonal

$$P(t) = \text{diag}(p_1(t), p_2(t), \dots, p_M(t)). \quad (3.12)$$

Seja  $U$  uma matriz unitária  $M \times M$  que diagonaliza  $\tilde{\rho}$ ,

$$U^\dagger \tilde{\rho} U = P(t+dt), \quad (3.13)$$

com

$$P(t+dt) = \text{diag}(p_1(t+dt), p_2(t+dt), \dots, p_M(t+dt)). \quad (3.14)$$

Os elementos diagonais serão as novas probabilidades para o instante  $t + dt$ , e os orbitais para o tempo  $t + dt$  serão dados por

$$|\varphi_j^{(1)}(t + dt)\rangle = \sum_{i=1}^M (SU)_{ij} |\varphi_i^{(1)}\rangle . \quad (3.15)$$

De modo análogo, obteremos  $\{|\varphi_j^{(2)}(t + dt)\rangle, j = 1, \dots, M\}$  para o subsistema  $\Omega^{(2)}$ , de modo a ter

$$\sum_j^M |\varphi_j^1(t + dt)\rangle p_j(t + dt) \langle \varphi_j^1(t + dt) | = \rho^{(1)}(t + dt) , \quad (3.16)$$

e

$$\sum_j^M |\varphi_j^2(t + dt)\rangle p_j(t + dt) \langle \varphi_j^2(t + dt) | = \rho^{(2)}(t + dt) . \quad (3.17)$$

Das expressões (3.16) e (3.17) podemos reconstruir o estado do sistema descrito por

$$|\Psi(t + dt)\rangle = \sum_j e^{i\delta_j} \sqrt{p_j(t + dt)} |\varphi_j^1(t + dt) \varphi_j^2(t + dt)\rangle . \quad (3.18)$$

Conforme mencionamos no capítulo anterior, a determinação de  $|\Psi(t + dt)\rangle$ , e conseqüentemente  $F(t + dt)$ , a partir de  $|\varphi^1(t)\rangle$ ,  $|\varphi^2(t)\rangle$  e  $p_j(t)$  não é unívoca, pois há uma arbitrariedade na escolha da fase de cada orbital. A determinação destas fases não é irrelevante, pois, apesar de não alterar o valor médio de qualquer observável de um corpo, ela altera o valor dos elementos de matriz  $\langle \varphi_k^1 | V^{(1)} | \varphi_j^1 \rangle$  e  $\langle \varphi_k^2 | V^{(2)} | \varphi_j^2 \rangle$  o que tem influência na evolução dinâmica.

As fases podem ser determinadas a partir de

$$\begin{aligned} e^{i\delta_j} \sqrt{p_j(t + dt)} &= \langle \varphi_j^1(t + dt) \varphi_j^2(t + dt) | \Psi(t + dt) \rangle \\ &= \langle \varphi_j^1(t + dt) \varphi_j^2(t + dt) | (|\Psi(t)\rangle - i dt H |\Psi(t)\rangle) \rangle \end{aligned} \quad (3.19)$$

Substituindo as equações (3.15) e (3.4) nos orbitais, a equação (2.35) em  $|\Psi(t)\rangle$ , e (2.9) em  $H$ , podemos desenvolver (3.19), o que resulta em

$$e^{-i\delta_j} \sqrt{p_j(t+dt)} = \sum_k \sqrt{p_k} \{ A_{kj}^{(1)} A_{kj}^{(2)} + i dt [(V^{(1)} A^{(1)})_{kj} (V^{(2)} A^{(2)})_{kj} - A_{kj}^{(1)} (V^{(2)} B^{(1)} A^{(2)})_{kj} - A_{kj}^{(2)} (V^{(1)} B^{(2)} A^{(1)})_{kj}] \} \quad (3.20)$$

onde estamos denotando por  $V^{(l)} = [V_{ij}^{(l)}]_{M \times M}$ ,  $A = SU$  e  $B = [\sqrt{p_i/p_j} V_{ij}^{(l)}]_{M \times M}$ .

Nota-se que as matrizes  $A$ ,  $B$ ,  $V^{(1)}$  e  $V^{(2)}$ , são todas constituídas de elementos previamente calculados no desenvolvimento da dinâmica para os orbitais. Também notamos, como seria esperado, que só o termo de interação no hamiltoniano tem influência na determinação da fase.

Uma vez determinadas, as fases podem ser absorvidas pelos vetores de estado

(  $|\varphi_j^2(t+dt)\rangle \rightarrow e^{i\delta_j} |\varphi_j^2(t+dt)\rangle$  ), de modo que

$$|\Psi(t+dt)\rangle = \sum_j \sqrt{p_j(t+dt)} |\varphi_j^1(t+dt) \varphi_j^2(t+dt)\rangle. \quad (3.21)$$

A partir da expressão (3.21) repete-se o processo para o tempo seguinte. Deste modo obtém-se um sistema autoconsistente para a evolução dinâmica de  $|\varphi^1(t)\rangle$ ,  $|\varphi^2(t)\rangle$  e  $p_j(t)$ .

No procedimento descrito acima, não está claro até que ponto o cálculo é exato ou onde foi feita alguma aproximação. Uma análise cuidadosa mostra que somente ao se reconstruir o estado do sistema para o tempo seguinte — equação (3.21) — está implícita uma aproximação, porque ao se desprezarem termos de ordem  $dt^2$  em  $\rho^{(1)}(t+dt)$ , na realidade, estarão sendo desprezados termos de ordem  $dt$  na expansão de  $|\Psi(t+dt)\rangle$ , significando um erro de ordem  $dt$  na matriz de correlação  $F'(t+dt)$ .

Fisicamente, podemos dizer que para um estado inicial da forma

$$|\Psi(0)\rangle = \sum_j^M \sqrt{p_j(0)} |\varphi_j^1(0) \varphi_j^2(0)\rangle, \quad (3.22)$$

tratamos, de forma autoconsistente, a evolução temporal de  $|\varphi_j^1(t)\rangle$ ,  $|\varphi_j^2(t)\rangle$  e  $\sqrt{p_j(t)}$ , levando em conta a correlação entre eles. Na aproximação, consideramos que  $p_j(t) = 0$  para  $j > M$  (o que, teoricamente, só seria exato em  $t = 0$ ). Conseqüentemente, a correlação associada a estas probabilidades também é desprezada. De qualquer forma, a dinâmica da correlações — ainda que de forma aproximada — está sendo considerada, o que já representa um avanço em relação à aproximação do campo médio.

Na aproximação do campo médio, a dinâmica para o subsistema é unitária, determinando que as probabilidades  $p_j$  sejam constantes no tempo. Já na aproximação que estamos propondo, apenas  $p_j(0) = 0$  são congeladas no tempo. Particularmente, para  $M = 1$  ambos os métodos coincidem; teremos  $p_1(t) = \text{const} = 1$  e a equação (3.4) da forma simplificada,

$$|\varphi_j^{1'}\rangle = |\varphi_j^1(t)\rangle - i dt \left( H^{(1)} |\varphi_j^1(t)\rangle + \langle V^{(2)} \rangle (t) V^{(1)} |\varphi_k^1(t)\rangle \right), \quad (3.23)$$

que é exatamente a equação do campo médio.

### 3.1.1 Hamiltoniano Efetivo

Sendo que o conjunto  $\{|\varphi_j^{(1)}(t+dt)\rangle\}$  forma uma base ortonormal, deve existir um operador hermitiano  $H_{ef}^{(1)}$  tal que

$$|\varphi_j^{(1)}(t+dt)\rangle = (1 - i dt H_{ef}^{(1)}) |\varphi_j^{(1)}(t)\rangle. \quad (3.24)$$

Nesta seção, iremos obter a expressão explícita dos hamiltonianos efetivos  $H_{ef}^{(1)}$  e  $H_{ef}^{(2)}$  para o caso em que não haja degenerescência em  $p_j$  ( $p_j \neq 0$ ). O caso degenerado está tratado no apêndice B.

Essencialmente é necessário diagonalizar a matriz

$$\rho^1(t+dt) = \sum_j^M | \varphi_j^{1'} \rangle \langle \varphi_j^{1'} | . \quad (3.25)$$

Esta é uma questão bastante técnica, onde o fato da não ortonormalidade de  $| \varphi_j^{1'} \rangle$  ser de ordem  $dt$  ( $\langle \varphi_j^{1'} | \varphi_k^{1'} \rangle = \delta_{jk} + O(dt)$ ) será sempre considerado.

Primeiramente definiremos a matriz  $S$  (3.10) que fixa uma base para o subespaço gerado pelo conjunto  $\{ | \varphi_j^{1'} \rangle \}$ . Como a escolha da base não é única, a escolha de  $S$  também não será única. Particularmente podemos construir  $S$  como

$$S = S^\dagger = 1 - \frac{1}{2} dt D , \quad (3.26)$$

onde  $D$  é definido como

$$\begin{aligned} D_{jl} &\equiv \langle \varphi_j^{(1)'} | \varphi_l^{(1)'} \rangle - \delta_{jl} / dt \\ &= i \sum_k^M \left( \sqrt{\frac{p_k}{p_j}} V_{kj}^{(2)}(t) V_{kl}^{(1)}(t) - \sqrt{\frac{p_k}{p_l}} V_{lk}^{(2)}(t) V_{jk}^{(1)}(t) \right) . \end{aligned} \quad (3.27)$$

Notamos que  $S$  satisfaz à relação

$$S^\dagger (1 + dt D) S = 1 \quad (3.28)$$

para a primeira ordem em  $dt$ . No mesmo limite,

$$S^{-1} = 1 + \frac{1}{2} dt D , \quad (3.29)$$

e

$$\tilde{\rho} \equiv S^{-1} P(t) S^{-1} = P(t) + \frac{1}{2} dt (DP(t) + P(t)D) \quad (3.30)$$

Não havendo degenerescência em  $\rho^{(1)}$ , podemos aplicar a técnica usual de perturbação, obtendo

$$\begin{aligned} p_i(t+dt) &= p_i(t) + \frac{1}{2}dt(DP(t) + P(t)D)_{ii} \\ &= p_i(t) - 2dt \sum_k \text{Im} \{ V_{ki}^{(2)}(t) V_{ki}^{(1)}(t) \} \sqrt{p_i p_k} \end{aligned} \quad (3.31)$$

e

$$U = 1 + \frac{1}{2} dt W, \quad (3.32)$$

com

$$\begin{aligned} W_{ii} &= 0 \\ W_{ij} &= \frac{1}{p_i(t) - p_j(t)} (DP(t) + P(t)D)_{ij}, \quad i \neq j. \end{aligned} \quad (3.33)$$

Substituindo (3.26), (3.32) e (3.4) em (3.15), e comparando com a equação (3.24), teremos

$$\begin{aligned} H_{ef}^{(1)} | \varphi_j^1(t) \rangle &= H^{(1)} | \varphi_j^1(t) \rangle + \sum_k^M \sqrt{\frac{p_k(t)}{p_j(t)}} V_{jk}^{(2)}(t) V^{(1)} | \varphi_k^1(t) \rangle \\ &+ \frac{i}{2} \sum_k^M | \varphi_k^1(t) \rangle (W_{kj} - D_{kj}). \end{aligned} \quad (3.34)$$

Expressão equivalente seria obtida para  $H_{ef}^{(2)}$ .

A equação (3.31) pode ser expressa de forma mais compacta, como

$$\dot{p}_j = 2 \text{Im} \{ \langle \varphi_j^1 \varphi_j^2 | H^{int} | \Psi \rangle \} \sqrt{p_j}, \quad (3.35)$$

o que corresponde a própria equação (2.41) para as probabilidades.

Por fim, deve-se observar que para se determinar a evolução de cada subsistema não precisamos conhecer completamente o outro estado, mas apenas os fatores

$\langle \varphi_k^1 | V^{(1)} | \varphi_j^1 \rangle$  e  $\langle \varphi_k^2 | V^{(2)} | \varphi_j^2 \rangle$ . Na aproximação do campo médio, para determinarmos a evolução de um subsistema, a informação do outro é dada através de  $\langle V^{(1)} \rangle$  e  $\langle V^{(2)} \rangle$ .

## 3.2 Princípio Variacional

A equações básicas de nosso procedimento são as equações (3.4) e (3.13). Será visto a seguir, que estas equações podem ser obtidas a partir do princípio variacional,

$$\delta \int \langle \Psi(t) | (i\partial_t - H) | \Psi(t) \rangle = 0 \quad (3.36)$$

com

$$| \Psi(t) \rangle = \sum_j^M \sqrt{p_j(t)} | \varphi_j^1(t) \rangle \otimes | \varphi_j^2(t) \rangle \quad (3.37)$$

A variação deve ser feita sobre  $p_j$ ,  $| \varphi_j^1(t) \rangle$  e  $| \varphi_j^2(t) \rangle$ , com os vínculos

$$\langle \varphi_j^1(t) | \varphi_k^1(t) \rangle = \delta_{jk} \quad (3.38)$$

e

$$\langle \varphi_j^2(t) | \varphi_k^2(t) \rangle = \delta_{jk}. \quad (3.39)$$

Deste modo a ação  $S$  torna-se

$$\begin{aligned} S = & \int dt \left[ \sum_j^M \left\{ \frac{i}{2} \partial_t p_j \right. \right. \\ & + p_j \langle \varphi_j^1(t) | i\partial_t | \varphi_j^1(t) \rangle + \langle \varphi_j^2(t) | i\partial_t | \varphi_j^2(t) \rangle \\ & \left. \left. - \langle \varphi_j^1(t) | H^{(1)} | \varphi_j^1(t) \rangle - \langle \varphi_j^2(t) | H^{(2)} | \varphi_j^2(t) \rangle \right\} \right. \\ & \left. - \sum_{j,k}^M \left\{ \sqrt{p_j p_k} \langle \varphi_j^1(t) | V^{(1)} | \varphi_k^1(t) \rangle \langle \varphi_j^2(t) | V^{(2)} | \varphi_k^2(t) \rangle \right\} \right]. \quad (3.40) \end{aligned}$$

Da variação com respeito a  $\langle \varphi_j^1(t) |$  teremos

$$\begin{aligned}
 i\partial_t | \varphi_j^1(t) \rangle &= H^{(1)} | \varphi_j^1(t) \rangle \\
 &+ \sum_k^M \sqrt{\frac{p_k}{p_j}} V_{jk}^{(2)}(t) V^{(1)} | \varphi_k^1(t) \rangle \\
 &+ \sum_k \frac{\lambda_{jk}(t)}{p_k} | \varphi_k^1(t) \rangle,
 \end{aligned} \tag{3.41}$$



ou

$$\begin{aligned}
 | \varphi_j^1(t+dt) \rangle &= | \varphi_j^1(t) \rangle \\
 -idt \{ H^{(1)} | \varphi_j^1(t) \rangle &+ \sum_k^M \sqrt{\frac{p_k}{p_j}} V_{jk}^{(2)}(t) V^{(1)} | \varphi_k^1(t) \rangle \} \\
 -idt \sum_k^M \frac{\lambda_{jk}(t)}{p_k} | \varphi_k^1(t) \rangle &.
 \end{aligned} \tag{3.42}$$

Esta última expressão é idêntica à equação (3.4), exceto pelo último termo, que contém os multiplicadores de Lagrange  $\lambda_{jk}(t)$  que devem ser determinados pelo vínculo (3.38). Entretanto, estes vínculos, junto com o vetor de estado — equação (3.37) — são equivalentes a requerer que a matriz densidade reduzida  $\rho(t+dt)$  seja diagonal numa base ortonormal  $\{ | \varphi_j^1(t+dt) \rangle \}$ . De fato, fazendo

$$\lambda_{jk} = \frac{1}{2} i p_k (W_{jk} - D_{jk}), \tag{3.43}$$

a equação (3.41) se reduz a (3.34) para a primeira ordem em  $dt$ . Em outras palavras, nosso esquema de truncamento gera um conjunto de orbitais otimizado para a evolução temporal do sistema dentro de uma família de "funções teste" da forma dada em (3.37). Neste sentido, ele é uma natural extensão da aproximação do campo médio.

### 3.3 Autovalores Nulos

Na ACME, que vimos até o momento, não é possível incorporar a evolução das probabilidades com valor inicial zero à dinâmica do sistema.

A equação (3.4) diverge quando  $p_j$  tende a zero. Esta restrição faz com que o método seja muito dependente da condição inicial, pois o parâmetro  $M$  é determinado no instante  $t = 0$ . Em muitas situações, esta imposição pode se tornar bastante forte, como ocorre, para um estado fatorado no instante inicial. Neste caso, a ACME coincide com a do campo médio não sendo possível melhorar esta última. Mostraremos agora como esta restrição pode ser contornada, fazendo com o método da ACME se torne mais apurado.

Primeiramente, vamos supor que tenhamos um coeficiente com valor bem próximo de zero  $\alpha_M(t) = \epsilon$ , onde  $\epsilon$  pode ser considerado tão pequeno quanto se queira. Para este coeficiente, teremos associado os subestados  $|\varphi_M^1(t)\rangle$  e  $|\varphi_M^2(t)\rangle$ . É possível definir os vetores  $|\varphi_j^{1''}\rangle = \sqrt{p_j} |\varphi_j^{1'}\rangle$  de modo a remover a divergência que ocorreria em  $|\varphi_M^1\rangle$ .

$|\varphi_M^{1''}\rangle$  terá módulo de ordem  $dt$  mesmo que  $\epsilon$  seja de ordem inferior.

Substituindo a igualdade acima na equação (3.38), teremos

$$\sum_J^M |\varphi_j^{1''}\rangle \langle \varphi_j^{1''}| = \rho^{(1)}(t + dt). \quad (3.44)$$

A partir desta expressão, podemos repetir o processo anteriormente descrito. Como resultado, encontraremos um autovetor  $p_M(t + dt)$  de ordem  $dt^2$ .

Assim, podemos tratar a evolução temporal de autovalores associados a autovetores arbitrariamente pequenos, inclusive quando  $p_M = 0$ . No caso em que  $p_M(t) = 0$

a dificuldade está em determinar os subestados  $|\varphi_M^1(t)\rangle$  e  $|\varphi_M^2(t)\rangle$ , uma vez que o autoespaço é degenerado.

Para contornar tal dificuldade, será preciso trabalhar com as matrizes  $\rho^{(1)}$  e  $\rho^{(2)}$  na sua forma completa. Inicialmente, determinaremos uma base arbitrária para o autoespaço degenerado, sem restringir o índice apenas ao parâmetro  $M$ . Considerando o espaço completo de dimensão  $N$ , obteremos

$$\sum_J^N |\varphi_j^{1''}\rangle\langle\varphi_j^{1''}| = \rho^{(1)}(t + dt), \quad (3.45)$$

a partir do qual se dará continuidade pelo procedimento descrito na seção 1. Uma vez determinadas as novas probabilidades de ordem  $dt^2$ , ou menor, poderemos eleger aquela de maior valor e incorporá-la à dinâmica do sistema que agora passará a ter  $M + 1$  probabilidades diferentes de zero.

Evidentemente este processo é muito trabalhoso, equivalente a determinar a solução exata. Contudo, ele só seria executado no instante em que fosse desejável aumentar o valor de  $M$ . Na prática, este procedimento deverá ser repetido até se atingir um  $M_{máx}$ , previamente estipulado.

Por último, devemos determinar em que instante se deverá expandir o valor de  $M$ . Não é possível, porém, determinar o instante em que a introdução de um novo orbital natural se torna relevante. Uma possibilidade é expandir o valor de  $M$  toda vez que a menor probabilidade — diferente de zero — ultrapasse um valor máximo. Deste modo evita-se o cálculo com probabilidades semidegeneradas próximas de zero, o que não seria muito conveniente dentro do contexto desta aproximação.

# Capítulo 4

## Vários Subsistemas

O cálculo desenvolvido no capítulo anterior tinha três restrições:

- a) o sistema é composto de apenas dois subsistemas;
- b) o estado do sistema é puro;
- c) o termo de interação no hamiltoniano tem a forma fatorável  $H^{int} = V^{(1)} \otimes V^{(2)}$ .

Neste capítulo iremos estudar o problema sem as restrições acima. Na seção 4.1, consideraremos os subsistemas distinguíveis de modo a ter o resultado mais geral possível. Na seção 4.2, adaptaremos os resultados para um sistema de partículas indistinguíveis.

### 4.1 Partículas Distinguíveis

Suponhamos que o espaço de Hilbert do sistema é dado como um produto direto de subespaços correspondentes a  $N_s$  subsistemas,  $\Omega = \Omega^{(1)} \otimes \Omega^{(2)} \otimes \dots \otimes \Omega^{(N_s)}$ . Consi-

deraremos um hamiltoniano com interação de dois corpos:

$$H = \sum_{\alpha=1}^{N_s} H^\alpha + \sum_{\alpha=1}^{N_s-1} \sum_{\beta>\alpha}^{N_s} V^{\alpha\beta}, \quad (4.1)$$

onde, como anteriormente,  $H^\alpha$  é o hamiltoniano do subsistema  $\alpha$  e o termo  $V^{\alpha\beta}$  representa a interação entres os subsistemas  $\alpha$  e  $\beta$ . Neste caso, as equações de movimento para as matrizes de densidade reduzida serão dadas pelas equações de hierarquia BBGKYR [14], demonstradas no apêndice A.

$$-i \dot{\rho}^\alpha = [\rho^\alpha, H^\alpha] + \sum_{\beta \neq \alpha}^{N_s} T_{\tau^{(\beta)}} [\rho^{\alpha\beta}, V^{\alpha\beta}], \quad (4.2)$$

$$-i \dot{\rho}^{\alpha\beta} = [\rho^{\alpha\beta}, H^{\alpha\beta}] + \sum_{\gamma \neq \alpha\beta}^{N_s} T_{\tau^{(\gamma)}} [\rho^{\alpha\beta\gamma}, V^{\alpha\gamma} + V^{\beta\gamma}], \quad (4.3)$$

⋮

onde

$$H^{\alpha\beta} = H^\alpha + H^\beta + V^{\alpha\beta}$$

$$H^{\alpha\beta\gamma} = H^\alpha + H^\beta + H^\gamma + V^{\alpha\beta} + V^{\beta\gamma} + V^{\gamma\alpha} \quad (4.4)$$

⋮

Evidentemente, para resolver as equações para a densidade reduzida de um subsistema, precisamos conhecer o operador de dois corpos  $\rho^{\alpha\beta}$ , que contém informações sobre as correlações entre os subsistemas  $\alpha$  e  $\beta$ . Este, por sua vez, tem sua evolução determinada pelos operadores de três corpos  $\rho^{\alpha\beta\gamma}$ , e assim sucessivamente. Qualquer método de resolução aproximada destas equações contém hipóteses que levam a um truncamento nas equações de hierarquia. Particularmente, na aproximação

do campo médio supõe-se que a matriz  $F(t)$  que descreve o sistema seja da forma

$$F(t) = \rho^{(1)}(t) \otimes \rho^{(2)}(t) \otimes \dots \rho^{(N_s)}(t) .$$

No capítulo anterior, vimos que a hipótese fundamental da aproximação da ACME é considerar que a matriz densidade reduzida tenha um número finito  $M$  de probabilidades diferentes de zero, e que as demais permanecerão iguais a zero. Quando temos mais de dois subsistemas, as matrizes reduzidas podem ter probabilidades diferentes e o estado não ficará expresso pela forma simplificada (2.35). Portanto, a generalização para muitos corpos será feita de modo análogo, com a diferença de que o valor das probabilidades  $p_j^\alpha$  e, conseqüentemente,  $M_\alpha$  serão diferentes para cada subespaço.

Expandindo o vetor de estado na base dos orbitais naturais, teremos

$$| \Psi(t) \rangle = \sum_{j_1}^{M_1} \dots \sum_{j_s}^{M_s} c_{j_1 \dots j_s}(t) | \varphi_{j_1}^1(t) \dots \varphi_{j_s}^s(t) \rangle . \quad (4.5)$$

A matriz densidade será, como sempre, expressa por  $F(t) = | \Psi(t) \rangle \langle \Psi(t) |$ . A condição de que as matrizes reduzidas sejam diagonais leva a uma série de vínculos nos coeficientes. No momento, porém, esses vínculos não são relevantes. Pela hipótese inicial, cada somatório contém apenas  $M_\alpha$  termos. Se  $F(t)$  não for um projetor, isto é, um estado misto, a condição implícita na equação (4.5) deve ser substituída pela

$$\langle \varphi_{j_1}^1(t) \dots \varphi_{j_s}^s(t) | F(t) | \varphi_{j_1}^1(t) \dots \varphi_{j_s}^s(t) \rangle = 0 , \quad (4.6)$$

para qualquer  $j_\alpha > M_\alpha$ . A equação (4.6) é válida se  $F(t)$  corresponder a um estado puro, com  $| \Psi(t) \rangle$  dado por (4.5). Podemos verificar facilmente que todas as demais matrizes reduzidas (de um ou mais subsistemas) terão a mesma propriedade, isto é, o elemento de matriz para o estado  $| \varphi_j^\alpha \rangle$  com  $j > M_\alpha$  é nulo. Na realidade, ao

truncamos a densidade reduzida  $\rho^\alpha$ , estaremos truncando todas as demais matrizes de ordem superior.

Nosso objetivo será obter tanto um hamiltoniano efetivo para os orbitais  $\{ | \varphi_{j_1}^\alpha(t) \rangle : \alpha = 1, \dots, N_s \}$ , quanto as equações de movimento para os elementos das matrizes densidades nesta base. Para tal, teremos que expandir o último termo da Eq. (4.2),

$$\sum_{\beta \neq \alpha}^s T_{r^\beta} [\rho^{\alpha\beta}, V^{\alpha\beta}] = \sum_{kl}^{M_\alpha} [ | \varphi_k^\alpha \rangle \langle \varphi_l^\alpha |, \zeta_{kl}^\alpha ], \quad (4.7)$$

onde  $\{ \zeta_{kl}^\alpha \}$  são operadores no espaço  $\Omega^{(\alpha)}$ , definidos por

$$\zeta_{kl}^\alpha = \sum_{\beta}^{N_s} \sum_{mn}^{M_\beta} \rho_{kmnl}^{\alpha\beta} \langle \varphi_n^\beta : V^{\alpha\beta} : \varphi_m^\beta \rangle, \quad (4.8)$$

para  $1 \leq k, l \leq M_\alpha$ . Devemos lembrar que  $\langle \varphi_n^\beta : V^{\alpha\beta} : \varphi_m^\beta \rangle$  não é um número complexo, mas um operador no subespaço  $\Omega^{(\alpha)}$ , particularmente, se  $V^{\alpha\beta} = V^\alpha \otimes V^\beta$ ,

$$\zeta_{kl}^\alpha = \left( \sum_{\beta}^{N_s} \sum_{mn}^{M_\beta} \rho_{kmnl}^{\alpha\beta} V_{nm}^\beta \right) V^\alpha. \quad (4.9)$$

pode-se verificar que  $(\zeta_{kl}^\alpha)^\dagger = \zeta_{lk}^\alpha$ , devido a hermiticidade de  $V^{\alpha\beta}$ . Substituindo (4.7) em (4.2), teremos

$$-i \dot{\rho}^\alpha = [\rho^\alpha, H^\alpha] + \sum_{kl}^{M_\alpha} [ | \varphi_k^\alpha \rangle \langle \varphi_l^\alpha |, \zeta_{kl}^\alpha ]. \quad (4.10)$$

Analogamente ao cálculo feito para dois subsistemas, definimos os vetores

$$| \varphi_j^{\alpha'} \rangle = | \varphi_j^\alpha(t) \rangle - i dt \left( H^\alpha | \varphi_j^\alpha(t) \rangle + \frac{1}{p_j^\alpha(t)} \sum_k^{M_\alpha} \zeta_{kj}^\alpha(t) | \varphi_k^\alpha(t) \rangle \right). \quad (4.11)$$

Podemos verificar que a equação (3.8) é válida;

$$\rho^\alpha(t+dt) = \sum_j^{M_\alpha} | \varphi_j^{\alpha'} \rangle p_j^\alpha(t) \langle \varphi_j^{\alpha'} |. \quad (4.12)$$

Assim, o procedimento descrito no capítulo anterior para a obtenção dos autovalores e autovetores de  $\rho^{(1)}(t + dt)$ , pode ser igualmente desenvolvido para cada  $\rho^\alpha(t + dt)$  ( $\alpha = 1, \dots, N_s$ ). Fazendo este cálculo, teremos os orbitais naturais,  $\{ | \varphi_j^\alpha(t + dt) \rangle ; \alpha = 1, \dots, N_s ; j = 1, \dots, M_\alpha \}$ , e as respectivas probabilidades,  $\{ p_j^\alpha(t + dt) \}$ .

Conhecendo os novos autovalores e autovetores para todas as matrizes reduzidas de um corpo, poderemos, então, calcular a derivada temporal do operador de dois corpos nesta nova base. Temos

$$\frac{d}{dt} \rho_{jklm}^{\alpha\beta} = \langle \varphi_j^\alpha \varphi_k^\beta | \dot{\rho}^{\alpha\beta} | \varphi_l^\alpha \varphi_m^\beta \rangle + \dots + \langle \varphi_j^\alpha \varphi_k^\beta | \dot{\rho}^{\alpha\beta} | \varphi_j^\alpha \varphi_k^\beta \rangle . \quad (4.13)$$

O procedimento desenvolvido para cada subespaço permitirá obter um hamiltoniano efetivo  $H_{ef}^\alpha$ , tal que

$$\frac{d}{dt} | \varphi_j^\alpha \rangle = -i H_{ef}^\alpha | \varphi_j^\alpha \rangle . \quad (4.14)$$

Substituindo as equações (4.3) e (4.14) em (4.13) é possível reescrevê-la como

$$\begin{aligned} -i \frac{d}{dt} \rho_{jklm}^{\alpha\beta} &= \langle \varphi_j^\alpha \varphi_k^\beta | [\rho^{\alpha\beta}, H^{\alpha\beta} - H_{ef}^\alpha - H_{ef}^\beta] | \varphi_l^\alpha \varphi_m^\beta \rangle \\ &+ \langle \varphi_j^\alpha \varphi_k^\beta | \sum_{\gamma \neq \alpha\beta}^{N_s} Tr^{(\gamma)} [\rho^{\alpha\beta\gamma}, V^{\alpha\gamma} + V^{\beta\gamma}] | \varphi_l^\alpha \varphi_m^\beta \rangle . \end{aligned} \quad (4.15)$$

O último termo da equação acima contém a matriz densidade de três corpos, portanto esta equação não é fechada para a correlação de dois corpos. Precisaríamos conhecer os operadores de três corpos. Fazendo cálculos análogos, podemos obter os resultados para as demais equações de hierarquia de ordem superior.

O uso dos orbitais naturais significa uma enorme simplificação, pois os cálculos mais trabalhosos ficam restritos aos subespaços  $\{ \rho^\alpha, \alpha = 1, \dots, N_s \}$ , onde é deter-

minada a base. Para os operadores de maior dimensão, a matriz fica expressa de uma forma bastante reduzida. Por exemplo: a matriz  $\rho^{\alpha\beta}$  fica determinada pelo conhecimento de todos os  $M_\alpha^2 \times M_\beta^2$  elementos. Esta é uma enorme simplificação, especialmente se compararmos com os  $N^4$  elementos que teria  $\rho^{\alpha\beta}$  se expresso numa base fixa qualquer.

Na realidade, apesar da enorme redução de parâmetros, teremos um crescimento proporcional a  $M^{2l}$ , onde  $l$  é a ordem da matriz. Portanto, para problemas de muitos corpos, será necessário truncar as equações de hierarquia em algum ponto. Para problemas de poucos corpos, torna-se viável seguir pelas equações de hierarquia até  $F(t)$ . Deste modo, a ACME seria uma alternativa para a resolução do problema dinâmico em sistemas de poucos corpos. Do ponto de vista prático, se o espaço de Hilbert em questão for grande, não será tarefa trivial determinar quais são os orbitais naturais mais relevantes. Porém, se podermos calcular o desenvolvimento temporal do sistema nos primeiros instantes de forma exata, então poderemos aplicar a ACME, truncando os orbitais que tenham a probabilidade insignificante.

Para sistemas de muitos corpos, este problema se agrava, pois a dimensão do espaço de Hilbert fica enorme. Além desta dificuldade, temos que analisar se a aproximação proposta é compatível com a indistinguibilidade das partículas, quando aplicada a sistema de bosons ou férmions. Analisaremos este ponto nas próximas seções.

Para um sistema composto de apenas dois subsistemas,  $\rho^{\alpha\beta}(t)$  corresponderá ao próprio  $F(t)$ ,

$$F(t)_{mm'nn'} = \delta_{mm'}\delta_{nn'}\sqrt{p_m p_n} . \quad (4.16)$$

No capítulo anterior, consideramos apenas números reais para os elementos de  $F(t)$ , porque a fase estava sendo absorvida pelos orbitais. Se atribuirmos números complexos para os elementos não diagonais de  $F(t)$ , não será necessário calcular a fase separadamente, para incorporá-la aos vetores. Portanto, a arbitrariedade na determinação das fases dos autovetores durante o processo de diagonalização de  $\tilde{\rho}$  ( Eq. (3.13) ), é compensada quando se determinam os elementos de  $F(t)$  a partir da equação (4.15).

Como exemplo, podemos aplicar a equação (4.15) ao problema de dois subsistemas com  $V^{\alpha\beta} = V^\alpha \otimes V^\beta$ . Fazendo  $\rho^{\alpha\beta}(t) = F(t)$  e substituindo (4.16) em (4.15), teremos para o elemento  $F_{jjjj}$

$$-i \dot{p}_j = \langle \varphi_j^\alpha \varphi_j^\beta | [F, H - H_{ef}^{(1)} - H_{ef}^{(2)}] | \varphi_j^\alpha \varphi_j^\beta \rangle, \quad (4.17)$$

que com o auxílio da equação (3.34) se transformará em

$$\dot{p}_j = 2 \sum_k \text{Im} \{ V_{jk}^{(2)}(t) V_{jk}^{(1)}(t) \} \sqrt{p_j p_k}, \quad (4.18)$$

o que corresponde à própria equação (3.31) para  $p_j(t + dt)$ .

## 4.2 Partículas Idênticas

Como mencionamos na seção anterior, analisaremos o esquema da ACME para sistemas de partículas indistinguíveis. Neste caso, torna-se mais conveniente usar a notação  $\rho^{(1)}$  para o operador densidade de um corpo,  $\rho^{(2)}$  para o de dois corpos, e assim sucessivamente. Estes operadores são definidos por

$$\rho^{(1)} = \sum_{\alpha=1}^s \rho^\alpha = N_s \rho^\alpha$$

$$\rho^{(2)} = \sum_{\alpha=1}^{N_s} \sum_{\beta=1}^{N_s} \rho^{\alpha\beta} = N_s(N_s - 1)\rho^{\alpha\beta} \quad (4.19)$$

$$\vdots$$

É imediato que tais operadores não são normalizados. Para um observável de um corpo teremos

$$O^{(1)} = o^{(1)} \otimes I \otimes \dots \otimes I + I \otimes o^{(2)} \otimes \dots \otimes I + \dots \quad (4.20)$$

A expressão acima facilmente pode ser generalizada para observáveis de dois corpos, três corpos, etc. Também é fácil verificar que

$$\langle O^{(s)} \rangle = \frac{1}{s!} \text{Tr} (o^{(s)} \rho^{(s)}), \quad (4.21)$$

o que justifica a definição dada em (4.19).

Equações de hierarquia análogas às equações (4.2) e (4.3) podem ser obtidas, por exemplo, multiplicando a equação (4.2) por  $N_s$ . Levando em conta que as partículas são idênticas, obteremos

$$-i \dot{\rho}^{(1)} = [\rho^{(1)}, h^{(1)}] + [\rho^{(2)}, h^{(2)}]. \quad (4.22)$$

A partir de (4.22) pode-se seguir o procedimento descrito na seção anterior. A diferença básica é que não será necessário determinar a evolução de um  $\rho^\alpha$  para cada subespaço, mas  $\rho^{(1)}$  que contém informações de todos os subsistemas. O mesmo vale para  $\rho^{(2)}$ ,  $\rho^{(3)}$ ...Fica claro, por conseguinte, que há uma imensa redução no número de variáveis dinâmicas que descrevem o sistema.

Contudo, na abordagem de sistemas com partículas idênticas, é conveniente se usar o formalismo da segunda quantização. Neste formalismo, o vetor de estado

pertence ao espaço de Fock, e os elementos dos operadores densidade são dados por

$$\rho_{i_1 \dots i_s, j_1 \dots j_s}^{(s)} = \frac{1}{s!} \text{Tr} ( a_{j_1}^\dagger \dots a_{j_s}^\dagger a_{i_1} \dots a_{i_s} F ), \quad (4.23)$$

onde os operadores criação e aniquilação se referem a uma base arbitrária. A equação de movimento para o operador densidade de um corpo é dada por

$$-i \dot{\rho}_{ij} = \text{Tr} [ H, a_j^\dagger a_i ], \quad (4.24)$$

com

$$H = \sum_{ij} h_{ij}^{(1)} a_i^\dagger a_j + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} h_{ijkl}^{(2)} a_i^\dagger a_j^\dagger a_k a_l. \quad (4.25)$$

Desenvolvendo a equação (4.24) sera obtida exatamente (4.22). Portanto, não há nenhuma dificuldade teórica em conciliar a abordagem que está sendo feita, em que o sistema é descrito por orbitais dependentes do tempo, com formalismo de segunda quantização.

### 4.2.1 Férmions

Para partículas indistinguíveis, todos os espaços de partícula única são iguais, sendo possível utilizar uma base comum a todos. Seja  $\{ |i\rangle \}$  tal base. Pelo teorema de Thouless, uma base para o sistema de férmions como um todo será formada pelos vetores

$$| \{ i_1, i_2, \dots, i_{N_s} \} \rangle = \frac{1}{\sqrt{N_s!}} \sum_{\text{Perm}} (-)^P | i_1 i_2 \dots i_{N_s} \rangle, \quad (4.26)$$

onde a permutação é feita sobre o conjunto de índices  $\{ i_1 i_2 \dots i_{N_s} \}$ . Assim, qualquer estado pode ser escrito como

$$| \Psi \rangle = \sum_{\{i\}} c_{\{i\}} | \{i\} \rangle, \quad (4.27)$$

onde  $\{i\}$  representa o conjunto de índices  $\{i_1 i_2 \dots i_{N_s}\}$ .

No cálculo do traço parcial,  $T_r^{(2, \dots, N_s)}$ , teremos

$$T_r^{(2, \dots, N_s)} |\{i\}\rangle\langle\{i'\}| = \frac{1}{N_s} \sum_{\substack{Perm \\ \{i\}}} \sum_{\substack{Perm \\ \{i'\}}} (-)^P (-)^{P'} |i\rangle\langle i'| \delta_{i_2 i'_2} \dots \delta_{i_{N_s} i'_{N_s}}, \quad (4.28)$$

de onde pode-se concluir que:

$$T_r^{(2, \dots, N_s)} |\{i\}\rangle\langle\{i'\}| = 0, \quad (4.29)$$

se mais que um índice não coincidir entre  $\{i_1 i_2 \dots i_{N_s}\}$  e  $\{i'_1 i'_2 \dots i'_{N_s}\}$ ;

$$T_r^{(2, \dots, N_s)} |\{i\}\rangle\langle\{i'\}| = \frac{1}{N_s} |i_r\rangle\langle i_q|, \quad (4.30)$$

quando  $i_r \in \{i_1 i_2 \dots i_{N_s}\}$  e  $i_q \in \{i'_1 i'_2 \dots i'_{N_s}\}$  são os únicos que não coincidem;

$$T_r^{(2, \dots, N_s)} |\{i\}\rangle\langle\{i'\}| = \sum_{i_1 \in \{i\}} |i_1\rangle\langle i_1|, \quad (4.31)$$

se  $\{i_1 i_2 \dots i_{N_s}\} = \{i'_1 i'_2 \dots i'_{N_s}\}$ .

Desta forma, a matriz densidade de um corpo fica

$$\begin{aligned} \rho^{(1)} &= T_r^{(2, \dots, N_s)} |\Psi\rangle\langle\Psi| \\ &= \sum_{\{i\}} c_{\{i\}} \bar{c}_{\{i\}} \sum_{k \in \{i\}} |k\rangle\langle k| + \frac{1}{N_s} \sum_{\{i\}} \sum_{\{j\}} c_{\{i\}} \bar{c}_{\{j\}} |i_0\rangle\langle j_0|, \end{aligned} \quad (4.32)$$

onde, no segundo termo, a soma sobre  $\{j\}$  deve ser feita só quando apenas um dos índices de  $\{j\}$  é distinto de um dos índices de  $\{i\}$  ( $j_0$  e  $i_0$  respectivamente). As equações (4.27) e (4.32) valem para qualquer base de uma partícula  $\{|i\rangle\}$ .

Agora, vamos supor que  $\{|\varphi_i\rangle\}$  é a base dos orbitais naturais. Neste caso, o segundo termo da equação (4.27) deve se anular,

$$\rho^{(1)} = \sum_{\{i\}} c_{\{i\}} \bar{c}_{\{i\}} \sum_{k \in \{i\}} |\varphi_k\rangle\langle\varphi_k|$$

$$= \sum_k p_k |\varphi_k\rangle\langle\varphi_k|. \quad (4.33)$$

Neste ponto, torna-se conveniente introduzir a notação  $c_{\{i\}} = \sqrt{P_{\{i\}}}$   $e^{i\delta_{\{i\}}}$ . A probabilidade do estado  $|\varphi_k\rangle$  será, então, dada por

$$p_k = \sum_{\{i\}} P_{\{i\}} \delta_{k \in \{i\}}, \quad (4.34)$$

onde o símbolo  $\delta_{k \in \{i\}}$  significa

$$\begin{aligned} \delta_{k \in \{i\}} &= 1 \text{ se } k \in \{i_1 i_2 \dots i_{N_s}\} \\ \delta_{k \in \{i\}} &= 0 \text{ se } k \notin \{i_1 i_2 \dots i_{N_s}\}. \end{aligned} \quad (4.35)$$

Podemos agora introduzir a ACME. Para os férmions, a natural extensão da decomposição de Schmidt é feita expressando o estado do sistema por

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{\{i\}}^{N_P} \sqrt{P_{\{i\}}(t)} |\varphi_{\{i\}}(t)\rangle, \quad (4.36)$$

onde, em analogia com a equação (4.27),  $|\varphi_{\{i\}}(t)\rangle = \sum_{Perm} (-)^P |\varphi_{i_1}(t) \varphi_{i_2}(t) \dots \varphi_{i_{N_s}}(t)\rangle$

Neste caso, a equação (4.33) torna-se

$$\begin{aligned} \rho^{(1)}(t) &= \sum_{\{i\}}^{N_P} P_{\{i\}}(t) \sum_{k \in \{i\}}^{N_s} |\varphi_k(t)\rangle\langle\varphi_k(t)| \\ &= \sum_k^M p_k |\varphi_k(t)\rangle\langle\varphi_k(t)|. \end{aligned} \quad (4.37)$$

Isto significa que  $M$  não pode assumir valor qualquer, ao contrário do que ocorria para sistemas distinguíveis. Para um sistema indistinguível antissimetrizado, deveremos ter

$$N_s + 2(N_P - 1) \leq M \leq N_s N_P, \quad (4.38)$$

pois, sendo  $|\varphi_k\rangle$  um orbital natural, teremos pelo menos dois estados distintos em cada conjunto  $\{i\}$ . Particularmente, se  $N_P = 1$ , o espectro de  $\rho^{(1)}$  possui degenerescência igual ao número de partículas (chamada de degenerescência de troca). No caso mais geral, pode-se ter formas mais diversificadas para o espectro de  $\rho^{(1)}$ ; no entanto, sempre haverá vínculos de modo a termos apenas  $N_P - 1$  graus de liberdade, pois todos os  $M$  autovalores  $p_k$  são determinados pelos  $N_P$  valores de  $P_{\{i\}}$ , que satisfazem a relação

$$\sum_{\{i\}}^M P_{\{i\}} = 1. \quad (4.39)$$

Como anteriormente, a hipótese básica da ACME será considerar  $M$  constante em toda a evolução temporal. Por conseguinte,  $N_P$  também permanecerá constante. Fazendo a decomposição de Schmidt entre o subespaço  $\Omega^{(1)}$  e o restante do espaço composto, teremos

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_j \sqrt{\frac{p_j(t)}{N_s}} |\varphi_j(t)\Phi_j(t)\rangle, \quad (4.40)$$

onde  $|\Phi_j(t)\rangle \in \Omega^{(2)} \otimes \dots \otimes \Omega^{(N_s)}$  e pode ser obtido da equação (4.36). A partir da equação acima, podemos seguir o procedimento descrito no capítulo anterior.

Analogamente, é possível obter a equação de movimento para os autovalores

$$\dot{p}_j = 2 \operatorname{Im}\{ \langle \varphi_j \Phi_j | H | \Psi \rangle \} \sqrt{p_j N_s}. \quad (4.41)$$

É possível, também, obter uma equação direta para os valores  $P_j$ . Derivando a equação (4.36) em relação ao tempo, teremos

$$-iH|\Psi(t)\rangle = \sum_{\{i\}}^{N_P} \frac{\dot{P}_{\{i\}}}{2\sqrt{P_{\{i\}}}} |\varphi_{\{i\}}\rangle + P_{\{i\}} \frac{d}{dt} |\varphi_{\{i\}}\rangle. \quad (4.42)$$

O fato de cada estado  $|\varphi_{\{i\}}\rangle$  apresentar, no mínimo, dois orbitais diferentes, nos garante que

$$\langle \varphi_{\{i'\}} | \frac{d}{dt} | \varphi_{\{i\}} \rangle = 0, \quad (4.43)$$

para  $\{i'\} \neq \{i\}$ . Assim, multiplicando (4.22) por  $\langle \varphi_{\{i\}} |$  e considerando a equação conjugada, obteremos

$$\dot{P}_{\{i\}} = 2 \operatorname{Im}\{ \langle \varphi_{\{i\}} | H | \Psi \rangle \} \sqrt{P_{\{i\}}} . \quad (4.44)$$

A pergunta natural que se formula, é se na ACME esta estrutura será preservada, ou seja, se o sistema conservará sua característica antissimétrica. Naturalmente, para o espaço de Hilbert completo ( $M \rightarrow \infty$ ), a antissimetria do estado será mantida no desenvolvimento temporal; pois a operação de troca de partículas comuta com o hamiltoniano. Quando introduzimos o truncamento no espaço, devemos verificar se antissimetrização não introduz alguma correlação que inviabilize o uso da ACME. A partir das equações (4.41) e (4.44), é possível provar que

$$p_k(t+dt) = \sum_{\{i\}} P_{\{i\}}(t+dt) \delta_{k \in \{i\}} . \quad (4.45)$$

Conhecendo o valor de  $p_k(t+dt)$ ,  $P_{\{i\}}(t+dt)$  e  $|\varphi_{\{i\}}(t+dt)\rangle$ , reconstrói-se o estado para o instante seguinte  $t+dt$ ,

$$|\Psi(t+dt)\rangle = \sum_{\{i\}}^{N_P} \sqrt{P_{\{i\}}(t+dt)} |\varphi_{\{i\}}(t+dt)\rangle . \quad (4.46)$$

Verifica-se, então, que a estrutura do estado é preservada com todos os vínculos, ou seja, o sistema conservará sua característica antissimétrica.

## 4.2.2 Aproximação de Hartree-Fock Dependente do Tempo

Na aproximação de Hartree-Fock dependente do tempo (AHFDT) o estado de um sistema de muitos férmions é descrito por um estado fatorado, antissimetrizado,

$$|\Psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_s!}} \sum_{Perm} (-)^P |\varphi_1(t) \varphi_2(t) \dots \varphi_{N_s}(t)\rangle, \quad (4.47)$$

o que corresponde a considerar  $N_P = 1$  na expressão (4.36). Como consequência, verifica-se que  $\rho^{(1)}$  não só terá autovalores iguais a zero ou um, como também é um projetor. O operador densidade de dois corpos também terá uma estrutura bastante simples. Para uma base arbitrária, será representado como

$$\rho_{ijkl}^{(2)} = \rho_{ki}^{(1)} \rho_{lj}^{(1)} - \rho_{kj}^{(1)} \rho_{li}^{(1)}. \quad (4.48)$$

Isto representa que ele pode ser expresso completamente em termos de densidade de um corpo. Esta expansão é normalmente referida como a fatorização de Hartree-Fock. Como visto, ela, a rigor, não é uma fatorização no sentido estrito (como ocorre na aproximação de campo médio), mas uma fatorização antissimetrizada que leva em conta as correlações causadas pelo princípio da exclusão de Pauli.

Baseado na relação (4.48) Dirac propôs em 1930 [1] um truncamento particularmente simples e imediato da equação de hierarquia (4.22), que consiste simplesmente em usar a relação (4.48) para exprimir a densidade de dois corpos, de modo que

$$-i \frac{d}{dt} \rho^{(1)} = [\rho^{(1)}, h_{HF}]. \quad (4.49)$$

O hamiltoniano efetivo de Hartree-Fock  $h_{HF}$  é um operador de um corpo, e é dado como função da densidade  $\rho^{(1)}$ . A equação (4.49) não é linear, mas o operador  $h_{HF}$  é

hermitiano, o que caracteriza uma evolução unitária. Isso garante a conservação dos autovalores e, conseqüentemente, a relação (4.47).

Comparando as equações (4.36) e (4.47), fica fácil perceber que a ACME é uma natural generalização da AHFDT. Semelhante ao que ocorria com campo médio, quando  $N_P = 1$ , ambas as aproximações coincidem.

Para o problema estático teremos  $\dot{\rho}^{(1)} = 0$ , neste caso a equação (4.49) da aproximação de Hartree-Fock torna-se

$$0 = [\rho^{(1)}, h_{HF}]. \quad (4.50)$$

A partir da expressão (4.36) poderiam ser obtidas equações estáticas para a ACME, mas tais equações tornam-se muito complexas. Portanto, estamos propondo, basicamente, uma aproximação para um problema dependente do tempo.

Infelizmente, implementar a ACME no problema de muitos corpos encontra uma dificuldade prática, porque o espaço de Hilbert é usualmente muito grande não sendo possível tratar os autovalores nulos, conforme técnica descrita na seção 3.3. Por conseguinte, não seria possível expandir o número  $M$  durante a evolução temporal. Assim, somente poderíamos aplicar a ACME a partir de uma condição inicial da forma (4.36) com  $N_P > 1$ . Porém, em problemas de muitos corpos, determinar o estado inicial da forma (4.36) é praticamente inviável. Uma possibilidade seria introduzir algumas aproximações adicionais, ou ansatz para a parametrização da função de onda, reduzindo a dimensão do espaço de Hilbert. Aproximações do tipo Tamm-Dancoff ou *random phase approximation* (RPA) [15] poderiam ser incorporadas neste contexto.

No capítulo 5, mostramos como a introdução de um ansatz para a função de

onda reduz enormemente os graus de liberdade, sem prejudicar muito a precisão dos resultados.

### 4.2.3 Bósons

É interessante analisar no contexto dos orbitais naturais um sistema de partículas idênticas que obedecem a estatística de Bose-Einstein. Como exemplo, consideraremos um sistema composto de apenas duas partículas, com  $M = 2$ . Neste caso, para  $p_1 \neq p_2$ ,

$$|\Psi\rangle = \sqrt{p_1} |\varphi_1\varphi_1\rangle + \sqrt{p_2} |\varphi_2\varphi_2\rangle, \quad (4.51)$$

porque, pelo princípio da indistinguibilidade, obrigatoriamente teremos os mesmos orbitais para as duas partículas. Já no caso degenerado ( $p_1 = p_2$ ) haverá duas possibilidades:

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |\varphi_1\varphi_1\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |\varphi_2\varphi_2\rangle, \quad (4.52)$$

ou

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |\varphi_1\varphi_2\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |\varphi_2\varphi_1\rangle. \quad (4.53)$$

Para os férmions não é possível ter o estado da forma (4.51) ou (4.52). No entanto, com raciocínio análogo ao apresentado no problema dos férmions, verifica-se que a degenerescência de (4.53) é conservada na evolução temporal.

Para um caso mais geral, denotaremos por  $|\varphi_{\{i\}}\rangle$  um estado simétrico e normalizado associado a um conjunto de orbitais  $\{\varphi_1^i \dots \varphi_{N_s}^i\}$ , não necessariamente diferentes entre si (para cada subconjunto de orbitais repetidos, haverá um grupo de partículas no mesmo estado). Analogamente aos férmions, o estado poderá ser expresso sempre

por

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{\{i\}}^{N_P} \sqrt{P_{\{i\}}(t)} |\varphi_{\{i\}}(t)\rangle. \quad (4.54)$$

Deste modo, em (4.51) e (4.52) temos  $N_P = 2$ , em (4.53)  $N_P = 1$ .

A partir da equação (4.54), posemos seguir com um procedimento essencialmente igual ao caso fermiônico. Também podemos associar vínculos às probabilidades, e constata-se que tais vínculos são conservados na evolução temporal. A dinâmica das probabi-lidades será dada pela equação (4.44).

Concluimos, portanto, que, para um sistema de partículas idênticas, tanto no caso fermiônico como no bosônico, ao aplicarmos a ACME, a partir de uma condição inicial da forma (4.54), é possível obter equações de movimento para os orbitais naturais e para as probabilidades. Assim, não é necessário resolver as equações de hierarquia para as densidades de ordem superior a  $\rho^{(1)}$ . Apesar deste fato, ao obtermos a evolução temporal das probabilidades  $P_{\{i\}}$ , estaremos tratando da dinâmica das correlações. Neste caso, fica explícita a enorme redução no número de variáveis que descrevem o sistema: ao invés das matrizes  $\rho^{(2)}$ ,  $\rho^{(3)}$ ... teremos um reduzido número de probabilidades  $P_{\{i\}}(t)$ .

# Capítulo 5

## Exemplos

Neste capítulo iremos aplicar a aproximação do campo médio estendido a dois problemas distintos: na seção 4.1, para um sistema constituído de dois osciladores anarmônicos acoplados; e na seção 4.2, para o modelo de Jaynes-Cummings [16]. Como o objetivo é testar a validade da aproximação, propositadamente, foram escolhidos dois exemplos onde seja possível obter a solução exata. No primeiro (os osciladores anarmônicos acoplados) temos um sistema composto de dois subsistemas de dimensões infinitas, onde a solução exata só pode ser obtida numericamente. Já no modelo de Jaynes-Cummings, que é perfeitamente solúvel, teremos um subsistema de dimensão finita interagindo com outro de dimensão infinita, o que levará a uma abordagem diferente.

## 5.1 Osciladores Anarmônicos

Neste exemplo aplicamos todos os procedimentos descritos no capítulo 2 a um sistema composto de dois osciladores anarmônicos.

Consideraremos um hamiltoniano da forma

$$H = \sum_{j=1}^2 \frac{P_j^2}{2m} + \Phi(Q_j) + \frac{\beta}{2} (Q_1 - Q_2)^2, \quad (5.1)$$

com

$$\phi(Q_j) =: \frac{1}{2} \omega^2 m Q_j^2 + c_3 Q_j^3 + c_4 Q_j^4 : . \quad (5.2)$$

Os operadores  $P$  e  $Q$  representam o momento e a posição respectivamente, e satisfazem a relação  $[Q, P] = i$  ( $c = \hbar = 1$ ). Para os parâmetros atribuímos os seguintes valores:  $m = 2.0 [L]^{-1}$ ,  $\omega = 2.0 [L]^{-1}$ ,  $\beta = 4.0 [L]^{-3}$ ,  $c_3 = -7.2 [L]^{-4}$ , e  $c_4 = 3.4 [L]^{-5}$ , onde  $[L]$  é a dimensão da variável  $Q$ . Daqui por diante, omitiremos a dimensão destas quantidades.

Os operadores criação e aniquilação são definidos através da relação

$$Q_j = \frac{1}{\sqrt{2\omega m}} (a_j + a_j^\dagger) + Q_0 \quad (5.3)$$

e

$$P_j = \frac{1}{i} \sqrt{\frac{\omega}{2m}} (a_j - a_j^\dagger). \quad (5.4)$$

Teremos  $\Phi_0 = \langle 0 | \phi(Q_j) | 0 \rangle = \omega^2 m Q_0^2 / 2 + c_3 Q_0^3 + c_4 Q_0^4$ . Na figura 5.1 mostramos a curva do potencial  $\Phi_0$  em função  $Q_0$ , vemos que este potencial apresenta dois mínimos relativos: um para  $Q_0 = 0$  e outro para  $Q_0 = 1.0$ .

Para efetivar o cálculo, é necessário truncar o espaço de Hilbert. Com este

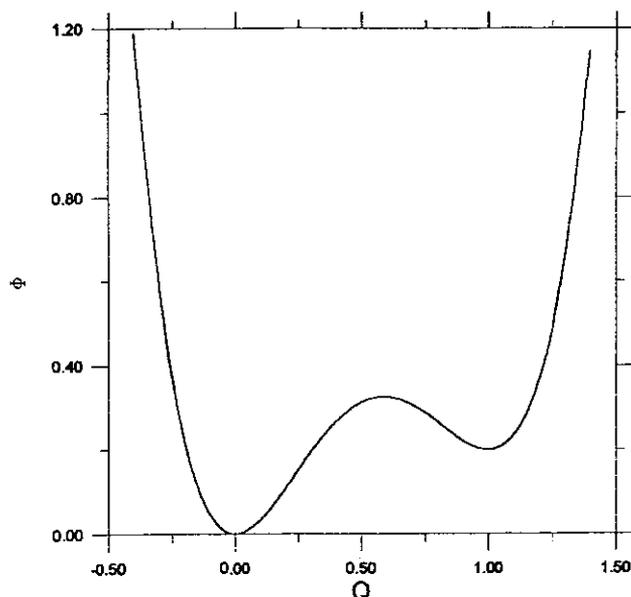


Figura 5.1: Potencial efetivo

propósito, utilizamos os autoestados do oscilador harmônico,

$$a_j^\dagger a_j |n_j\rangle = n_j |n_j\rangle, \quad (5.5)$$

como uma base de dimensão  $N \{ |n_j\rangle, n_j = 0, \dots, N \}$ . Nos exemplos deste capítulo, foi verificado que o valor  $N = 30$  é suficiente para reproduzir os resultados exatos.

Escolheremos como condição inicial um estado fatorado

$$|\Psi(0)\rangle = |\varphi^1(0)\rangle \otimes |\varphi^2(0)\rangle, \quad (5.6)$$

onde  $|\varphi^1(0)\rangle = |0\rangle$ , e  $|\varphi^2(0)\rangle = \exp\{-i P_1\} |0\rangle$ , este último corresponde ao estado  $|0\rangle$  transladado, de modo que  $\langle \varphi^2(0) | Q_2 | \varphi^2(0) \rangle = 1, 0$ .

Para o estado escolhido no instante inicial, a matriz reduzida de ambos os subsistemas só tem dois autovalores: um com valor igual a um ( $p_1 = 1$ ) associado a um orbital natural, e outro, degenerado, de valor igual a zero associado ao restante do

espaço.

Com as especificações acima, podemos resolver, numericamente, a equação de Schrödinger, que constitui um sistema de equações diferenciais acopladas com  $N^2$  variáveis. Com esta solução ( que referiremos como a solução exata ) podemos obter as matrizes densidades reduzidas em cada instante. Na figura 5.2, mostramos a evolução temporal dos três maiores autovalores da matriz reduzida,  $p_1(t)$ ,  $p_2(t)$ ,  $p_3(t)$ . A aproximação do campo médio corresponderia a  $p_1(t) = 1$ ,  $p_2(t) = p_3(t) = 0$ , o que certamente seria pobre neste exemplo.

Mesmo partindo de um estado não correlacionado, novas probabilidades irão surgir, causando a correlação. Entretanto, verificamos que o número  $M$  de autoestados com autovalor não-nulo não cresce indefinidamente. Para cálculos até  $t = 100$  os resultados mostraram

$$\sum_{j=4}^N p_j \leq 10^{-2}.$$

Este resultado nos leva a crer que a ACME seja bastante acurada e resulte numa significativa melhoria em relação ao campo médio, pois a hipótese fundamental de que  $M = const.$  é bastante razoável. Baseado na figura 5.2 escolheremos o parâmetro  $M_{máx} = 3$ . Para poder confrontar as aproximações com o resultado exato iremos comparar o valor de dois observáveis: a média do operador posição,  $\langle Q_j \rangle$ ; e  $S_j = \sqrt{\langle Q_j^2 \rangle - \langle Q_j \rangle^2}$ . Tais resultados encontram-se descritos nas figuras 5.3 e 5.4 ( mostramos os resultados para apenas um dos osciladores,  $j = 1$ . O resultado para  $j = 2$  é essencialmente equivalente ).

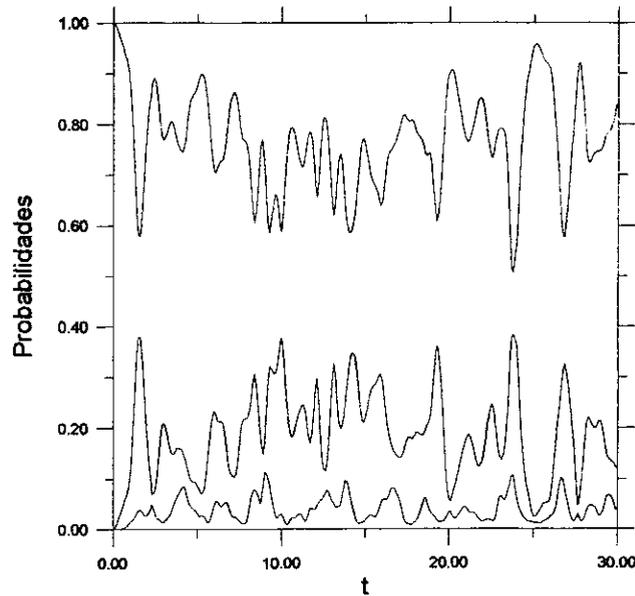


Figura 5.2: Evolução das probabilidades, resultado exato.

Em todas as figuras usamos a seguinte convenção: linha cheia para a solução exata; linha pontilhada para a aproximação da campo médio estendido; e linha tracejada para a aproximação do campo médio.

A ACME apresenta resultados muito melhores, sem muito custo para o tempo computacional: neste exemplo, com  $M = 3$  e  $N = 30$  na ACME foram gastos só 2% do tempo necessário ao cálculo exato. Já na aproximação do campo médio levou-se 0.4% do tempo.

Nas figuras 5.5 e 5.6 tem-se a evolução temporal das probabilidades com diferentes valores de  $M$  comparadas com a solução exata. Nota-se que a aproximação ajusta-se muito à solução exata. Também nota-se, como seria esperado, que a aproximação melhora quando  $M$  cresce, mas esta melhora vai se tornando cada vez menor, indicando uma tendência a saturar rapidamente com  $M$ . Na realidade, para uma situação

em que não fosse possível obter a solução exata, este seria o único meio de determinar o valor apropriado de  $M_{máx}$ , ou pelo menos poder avaliar a validade do resultado obtido pela aproximação.

Diversos cálculos foram feitos para diferentes parâmetros e condições iniciais. A análise de todos estes resultados leva-nos, basicamente, às mesmas conclusões. Em particular, na figura 5.7, mostramos o resultado exato para a evolução temporal das probabilidades no caso degenerado,  $p_1(0) = p_2(0) = p_3(0) = p_4(0) = p_5(0) = 0.2$ . Vemos que a descrição do estado continuará a se restringir a um número pequeno de orbitais.

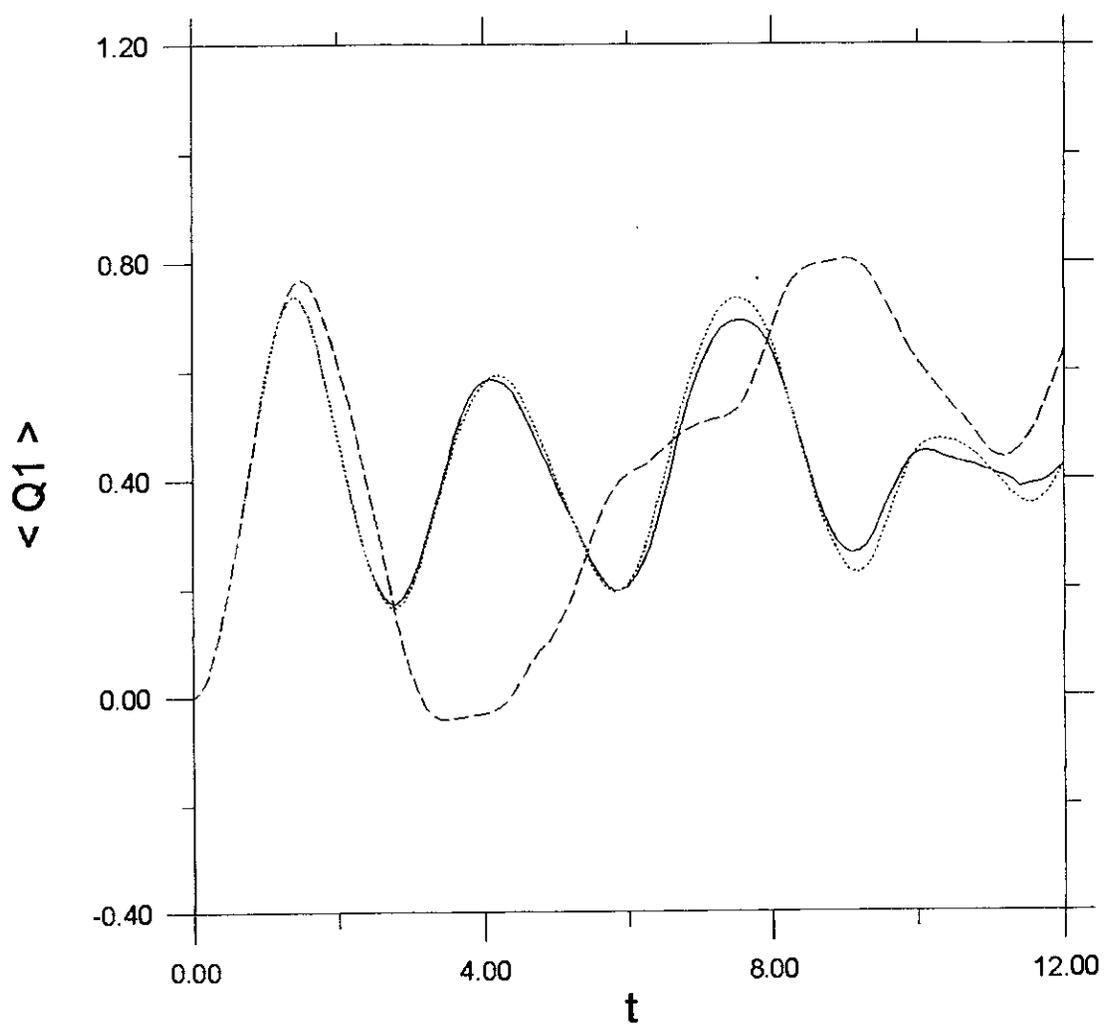


Figura 5.3: Evolução temporal do valor esperado do operador posição.

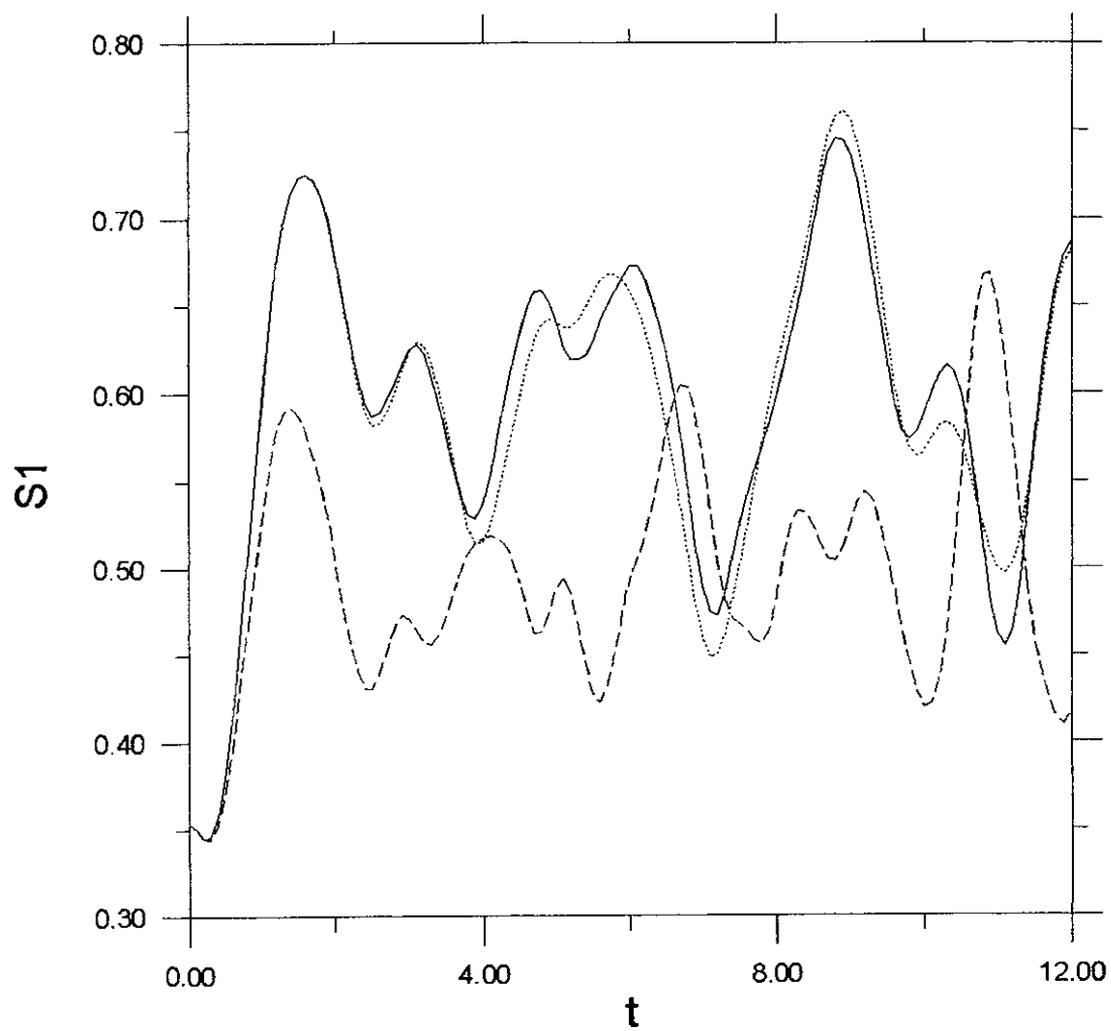


Figura 5.4: Evolução temporal do valor esperado de  $S_1$ .

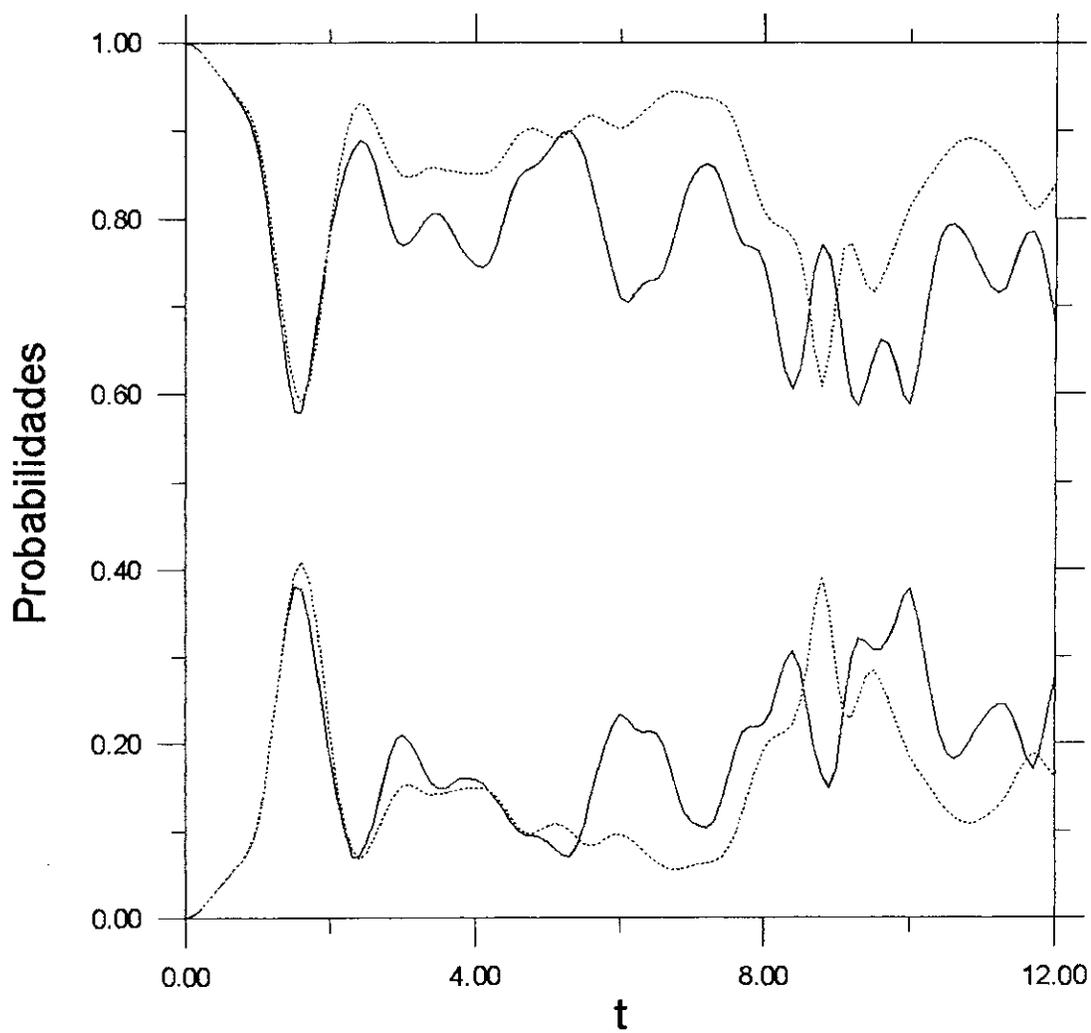


Figura 5.5: Evolução temporal das probabilidades ( $M = 2$ ).

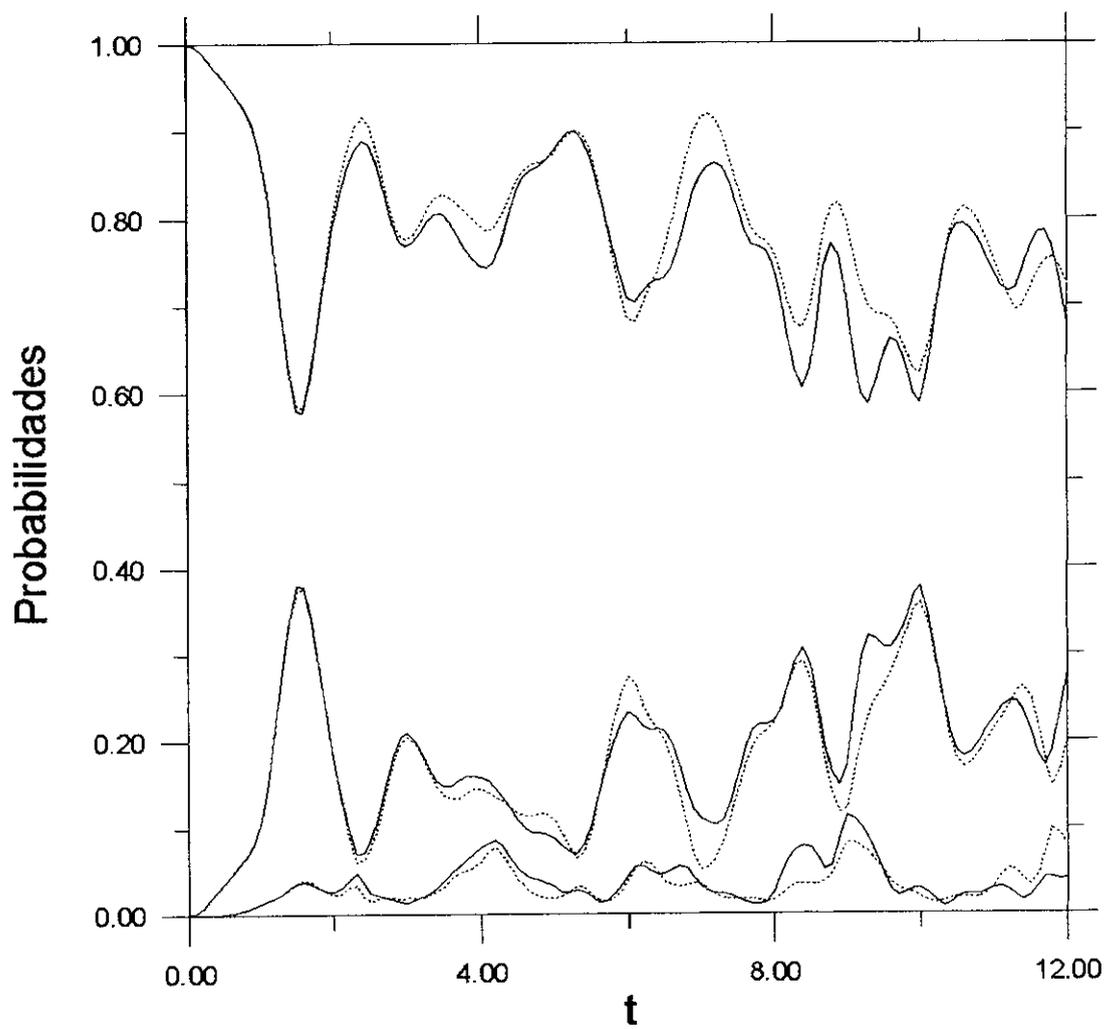


Figura 5.6: Evolução temporal das probabilidades ( $M = 3$ ).

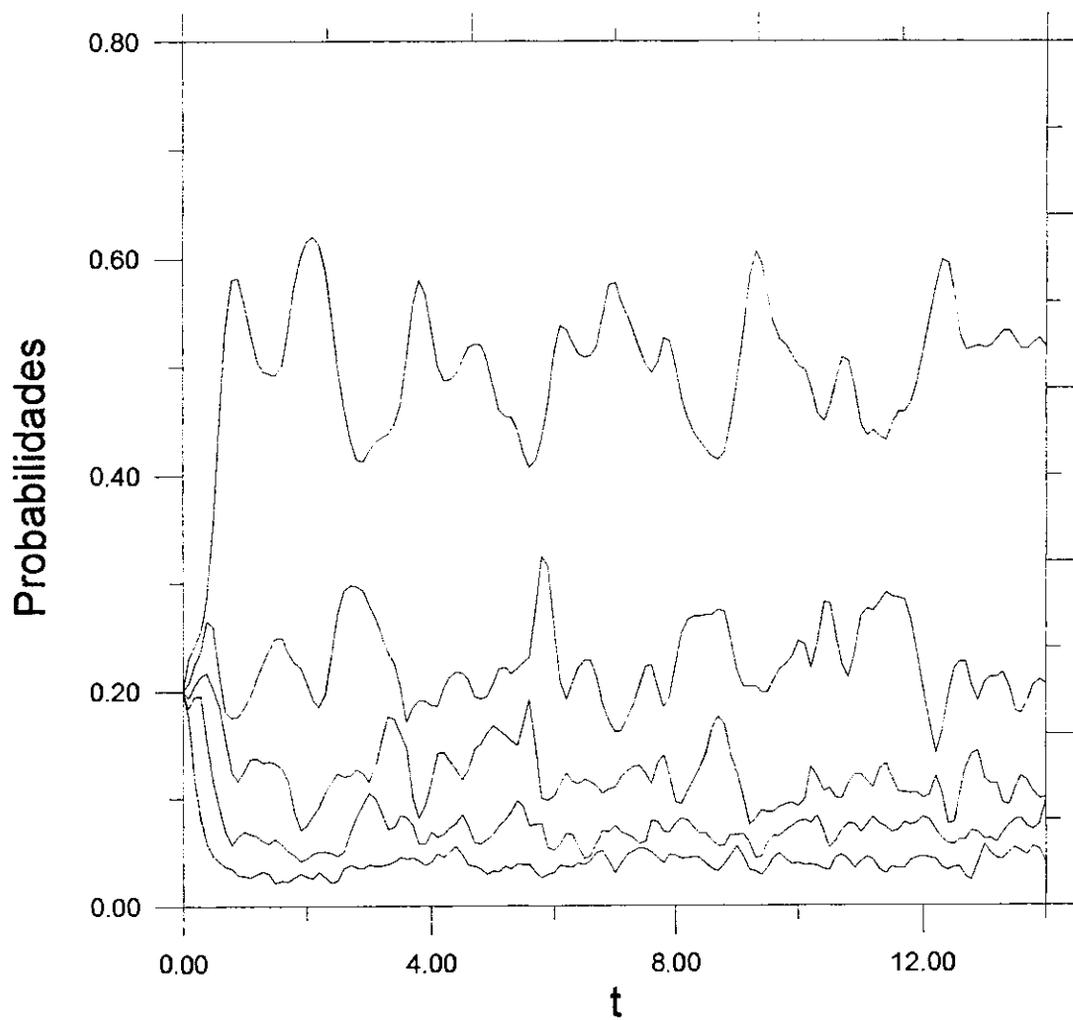


Figura 5.7: Evolução temporal das probabilidades, caso degenerado.

## 5.2 Modelo de Jaynes-Cummings

Na aproximação de campo médio, a única informação externa que um subsistema necessita para determinar sua evolução temporal é o valor médio do hamiltoniano de interação; deste modo, quando as equações de Heisenberg para o subsistema de interesse secundário forem lineares, será possível obter uma equação clássica para esta grandeza, resultando numa significativa simplificação.

A questão natural que surge é se neste caso também haveria alguma simplificação na aproximação do campo médio estendido. Para estudar esta questão, iremos analisar o modelo de Jaynes-Cummings, descrito pelo hamiltoniano de Dicke.

$$H = \frac{\epsilon}{2} \sigma_3 + \omega a^\dagger a + \lambda (a^\dagger \sigma + a \sigma^\dagger), \quad (5.7)$$

onde  $a$  e  $a^\dagger$  correspondem aos operadores criação e aniquilação bosônicos e  $\sigma_i$  são as matrizes de Pauli,

$$\sigma = \frac{\sigma_1 - i \sigma_2}{2}, \quad (5.8)$$

$$\sigma^\dagger = \frac{\sigma_1 + i \sigma_2}{2}. \quad (5.9)$$

Este hamiltoniano descreve a interação entre um sistema de dois níveis com um oscilador harmônico de frequência  $\omega$ .

O modelo pode ser usado na descrição de um átomo com dois níveis (um estado fundamental e o outro estado excitado) interagindo com o campo eletromagnético. Por isto, chamaremos o subsistema de dois níveis como "átomo", e o sistema do os-

oscilador como "campo". De modo geral, na interação de uma partícula com a radiação teríamos que considerar todas as frequências de vibração do campo. Entretanto, para o propósito de analisar a ACME, estudaremos o modelo de Jaynes-Cummings. Os resultados, aqui, podem ser formalmente generalizados para a interação com vários osciladores. Denotaremos por  $\rho^A$  e  $\rho^C$  as matrizes reduzidas para o subsistema do átomo e campo respectivamente. Os autovalores e autovetores de  $H$  são conhecidos, o que torna este modelo totalmente solúvel.

Existe uma vasta literatura sobre o modelo de Jaynes-Cummings que tem aplicações na ótica quântica e, que por sua simplicidade, serve de laboratório para formulação de idéias que posteriormente podem ser aplicadas a problemas mais complexos [6], [16] e [17].

O modelo de Jaynes-Cummings coerente, é o mesmo modelo, acrescido da condição inicial

$$|\Psi(0)\rangle = |\alpha\rangle \otimes |+\rangle, \quad (5.10)$$

sendo que  $|\alpha\rangle$  denota um estado coerente,  $a|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle$ , e  $|+\rangle$  a projeção positiva do spin,  $\sigma_3|+\rangle = |+\rangle$ . Neste modelo é interessante analisar o comportamento do valor esperado do operador  $\langle \sigma_3 \rangle$ , cujo resultado exato pode ser obtido [18] por:

$$\begin{aligned} \langle \sigma_3(t) \rangle = & \exp(-|\alpha|^2 \sum_n \frac{|\alpha|^{2n}}{n!}) \times \\ & (1 - 8 \frac{\lambda^2(n+1)}{\Omega_n^2} \sin^2(\Omega_n t/2)), \end{aligned} \quad (5.11)$$

onde

$$\Omega_n = (\epsilon - \omega)^2 + 4\lambda^2(n+1). \quad (5.12)$$

Na figura 5.8 mostramos a evolução temporal de  $\langle \sigma_3 \rangle$ , para  $\alpha = 3.0$ ,  $\varepsilon = 1.0$ ,  $\omega = 1.0$  e  $\lambda = 0.4$ . Observamos, inicialmente, um comportamento oscilatório (chamadas de oscilações de Rabi), que colapsa para zero a partir de um tempo da ordem de  $\lambda^{-1}$ , permanecendo neste valor por um longo período de tempo. Fisicamente, podemos analisar o comportamento de  $\langle \sigma_3(t) \rangle$ , como a combinação de dois efeitos: as oscilações de Rabi, devido a absorção ou emissão de fótons pela partícula; e a diminuição na amplitude destas oscilações, que se deve a formação de correlações entre os subsistemas. Conforme vimos na seção 2.3, todo sistema apresenta um tempo característico, que corresponde ao tempo de formação das correlações; facilmente se verifica que para o hamiltoniano (5.7) este tempo é dado por  $t = \lambda^{-1}$ .

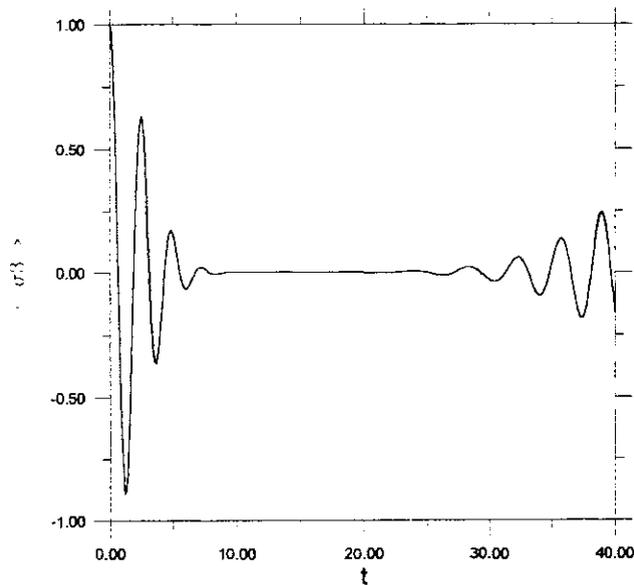


Figura 5.8:  $\langle \sigma_3(t) \rangle$ , solução exata.

Aplicando as equações da aproximação de campo médio para este sistema ( (2.13) e (2.14) ), teremos o desenvolvimento temporal descrito por apenas duas equações

acopladas

$$\begin{aligned}
 -i \frac{d}{dt} \rho^A &= [\rho^A, \frac{\epsilon}{2} \sigma_3 + \lambda (\alpha^* \sigma + \alpha \sigma^\dagger)] \\
 \frac{d}{dt} \alpha &= -i \omega \alpha - i \lambda \langle \sigma \rangle .
 \end{aligned}
 \tag{5.13}$$

Assim a única informação do campo necessária para determinar a dinâmica de  $\rho^A$  é  $\langle a \rangle = \alpha$ , o que corresponde a um mínimo de informação sobre o campo. A aproximação de campo médio descreve as oscilações de Rabi, mas não descreve a variação da amplitude, pois, como nesta aproximação a correlação é sempre zero, a amplitude das oscilações permanecerá constante.

Se aplicarmos a ACME de forma semelhante à seção anterior, teremos a solução exata, pois, para um subsistema finito interagindo com outro infinito, teremos a solução exata se  $M$  coincidir com a dimensão do subespaço finito. Analisando o hamiltoniano efetivo da ACME ( Eq. (3.34) ), veremos que a evolução temporal do subsistema da partícula pode ser determinada de forma exata se conhecermos os elementos da matriz  $a$  na base dos orbitais naturais  $\{a_{jk}; j, k = 1, 2\}$ . Como o subsistema "átomo" tem dois níveis, apenas quatro números complexos contêm toda a informação do campo necessária para a evolução temporal de  $\rho^A$ . De um modo geral, se um dos subsistemas tem número finito de estados, a ACME com  $M$  igual a este número é a solução exata.

Usando a decomposição de Schmidt para este sistema teremos

$$|\Psi(t)\rangle = \sqrt{p_1(t)} |u_1(t)\rangle \chi_1(t) + \sqrt{p_2(t)} |u_2(t)\rangle \chi_2(t) ,
 \tag{5.14}$$

onde  $|u_1(t)\rangle$  está no subespaço do campo e  $|\chi_1(t)\rangle$  no subespaço do átomo.

Sabemos como obter  $|\Psi(t+dt)\rangle$ , mas o nosso objetivo será obter uma dinâmica

efetiva para as quatro variáveis  $a_{jk}(t)$ , isto é, basta determinar  $\langle u_j(t+dt) | a | u_k(t+dt) \rangle$ .

Supondo que os orbitais  $|\chi_1(t+dt)\rangle$  e as probabilidades  $p_1(t+dt)$  sejam determinadas pela ACME só no espaço do átomo, podemos obter  $|u_1(t+dt)\rangle$  a partir de

$$|u_j(t+dt)\rangle = \frac{1}{\sqrt{p_j(t+dt)}} \langle \chi_j(t+dt) | \Psi(t+dt) \rangle, \quad (5.15)$$

de modo que

$$a_{jk}(t+dt) = \frac{1}{\sqrt{p_j(t+dt)p_k(t+dt)}} \text{Tr}(|\chi_j(t+dt)\rangle \langle \chi_k(t+dt)| a F(t+dt)), \quad (5.16)$$

o que resulta em

$$i\sqrt{p_j p_k} \frac{d}{dt} a_{jk} = \text{Tr}(|\chi_j\rangle \langle \chi_k| [a, H] F) + \text{Tr}\{[|\chi_j\rangle \langle \chi_k|, H - H_{ef}] a F\} - \frac{1}{2} \left( \frac{\dot{p}_j}{p_j} + \frac{\dot{p}_k}{p_k} \right). \quad (5.17)$$

O primeiro termo corresponde à equação de Heisenberg, o que garante que o valor médio de  $\langle a \rangle$ , determinado apenas a partir deste termo. Desenvolvendo a equação (5.17), após algum trabalho algébrico, teremos

$$i \frac{d}{dt} a_{jk} = \omega a_{jk} + (a, c)_{jk} + \lambda (a^2, \sigma^\dagger)_{jk} + \lambda (a^\dagger a, \sigma)_{jk} + \lambda \sigma_{jk} \sqrt{\frac{p_j}{p_k}} - \frac{1}{2\sqrt{p_j p_k}} \left( \frac{\dot{p}_j}{p_j} + \frac{\dot{p}_k}{p_k} \right), \quad (5.18)$$

onde  $(A, B)_{jk}$  representa

$$(A, B)_{jk} = \sum_l A_{jl} B_{kl} \sqrt{\frac{p_l}{p_k}} - A_{lk} B_{lj} \sqrt{\frac{p_l}{p_j}}, \quad (5.19)$$

e

$$c = \frac{\epsilon}{2} \sigma_3 - H_{ef}. \quad (5.20)$$

Vemos que, mesmo para sistemas lineares, não é possível obter equações fechadas para as variáveis relevantes, pois, para resolver (5.18), precisamos conhecer as quantidades  $a_{jk}^2 = \langle u_j | a^2 | u_k \rangle$  e  $(a^\dagger a)_{jk} = \langle u_j | a^\dagger a | u_k \rangle$ . Podemos obter analogamente as equações de desenvolvimento temporal destas quantidades, o que envolveria as quantidades  $a_{jk}^3$ ,  $(a^\dagger a^2)_{jk}$ , etc; levando-nos a um conjunto de equações de "hierarquia" para estas variáveis.

É muito comum termos a interação processando-se num período de tempo muito curto, ou uma constante de acoplamento muito pequena. Neste caso, seria possível desprezar termos de ordem  $\lambda^2$  ou maior, obtendo-se equações fechadas para as variáveis relevantes. Como exemplo de onde esta aproximação poderia ser aplicada, citamos o trabalho de Jaynes-Cummings [19], onde  $\lambda/\omega \simeq 10^{-10}$ .

Notamos que desprezar termos de ordem  $\lambda^2$  nas equações de "hierarquia" não é equivalente a desprezar termos de ordem  $\lambda^2$  na expansão perturbativa dependente do tempo. A diferença entre os dois métodos é que na ACME tem-se um tratamento assimétrico para os subsistemas, ou seja o truncamento em  $\lambda^2$  refere-se apenas ao subespaço do campo.

Na figura 5.9, apresentamos um resultado comparativo entre os dois métodos. (Nesta figura, a linha cheia corresponde à solução exata, a linha tracejada à aproximação perturbativa; a linha pontilhada à ACME truncada em  $\lambda$ .) Vemos que o tratamento através das equações da ACME é bem mais acurado que a expansão perturbativa dependente do tempo. Este resultado foi obtido para os mesmo parâmetros e condições iniciais que os da figura 5.8. Obtivemos diversos resultados variando significativamente em função das condições iniciais, mas a aproximação baseada na

ACME foi melhor que a perturbação dependente do tempo em todos os casos.

Um outro modo de evitar uma série infinita de equações de hierarquia é supor que o orbital  $|u_1(t)\rangle$  se mantenha como estado coerente,

$$|u_1(t)\rangle = |\alpha(t)\rangle, \quad (5.21)$$

e  $|u_2(t)\rangle$  seja expresso em termos do estado coerente  $|\beta(t)\rangle$ , da forma

$$|u_2(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} (\bar{\alpha} - a^\dagger) |\beta(t)\rangle. \quad (5.22)$$

É imediato que substituindo (5.21) e (5.22) em (5.18) nas equações para  $\dot{a}_{11}$  e  $\dot{a}_{22}$ , teremos um conjunto fechado de equações de movimento para  $\alpha$ ,  $\beta$ .

Na figura 5.10, através do gráfico  $\langle \sigma_3 \rangle \times t$ , mostramos uma comparação entre este ansatz, a aproximação de campo médio e a solução exata. Como é usual neste trabalho, a linha cheia refere-se à solução exata, a linha tracejada à aproximação do campo médio, e a pontilhada ao campo médio estendido. Na figura 5.11 mostramos o desenvolvimento temporal das probabilidades.

Vemos que a ACME associada ao ansatz acima mencionado reproduz bem os resultados até o instante  $\lambda^{-1} = 2.5$ , que corresponde ao tempo característico do sistema.

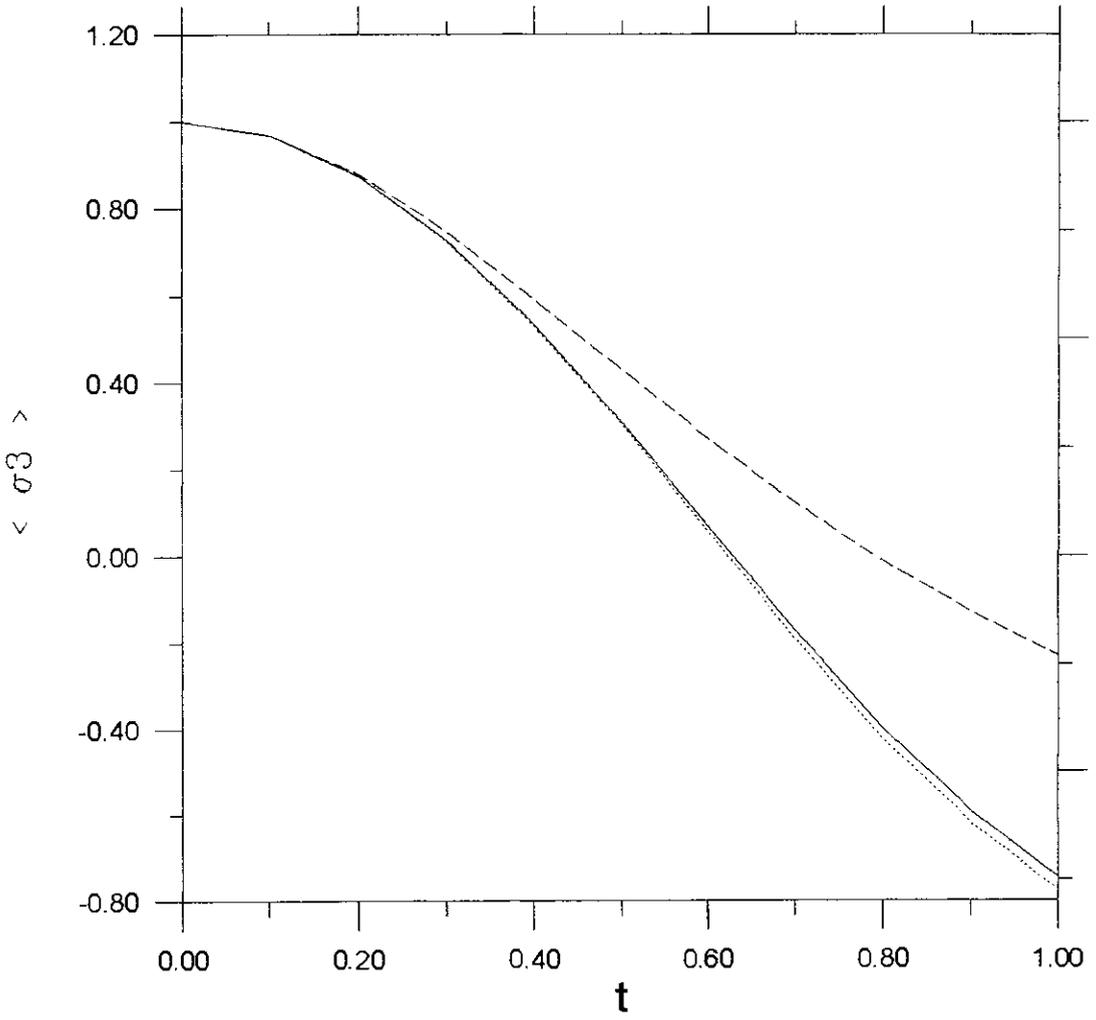


Figura 5.9:  $\langle \sigma_3(t) \rangle$ , resultado da ACME e da expansão perturbativa.

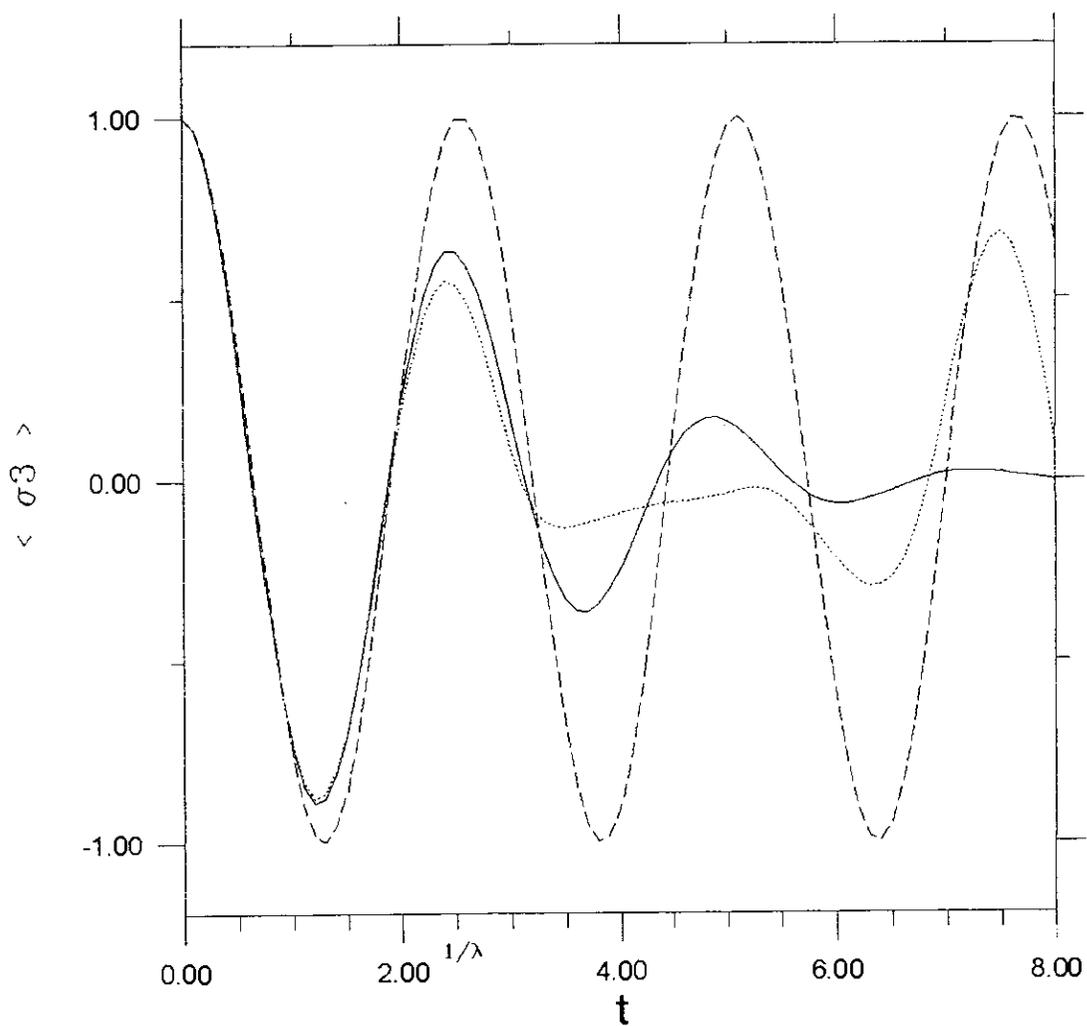


Figura 5.10:  $\langle \sigma_3(t) \rangle$ , resultado da ACME e da ACM.

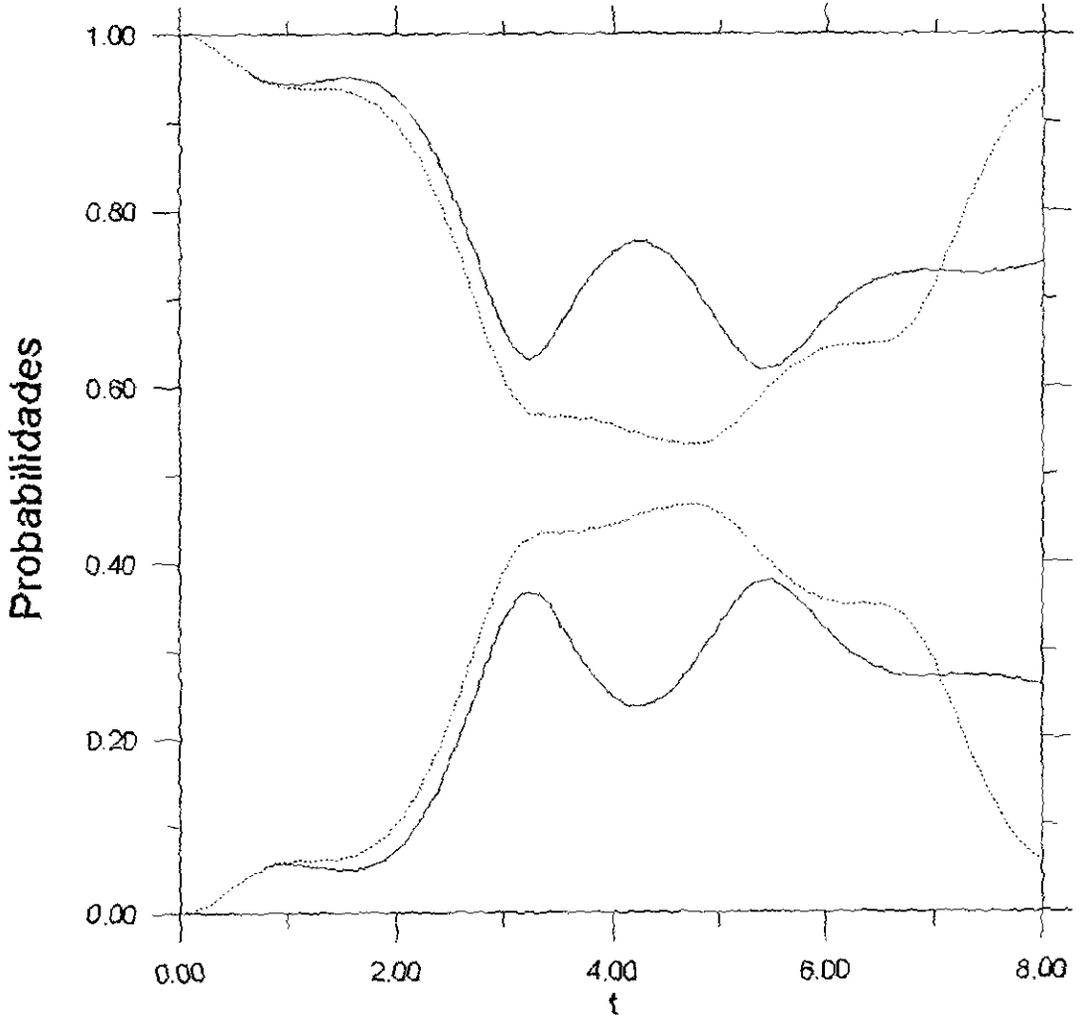


Figura 5.11: Evolução temporal das probabilidades.

# Capítulo 6

## Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho, apresentamos um estudo que explora o uso explícito dos orbitais naturais nos problemas de sistemas compostos. Vimos como os orbitais otimizam a descrição do sistema e como a aproximação do campo médio pode ser vista como o mais trivial esquema de truncamento na base destes orbitais, pois a aproximação de campo médio utiliza apenas um único orbital natural. Entretanto, ir além desta aproximação não é tarefa trivial. Existem vários esquemas de aproximação para tratar o problema de sistemas de muitos corpos. Neste trabalho, desenvolvemos a ACME, que é uma forma direta de estender a aproximação do campo médio, baseando-se nas propriedades dos orbitais naturais. Essencialmente, a idéia é truncar, nesta base, a matriz de densidade reduzida em conjunto de  $M$  orbitais.

Para o sistema composto de dois osciladores anarmônicos, mostramos que é possível calcular o desenvolvimento temporal das matrizes de densidade reduzida. Neste exemplo, vimos que tal aproximação é bastante eficiente para superar as limitações da aproximação do campo médio.

Em um outro exemplo, a ACME foi aplicada ao modelo de Jaynes-Cummings. Neste caso, como era esperado, a ACME se reduz à solução exata, o que, além de testar a validade e correção do método, serviu para explicitar os efeitos da correlação na base dos orbitais naturais. Vimos que as equações da ACME evidenciaram certos conceitos que ficam encobertos no tratamento direto feito através da equação de Schrödinger.

Neste modelo simples, foi possível desenvolver um esquema de expansão perturbativa para a correlação do oscilador harmônico. Mostramos que a série obtida pela ACME não é equivalente à expansão obtida na teoria de perturbação dependente do tempo, sendo esta última menos precisa que o esquema baseado na ACME. Uma outra forma de tratar esta série de equações é introduzir um *ansatz*, usando dois estados coerentes para parametrizar a função de onda do oscilador. Desta forma, as equações de movimento para o oscilador se reduzem a um conjunto de equações diferenciais ordinárias para quatro variáveis. Mostramos que esta aproximação é bastante superior à aproximação de campo médio.

A extensão deste esquema de aproximação para um sistema composto de  $N$  níveis acoplado com um oscilador harmônico é imediata. De modo análogo, podemos tratar um sistema composto de um subsistema infinito e outro linear, pois através do esquema que trunca a matriz densidade reduzida, todo o subsistema passa a ser descrito por uma base finita dependente do tempo.

Vimos como o conceito da ACME poderia ser estendido para sistemas de muitos corpos. De fato, mostramos que o esquema de truncamento da matriz de densidade na base de orbitais naturais não é incompatível com a indistinguibilidade das partículas.

Contudo, apesar de formalmente a ACME ser bastante geral, ela apresenta dificuldades de ordem prática ou teórica, que limitam as possíveis áreas de aplicação. Uma restrição está na impossibilidade de expandir o número  $M$ , determinado no instante inicial. Na seção 3.3 apresentamos um meio de contornar tal dificuldade, mas que não pode ser considerado geral. Na técnica apresentada está implícita a possibilidade de se determinar a evolução da matriz densidade reduzida para, pelo menos, o instante inicial. Para sistemas muito complexos, como no problema de muitos corpos, este tratamento não seria possível.

Extensões da AHFDT têm sido propostas de forma a incluir o termo de colisão através do formalismo da função de Green [20], mas tais extensões não são suficientes para descrever o sistema, pois há observáveis de dois corpos que simplesmente não podem ser descritos apenas pela matriz densidade de uma partícula. Neste caso poderia se pensar em usar a ACME que contém informações da correlação entre os subsistemas. Porém, aplicar a ACME a problemas de muitos corpos, sem a introdução de alguma aproximação adicional tal como Tamm-Dancoff ou RPA, ficaria inviável.

No exemplo do modelo de Jaynes-Cummings, mostramos que, dentro do esquema da ACME, uma parametrização do estado funciona bem para um instante próximo ao inicial, mas não reproduz o resultado exato para um tempo longo. Lembramos que a ACME sem aproximação adicional é exata neste exemplo. Talvez fosse interessante aplicar a ACME na análise de modelos mais realísticos de ótica quântica que tenham analogia com o modelo de Jaynes-Cummings ou sua generalização.

Uma outra alternativa, seria usar a ACME em problemas de poucos corpos, onde os cálculos são ainda viáveis. De qualquer forma, não devemos esperar obter um

cálculo simples, pois em qualquer problema de interesse real teremos que resolver um laborioso problema numérico.

# Apêndice A

## Propriedades do Traço Parcial

Ao longo de toda nossa dissertação fizemos constante uso de relações envolvendo o traço parcial, por isto, neste apêndice, colocamos a definição e principais propriedades relativas a esta operação matemática. Também iremos deduzir as duas primeiras equações de hierarquia.

Suponha o espaço de Hilbert fatorado,  $\Omega = \Omega^{(1)} \otimes \Omega^{(2)}$ . Sendo  $\{|j\rangle\}$  uma base para  $\Omega^{(1)}$  e  $\{|k\rangle\}$  uma base para  $\Omega^{(2)}$ . Seja  $A$  um operador que atue no espaço  $\Omega$ ,

$$A = \sum_{j'k'jk} |j'k'\rangle a_{j'k'jk} \langle jk|. \quad (\text{A.1})$$

O traço parcial no subespaço  $\Omega^{(2)}$  é definido como

$$Tr^{(2)}(A) = \sum_{j'j} |j'\rangle b_{j'j} \langle j|. \quad (\text{A.2})$$

com

$$b_{j'j} = \sum_n a_{j'njn}. \quad (\text{A.3})$$

Assim, o traço parcial no espaço  $\Omega^{(2)}$  define um operador no espaço  $\Omega^{(1)}$ . De modo

análogo define-se o traço parcial no espaço  $\Omega^{(1)}$ ,

$$Tr^{(1)}(A) = \sum_{k'k} \sum_n |k' > a_{nk'nk} < k| . \quad (\text{A.4})$$

Para um operador  $A$  qualquer e um operador  $B$  fatorável,  $B = B^{(1)} \otimes B^{(2)}$ , as principais propriedades do traço parcial podem ser resumidas como:

$$(a) Tr(A) = Tr(Tr^{(2)}(A)) = Tr(Tr^{(1)}(A)) ;$$

$$(b) Tr^{(2)}(B) = Tr(B^{(2)}) B^{(1)} ;$$

$$(c) Tr^{(2)}(B A) = B^{(1)} Tr^{(2)}((I \otimes B^{(2)}) A) ;$$

$$(c') Tr^{(2)}(A B) = Tr^{(2)}(A (I \otimes B^{(2)})) B^{(1)} ;$$

$$(d) Tr^{(2)}((I \otimes B^{(2)}) A) = Tr^{(2)}(A (I \otimes B^{(2)})) .$$

As relações acima podem ser obtidas diretamente das definições (A.2) e (A.4).

Evidentemente equações análogas poderiam ser escritas permutando-se os índices,  $1 \iff 2$ . Deve-se observar que o traço parcial não possui a propriedade cíclica do traço total, exceto nas condições do item (d).

Representando o estado do sistema pela matriz densidade  $F$ , o traço parcial nos permitirá desenvolver uma maneira bastante conveniente de representar o estado de cada subsistema; pois tal matriz sempre poderá ser expressa como:

$$F(t) = \rho^{(1)} \otimes \rho^{(2)} + F' , \quad (\text{A.5})$$

onde  $\rho^{(1)} = Tr^{(2)}(F)$  e  $\rho^{(2)} = Tr^{(1)}(F)$ .

Da definição de  $\rho^{(1)}$  e  $\rho^{(2)}$ , da propriedade (a), e lembrando que  $Tr(F) = 1$ , facilmente demonstramos que  $Tr(\rho^{(2)}) = Tr(\rho^{(1)}) = 1$ . Também, a partir da definição

de  $F'$ , é imediato que

$$Tr(F') = Tr^{(1)}(F') = Tr^{(2)}(F') = 0. \quad (\text{A.6})$$

Para um observável que se relaciona apenas a um subsistema,  $O = O^{(1)} \otimes I$ , teremos:

$$\langle O \rangle = Tr(O F), \quad (\text{A.7})$$

o que, usando as relações (a) e (c), resulta em

$$\langle O \rangle = Tr(O^{(1)} Tr^{(2)}(F(t)) = Tr(O^{(1)} \rho^{(1)}), \quad (\text{A.8})$$

verificando que a matriz reduzida  $\rho^{(1)}$  descreve completamente o subsistema.

Consideraremos, agora, um espaço de Hilbert mais geral, onde o espaço é dado como um produto direto de  $N_s$  subespaços,  $\Omega = \Omega^{(1)} \otimes \Omega^{(2)} \otimes \dots \otimes \Omega^{(N_s)}$ . Vamos supor um hamiltoniano da forma

$$H = \sum_{\alpha=1}^{N_s} H^\alpha + \sum_{\alpha=1}^{N_s-1} \sum_{\beta>\alpha}^{N_s} V^{\alpha\beta}, \quad (\text{A.9})$$

Do mesmo modo que se define os operadores  $\rho^{(1)}$  e  $\rho^{(2)}$ , pode-se definir os operadores

$$\begin{aligned} \rho^\alpha &= Tr_\alpha(F) \\ \rho^{\alpha\beta} &= Tr_{\alpha\beta}(F) \\ &\vdots \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

onde a notação  $Tr_\alpha$  significa o traço parcial em todos os subespaços, exceto no subespaço  $\Omega^{(\alpha)}$ ; ou seja,  $Tr_\alpha = Tr(\dots, j, \dots)$ , com  $j \neq \alpha$ . Analogamente,  $Tr_{\alpha\beta} = Tr(\dots, j, \dots)$  com  $j \neq \alpha$  e  $\beta$ .

Nosso objetivo será obter as equações de movimento para cada subespaço. Temos que

$$-i \frac{d}{dt} \rho^\alpha = Tr_\alpha [F(t), H] , \quad (\text{A.11})$$

A partir da propriedade (d) é imediato que

$$Tr_\alpha [F(t), H^\beta] = 0 \quad (\beta \neq \alpha) \quad (\text{A.12})$$

e

$$Tr_\alpha [F(t), V^{\beta\gamma}] = 0 \quad (\beta \text{ e } \gamma \neq \alpha) , \quad (\text{A.13})$$

de modo que

$$-i \frac{d}{dt} \rho^\alpha = Tr_\alpha [F(t), H^\alpha] + \sum_{\beta \neq \alpha}^{N_s} Tr_\alpha [F(t), V^{\alpha\beta}] . \quad (\text{A.14})$$

No entanto,

$$Tr_\alpha [F(t), H^\alpha] = [Tr_\alpha (F) , H^\alpha] = [\rho , H^\alpha] \quad (\text{A.15})$$

e

$$\begin{aligned} Tr_\alpha [F(t), V^{\alpha\beta}] &= Tr^\beta (Tr_{\alpha\beta} [F, V^{\alpha\beta}]) \\ &= Tr^\beta ([Tr_{\alpha\beta} (F) , V^{\alpha\beta}]) \\ &= Tr^\beta [\rho^{\alpha\beta}, V^{\alpha\beta}] . \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

Logo,

$$-i \frac{d}{dt} \rho^\alpha = [\rho , H^\alpha] + \sum_{\beta \neq \alpha}^{N_s} Tr^\beta [\rho^{\alpha\beta}, V^{\alpha\beta}] . \quad (\text{A.17})$$

Para o operador  $\rho^{\alpha\beta}$  teremos

$$-i \frac{d}{dt} \rho^{\alpha\beta} = Tr_{\alpha\beta} [F(t), H] , \quad (\text{A.18})$$

o que resulta

$$-i \frac{d}{dt} \rho^{\alpha\beta} = [\rho^{\alpha\beta}, H^\alpha + H^\beta + V^{\alpha\beta}] + \sum_{\gamma \neq \alpha, \beta}^{N_s} T r^\gamma [\rho^{\alpha\beta\gamma}, V^{\alpha\gamma} + V^{\beta\gamma}]. \quad (\text{A.19})$$

As equações (A.17) e (A.19) são as duas primeiras do conjunto que formam as equações de hierarquia.

# Apêndice B

## Caso Degenerado

No hamiltoniano efetivo da ACME obtido na pelo método perturbativo na seção 3.2, Eq. (3.34), aparecem os fatores  $1/\sqrt{p_j}$  e  $1/(p_j - p_k)$ , que podem dar origem o dois diferentes problemas numéricos. Neste apêndice veremos como é possível desenvolver um procedimento que contorne tais empecilhos, podendo ser aplicado até no caso extremo, quando  $p_j = 0$  e  $p_j = p_k$ .

Inicialmente, definimos os vetores  $|\varphi_j^{1''}\rangle = \sqrt{p_j} |\varphi_j^{1'}\rangle$ , de modo que

$$\sum_j^M |\varphi_j^{1''}\rangle \langle \varphi_j^{1''}| = \rho^{(1)}(t + dt). \quad (\text{B.1})$$

Para encontrar os autovetores e autovalores de autovetores de  $\rho^{(1)}(t + dt)$ , temos que obter uma matriz  $S$  tal que

$$|j\rangle = \sum_k (S^{-1})_{kj} |\varphi_k^{1''}\rangle. \quad (\text{B.2})$$

Pelo método de ortogonalização de Gram-Schmidt, teremos

$$|j\rangle = \frac{1}{S_{jj}} \left( |\varphi_j^{1''}\rangle - \sum_{l < j} \langle l | \varphi_j^{1''}\rangle |l\rangle \right). \quad (\text{B.3})$$

A partir de B.2 temos que  $S_{jk} = \langle j | \varphi_k'' \rangle$ , o que combinado com B.3 resulta em

$$S_{jk} = \frac{1}{S_{jj}} \left( D_{jk} - \sum_{l < j} S_{lk} \bar{S}_{lj} \right) \quad (j \leq k), \quad (\text{B.4})$$

onde  $D_{jk} = \langle \varphi_j'' | \varphi_k'' \rangle$ . Assim calculando  $D_{jk}$  podemos obter os elementos de  $S$  recursivamente pela equação B.4, sendo

$$S_{jj} = \sqrt{D_{jj} - \sum_{l=1}^{j-1} S_{lj} \bar{S}_{lj}} \quad (\text{B.5})$$

e

$$S_{jk} = 0 \quad (j > k). \quad (\text{B.6})$$

Determinada a matriz triangular  $S$  é um algoritmo simples encontrar a inversa  $S^{-1}$ .

Uma vez determinada as matrizes  $S$  e  $S^{-1}$  segue-se o procedimento descrito no texto principal. Entretanto, no caso degenerado, apesar de ser operacionalmente tratável, não é possível obter uma expressão analítica para o hamiltoniano efetivo.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] P. A. M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc. **26** (1930) 376.
- [2] V. Fock, Z. Physik **62** (1930) 795.
- [3] O. Kübler e H. D. Zeh, Ann. Phys. **76** (1972) 405.
- [4] R. Balian, Y. Alhassid e H. Reinhardt, Physics Reports **131** (1986) 1.
- [5] M. C. Nemes e A. F. R. de Toledo Piza, Physica **137A** (1986) 367.
- [6] A. Ekert e P. L. Knight, Am. J. Phys. **63** (1995) 415.
- [7] D. F. Walls, M. J. Collet e G. J. Milburn, Phys. Rev. **D32** (1985) 3208
- [8] W. H. Zurek, Prog. Theor Phys. **89** (1993) 281
- [9] C. R. Willis e R. H. Picard, Phys. Rev. **A9** (1974) 1343.
- [10] Lin Chi Yong e A. F. R. de Toledo Piza, Modern Physics Letters **A20** (1990) 1605.
- [11] E. Schmidt, Math. Ann. **63** (1907) 433.
- [12] A. F. R. de Toledo Piza, Notas de Aula do Curso de Verão da UFPA.
- [13] D. A. Portes Jr, Takeshi Kodama, A. F. R. de Toledo Piza, *Extended time-dependent mean-field approximation*, Phys. Rev. **A**, a ser publicado.
- [14] N. N. Bogoliubov, *Studies in statistical mechanics*, Math Holland (1962).
- [15] Peter Ring e Peter Schuck, *The Nuclear Many-Body Problem*, Springer-Verlag (1980)
- [16] H. I. Yoo, J. J. Sanchez-Mondragon e J. H. Eberly, J. Phys. **A14** (1981) 1383.
- [17] W. Shore e P. L. Knight, J. Mod. Opt. **40** (1993) 1195.
- [18] N. B. Narozhny, J. J. Sanchez-Mondragon e J. H. Eberly, Phys. Rev. **A23** (1980) 236.
- [19] E. T. Jaynes e F. W. Cummings, Proc. IEEE **51** (1963) 89.
- [20] S. Ayik, Z. Phys. **A298** (1980) 83

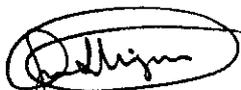
**“APLICAÇÃO DOS ORBITAIS NATURAIS NA  
FORMULAÇÃO DA APROXIMAÇÃO DO CAMPO  
MÉDIO ESTENDIDO”**

*Dirceu Atanásio Portes Junior*

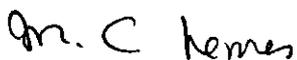
Tese de Doutorado apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes professores:



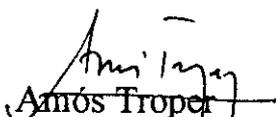
Takeshi Kodama - Presidente



Juan Alberto Mignaco



Maria Carolina Nemes



Amós Tropel



Constantino Tsallis

Rio de Janeiro, 19 de julho de 1996