

Marcos Gil de Oliveira

Aproximações Semiclássicas para o Ensemble Canônico

Brasil

27 de maio de 2023

Marcos Gil de Oliveira

Aproximações Semiclássicas para o Ensemble Canônico

Dissertação para a obtenção do título de Mestre

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF

Orientador: Alfredo Ozorio

Coorientador: Gabriel Lando

Brasil

27 de maio de 2023

“APROXIMAÇÕES SEMICLÁSSICAS PARA O ENSEMBLE CANÔNICO”

MARCOS GIL DE OLIVEIRA

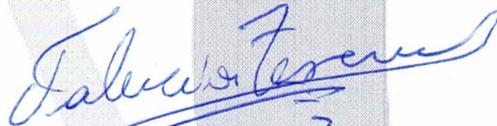
Dissertação de Mestrado em Física apresentada no
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas do
Ministério da Ciência Tecnologia e Inovação.
Fazendo parte da banca examinadora os seguintes
professores:



Alfredo Miguel Ozorio de Almeida – Orientador/CBPF



Gabriel Mousinho Lando – Coorientador/CBPF



Fabrício Toscano – UFRJ



Raúl Oscar Vallejos – CBPF

Rio de Janeiro, 25 de janeiro de 2023.

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a minha mãe, que, independente de minhas escolhas, sempre esteve comigo. Também agradeço aos meus orientadores, Alfredo Ozorio e Gabriel Lando, por me guiarem nesse caminho belo mas tortuoso que pode ser física. Por fim, agradeço aos meus amigos, a quem posso recorrer quando uma pausa para recuperar as forças é necessária, especialmente a Brenda e o André, que me animaram quando as coisas pareciam difíceis.

Resumo

A representação de Weyl-Wigner formula e mecânica quântica no espaço de fase, e permite sua comparação sistemática com a mecânica clássica. A função de Wigner, elemento central dessa representação, funciona como uma distribuição de probabilidades, nos dando a possibilidade de calcular valores esperados como integrais sobre o espaço de fase. Nessa dissertação, tivemos como objetivo desenvolver aproximações para a função de Wigner térmica, isto é, a função de Wigner associada ao ensemble canônico, que é adequada para a descrição de sistemas em contato com um reservatório térmico. A aproximação se baseia em avaliar o propagador, para os quais aproximações semiclássicas já são conhecidas, em um tempo imaginário, o que gera um operador proporcional ao operador densidade térmico. Testamos a qualidade da aproximação nos sistemas de Kerr e Morse, obtendo excelentes resultados.

Palavras-chave: aproximações semiclássicas. representação de Weyl-Wigner. ensemble canônico

Abstract

The Weyl-Wigner representation formulates quantum mechanics in phase space, allowing a systematic comparison with classical mechanics. The Wigner function, a central element of this representation, works as a probability distribution, giving us the possibility of calculating expectation values as integrals over phase space. In this dissertation, we aimed to develop approximations for the thermal Wigner function, that is, the Wigner function associated with the canonical ensemble, which is adequate for the description of a system in contact with a thermal bath. The approximation is based on the evaluation of the propagator, for which semi-classical approximations are already known, at an imaginary time, which generates an operator proportional to the thermal density operator. We tested the quality of the approximations against the Kerr and Morse systems, obtaining excellent results.

Keywords: semi-classical approximations. Weyl-Wigner representation. canonical ensemble

Sumário

| | | |
|----------|---------------------------------------------------------------|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 8 |
| 2 | ELEMENTOS DA MECÂNICA CLÁSSICA | 11 |
| 2.1 | Sistemas hamiltonianos e transformações canônicas | 11 |
| 2.2 | Funções Geratrizes de Centros | 14 |
| 2.3 | Ação para sistemas arbitrários | 17 |
| 2.3.1 | Expressão Aproximada | 17 |
| 2.3.2 | Expressão Exata | 18 |
| 2.4 | Formas Normais | 22 |
| 2.5 | Cáusticas e outras funções geratrizes | 24 |
| 3 | A REPRESENTAÇÃO DE WEYL-WIGNER | 26 |
| 3.1 | Operadores de Translação e Reflexão | 26 |
| 3.2 | Representação de Weyl-Wigner da composição de operadores | 31 |
| 3.3 | Operadores Metapléticos | 34 |
| 3.4 | Integral de Caminhos e a aproximação semiclássica | 36 |
| 4 | O ENSEMBLE CANÔNICO QUÂNTICO NO ESPAÇO DE FASE | 41 |
| 4.1 | Ação euclidiana aproximada | 43 |
| 4.2 | A aproximação semiclássica completa | 45 |
| 4.2.1 | Uma mudança de coordenadas | 45 |
| 4.2.2 | Espaço de fase duplo e sua complexificação | 45 |
| 5 | APROXIMAÇÃO SEMICLÁSSICA PARA AS FORMAS NORMAIS | 50 |
| 5.1 | Análise das aproximações | 50 |
| 5.1.1 | Aproximação Metapletica Amortecida | 50 |
| 5.1.2 | Aproximação Semiclássica Completa | 50 |
| 5.2 | O sistema de Kerr | 52 |
| 5.3 | Resultados numéricos | 53 |
| 5.3.1 | Valor esperado da energia | 53 |
| 5.3.2 | Calor Específico | 55 |
| 6 | APROXIMAÇÃO SEMICLÁSSICA PARA HAMILTONIANAS PADRÃO | 57 |
| 6.1 | Energia de dissociação | 57 |
| 6.2 | Aproximações semiclássicas para hamiltonianas na forma padrão | 61 |
| 6.2.1 | Aproximação Metaplética Amortecida | 62 |

| | | |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| 6.2.2 | Espaço de Fase Duplo | 63 |
| 6.3 | O sistema de Morse | 64 |
| 6.3.1 | Limite Clássico | 66 |
| 6.3.2 | Potencial Duplo | 67 |
| 6.4 | Cáusticas | 68 |
| 6.5 | Resultados Numéricos | 70 |
| 6.5.1 | Valor esperado da energia | 70 |
| 6.5.2 | Calor Específico | 71 |
| 7 | CONCLUSÃO | 73 |
| | APÊNDICE A – POLÍGONOS NO ESPAÇO DE FASE | 74 |
| | APÊNDICE B – CÁLCULO DO TERMO DE ÁREA | 78 |
| | APÊNDICE C – SÍMBOLO DE WIGNER DA COMPOSIÇÃO DE OPERADORES | 80 |
| | APÊNDICE D – SÍMBOLO DE WIGNER PARA FORMAS NOR- MAIS | 81 |
| | APÊNDICE E – DETALHES COMPUTACIONAIS | 82 |
| E.1 | Funções de Wigner | 82 |
| E.2 | Integrais Simples | 83 |
| E.3 | Aproximação Semiclássica Completa | 83 |
| | REFERÊNCIAS | 86 |

1 Introdução

Há 90 anos, Wigner introduziu sua função epônima, com o objetivo de calcular correções quânticas para o equilíbrio termodinâmico [1]. Poderia ser dito que o presente trabalho revisita tal questão, com a vantagem de um desenvolvimento teórico e capacidades computacionais que não estavam disponíveis em 1932.

O espaço de fase de um sistema é formado por suas coordenadas generalizadas $\mathbf{q} = (q_1, \dots, q_d)$ e os momentos canonicamente conjugados $\mathbf{p} = (p_1, \dots, p_d)$, denotados coletivamente por $\mathbf{x} = (p_1, \dots, p_d, q_1, \dots, q_d)$, sendo o palco sobre o qual a mecânica clássica, incluindo a mecânica estatística, é construída. O surgimento da mecânica quântica, em um primeiro momento, abalou essa estrutura, pois, as relações de comutação canônicas $[\hat{q}_j, \hat{p}_k] = i\hbar\delta_{jk}\hat{I}$ impedem a determinação simultânea da posição e do momento de um sistema, o que poderia tornar o espaço de fase uma ferramenta inadequada para a descrição de regimes nos quais efeitos quânticos são importantes. Na formulação dada por Schrödinger à mecânica quântica, o objeto central que caracteriza um sistema é a função de onda $\psi(\mathbf{q})$, e toma como argumento apenas as posições, quebrando claramente a simetria entre posição e momento, que é uma propriedade recorrente na mecânica analítica formulada no espaço de fase.

Em seu artigo, Wigner traz novamente o espaço de fase para os holofotes ao, a partir da função de onda, construir a quantidade

$$W(\mathbf{x}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^d} \int d\mathbf{q}' \psi\left(\mathbf{q} + \frac{1}{2}\mathbf{q}'\right) \psi^*\left(\mathbf{q} - \frac{1}{2}\mathbf{q}'\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p} \cdot \mathbf{q}'\right), \quad (1.1)$$

que funciona como uma distribuição de probabilidades que, segundo ele, daria os valores esperados corretos de observáveis separáveis na forma $f(\hat{\mathbf{p}}) + g(\hat{\mathbf{q}})$, quando escritos como funções $f(\mathbf{p}) + g(\mathbf{q})$ no espaço de fase. Embora tenha sido apresentada de forma um tanto misteriosa, a função de Wigner faz parte de um formalismo mais abrangente, cujo desenvolvimento já tinha sido iniciado por Weyl alguns anos antes [2], com contribuições importantes dadas por Groenewold [3] e Moyal [4] poucas décadas depois. Um panorama histórico desses desenvolvimentos pode ser encontrado em [5]. Weyl estava interessado na quantização de sistemas clássicos, isto é, em como associar funções no espaço de fase a operadores no espaço de Hilbert. Embora essa questão possa parecer trivial para os operadores separáveis discutidos anteriormente, não é claro, por exemplo, como deve ser feita essa associação para quantidades do tipo $pq = \lambda qp + (1 - \lambda)pq$, $\lambda \in \mathbb{R}$, uma vez que, devido a não comutatividade de \hat{p} e \hat{q} , para cada valor de λ obteríamos um operador diferente. Weyl então introduz então uma função específica — a chamada correspondência de Weyl [5] — que mapeia funções no espaço de fase em operadores no espaço de Hilbert. A função introduzida por Wigner é, na verdade, a inversa dessa correspondência aplicada ao

operador densidade. Como teremos a oportunidade de discutir ao longo desse trabalho, esse formalismo, que chamaremos de representação de Weyl-Wigner, apresenta uma enorme quantidade de propriedades interessantes, e formará a base para os resultados dessa dissertação.

A função de Wigner dialoga diretamente com a mecânica estatística clássica, onde distribuições de probabilidade sobre o espaço de fase já eram amplamente utilizadas. O ensemble canônico, por exemplo, associa a cada sistema termodinâmico, caracterizado por uma temperatura T e uma hamiltoniana clássica $H_c(\mathbf{x})$, uma distribuição de probabilidades — a distribuição de Boltzmann — dada pela expressão

$$P_\beta(\mathbf{x}) = \frac{1}{Z_c} \exp[-\beta H_c(\mathbf{x})] \quad (1.2)$$

sendo

$$Z_c = \int d\mathbf{x} \exp[-\beta H_c(\mathbf{x})] \quad (1.3)$$

a função de partição clássica e $\beta = 1/kT$, onde k é a constante de Boltzmann. Em seu trabalho, Wigner constrói a função de Wigner térmica

$$W_\beta(\mathbf{x}) = \frac{1}{Z} \sum_n e^{-\beta E_n} W_n(\mathbf{x}), \quad (1.4)$$

onde E_n é uma autoenergia do sistema, $W_n(\mathbf{x})$ é a função de Wigner do autoestado correspondente, como dada em (1.1), e $Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$ é a função de partição quântica. Em seguida, ele expande essa expressão em uma série de potências em \hbar , identifica o termo de ordem 0 como precisamente a distribuição de Boltzmann (1.2), e considera os termos de ordem superior como correções quânticas.

A ideia por detrás de tal expansão é uma observação fundamental para este trabalho — frequentemente nos interessamos em regimes no qual \hbar pode ser considerado uma quantidade pequena. Isso faz com que uma série de métodos aproximativos — coletivamente denominados de métodos semiclássicos — possam ser utilizados para o cálculo de quantidades de interesse. O método WKB, por exemplo, realiza uma decomposição polar da função de onda, e mostra que a fase, nesse regime semiclássico, satisfaz a equação de Hamilton-Jacobi.

Um outro tipo de aproximação semiclássica, que exploraremos a fundo nesse trabalho, consiste em notar que, no formalismo de integrais de caminho, que possui uma versão na representação de Weyl-Wigner, o propagador $\hat{U}_t = \exp(-it\hat{H}/\hbar)$ é expresso por uma integral sobre todas as trajetórias satisfazendo certas condições de contorno, sendo que o integrando contém um termo cuja fase é a ação (em unidades de \hbar) correspondente a tal trajetória. Sabemos que a ação é um mínimo sobre a trajetória clássica, e, utilizando esse fato em conjunto com a aproximação de fase estacionária, podemos obter uma aproximação para o propagador em termos apenas da trajetória clássica. O sucesso de tal aproximação já foi avaliado em [6].

Nesse trabalho, exploraremos o curioso fato de que, ao avaliar o propagador em um tempo imaginário $-i\theta$, sendo $\theta = \beta\hbar$ o tempo térmico, obtemos $\hat{U}_{-i\theta} = \exp(-\beta\hat{H})$, operador este que, a menos de uma normalização dada pela função de partição, é exatamente o operador densidade do ensemble canônico. Mais precisamente, faremos uma continuação analítica da aproximação semiclássica para o propagador, o que, por sua vez, gerará uma aproximação semiclássica para a função de Wigner térmica, e, em seguida, utilizaremos essas aproximações para calcular médias termodinâmicas de dois sistemas teste. Alguns ingredientes dessa abordagem já foram estudados. Em [7, 8], por exemplo, essa discussão é feita na representação de posição, embora esteja restrita a hamiltonianas que possam ser escritas como a soma de um termo cinético com um termo potencial, além de só ser discutido o caso em que as trajetórias clássicas relevantes possuem uma fórmula explícita. Já em [9], a rotação de Wick é aplicada diretamente à representação de Weyl-Wigner, porém só são consideradas hamiltonianas quadráticas. A vantagem de nossa abordagem é que apresentamos o cálculo de médias termodinâmicas como um problema de valor inicial, em uma forma adequada para soluções numéricas, e que fica bem determinado a partir da hamiltoniana do sistema, que, a princípio, pode ser uma função arbitrária dos operadores de posição e momento.

Esta dissertação se estrutura então da seguinte forma — no capítulo 2 apresentamos os elementos da mecânica clássica que serão utilizados no decorrer do trabalho. No capítulo 3 discutimos em certo detalhe a representação de Weyl-Wigner. No capítulo 4 particularizamos a representação de Weyl-Wigner para a descrição do ensemble canônico e discutimos como as aproximações semiclássicas se adaptam a este contexto. No capítulo 5 discutimos a aproximação semiclássica para formas normais e a aplicamos a um sistema concreto — o sistema de Kerr. Por fim, no capítulo 6, discutimos as aproximações semiclássicas para hamiltonianas na forma padrão $H(p, q) = p^2/2m + V(q)$, e as aplicamos ao sistema de Morse.

2 Elementos da mecânica clássica

Nesse capítulo, introduzimos alguns elementos da mecânica clássica que serão utilizados ao longo deste trabalho. Discutiremos primeiro alguns aspectos básicos de sistemas hamiltonianos, presentes em livros padrão de mecânica analítica [10, 11, 12]. Em seguida, descreveremos brevemente um tipo de função geratriz menos usual, as funções geratrizes de centro, sendo uma discussão mais detalhada encontrada em [13]. Também falaremos das formas normais de Birkhoff, que é uma classe de sistemas a qual frequentemente faremos referência ao longo deste trabalho.

2.1 Sistemas hamiltonianos e transformações canônicas

Um sistema clássico de d graus de liberdade pode ser descrito a partir de sua hamiltoniana $H = H(\mathbf{x})$ ¹, sendo $\mathbf{x} = (p_1, \dots, p_d, q_1, \dots, q_d) \in \mathbb{R}^{2d}$ um ponto no espaço de fase e p_j e q_j um momento e uma coordenada generalizada. As equações de movimento são dadas então por

$$\begin{cases} \dot{p}_j = -\frac{\partial H}{\partial q_j} \\ \dot{q}_j = \frac{\partial H}{\partial p_j} \end{cases}, \quad j = 1, \dots, d \quad (2.1)$$

onde o ponto denota a derivada em relação ao tempo t . Estas equações podem ser escritas na forma compacta²

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{J} \frac{\partial H}{\partial \mathbf{x}} \quad (2.2)$$

ao introduzir a matriz

$$\mathbf{J} = \left(\begin{array}{c|c} \mathbf{0} & -\mathbf{I} \\ \hline \mathbf{I} & \mathbf{0} \end{array} \right), \quad (2.3)$$

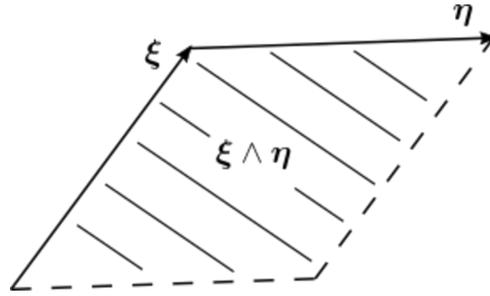
sendo \mathbf{I} a matriz identidade $d \times d$. Observamos que valem as relações

$$\mathbf{J}^T = -\mathbf{J} = \mathbf{J}^{-1}. \quad (2.4)$$

Será conveniente definir a forma bilinear \wedge tal que, dados vetores $\boldsymbol{\xi}$ e $\boldsymbol{\eta}$, temos $\boldsymbol{\xi} \wedge \boldsymbol{\eta} = \mathbf{J}\boldsymbol{\xi} \cdot \boldsymbol{\eta}$, onde \cdot denota o produto interno canônico de \mathbb{R}^{2d} . Para $d = 1$, $\boldsymbol{\xi} \wedge \boldsymbol{\eta}$ é a área orientada do paralelogramo com lados $\boldsymbol{\xi}$ e $\boldsymbol{\eta}$, enquanto que, para d arbitrário, obtemos a soma das áreas dos paralelogramos obtidos ao projetar $\boldsymbol{\xi}$ e $\boldsymbol{\eta}$ em cada um dos planos (p_j, q_j) , de forma que a geometria gerada por \wedge se reduz à uma geometria plana.

¹ Nenhuma hamiltoniana presente neste trabalho conterà uma dependência explícita no tempo.

² Os vetores em negrito, bem como os gradientes, devem ser interpretados como vetores coluna.

Figura 1 – Interpretação geométrica de $\xi \wedge \eta$

Uma matriz \mathbf{M} que preserva \wedge , isto é, que satisfaz

$$\mathbf{M}\xi \wedge \mathbf{M}\eta = \xi \wedge \eta \quad (2.5)$$

para quaisquer ξ e η , é dita simplética. Uma definição equivalente é exigir que \mathbf{M} satisfaça

$$\mathbf{M}^T \mathbf{J} \mathbf{M} = \mathbf{J}, \quad (2.6)$$

onde o sobrescrito T denota a transposição. Tomando o determinante de (2.6), vemos que $|\det \mathbf{M}| = 1$, de forma que matrizes simpléticas são invertíveis. Além disso, multiplicando (2.6) por \mathbf{M}^{-1} a direita e por $(\mathbf{M}^T)^{-1}$ a esquerda, obtemos

$$(\mathbf{M}^{-1})^T \mathbf{J} \mathbf{M}^{-1} = \mathbf{J}, \quad (2.7)$$

isto é, \mathbf{M}^{-1} também é simplética. Isso, junto com o fato de que o produto de duas matrizes simpléticas é simplética, o que pode ser deduzido de (2.6), mostra que as matrizes simpléticas formam um grupo sob a operação de multiplicação. Notamos ainda que, tomando a inversa de ambos os lados de (2.7), obtemos

$$\mathbf{M} \mathbf{J} \mathbf{M}^T = \mathbf{J}, \quad (2.8)$$

isto é, \mathbf{M}^T também é simplética.

Considere a função $\Phi : \mathbb{R}^{2d} \times \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}^{2d}$; $(\mathbf{x}, t) \mapsto \Phi(\mathbf{x}, t) = \Phi_t(\mathbf{x})$ e que satisfaz

$$\partial_t \Phi(\mathbf{x}, t) = \mathbf{J} \frac{\partial H}{\partial \mathbf{x}} \Big|_{(\Phi(\mathbf{x}, t), t)} ; \quad \Phi(\mathbf{x}, 0) = \mathbf{x} \quad (2.9)$$

isto é, $\Phi(\mathbf{x}, t)$ é obtido ao propagar \mathbf{x} , obedecendo as equações de Hamilton, por um tempo t . Diremos que Φ é o fluxo hamiltoniano gerado pela hamiltoniana H .

Dada uma função $F : \mathbb{R}^{2d} \rightarrow \mathbb{R}^{2d}$, seja $\mathbf{y}(\mathbf{x}, t) = F(\Phi(\mathbf{x}, t))$ ³. Diremos que a transformação $\mathbf{x} \mapsto \mathbf{y}$ é canônica se mantém as formas das equações de Hamilton (2.2), isto é, se existe uma função $K(\mathbf{y}, t)$ tal que

$$\dot{\mathbf{y}} = \mathbf{J} \frac{\partial K}{\partial \mathbf{y}} \quad (2.10)$$

³ Observamos que, se quiséssemos o máximo de generalidade, o que não é o caso, deveríamos incluir uma dependência explícita de F com o tempo.

Lema 2.1. *Se a matriz jacobiana $\partial\mathbf{y}/\partial\mathbf{x}$ é simplética, então a transformação $\mathbf{x} \mapsto \mathbf{y}$ é canônica.*

Demonstração. Inserindo o jacobiano em (2.8), obtemos

$$\frac{\partial\mathbf{y}}{\partial\mathbf{x}}\mathbf{J} = \mathbf{J} \left(\frac{\partial\mathbf{x}}{\partial\mathbf{y}} \right)^T, \quad (2.11)$$

e então,

$$\dot{\mathbf{y}} = \frac{\partial\mathbf{y}}{\partial\mathbf{x}}\mathbf{J} \frac{\partial H}{\partial\mathbf{x}} = \mathbf{J} \left(\frac{\partial\mathbf{x}}{\partial\mathbf{y}} \right)^T \frac{\partial H}{\partial\mathbf{x}} = \mathbf{J} \frac{\partial}{\partial\mathbf{y}} H(\mathbf{x}(\mathbf{y}), t), \quad (2.12)$$

de onde identificamos $K(\mathbf{y}, t) = H(\mathbf{x}(\mathbf{y}), t)$ como H expressa em termos de \mathbf{y} . \square

Proposição 2.1. *O fluxo hamiltoniano Φ é uma transformação canônica.*

Demonstração. Nesse caso, a função F se reduz a identidade, de forma que, de acordo com o lema 2.1, é suficiente checar que $\partial\Phi/\partial\mathbf{x}$ é simplética para todo t . Em $t = 0$, o jacobiano é a matriz identidade, devido à definição de Φ . Logo, se conseguirmos mostrar que

$$\partial_t \left[\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\mathbf{x}} \right)^T \mathbf{J} \frac{\partial\Phi}{\partial\mathbf{x}} \right] = 0, \quad (2.13)$$

segue que

$$\left[\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\mathbf{x}} \right)^T \mathbf{J} \frac{\partial\Phi}{\partial\mathbf{x}} \right] \Big|_{t=t_1} = \left[\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\mathbf{x}} \right)^T \mathbf{J} \frac{\partial\Phi}{\partial\mathbf{x}} \right] \Big|_{t=0} = \mathbf{J}, \quad (2.14)$$

para um t_1 arbitrário, o que completaria a demonstração.

Para demonstrar (2.13), vemos que, de acordo com (2.9), temos

$$\partial_t \frac{\partial\Phi}{\partial\mathbf{x}} = \frac{\partial}{\partial\mathbf{x}} \partial_t \Phi = \mathbf{J} \frac{\partial^2 H}{\partial\mathbf{x}^2} \frac{\partial\Phi}{\partial\mathbf{x}} \quad (2.15)$$

e, então,

$$\begin{aligned} \partial_t \left[\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\mathbf{x}} \right)^T \mathbf{J} \frac{\partial\Phi}{\partial\mathbf{x}} \right] &= \partial_t \left(\frac{\partial\Phi}{\partial\mathbf{x}} \right)^T \mathbf{J} \frac{\partial\Phi}{\partial\mathbf{x}} + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial\mathbf{x}} \right)^T \mathbf{J} \partial_t \frac{\partial\Phi}{\partial\mathbf{x}} \\ &= \left(\frac{\partial\Phi}{\partial\mathbf{x}} \right)^T \left(\frac{\partial^2 H}{\partial\mathbf{x}^2} \right)^T \mathbf{J}^T \mathbf{J} \frac{\partial\Phi}{\partial\mathbf{x}} + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial\mathbf{x}} \right)^T \mathbf{J} \mathbf{J} \frac{\partial^2 H}{\partial\mathbf{x}^2} \frac{\partial\Phi}{\partial\mathbf{x}} = 0 \end{aligned} \quad (2.16)$$

sendo que, na última igualdade, utilizamos as relações (2.4) e o fato de que a matriz hessiana $\partial^2 H/\partial\mathbf{x}^2$ é simétrica. \square

Exemplo 2.1. *Oscilador harmônico*

Com o objetivo de exemplificar a discussão anterior em um caso concreto, é instrutivo analisar o oscilador harmônico, com uma hamiltoniana $H(\mathbf{x}) = \omega\mathbf{x}^2/2$. Nesse caso, o fluxo é linear, e dado por $\Phi(\mathbf{x}, t) = \mathbf{M}_{\omega t}\mathbf{x}$, sendo

$$\mathbf{M}_{\omega t} = \begin{pmatrix} \cos \omega t & -\sin \omega t \\ \sin \omega t & \cos \omega t \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

uma matriz de rotação. O jacobiano $\partial\Phi/\partial\mathbf{x}$ coincide então com $\mathbf{M}_{\omega t}$, que, por um cálculo direto, prova-se constituir uma matriz simplética. Em particular, temos $\Phi(\mathbf{x}, \pi/\omega) = -\mathbf{x}$, isto é, o fluxo se reduz a uma reflexão com centro na origem.

Exemplo 2.2. Reflexões e Translações

Definimos uma reflexão $R_{\mathbf{x}}$ em torno de um centro \mathbf{x} de forma que valha $R_{\mathbf{x}}(\mathbf{x}_-) - \mathbf{x} = -(\mathbf{x}_- - \mathbf{x})$, ou, explicitamente, $R_{\mathbf{x}}(\mathbf{x}_-) = 2\mathbf{x} - \mathbf{x}_-$ como na figura 2a. Checa-se que essa classe de transformações é canônica, uma vez que seu jacobiano é $-\mathbf{I}$. Uma outra classe de transformações canônicas é dada pelas translações $T_{\xi}(\mathbf{x}_-) = \mathbf{x}_- + \xi$ por uma corda ξ , que, desta vez, possuem jacobiano \mathbf{I} . Junto com as reflexões, essas transformações formam um grupo sob a operação de composição, uma vez que valem as relações

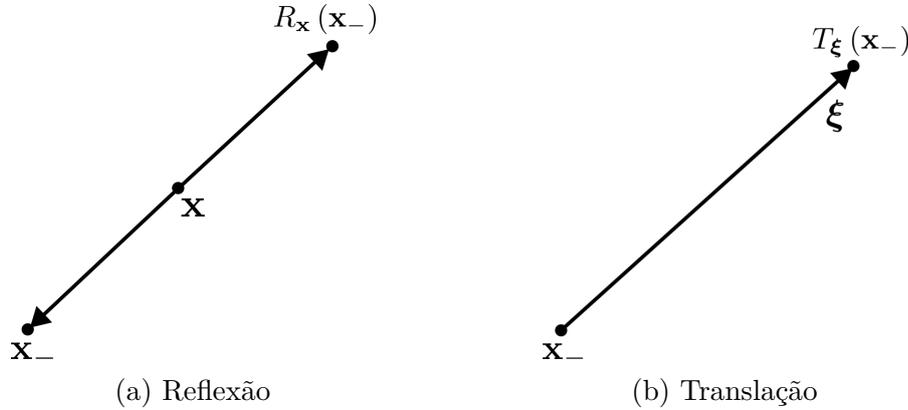
$$T_{\xi_2} \circ T_{\xi_1} = T_{\xi_1 + \xi_2} \quad (2.18a)$$

$$R_{\mathbf{x}} \circ T_{\xi} = R_{\mathbf{x} - \xi/2} \quad (2.18b)$$

$$T_{\xi} \circ R_{\mathbf{x}} = R_{\mathbf{x} + \xi/2} \quad (2.18c)$$

$$R_{\mathbf{x}_2} \circ R_{\mathbf{x}_1} = T_{2(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1)} \quad (2.18d)$$

Esse grupo e suas propriedades serão de fundamental importância ao longo deste trabalho.



2.2 Funções Geratrizes de Centros

Considere uma certa transformação $\mathbf{x}_- \mapsto \mathbf{x}_+$. Definimos a corda ξ e o centro \mathbf{x} desta transformação por

$$\begin{cases} \xi = \mathbf{x}_+ - \mathbf{x}_- \\ \mathbf{x} = \frac{\mathbf{x}_+ + \mathbf{x}_-}{2} \end{cases} \Leftrightarrow \mathbf{x}_{\pm} = \mathbf{x} \pm \frac{1}{2}\xi \quad (2.19)$$

e, se fornecermos a corda $\xi(\mathbf{x})$ correspondente a cada centro \mathbf{x} , caracterizamos completamente a transformação. Em particular, dada uma função arbitrária S , podemos definir $\xi(\mathbf{x})$ por

$$\xi(\mathbf{x}) = -\mathbf{J} \frac{\partial S}{\partial \mathbf{x}} \quad (2.20)$$

e a transformação correspondente é canônica. De fato, temos

$$\frac{\partial \mathbf{x}_\pm}{\partial \mathbf{x}} = \mathbf{I} \mp \frac{\mathbf{J}}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial \mathbf{x}^2}, \quad (2.21)$$

e, então

$$\frac{\partial \mathbf{x}_+}{\partial \mathbf{x}_-} = \frac{\partial \mathbf{x}_+}{\partial \mathbf{x}} \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{x}_-} = \left(\mathbf{I} - \frac{\mathbf{J}}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial \mathbf{x}^2} \right) \left(\mathbf{I} + \frac{\mathbf{J}}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial \mathbf{x}^2} \right)^{-1}. \quad (2.22)$$

Checa-se por um cálculo direto que o jacobiano dado por esta expressão satisfaz (2.6), sendo necessário apenas utilizar o fato de que a hessiana $\partial^2 S / \partial \mathbf{x}^2$ é uma matriz simétrica. Nesse contexto, nos referimos a S como a função geratriz de centros. Vemos imediatamente que, se duas funções geratrizes diferem por uma quantidade independente de \mathbf{x} , então geram a mesma transformação.

Quando a transformação canônica em questão é o fluxo hamiltoniano, também nos referiremos a S por ação. Tendo em vista que

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{J} \frac{\partial H}{\partial \mathbf{x}} \Rightarrow \mathbf{x}(t) - \mathbf{x}(0) = t \mathbf{J} \frac{\partial H}{\partial \mathbf{x}} + \mathcal{O}(t^2), \quad (2.23)$$

vemos que a corda correspondente ao fluxo hamiltoniano pode ser escrita como

$$\boldsymbol{\xi} = t \mathbf{J} \frac{\partial H}{\partial \mathbf{x}} + \mathcal{O}(t^3), \quad (2.24)$$

sendo a primeira correção de ordem 3 no tempo pois $t \mapsto -t \Rightarrow \boldsymbol{\xi} \mapsto -\boldsymbol{\xi}$. Assim sendo, a ação deve satisfazer

$$S(\mathbf{x}, t) = S_t(\mathbf{x}) = -tH(\mathbf{x}) + \mathcal{O}(t^3). \quad (2.25)$$

Exemplo 2.3. Considere uma função geratriz da forma

$$S(\mathbf{x}) = \mathbf{x} \cdot \mathbf{B} \mathbf{x} \quad (2.26)$$

onde \mathbf{B} , sem perda de generalidade, pode ser tomado como uma matriz simétrica. Temos então

$$\mathbf{x}_+ - \mathbf{x}_- = \boldsymbol{\xi} = -\mathbf{J} \frac{\partial S}{\partial \mathbf{x}} = -2\mathbf{J} \mathbf{B} \mathbf{x} = -\mathbf{J} (\mathbf{x}_+ + \mathbf{x}_-), \quad (2.27)$$

e, portanto,

$$\mathbf{x}_+ = (\mathbf{I} + \mathbf{J} \mathbf{B})^{-1} (\mathbf{I} - \mathbf{J} \mathbf{B}) \mathbf{x}_-, \quad (2.28)$$

isto é, obtemos uma transformação linear.

Para hamiltonianas da forma

$$H(\mathbf{x}) = \frac{1}{2} \mathbf{x} \cdot \mathcal{H}_0 \mathbf{x} \quad (2.29)$$

o fluxo é dado simplesmente por

$$\mathbf{x}(t) = \mathbf{M}_t \mathbf{x}(0), \quad \mathbf{M}_t = \exp(t \mathbf{J} \mathcal{H}_0) \quad (2.30)$$

e, comparando este resultado com (2.28), temos

$$(\mathbf{I} + \mathbf{JB})^{-1}(\mathbf{I} - \mathbf{JB}) = \mathbf{M}_t \quad (2.31)$$

e, então

$$\begin{aligned} \mathbf{B} &= -\mathbf{J}(\mathbf{I} + \mathbf{M}_t)^{-1}(\mathbf{I} - \mathbf{M}_t) \\ &= \mathbf{J} \tanh\left(\frac{t}{2}\mathbf{J}\mathcal{H}_0\right) \end{aligned} \quad (2.32)$$

Exemplo 2.4. Considere agora uma função geratriz da forma

$$S(\mathbf{x}) = \mathbf{x} \cdot \mathbf{a} + \mathbf{x} \cdot \mathbf{B}\mathbf{x} \quad (2.33)$$

sendo \mathbf{a} um vetor e \mathbf{B} uma matriz simétrica. Desta vez, temos

$$\mathbf{x}_+ - \mathbf{x}_- = \boldsymbol{\xi} = -\mathbf{J} \frac{\partial S}{\partial \mathbf{x}} = -\mathbf{J}\mathbf{a} - \mathbf{J}(\mathbf{x}_+ + \mathbf{x}_-), \quad (2.34)$$

e, portanto,

$$\mathbf{x}_+ = -(\mathbf{I} + \mathbf{JB})^{-1} \mathbf{J}\mathbf{a} + (\mathbf{I} + \mathbf{JB})^{-1}(\mathbf{I} - \mathbf{JB})\mathbf{x}_-, \quad (2.35)$$

isto é, obtemos uma transformação afim.

Para hamiltonianas da forma

$$H(\mathbf{x}) = \mathbf{x} \cdot \mathbf{h}_0 + \frac{1}{2}\mathbf{x} \cdot \mathcal{H}_0\mathbf{x} \quad (2.36)$$

o fluxo é

$$\mathbf{x}(t) = \mathbf{M}_t [\mathbf{x}(0) + \mathcal{H}_0^{-1}\mathbf{h}_0] - \mathcal{H}_0^{-1}\mathbf{h}_0 \quad (2.37)$$

de forma que identificamos

$$\mathbf{B} = \mathbf{J} \tanh\left(\frac{t}{2}\mathbf{J}\mathcal{H}_0\right); \quad (2.38)$$

$$\mathbf{a} = 2\mathbf{J} \tanh\left(\frac{t}{2}\mathbf{J}\mathcal{H}_0\right) \mathcal{H}_0^{-1}\mathbf{h}_0 \quad (2.39)$$

sendo então a ação dada por

$$S(\mathbf{x}, t) = \mathbf{x} \cdot \mathbf{J} \tanh\left(\frac{t}{2}\mathbf{J}\mathcal{H}_0\right) (2\mathcal{H}_0^{-1}\mathbf{h}_0 + \mathbf{x}) \quad (2.40)$$

Para um grau de liberdade, podemos simplificar ainda mais essa fórmula. Para isso, lembramos que a adjunta clássica $\text{adj } \mathbf{A}$ de uma matriz quadrada \mathbf{A} é também uma matriz quadrada [14], que satisfaz

$$\mathbf{A} \text{adj } \mathbf{A} = (\det \mathbf{A}) \mathbf{I} \quad (2.41)$$

No caso em que

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}, \quad (2.42)$$

temos

$$\text{adj } \mathbf{A} = \begin{pmatrix} d & -b \\ -c & a \end{pmatrix}. \quad (2.43)$$

Além disso, se \mathbf{A} for simétrica, como ocorre para hessianas, mostra-se por um cálculo direto que, no caso 2×2 , vale

$$\text{adj } \mathbf{A} = -\mathbf{J}\mathbf{A}\mathbf{J}, \quad (2.44)$$

relação esta que, combinada com (2.41), nos fornece $(\mathcal{H}_0\mathbf{J})^2 = (\mathbf{J}\mathcal{H}_0)^2 = -\Omega^2\mathbf{I}$, $\Omega^2 = \det \mathcal{H}_0$. Substituindo esta expressão em (2.40), obtemos

$$\begin{aligned} S(\mathbf{x}, t) &= -\frac{2}{\Omega} \tan\left(\frac{\Omega t}{2}\right) \left(\mathbf{x} \cdot \mathbf{h}_0 + \frac{1}{2}\mathbf{x} \cdot \mathcal{H}_0\mathbf{x}\right) \\ &= -\frac{2}{\Omega} \tan\left(\frac{\Omega t}{2}\right) H(\mathbf{x}). \end{aligned} \quad (2.45)$$

Observamos que, quando $\Omega t = (2n + 1)\pi$, para qualquer $n \in \mathbb{Z}$, esta expressão se torna divergente. Esse fenômeno será discutido em mais detalhes na seção 2.5.

2.3 Ação para sistemas arbitrários

Como veremos ao longo desse trabalho, será de extrema importância a obtenção da ação para um sistema arbitrário e, nesta seção, desenvolveremos as técnicas necessárias para este cálculo. Primeiramente, discutiremos uma aproximação que gera uma expressão analítica e, em seguida, deduziremos uma fórmula exata, mas que, em geral, só pode ser calculada numericamente.

2.3.1 Expressão Aproximada

O desenvolvimento de aproximações para a ação nos será útil pois permite a obtenção de expressões analíticas cujo custo computacional é muito menor quando comparados a fórmula exata. A que discutiremos aqui é obtida a partir da observação de que, em torno de cada ponto \mathbf{x} no espaço de fase, podemos aproximar o fluxo gerado por uma hamiltoniana arbitrária por aquele gerado pelo polinômio de Taylor de segunda ordem desta hamiltoniana. Nossa ideia é então manipular (2.45), que é a expressão exata da ação para esse tipo de sistema, e escrevê-la em termos da hamiltoniana (2.36), de seu gradiente $\mathbf{h}_\mathbf{x} = \mathbf{h}_0 + \mathcal{H}_0\mathbf{x}$ e de sua hessiana $\mathcal{H}_\mathbf{x} = \mathcal{H}_0$. Começamos reescrevendo (2.45) como

$$S(\mathbf{x}, t) = -tH(\mathbf{x}) + \left[t - \frac{2}{\Omega} \tan\left(\frac{\Omega t}{2}\right) \right] H(\mathbf{x}), \quad (2.46)$$

de forma que o primeiro termo já é correto em $\mathcal{O}(t)$ para hamiltonianas arbitrárias. Agora, observamos que, quando $\mathcal{H}_\mathbf{x}$ é invertível, podemos escrever a equação (2.36) como

$$\begin{aligned} H(\mathbf{x}) &= \frac{1}{2}\mathcal{H}_\mathbf{x}^{-1}(\mathbf{h}_\mathbf{x} - \mathbf{h}_0) \cdot (\mathbf{h}_\mathbf{x} + \mathbf{h}_0) \\ &= \frac{1}{2}\mathcal{H}_\mathbf{x}^{-1}\mathbf{h}_\mathbf{x} \cdot \mathbf{h}_\mathbf{x} - \frac{1}{2}\mathcal{H}_\mathbf{x}^{-1}\mathbf{h}_0 \cdot \mathbf{h}_0 \end{aligned} \quad (2.47)$$

Expressando a hamiltoniana no segundo termo de (2.46) por esta fórmula, omitindo o termo proporcional a $\mathcal{H}_x^{-1} \mathbf{h}_0 \cdot \mathbf{h}_0$, que é uma constante, e substituindo Ω por $\Omega_x = \sqrt{\det \mathcal{H}_x}$, obtemos

$$\begin{aligned} S(\mathbf{x}, t) &= -tH(\mathbf{x}) + \left[\frac{t}{2} - \frac{1}{\Omega_x} \tan \left(\frac{\Omega_x t}{2} \right) \right] \mathcal{H}_x^{-1} \mathbf{h}_x \cdot \mathbf{h}_x \\ &= -tH(\mathbf{x}) + \frac{1}{\Omega_x^2} \left[\frac{t}{2} - \frac{1}{\Omega_x} \tan \left(\frac{\Omega_x t}{2} \right) \right] (\text{adj } \mathcal{H}_x) \mathbf{h}_x \cdot \mathbf{h}_x \end{aligned} \quad (2.48)$$

Esta última expressão, obtida em [15], é exata para hamiltonianas quadráticas, uma vez que foi deduzida de (2.45) através do uso de identidades, mas, quando avaliada para hamiltonianas arbitrárias, pode ser interpretada como uma aproximação cuja validade será avaliada ao longo deste trabalho. Observamos ainda que, ao expandir \tan em uma série de potências, é possível checar que essa aproximação possui um limite bem definido mesmo quando $\Omega_x \rightarrow 0$, isto é, quando \mathcal{H}_x deixa de ser invertível.

2.3.2 Expressão Exata

Para a obtenção da expressão exata da ação, o ponto de partida é a observação de que o fluxo Φ_t correspondente a um tempo t pode ser escrito como a composição de N fluxos de tempo t/N , isto é, $\Phi_t = \Phi_{t/N} \circ \dots \circ \Phi_{t/N}$. A estratégia é então utilizar a expressão (2.25) para escrever a ação correspondente aos tempos curtos t/N , compô-las de forma a construir a ação para o tempo t , e, por fim, tomar $N \rightarrow \infty$.

A etapa mais complicada de nossa estratégia é a composição das ações, ou mais geralmente, a composição de funções geratrizes. Para elucidar essa questão, primeiramente focamos no caso da composição de duas funções geratrizes S_1 e S_2 , que geram respectivamente as transformações T_1 e T_2 . Queremos obter então a função geratriz S correspondente à transformação $T = T_2 \circ T_1$. Para fazer isso, é conveniente analisar o triângulo cujos vértices são os pontos $\mathbf{x}_-, T_1(\mathbf{x}_-), T(\mathbf{x}_-)$, para algum \mathbf{x}_- arbitrário, como mostrado na figura 3. Vemos então que os lados são dados pelas cordas ξ, ξ_1, ξ_2 correspondentes às transformações T, T_1 e T_2 , além de estarem centrados nos pontos $\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2$.

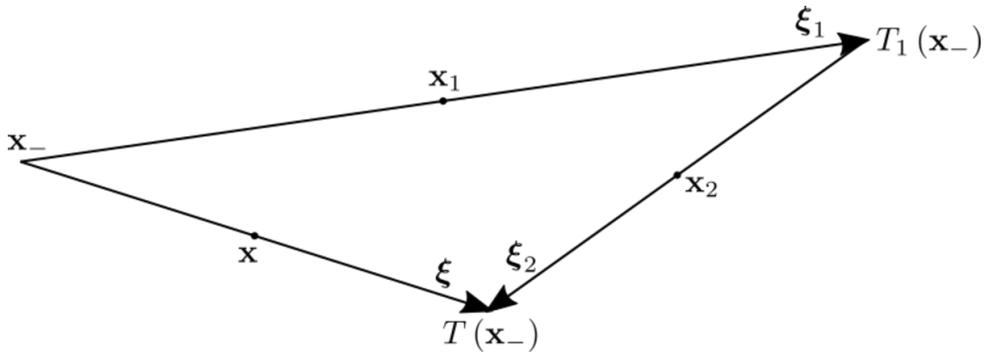


Figura 3 – Geometria da composição de duas transformações

Da simples geometria do problema, podemos obter as relações

$$\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1 = \frac{1}{2}\boldsymbol{\xi} \quad (2.49a)$$

$$\mathbf{x}_2 - \mathbf{x} = \frac{1}{2}\boldsymbol{\xi}_1 \quad (2.49b)$$

$$\mathbf{x} - \mathbf{x}_1 = \frac{1}{2}\boldsymbol{\xi}_2 \quad (2.49c)$$

e, utilizando-as, podemos escrever a área $\boldsymbol{\xi}_1 \wedge \boldsymbol{\xi}_2/2$ do triângulo como

$$\begin{aligned} \Delta_3(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &= 2(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}) \wedge (\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}) \\ &= 2(\mathbf{x} \wedge \mathbf{x}_1 + \mathbf{x}_1 \wedge \mathbf{x}_2 + \mathbf{x}_2 \wedge \mathbf{x}) \end{aligned} \quad (2.50)$$

Notamos ainda que

$$\frac{\partial \Delta_3}{\partial \mathbf{x}_1} = -2\mathbf{J}(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}) = -\mathbf{J}\boldsymbol{\xi}_1 \quad (2.51a)$$

$$\frac{\partial \Delta_3}{\partial \mathbf{x}_2} = 2\mathbf{J}(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}) = -\mathbf{J}\boldsymbol{\xi}_2, \quad (2.51b)$$

equações estas que, utilizando o fato de que T_i é gerada por S_i , isto é, $\boldsymbol{\xi}_i = -\mathbf{J}dS_i/d\mathbf{x}_i$, podem ser reescritas como

$$\frac{\partial \Delta_3}{\partial \mathbf{x}_1} = -\frac{dS_1}{d\mathbf{x}_1} \quad (2.52a)$$

$$\frac{\partial \Delta_3}{\partial \mathbf{x}_2} = -\frac{dS_2}{d\mathbf{x}_2} \quad (2.52b)$$

ou, ainda,

$$\frac{\partial F}{\partial \mathbf{x}_1} = 0 \quad (2.53a)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \mathbf{x}_2} = 0 \quad (2.53b)$$

onde F é a função definida por

$$F(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = S_1(\mathbf{x}_1) + S_2(\mathbf{x}_2) + \Delta_3(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2). \quad (2.54)$$

Denotando por $\mathbf{x}_1(\mathbf{x})$ e $\mathbf{x}_2(\mathbf{x})$ as soluções do sistema de equações (2.53), afirmamos que a função geratriz de T é dada então por $S(\mathbf{x}) = F[\mathbf{x}, \mathbf{x}_1(\mathbf{x}), \mathbf{x}_2(\mathbf{x})]$. De fato,

$$\begin{aligned} \frac{dS}{d\mathbf{x}} &= \frac{\partial F}{\partial \mathbf{x}} \Big|_{[\mathbf{x}, \mathbf{x}_1(\mathbf{x}), \mathbf{x}_2(\mathbf{x})]} \\ &= \frac{\partial \Delta_3}{\partial \mathbf{x}} \Big|_{[\mathbf{x}, \mathbf{x}_1(\mathbf{x}), \mathbf{x}_2(\mathbf{x})]} \\ &= 2\mathbf{J}[\mathbf{x}_2(\mathbf{x}) - \mathbf{x}_1(\mathbf{x})] = \mathbf{J}\boldsymbol{\xi} \end{aligned} \quad (2.55)$$

Para generalizar esse resultado para a composição de N transformações, precisamos achar uma função $\Delta_{N+1}(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$ que satisfaça

$$\frac{\partial \Delta_{N+1}}{\partial \mathbf{x}_j} = -\mathbf{J}\boldsymbol{\xi}_j, \quad j = 1, \dots, N; \quad \frac{\partial \Delta_{N+1}}{\partial \mathbf{x}} = \mathbf{J}\boldsymbol{\xi}. \quad (2.56)$$

Desta forma, sendo

$$F(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = S_1(\mathbf{x}_1) + \dots + S_N(\mathbf{x}_N) + \Delta_{N+1}(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (2.57)$$

e $\mathbf{x}_1(\mathbf{x}), \dots, \mathbf{x}_N(\mathbf{x})$ a solução do sistema

$$\left. \frac{\partial F}{\partial \mathbf{x}_j} \right|_{\mathbf{x}, \mathbf{x}_1(\mathbf{x}), \dots, \mathbf{x}_N(\mathbf{x})} = 0, \quad j = 1, \dots, N \quad (2.58)$$

temos $S(\mathbf{x}) = F[\mathbf{x}, \mathbf{x}_1(\mathbf{x}), \dots, \mathbf{x}_N(\mathbf{x})]$, uma vez que

$$\begin{aligned} \frac{dS}{d\mathbf{x}} &= \left. \frac{\partial F}{\partial \mathbf{x}} \right|_{\mathbf{x}, \mathbf{x}_1(\mathbf{x}), \dots, \mathbf{x}_N(\mathbf{x})} \\ &= \left. \frac{\partial \Delta_{N+1}}{\partial \mathbf{x}} \right|_{\mathbf{x}, \mathbf{x}_1(\mathbf{x}), \dots, \mathbf{x}_N(\mathbf{x})} = \mathbf{J}\boldsymbol{\xi} \end{aligned} \quad (2.59)$$

É mostrado no apêndice A que, quando N é par, Δ_{N+1} continua sendo a área do polígono cujos $N + 1$ lados estão centrados em $\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N$, de modo que já temos todos os elementos para prosseguir na nossa estratégia para a obtenção da ação. Escrevendo S_t em termos de $S_{t/N}$ e utilizando (2.25), obtemos

$$\begin{aligned} S(\mathbf{x}, t) &= \sum_{j=1}^N S(\mathbf{x}_j, t/N) + \Delta_{N+1}(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \\ &= -\frac{t}{N} \sum_{j=1}^N H(\mathbf{x}_j) + \Delta_{N+1}(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) + \mathcal{O}(t^3/N^2). \end{aligned} \quad (2.60)$$

Quando aumentamos N , o termo $\mathcal{O}(t^3/N^2)$ se torna cada vez menor e o polígono com lados centrados em $\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N$ se aproxima da região entre a trajetória e a corda, cuja área denotamos por Δ . Esse processo é ilustrado na figura 4. No limite $N \rightarrow \infty$, obtemos, finalmente,

$$S(\mathbf{x}, t) = \Delta - \int H[\mathbf{x}(t)] dt. \quad (2.61)$$

Além disso, as equações (2.58), que são mantidas ao tomar o limite, nos permitem obter o princípio variacional de centros: *de todas as curvas que compartilham o mesmo centro, a evolução temporal é um extremo da ação.*

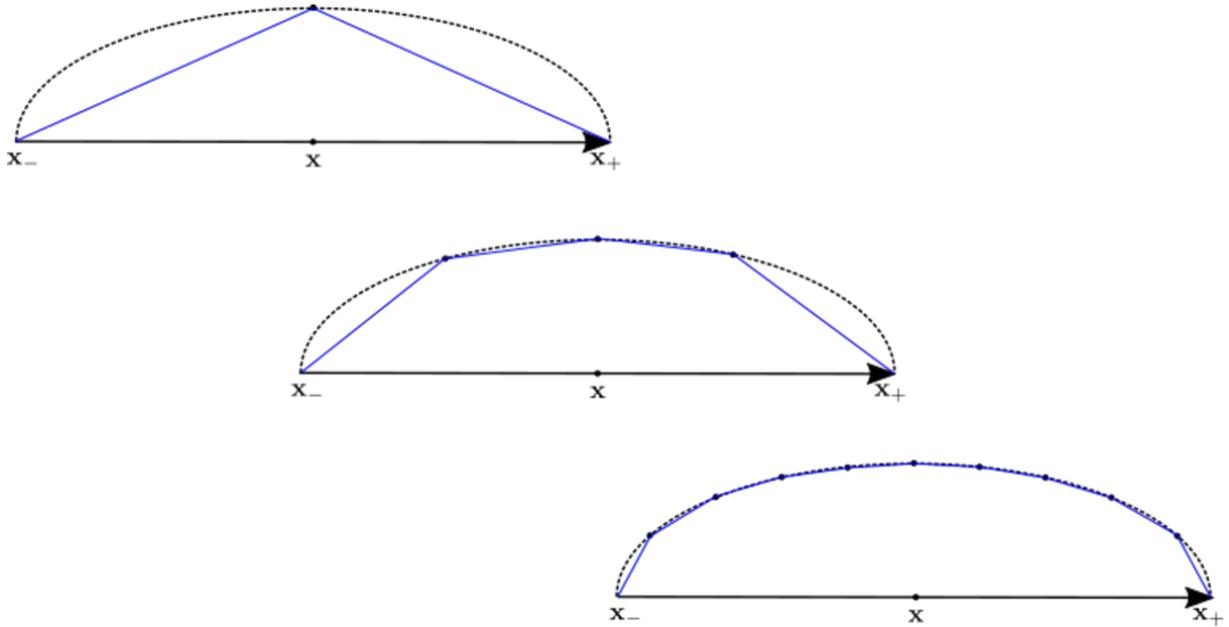


Figura 4 – Sequência de aproximações da trajetória (tracejada) por polígonos (azul).

A expressão (2.61) ainda não é muito conveniente para cálculos explícitos, uma vez que a trajetória relevante fica apenas implicitamente definida a partir do centro da trajetória \mathbf{x} . Para remediar esse problema, é conveniente prosseguir da seguinte forma — consideramos que, a partir de um ponto inicial \mathbf{X} , evoluímos duas trajetórias, uma na direção usual do tempo e a outra para a trás, isto é, resolvemos as equações

$$\dot{\mathbf{x}}_{\pm} = \pm \mathbf{J} \frac{\partial H}{\partial \mathbf{x}} \Big|_{\mathbf{x}_{\pm}}, \quad \mathbf{x}_{\pm}(t=0) = \mathbf{X}. \quad (2.62)$$

Definindo

$$\mathbf{x}(\mathbf{X}, t) = \frac{\mathbf{x}_+(t) + \mathbf{x}_-(t)}{2}, \quad \boldsymbol{\xi}(\mathbf{X}, t) = \mathbf{x}_+(t) - \mathbf{x}_-(t) \quad (2.63)$$

vemos que $\mathbf{x}(\mathbf{X}, t/2)$ é o centro de uma trajetória que parte de $\mathbf{x}_-(t/2)$, e, depois de um tempo t , chega a $\mathbf{x}_+(t/2)$, enquanto $\boldsymbol{\xi}(\mathbf{X}, t/2)$ é a corda correspondente, como na figura (5). Diremos ainda que \mathbf{X} é o ponto médio da trajetória.

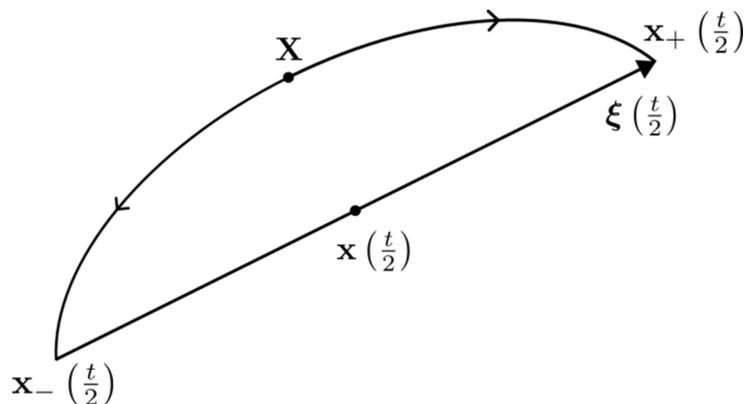


Figura 5 – Trajetória especificada a partir de seu ponto médio \mathbf{X} .

Esta construção é útil pois, como mostramos no apêndice B, uma vez obtidos \mathbf{x} e $\boldsymbol{\xi}$, podemos calcular a área entre a corda e a trajetória através da expressão

$$\Delta [\mathbf{x}(\mathbf{X}), t] = \int_0^{t/2} \boldsymbol{\xi}(\mathbf{X}, t') \wedge \dot{\mathbf{x}}(\mathbf{X}, t') dt'. \quad (2.64)$$

Além disso, como trataremos apenas com hamiltonianas independentes do tempo, a integral em (2.61) é trivialmente feita, de forma que a ação é explicitamente dada por [15]

$$S[\mathbf{x}(\mathbf{X}), t] = \int_0^{t/2} \boldsymbol{\xi}(\mathbf{X}, t') \wedge \dot{\mathbf{x}}(\mathbf{X}, t') dt' - Et, \quad (2.65)$$

sendo $E = H(\mathbf{X})$ a energia da trajetória. O fato de que, nessa expressão, a ação é escrita em termos do ponto médio \mathbf{X} ao invés do centro \mathbf{x} será ainda uma outra vantagem, como ficará mais claro nos capítulos posteriores.

2.4 Formas Normais

Nessa seção, discutiremos uma classe de sistemas para os quais podemos obter expressões analíticas tanto para a ação (2.65), bem como para a aproximação (2.48). Consideramos uma hamiltoniana na forma

$$H(\mathbf{x}) = F(J_1, \dots, J_d), \quad J_k = \frac{p_k^2 + q_k^2}{2}, \quad k = 1, \dots, d \quad (2.66)$$

sendo F uma função qualquer. Decorre então, diretamente das equações de Hamilton, que os J_k são integrais de movimento. Consequentemente, a projeção da trajetória sobre cada plano p_k, q_k corresponde a um círculo, o que nos permite obter

$$\frac{1}{2\pi} \oint p_k dq_k = \frac{1}{2\pi} \pi (p_k^2 + q_k^2) = J_k, \quad (2.67)$$

isto é, os J_k 's correspondem precisamente às variáveis de ação ⁴ para este sistema. A frequência da órbita é dada simplesmente pela derivada temporal das variáveis ângulo ϕ_k correspondentes:

$$\omega_k(J_1, \dots, J_d) = \dot{\phi}_k = \left. \frac{\partial F}{\partial J_k} \right|_{(J_1, \dots, J_d)}. \quad (2.68)$$

Vemos então que o movimento em cada plano p_k, q_k é uma rotação com frequência angular constante $\omega_k(J_1, \dots, J_d)$, o que determina completamente a dinâmica do sistema.

Apesar dessa classe de sistemas ser extremamente restrita — é necessário que o sistema seja integrável — é possível, mais geralmente, encontrar transformações canônicas que, em torno de um ponto de equilíbrio, que tomamos como a origem, ponham a hamiltoniana na forma

$$H(\mathbf{x}) = F_N(J_1, \dots, J_d) + r(\mathbf{x}), \quad (2.69)$$

⁴ Para tentar evitar confusões, sempre nos referiremos às quantidades aqui descritas como *variáveis de ação*, em oposição à *ação* S , que é a função geratriz da evolução temporal.

sendo F_N um polinômio de ordem N nos J_k 's. Se N é suficientemente grande, e nos mantemos próximos ao ponto de equilíbrio, o termo r influencia pouco a dinâmica do sistema, sendo possível então obter diversos resultados de interesse aproximando a hamiltoniana por $H - r$. Em [16], por exemplo, essa técnica é utilizada para a construção de integrais de movimento aproximadas para o sistema de Henon-Heiles [17]. As hamiltonianas da forma (2.66) em que F é um polinômio são ditas estarem na forma normal de Birkhoff [18, 19].

Nesse trabalho, só lidaremos com formas normais com $d = 1$ e, nosso interesse reside no fato de que, nesse caso, podemos obter expressões analíticas para as aproximações semiclássicas. De fato, os elementos necessários para a construção da aproximação (2.48) podem ser obtidos através de um cálculo direto. Encontra-se

$$\mathbf{h}_x = \omega(J)\mathbf{x}; \quad (2.70a)$$

$$\mathcal{H}_x = \omega(J)\mathbf{I} + \omega'(J)\mathbf{x}\mathbf{x}^T; \quad (2.70b)$$

$$\Omega_x^2 = \det \mathcal{H}_x = \omega(J) [\omega(J) + 2J\omega'(J)]; \quad (2.70c)$$

$$\text{adj } \mathcal{H}_x = -\mathbf{J}\mathcal{H}_x\mathbf{J} = \omega(J)\mathbf{I} - \omega'(J)\mathbf{J}\mathbf{x}\mathbf{x}^T\mathbf{J}; \quad (2.70d)$$

$$\begin{aligned} (\text{adj } \mathcal{H}_x) \mathbf{h}_x \cdot \mathbf{h}_x &= \omega^2(J) [\omega(J)\mathbf{x}^2 - \omega'(J)\mathbf{x}^T\mathbf{J}\mathbf{x}\mathbf{x}^T\mathbf{J}\mathbf{x}] \\ &= \omega^2(J) [2\omega(J)J - \omega'(J)(\mathbf{x} \wedge \mathbf{x})^2] = 2J\omega^3(J) \end{aligned} \quad (2.70e)$$

Já área Δ entre a corda e a trajetória, necessária para a construção de (2.65), pode ser obtida por um argumento geométrico — a decomposmos como a diferença da área de um setor circular e de um triângulo, como mostrado na figura 6, de onde obtemos

$$S[\mathbf{x}(\mathbf{X}, t), t] = [\omega t - \sin(\omega t)] J - tF(J), \quad J = \frac{\mathbf{X}^2}{2}, \quad \omega = \omega(J) = F'(J). \quad (2.71)$$

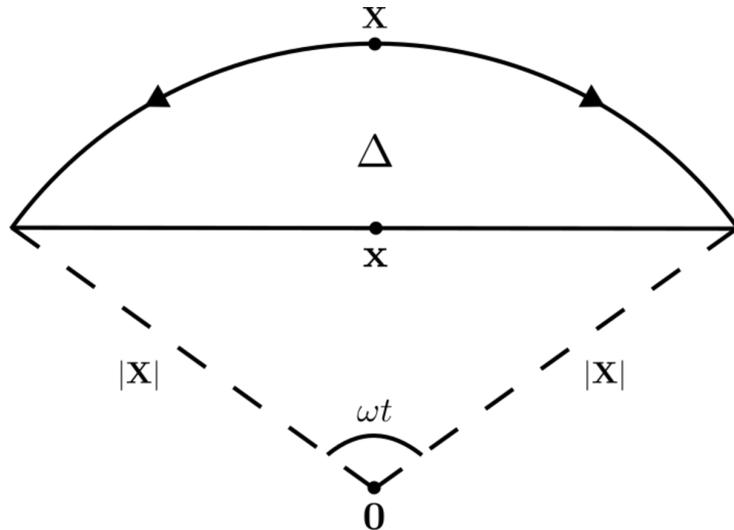


Figura 6 – Δ para hamiltonianas na forma (2.66).

Notamos que, nesse caso, o centro \mathbf{x} fica determinado por

$$\mathbf{x}(\mathbf{X}, t) = \cos(\omega t) \mathbf{X}, \quad (2.72)$$

expressão esta que, se invertida e substituída em (2.71), fornece $S(\mathbf{x}, t)$. Para referência futura, observamos ainda que esta expressão permite o cálculo do determinante jacobiano da transformação $\mathbf{X} \mapsto \mathbf{x}$, o que nos dá

$$\det \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{X}}(\mathbf{X}, t) = \cos^2(\omega t) [1 - 2J\omega' t \tan(\omega t)]. \quad (2.73)$$

2.5 Cáusticas e outras funções geratrizes

Da mesma forma que ocorre para as funções geratrizes usualmente estudadas, que tomam como argumento alguma combinação das coordenadas antigas (p, q) e das coordenadas transformadas (P, Q) , existem certas classes de transformações canônicas que não são bem descritas pelas funções geratrizes de centros introduzidas na seção 2.2. De fato, a equação (2.22) não é definida quando $\frac{1}{2}\mathbf{J}\partial^2 S/\partial \mathbf{x}^2$ possui um autovalor -1 . Alternativamente, invertendo esta relação, obtemos

$$\frac{\mathbf{J}}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial \mathbf{x}^2} = \left(\mathbf{I} - \frac{\partial \mathbf{x}_+}{\partial \mathbf{x}_-} \right) \left(\mathbf{I} + \frac{\partial \mathbf{x}_+}{\partial \mathbf{x}_-} \right)^{-1}, \quad (2.74)$$

que não é definida quando $\partial \mathbf{x}_+/\partial \mathbf{x}_-$ possui autovalor -1 . Esses pontos problemáticos, que podem ser caracterizados pela equação

$$\det \left(\mathbf{I} + \frac{\partial \mathbf{x}_+}{\partial \mathbf{x}_-} \right) = 0, \quad (2.75)$$

são denominados de cáusticas.

Em particular, vemos que as funções geratrizes de centro não são capazes de descrever reflexões $R_{\mathbf{x}}$. Uma forma de entender essa falha é observar que, nesse caso, todos os pontos do espaço de fase compartilham o mesmo centro \mathbf{x} , de forma que não é possível determinar a corda em função do centro.

Para contornar esse problema, podemos definir uma nova classe de funções geratrizes complementares \tilde{S} — as chamadas funções geratrizes de cordas — que, desta vez, determinam a transformação canônica ao fornecer o centro \mathbf{x} como função da corda $\boldsymbol{\xi}$ através da expressão

$$\mathbf{x}(\boldsymbol{\xi}) = \mathbf{J} \frac{\partial \tilde{S}}{\partial \boldsymbol{\xi}}. \quad (2.76)$$

Nesse caso, temos

$$\frac{\partial \mathbf{x}_{\pm}}{\partial \boldsymbol{\xi}} = \mathbf{J} \frac{\partial^2 \tilde{S}}{\partial \boldsymbol{\xi}^2} \pm \frac{\mathbf{I}}{2}, \quad (2.77)$$

o que nos permite obter

$$\frac{\partial \mathbf{x}_+}{\partial \mathbf{x}_-} = \frac{\partial \mathbf{x}_+}{\partial \boldsymbol{\xi}} \frac{\partial \boldsymbol{\xi}}{\partial \mathbf{x}_-} = - \left(\mathbf{I} + 2\mathbf{J} \frac{\partial^2 \tilde{S}}{\partial \boldsymbol{\xi}^2} \right) \left(\mathbf{I} - 2\mathbf{J} \frac{\partial^2 \tilde{S}}{\partial \boldsymbol{\xi}^2} \right)^{-1}, \quad (2.78)$$

e, então,

$$2\mathbf{J} \frac{\partial^2 \tilde{S}}{\partial \boldsymbol{\xi}^2} = - \left(\mathbf{I} + \frac{\partial \mathbf{x}_+}{\partial \mathbf{x}_-} \right) \left(\mathbf{I} - \frac{\partial \mathbf{x}_+}{\partial \mathbf{x}_-} \right)^{-1}. \quad (2.79)$$

Vemos que essa nova classe de funções geratrizes são bem comportadas na região em que as funções geratrizes de centro falham, mas, em compensação, quando $\partial \mathbf{x}_+ / \partial \mathbf{x}_-$ tem autovalor 1, como no caso da identidade, não estão bem definidas. Podemos ver, mais geralmente, que as funções geratrizes de corda não são capazes de descrever translações, pois desta vez, todos os pontos compartilham a mesma corda.

Observamos, por fim, que as expressões (2.22) e (2.78) que aqui reescrevemos de maneira genérica como

$$\mathbf{M} = (\mathbf{I} - \mathbf{J}\mathbf{B}) (\mathbf{I} + \mathbf{J}\mathbf{B})^{-1} \quad (2.80a)$$

$$\mathbf{M} = - (\mathbf{I} + \mathbf{J}\mathbf{B}) (\mathbf{I} - \mathbf{J}\mathbf{B})^{-1} \quad (2.80b)$$

forneem um mapa injetivo entre matrizes simétricas \mathbf{B} — no nosso caso, representadas pelas hessianas das funções geratrizes — e matrizes simpléticas \mathbf{M} . Essa é a chamada parametrização de Cayley [18] para matrizes simpléticas.

3 A representação de Weyl-Wigner

Neste capítulo, desenvolvemos a representação de Weyl-Wigner, que é base sobre a qual formularemos todos os resultados dessa dissertação. Se trata de uma representação da mecânica quântica feita no espaço de fase, tornando-a uma linguagem natural para se discutir limites clássicos e semiclássicos.

Começaremos definindo operadores de translação e reflexão, que são análogos às transformações clássicas definidas na seção 2.1. Depois expandimos um operador qualquer como uma combinação linear de um desses operadores, sendo os coeficientes dessa expansão funções definidas sobre o espaço de fase, a partir das quais podemos calcular qualquer quantidade de interesse. Por fim, utilizamos essa representação para obter uma expressão para o propagador em termos de uma integral de caminhos, e discutimos o seu limite semiclássico.

3.1 Operadores de Translação e Reflexão

A representação de Weyl-Wigner é baseada em operadores de translação e reflexão, que são a versão quântica das transformações já introduzidas na seção 2.1. Começaremos definindo os operadores de translação, que, em termos dos operadores de posição \hat{q} e momento \hat{p} , têm uma fórmula relativamente simples, e, a partir deles, definiremos os operadores de reflexão.

Para isso, consideramos primeiramente um espaço de Hilbert genérico sobre o qual está definido um operador hermitiano \hat{A} cujos autoestados $|A\rangle$ são tais que $\hat{A}|A\rangle = A|A\rangle$, onde $A \in \mathbb{R}$. Sendo \hat{B} um operador tal que $[\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{I}$, é possível mostrar que, para qualquer função analítica F , vale $[\hat{A}, F(\hat{B})] = iF'(\hat{B})$ [20]. Desta forma definindo o operador

$$\hat{T}_a = \exp(-ia\hat{B}), \quad (3.1)$$

vemos que $[\hat{A}, \hat{T}_a] = a\hat{T}_a$, e, então,

$$\hat{A}\hat{T}_a|A\rangle = \hat{T}_a(\hat{A} + a\hat{I})|A\rangle = (A + a)\hat{T}_a|A\rangle \Rightarrow \hat{T}_a|A\rangle = |A + a\rangle, \quad (3.2)$$

isto é, \hat{T}_a é um operador de translação. Fazendo uso da relação de comutação canônica $[\hat{q}, \hat{p}] = i\hbar\hat{I}$ concluímos que $\hat{T}_p = \exp(ip\hat{q}/\hbar)$ é o operador de translação sobre os momentos enquanto que $\hat{T}_q = \exp(-iq\hat{p}/\hbar)$ é o operador de translação sobre as posições. Estamos interessados no operador que realiza a translação no espaço de fase, isto é, tanto nas posições como nos momentos, o chamado operador de Heisenberg, que definimos como

$$\hat{T}_\xi = \exp\left(\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{\xi} \wedge \hat{\mathbf{x}}\right) = \exp\left[\frac{i}{\hbar}(\xi_p \cdot \hat{q} - \xi_q \cdot \hat{p})\right], \quad \boldsymbol{\xi} = (\xi_p, \xi_q) \in \mathbb{R}^2; \quad \hat{\mathbf{x}} = (\hat{p}, \hat{q}). \quad (3.3)$$

A generalização do operador de Heisenberg para um sistema com d graus de liberdade, que utilizaremos a partir daqui, é imediata, bastando substituir, \hat{p} por $\hat{\mathbf{p}} = (\hat{p}_1, \dots, \hat{p}_d)$, ξ_p por $\boldsymbol{\xi}_p \in \mathbb{R}^d$, e analogamente para \hat{q} e ξ_q .

No caso em que \hat{A} e \hat{B} comutam com o seu comutador, como acontece para \hat{p}_j e \hat{q}_j , a fórmula de Baker–Campbell–Hausdorff (BCH) nos diz que

$$\exp(\hat{A}) \exp(\hat{B}) = \exp\left(\hat{A} + \hat{B} + \frac{1}{2}[\hat{A}, \hat{B}]\right) \quad (3.4)$$

o que nos permite separar \hat{T}_ξ como

$$\hat{T}_\xi = \exp\left(-\frac{i}{2\hbar}\boldsymbol{\xi}_p \cdot \boldsymbol{\xi}_q\right) \hat{T}_{\xi_p} \hat{T}_{\xi_q} = \exp\left(\frac{i}{2\hbar}\boldsymbol{\xi}_p \cdot \boldsymbol{\xi}_q\right) \hat{T}_{\xi_q} \hat{T}_{\xi_p} \quad (3.5)$$

Notamos ainda que o traço de \hat{T}_ξ é

$$\begin{aligned} \text{Tr } \hat{T}_\xi &= \int d\mathbf{q} \langle \mathbf{q} | \hat{T}_\xi | \mathbf{q} \rangle \\ &= \int d\mathbf{q} \exp\left(-\frac{i}{2\hbar}\boldsymbol{\xi}_p \cdot \boldsymbol{\xi}_q\right) \langle \mathbf{q} | \hat{T}_{\xi_p} \hat{T}_{\xi_q} | \mathbf{q} \rangle \\ &= \exp\left(\frac{i}{2\hbar}\boldsymbol{\xi}_p \cdot \boldsymbol{\xi}_q\right) \int d\mathbf{q} \exp\left(\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{\xi}_p \cdot \mathbf{q}\right) \langle \mathbf{q} | \mathbf{q} + \boldsymbol{\xi}_q \rangle \\ &= (2\pi\hbar)^d \delta(\boldsymbol{\xi}), \end{aligned} \quad (3.6)$$

e que \hat{T}_ξ não é hermitiano, já que, de (3.3), decorre que

$$\hat{T}_\xi^\dagger = \hat{T}_{-\xi}. \quad (3.7)$$

Definiremos os operadores de reflexão por

$$\hat{R}_\mathbf{x} = \frac{1}{(4\pi\hbar)^d} \int d\boldsymbol{\xi} \exp\left(\frac{i}{\hbar}\mathbf{x} \wedge \boldsymbol{\xi}\right) \hat{T}_\xi, \quad (3.8)$$

e a justificativa para essa definição ficará mais clara a seguir, mas antes, notaremos alguma de suas propriedades. Primeiramente, de (3.7) e (3.8), deduzimos que $\hat{R}_\mathbf{x}$ é hermitiano. Além disso, combinando (3.6) e (3.8), concluímos que o traço de $\hat{R}_\mathbf{x}$ é dado por

$$\text{Tr } \hat{R}_\mathbf{x} = \frac{1}{2^d}. \quad (3.9)$$

Por fim, observamos que podemos inverter (3.8), obtendo

$$\begin{aligned} \hat{T}_\xi &= \int d\boldsymbol{\xi}' \delta(\boldsymbol{\xi}' - \boldsymbol{\xi}) \hat{T}_{\xi'} \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{2d}} \int d\mathbf{x} d\boldsymbol{\xi}' \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\mathbf{x} \wedge (\boldsymbol{\xi} - \boldsymbol{\xi}')\right] \hat{T}_{\xi'}. \\ &= \frac{1}{(\pi\hbar)^d} \int d\mathbf{x} \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\mathbf{x} \wedge \boldsymbol{\xi}\right) \hat{R}_\mathbf{x} \end{aligned} \quad (3.10)$$

A justificativa para chamar $\hat{R}_\mathbf{x}$ de um operador de reflexão vem do fato de que esses operadores, em conjunto com os \hat{T}_ξ , reproduzem relações análogas às relações clássicas (2.18):

Lema 3.1. *Os operadores de reflexão e translação satisfazem as relações*

$$\hat{T}_{\xi_2} \hat{T}_{\xi_1} = \exp\left(-\frac{i}{2\hbar} \xi_1 \wedge \xi_2\right) \hat{T}_{\xi_1 + \xi_2} \quad (3.11a)$$

$$\hat{R}_{\mathbf{x}} \hat{T}_{\xi} = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathbf{x} \wedge \xi\right) \hat{R}_{\mathbf{x} - \xi/2} \quad (3.11b)$$

$$\hat{T}_{\xi} \hat{R}_{\mathbf{x}} = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathbf{x} \wedge \xi\right) \hat{R}_{\mathbf{x} + \xi/2} \quad (3.11c)$$

$$\hat{R}_{\mathbf{x}_2} \hat{R}_{\mathbf{x}_1} = \exp\left(\frac{2i}{\hbar} \mathbf{x}_1 \wedge \mathbf{x}_2\right) \hat{T}_{2(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1)} \quad (3.11d)$$

Demonstração. A expressão (3.11a) decorre imediatamente de (3.3) e (3.4).

Para demonstrar (3.11b) utilizamos (3.8) e (3.11a):

$$\begin{aligned} \hat{R}_{\mathbf{x}} \hat{T}_{\xi} &= \frac{1}{(4\pi\hbar)^n} \int d\xi' \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{x} \wedge \xi'\right) \hat{T}_{\xi'} \hat{T}_{\xi} \\ &= \frac{1}{(4\pi\hbar)^n} \int d\xi' \exp\left[\frac{i}{\hbar} \left(\mathbf{x} - \frac{1}{2}\xi\right) \wedge \xi'\right] \hat{T}_{\xi' + \xi} \\ &= \frac{1}{(4\pi\hbar)^n} \int d\eta \exp\left[\frac{i}{\hbar} \left(\mathbf{x} - \frac{1}{2}\xi\right) \wedge (\eta - \xi)\right] \hat{T}_{\eta} \\ &= \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathbf{x} \wedge \xi\right) \hat{R}_{\mathbf{x} - \xi/2}, \end{aligned} \quad (3.12)$$

sendo demonstração de (3.11c) análoga. Já (3.11d) decorre de (3.8), (3.10) e de (3.11c):

$$\begin{aligned} \hat{R}_{\mathbf{x}_2} \hat{R}_{\mathbf{x}_1} &= \frac{1}{(4\pi\hbar)^n} \int d\xi \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{x}_2 \wedge \xi\right) \hat{T}_{\xi} \hat{R}_{\mathbf{x}_1} \\ &= \frac{1}{(4\pi\hbar)^n} \int d\xi \exp\left[\frac{i}{\hbar} (\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1) \wedge \xi\right] \hat{R}_{\mathbf{x}_1 + \xi/2} \\ &= \frac{1}{(\pi\hbar)^n} \int d\xi \exp\left[\frac{2i}{\hbar} (\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1) \wedge (\eta - \mathbf{x}_1)\right] \hat{R}_{\eta} \\ &= \exp\left(\frac{2i}{\hbar} \mathbf{x}_1 \wedge \mathbf{x}_2\right) \hat{T}_{2(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1)} \end{aligned} \quad (3.13)$$

□

Supondo que os operadores de reflexão formam uma base para o espaço dos operadores, podemos decompor um operador arbitrário \hat{A} como

$$\hat{A} = \frac{1}{(\pi\hbar)^d} \int d\mathbf{x} A(\mathbf{x}) \hat{R}_{\mathbf{x}}. \quad (3.14)$$

Os coeficientes $A(\mathbf{x})$ desta expansão, conhecidos como o símbolo de Wigner do operador \hat{A} , podem ser obtidos como

$$\begin{aligned} 2^d \text{Tr}(\hat{A} \hat{R}_{\mathbf{x}}) &= \left(\frac{2}{\pi\hbar}\right)^d \int d\mathbf{x}' A(\mathbf{x}') \text{Tr}(\hat{R}_{\mathbf{x}'} \hat{R}_{\mathbf{x}}) \\ &= \left(\frac{2}{\pi\hbar}\right)^d \int d\mathbf{x}' A(\mathbf{x}') \exp\left(\frac{2i}{\hbar} \mathbf{x} \wedge \mathbf{x}'\right) \text{Tr}(\hat{T}_{2(\mathbf{x}' - \mathbf{x})}) \\ &= 2^{2d} \int d\mathbf{x}' A(\mathbf{x}') \exp\left(\frac{2i}{\hbar} \mathbf{x} \wedge \mathbf{x}'\right) \delta[2(\mathbf{x}' - \mathbf{x})] \\ &= A(\mathbf{x}), \end{aligned} \quad (3.15)$$

e são funções definidas no espaço de fase. Combinando a equação (3.14) com o fato de que $\hat{R}_x^\dagger = \hat{R}_x$, concluímos que, quando \hat{A} é hermitiano, então $A(\mathbf{x})$ é real.

Tendo em vista que

$$\hat{T}_\xi |\mathbf{q}_-\rangle = \exp \left[\frac{i}{\hbar} \boldsymbol{\xi}_p \cdot \left(\mathbf{q}_- + \frac{\boldsymbol{\xi}_q}{2} \right) \right] |\mathbf{q}_- + \boldsymbol{\xi}_q\rangle, \quad (3.16)$$

obtem-se

$$\begin{aligned} \hat{R}_x |\mathbf{q}_-\rangle &= \frac{1}{(4\pi\hbar)^d} \int d\boldsymbol{\xi} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \left[\boldsymbol{\xi}_p \cdot \left(\mathbf{q}_- + \frac{\boldsymbol{\xi}_q}{2} - \mathbf{q} \right) + \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\xi}_q \right] \right\} |\mathbf{q}_- + \boldsymbol{\xi}_q\rangle \\ &= \frac{1}{2^d} \int d\boldsymbol{\xi}_q \delta \left(\mathbf{q}_- + \frac{\boldsymbol{\xi}_q}{2} - \mathbf{q} \right) \exp \left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\xi}_q \right) |\mathbf{q}_- + \boldsymbol{\xi}_q\rangle \\ &= \exp \left[\frac{2i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot (\mathbf{q} - \mathbf{q}_-) \right] |2\mathbf{q} - \mathbf{q}_-\rangle, \end{aligned} \quad (3.17)$$

e, então,

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{q}_+ | \hat{R}_x | \mathbf{q}_- \rangle &= \exp \left[\frac{2i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot (\mathbf{q} - \mathbf{q}_-) \right] \delta (2\mathbf{q} - \mathbf{q}_+ - \mathbf{q}_-) \\ &= \frac{1}{2^d} \exp \left[\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot (\mathbf{q}_+ - \mathbf{q}_-) \right] \delta \left(\mathbf{q} - \frac{\mathbf{q}_+ + \mathbf{q}_-}{2} \right). \end{aligned} \quad (3.18)$$

Este elemento de matriz nos permite calcular a símbolo de Wigner de um operador \hat{A} em termos de sua representação de posição:

$$\begin{aligned} A(\mathbf{x}) &= 2^d \text{Tr} (\hat{A} \hat{R}_x) \\ &= 2^d \int d\mathbf{q}_- d\mathbf{q}_+ \langle \mathbf{q}_+ | \hat{A} | \mathbf{q}_- \rangle \langle \mathbf{q}_- | \hat{R}_x | \mathbf{q}_+ \rangle \\ &= \int d\mathbf{q}_- d\mathbf{q}_+ \langle \mathbf{q}_+ | \hat{A} | \mathbf{q}_- \rangle \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot (\mathbf{q}_+ - \mathbf{q}_-) \right] \delta \left(\mathbf{q} - \frac{\mathbf{q}_+ + \mathbf{q}_-}{2} \right). \end{aligned} \quad (3.19)$$

Realizando a mudança de coordenadas

$$\begin{cases} \boldsymbol{\xi}_q = \mathbf{q}_+ - \mathbf{q}_- \\ \tilde{\mathbf{q}} = \frac{\mathbf{q}_+ + \mathbf{q}_-}{2} \end{cases}, \quad (3.20)$$

cujo determinante jacobiano é 1, obtemos

$$A(\mathbf{x}) = \int d\boldsymbol{\xi}_q \left\langle \mathbf{q} + \frac{1}{2}\boldsymbol{\xi}_q \middle| \hat{A} \middle| \mathbf{q} - \frac{1}{2}\boldsymbol{\xi}_q \right\rangle \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\xi}_q \right), \quad (3.21)$$

e um procedimento análogo nos permite obter

$$A(\mathbf{x}) = \int d\boldsymbol{\xi}_p \left\langle \mathbf{p} + \frac{1}{2}\boldsymbol{\xi}_p \middle| \hat{A} \middle| \mathbf{p} - \frac{1}{2}\boldsymbol{\xi}_p \right\rangle \exp \left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\xi}_p \right). \quad (3.22)$$

Um resultado importante que pode ser obtido dessas fórmulas é o fato de que o símbolo de Wigner de $f(\hat{\mathbf{q}})$ é $f(\mathbf{q})$, enquanto que a símbolo de Wigner de $f(\hat{\mathbf{p}})$ é $f(\mathbf{p})$, onde f é uma função arbitrária.

A símbolo de Wigner do operador densidade $\hat{\rho}$ é de especial importância, e sua versão normalizada $W(\mathbf{x}) = \rho(\mathbf{x}) / (2\pi\hbar)^d$ é a chamada função de Wigner. Como

$$\rho(\mathbf{x}) = 2^d \text{Tr}(\hat{\rho}\hat{R}_{\mathbf{x}}) = 2^d \langle \hat{R}_{\mathbf{x}} \rangle, \quad (3.23)$$

vemos que $W(\mathbf{x})$ é proporcional ao valor esperado $\langle \hat{R}_{\mathbf{x}} \rangle$ no estado $\hat{\rho}$. Além disso, no caso de um estado puro descrito por um vetor $|\psi\rangle$, temos

$$W(\mathbf{x}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^d} \int d\xi_q \psi\left(\mathbf{q} + \frac{1}{2}\xi_q\right) \psi^*\left(\mathbf{q} - \frac{1}{2}\xi_q\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\mathbf{p} \cdot \xi_q\right), \quad (3.24)$$

de forma que a função de Wigner também pode ser interpretada como a transformada de Fourier da correlação espacial da função de onda.

A nível de exemplo, observamos que a função de Wigner correspondente aos autoestados do oscilador harmônico, definido por uma hamiltoniana $\hat{H} = \omega(\hat{p}^2 + \hat{q}^2)/2$, são dadas por

$$W_n(\mathbf{x}) = \frac{(-1)^n}{\pi\hbar} e^{-\mathbf{x}^2/\hbar} L_n\left(\frac{2\mathbf{x}^2}{\hbar}\right), \quad (3.25)$$

onde L_n é o n -ésimo polinômio de Laguerre [3].

Existe também a possibilidade de representar um operador \hat{A} como uma superposição de translações:

$$\hat{A} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^d} \int d\xi A(\xi) \hat{T}_\xi \quad (3.26)$$

e o coeficiente $A(\xi)$, denominado símbolo de Weyl do operador \hat{A} , pode ser obtido explicitamente como

$$\text{Tr}(\hat{T}_{-\xi}\hat{A}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^d} \int d\xi' A(\xi') \text{Tr}(\hat{T}_{-\xi}\hat{T}_{\xi'}) = A(\xi). \quad (3.27)$$

Na verdade, existe uma conexão próxima entre $A(\mathbf{x})$ e $A(\xi)$. Para ver isso, notamos que, de acordo com (3.8) e (3.10), temos

$$R_{\mathbf{x}}(\xi) = \frac{1}{2^d} \exp\left(\frac{i}{\hbar}\mathbf{x} \wedge \xi\right); \quad (3.28)$$

$$T_\xi(\mathbf{x}) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\mathbf{x} \wedge \xi\right), \quad (3.29)$$

e, então

$$A(\mathbf{x}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^d} \int d\xi A(\xi) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\mathbf{x} \wedge \xi\right); \quad (3.30)$$

$$A(\xi) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^d} \int d\mathbf{x} A(\mathbf{x}) \exp\left(\frac{i}{\hbar}\mathbf{x} \wedge \xi\right), \quad (3.31)$$

isto é, os símbolos de Weyl-Wigner estão conectados por uma transformada de Fourier simplética, que difere da transformada de Fourier usual por um sinal na exponencial correspondente a metade das coordenadas.

3.2 Representação de Weyl-Wigner da composição de operadores

Para começar a utilizar a representação de Weyl-Wigner para cálculos práticos, será fundamental discutir como se dá a composição de operadores. Começamos notando que, utilizando o lema 3.1 N vezes, obtemos

$$\hat{T}_{\xi_N} \cdots \hat{T}_{\xi_1} = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} D_{N+1} (\xi_1, \dots, \xi_N) \right] \hat{T}_{\xi}, \quad \xi = \sum_{j=1}^N \xi_j \quad (3.32)$$

sendo

$$\begin{aligned} D_{N+1} (\xi_1, \dots, \xi_N) &= \frac{1}{2} \left[\xi_1 \wedge \xi_2 + (\xi_1 + \xi_2) \wedge \xi_3 + \cdots + (\xi_1 + \cdots + \xi_{N-1}) \wedge \xi_N \right] \\ &= \frac{1}{2} \sum_{j < k} \xi_j \wedge \xi_k, \end{aligned} \quad (3.33)$$

que é precisamente a área do polígono de lados ξ, ξ_1, \dots, ξ_N , o que pode ser visto ao decompô-lo em triângulos, como na figura 7.

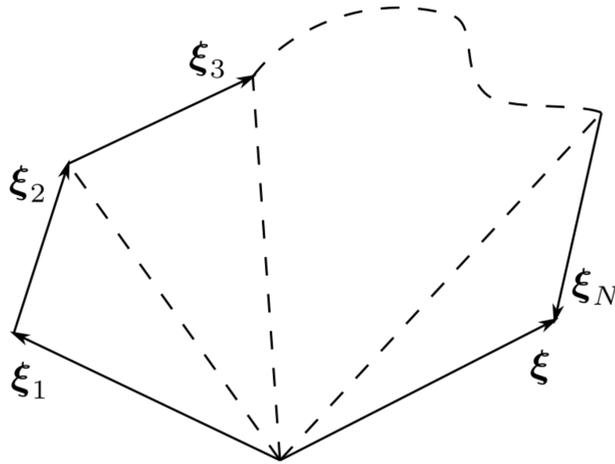


Figura 7 – Decomposição de um polígono em triângulos

Com isso, temos

$$\begin{aligned} A_N \cdots A_1 (\xi) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{Nd}} \int \prod_{j=1}^N d\xi_j A_j (\xi_j) \text{Tr} (\hat{T}_{-\xi} \hat{T}_{\xi_N} \cdots \hat{T}_{\xi_1}) \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{(N-1)d}} \int \prod_{j=1}^N d\xi_j A_j (\xi_j) \exp \left[-\frac{i}{\hbar} D_{N+1} (\xi_1, \dots, \xi_N) \right] \\ &\quad \times \delta (\xi_1 + \cdots + \xi_N - \xi) \end{aligned} \quad (3.34)$$

Tomando a transformada de Fourier simplética, como em (3.30), e utilizando a δ para eliminar a integral em ξ , chegamos a

$$\begin{aligned} A_N \cdots A_1 (\mathbf{x}) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{Nd}} \int \prod_{j=1}^N d\xi_j A_j (\xi_j) \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \mathbf{x} \wedge \xi_j \right) \\ &\quad \times \exp \left[-\frac{i}{\hbar} D_{N+1} (\xi_1, \dots, \xi_N) \right] \end{aligned} \quad (3.35)$$

Para avaliar esta expressão, é conveniente introduzir a função auxiliar

$$f(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{Nd}} \int \prod_{j=1}^N d\xi_j A_j(\xi_j) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathbf{x}_j \wedge \xi_j\right) \times \exp\left[-\frac{i}{\hbar} D_{N+1}(\xi_1, \dots, \xi_N)\right], \quad (3.36)$$

que satisfaz $A_N \cdots A_1(\mathbf{x}) = f(\mathbf{x}, \dots, \mathbf{x})$. Agora, observando que

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_j} \wedge \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_k} \right) \exp\left[-\frac{i}{\hbar} (\mathbf{x}_j \wedge \xi_j + \mathbf{x}_k \wedge \xi_k)\right] \\ &= -\frac{1}{\hbar^2} \xi_j \wedge \xi_k \exp\left[-\frac{i}{\hbar} (\mathbf{x}_j \wedge \xi_j + \mathbf{x}_k \wedge \xi_k)\right] \end{aligned} \quad (3.37)$$

e utilizando (3.33), vemos que

$$\begin{aligned} & i\hbar D_{N+1} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_N} \right) \prod_{j=1}^N \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathbf{x}_j \wedge \xi_j\right) \\ &= -\frac{i}{\hbar} D_{N+1}(\xi_1, \dots, \xi_N) \prod_{j=1}^N \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathbf{x}_j \wedge \xi_j\right), \end{aligned} \quad (3.38)$$

o que nos permite escrever

$$\begin{aligned} & \exp\left[i\hbar D_{N+1} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_N} \right)\right] \prod_{j=1}^N \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathbf{x}_j \wedge \xi_j\right) \\ &= \exp\left[-\frac{i}{\hbar} D_{N+1}(\xi_1, \dots, \xi_N)\right] \prod_{j=1}^N \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathbf{x}_j \wedge \xi_j\right), \end{aligned} \quad (3.39)$$

e, então

$$\begin{aligned} f(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{Nd}} \exp\left[i\hbar D_{N+1} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_N} \right)\right] \\ & \quad \int \prod_{j=1}^N d\xi_j A_j(\xi_j) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \mathbf{x}_j \wedge \xi_j\right) \\ &= \exp\left[i\hbar D_{N+1} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_N} \right)\right] A_N(\mathbf{x}_N) \cdots A_1(\mathbf{x}_1), \end{aligned} \quad (3.40)$$

fórmula esta que expressa $A_N \cdots A_1(\mathbf{x})$ em termos de $A_1(\mathbf{x}), \dots, A_N(\mathbf{x})$. Em particular, vemos que

$$A_m \cdots A_1(\mathbf{x}) = A_m(\mathbf{x}) \cdots A_1(\mathbf{x}) + \mathcal{O}(\hbar). \quad (3.41)$$

Além disso, se $A_m \cdots A_1$ é hermitiano, então, como já discutido, seu símbolo de Wigner é real. Desta forma, como \hbar aparece sempre acompanhado de um fator i em (3.40), chegamos à conclusão que, nesse caso, apenas os termos acompanhados de potências pares em \hbar são não nulos, e a correção à (3.41) é então da ordem de \hbar^2 .

No caso de apenas dois operadores, obtemos

$$\begin{aligned}
A_2 \cdot A_1(\mathbf{x}) &= \exp\left(\frac{i\hbar}{2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_1} \wedge \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_2}\right) A_2(\mathbf{x}_1) A_1(\mathbf{x}_2) \Big|_{\mathbf{x}_1=\mathbf{x}, \mathbf{x}_2=\mathbf{x}} \\
&= A_2\left(\mathbf{x} + \frac{i\hbar}{2} \mathbf{J} \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}}\right) A_1(\mathbf{x}) \\
&= A_1\left(\mathbf{x} - \frac{i\hbar}{2} \mathbf{J} \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}}\right) A_2(\mathbf{x}),
\end{aligned} \tag{3.42}$$

que é a chamada regra de Groenewold. Podemos ainda utilizar esta fórmula para mostrar que, para operadores hermitianos \hat{A} ,

$$\hat{A}^2(\mathbf{x}) = [A(\mathbf{x})]^2 + \frac{\hbar^2}{8} \text{Tr}[(\mathbf{J}\mathcal{H}_{\mathbf{x}})^2] + \mathcal{O}(\hbar^4), \tag{3.43}$$

sendo $\mathcal{H}_{\mathbf{x}}$ a hessiana de $A(\mathbf{x})$ calculada no ponto \mathbf{x} .

Também nos serão úteis representações integrais do símbolo de Wigner da composição de operadores. No caso de dois operadores, obtemos

$$\begin{aligned}
A_2 \cdot A_1(\mathbf{x}) &= \frac{2^d}{(\pi\hbar)^{2d}} \int d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_1 A_2(\mathbf{x}_2) A_1(\mathbf{x}_1) \text{Tr}(\hat{R}_{\mathbf{x}} \hat{R}_{\mathbf{x}_1} \hat{R}_{\mathbf{x}_2}) \\
&= \frac{2^d}{(\pi\hbar)^{2d}} \int d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_1 A_2(\mathbf{x}_2) A_1(\mathbf{x}_1) \exp\left(\frac{2i}{\hbar} \mathbf{x}_1 \wedge \mathbf{x}_2\right) \text{Tr}(\hat{R}_{\mathbf{x}} \hat{T}_{2(\mathbf{x}_2-\mathbf{x}_1)}) \\
&= \frac{2^d}{(\pi\hbar)^{2d}} \int d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_1 A_2(\mathbf{x}_2) A_1(\mathbf{x}_1) \exp\left\{\frac{2i}{\hbar} [\mathbf{x}_1 \wedge \mathbf{x}_2 - \mathbf{x} \wedge (\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1)]\right\} \\
&\quad \times \text{Tr} \hat{R}_{\mathbf{x}-(\mathbf{x}_2-\mathbf{x}_1)} \\
&= \frac{1}{(\pi\hbar)^{2d}} \int d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_1 A_2(\mathbf{x}_2) A_1(\mathbf{x}_1) \exp\left[\frac{i}{\hbar} \Delta_3(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)\right]
\end{aligned} \tag{3.44}$$

Tendo em vista que

$$\text{Tr} \hat{A} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^d} \int d\mathbf{x} A(\mathbf{x}), \tag{3.45}$$

vemos que

$$\begin{aligned}
\text{Tr}(\hat{A}_2 \hat{A}_1) &= \frac{1}{2^d (\pi\hbar)^{3d}} \int d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x} A_2(\mathbf{x}_2) A_1(\mathbf{x}_1) \exp\left[\frac{i}{\hbar} \Delta_3(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)\right] \\
&= \frac{1}{(2\pi\hbar)^d} \int d\mathbf{x} A_2(\mathbf{x}) A_1(\mathbf{x}),
\end{aligned} \tag{3.46}$$

e, em particular, os valores esperados de observáveis podem ser calculados como

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{A}) = \int d\mathbf{x} W(\mathbf{x}) A(\mathbf{x}). \tag{3.47}$$

Essa fórmula mostra que, na representação de Wigner, os valores esperados de operadores são calculados como se fossem médias de funções clássicas $A(\mathbf{x})$ com respeito a uma distribuição de probabilidades dada pela função de Wigner $W(\mathbf{x})$. Uma diferença importante

entre a mecânica quântica e a mecânica clássica é manifesta pelo fato de que, em geral, W assume valores negativos, como pode ser visto para os estados excitados do oscilador harmônico dado em (3.25), o que impede, a rigor, sua interpretação como uma distribuição de probabilidades.

Provaremos no apêndice C que, para a composição de um número par de operadores, temos a generalização natural

$$A_{2n} \cdots A_1(\mathbf{x}) = \frac{1}{(\pi\hbar)^{2nd}} \int \prod_{j=1}^{2n} d\mathbf{x}_j A_j(\mathbf{x}_j) \exp \left[\frac{i}{\hbar} \Delta_{2n+1}(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{2n}) \right] \quad (3.48)$$

3.3 Operadores Metapléticos

Nessa seção, descreveremos brevemente os operadores metapléticos, pois sua discussão nos fornecerá fórmulas úteis para o que virá a seguir.

A adaptação do conceito de transformações canônicas para o contexto quântico é um tema complicado. Entretanto, se nos restringirmos a transformações lineares, é possível dar uma definição simples. Dada uma matriz \mathbf{M} , diremos que uma transformação entre operadores $\hat{\mathbf{x}} \mapsto \hat{\mathbf{x}}' = \mathbf{M}\hat{\mathbf{x}}$ é canônica se preserva as relações de comutação canônicas, isto é, se

$$[\hat{x}'_j, \hat{x}'_k] = [\hat{x}_j, \hat{x}_k] = i\hbar J_{jk} \hat{I}, \quad (3.49)$$

sendo J_{jk} os elementos da matriz \mathbf{J} definida em (2.3). Inserindo a definição de $\hat{\mathbf{x}}'$, vemos que obtemos uma relação idêntica a (2.6), isto é \mathbf{M} deve ser uma matriz simplética.

Estaremos particularmente interessados em operadores unitários \hat{U} tais que a transformação $\hat{x}_j \mapsto \hat{x}'_j = \hat{U}^\dagger \hat{x}_j \hat{U}$ é canônica. A rigor, tais operadores formam uma representação unitária do grupo metaplético [21, 22], grupo este que, por brevidade, não descreveremos aqui. Diremos então que \hat{U} é um operador metaplético.

A nível de exemplo, mostramos a seguir que os propagadores

$$\hat{U} = \exp \left(-\frac{it}{2\hbar} \hat{\mathbf{x}} \cdot \mathcal{H} \hat{\mathbf{x}} \right), \quad \mathcal{H}_{jk} = \mathcal{H}_{kj} \in \mathbb{R} \quad (3.50)$$

associados a hamiltonianas quadráticas

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \hat{\mathbf{x}} \cdot \mathcal{H} \hat{\mathbf{x}} \quad (3.51)$$

são operadores metapléticos. Nesse caso, os operadores transformados $\hat{x}_j(t) = \hat{U}^\dagger \hat{x}_j \hat{U}$ obedecem a equação de Heisenberg:

$$\frac{d}{dt} \hat{x}_j(t) = \frac{i}{2\hbar} [\hat{\mathbf{x}}(t) \cdot \mathcal{H} \hat{\mathbf{x}}(t), \hat{x}_j(t)]. \quad (3.52)$$

Utilizando a relação de comutação canônica (3.49) é possível avaliar o comutador

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt} \hat{x}_l(t) &= \frac{i}{2\hbar} \sum_{j,k} \mathcal{H}_{jk} [\hat{x}_j(t) \hat{x}_k(t), \hat{x}_l(t)] \\
 &= \frac{i}{2\hbar} \sum_{j,k} \mathcal{H}_{jk} \{ \hat{x}_j(t) [\hat{x}_k(t), \hat{x}_l(t)] + [\hat{x}_j(t), \hat{x}_l(t)] \hat{x}_k(t) \} \\
 &= -\frac{1}{2} \sum_{j,k} \mathcal{H}_{jk} \{ J_{kl} \hat{x}_j(t) + J_{jl} \hat{x}_k(t) \} \\
 &= (\mathbf{J}\mathcal{H}\hat{\mathbf{x}}(t))_l
 \end{aligned} \tag{3.53}$$

de onde concluímos que

$$\hat{\mathbf{x}}(t) = \exp(t\mathbf{J}\mathcal{H})\hat{\mathbf{x}}, \tag{3.54}$$

isto é, os operadores metapléticos atuam em $\hat{\mathbf{x}}$ gerando uma transformação linear, definida pela matriz simplética $\mathbf{M} = \exp(t\mathbf{J}\mathcal{H})$, de forma análoga ao caso clássico (2.30).

É possível calcular o símbolo de Wigner de (3.50), e obtém-se [23]

$$U(\mathbf{x}) = i^\nu |\det(\mathbf{I} \pm \mathbf{J}\mathbf{B})|^{1/2} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{x} \cdot \mathbf{B}\mathbf{x}\right), \tag{3.55}$$

sendo \mathbf{B} a matriz simétrica relacionada a \mathbf{M} pela parametrização de Cayley (2.80a)

$$\mathbf{B} = -\mathbf{J}(\mathbf{I} - \mathbf{M})(\mathbf{M} + \mathbf{I})^{-1} = \mathbf{J} \tanh\left(\frac{t}{2}\mathbf{J}\mathcal{H}_0\right) \tag{3.56}$$

e $\nu \in \{0, 1, 2, 3\}$ uma quantidade determinada por \mathbf{M} [23], mas cujo valor exato não será importante para nosso trabalho. O sinal \pm se deve ao fato de que,

$$1 = |\det \mathbf{M}| = \left| \det [(\mathbf{I} - \mathbf{J}\mathbf{B})(\mathbf{I} + \mathbf{J}\mathbf{B})^{-1}] \right| = \frac{|\det(\mathbf{I} - \mathbf{J}\mathbf{B})|}{|\det(\mathbf{I} + \mathbf{J}\mathbf{B})|}, \tag{3.57}$$

isto é, $|\det(\mathbf{I} - \mathbf{J}\mathbf{B})| = |\det(\mathbf{I} + \mathbf{J}\mathbf{B})|$. Para referência futura, observamos que (3.57) também implica que

$$\left| \det [\mathbf{I} - (\mathbf{J}\mathbf{B})^2] \right| = \left| \det [(\mathbf{I} - \mathbf{J}\mathbf{B})(\mathbf{I} + \mathbf{J}\mathbf{B})] \right| = |\det(\mathbf{I} \pm \mathbf{J}\mathbf{B})|^2. \tag{3.58}$$

Na fase da equação (3.55), é possível reconhecer a função geratriz (2.26), o que nos permite reescrevê-la como

$$U(\mathbf{x}) = i^\nu \left| \det \left(\mathbf{I} \pm \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial \mathbf{x}^2} \right) \right|^{1/2} \exp \left[\frac{i}{\hbar} S(\mathbf{x}) \right]. \tag{3.59}$$

Uma terceira forma útil de escrever (3.55) é expressar o pré fator em termos de \mathbf{M} , o que pode ser feito recorrendo à relação

$$\mathbf{I} + \mathbf{M} = (\mathbf{I} + \mathbf{J}\mathbf{B})(\mathbf{I} + \mathbf{J}\mathbf{B})^{-1} + (\mathbf{I} - \mathbf{J}\mathbf{B})(\mathbf{I} + \mathbf{J}\mathbf{B})^{-1} = 2(\mathbf{I} + \mathbf{J}\mathbf{B})^{-1}, \tag{3.60}$$

e, então

$$|\det(\mathbf{I} \pm \mathbf{J}\mathbf{B})| = \frac{2^{2d}}{|\det(\mathbf{I} + \mathbf{M})|}, \tag{3.61}$$

de forma que o propagador também é expresso por

$$U(\mathbf{x}) = \frac{2^{d\nu}}{|\det(\mathbf{I} + \mathbf{M})|^{1/2}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{x} \cdot \mathbf{B}\mathbf{x}\right). \quad (3.62)$$

Agora, dado uma sequência de operadores metapléticos $\hat{U}_1, \dots, \hat{U}_N$, com símbolos de Wigner

$$U_j(\mathbf{x}) = i^{\nu_j} |\det(\mathbf{I} \pm \mathbf{J}\mathbf{B}_j)|^{1/2} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{x} \cdot \mathbf{B}_j \mathbf{x}\right), \quad (3.63)$$

e que geram as transformações simpléticas M_1, \dots, M_N , podemos concluir que a composição $\hat{U}_N \cdots \hat{U}_1$ gera a transformação simplética $\mathbf{M} = \mathbf{M}_N \cdots \mathbf{M}_1$. Por um lado, sabemos que o símbolo de Wigner de \hat{U} vai ser como dado em (3.55), sendo \mathbf{B} determinado a partir de \mathbf{M} pela equação (3.56). Por outro lado, a fórmula (3.48) para o símbolo de Wigner da composição de operadores continua válida. Combinando essas duas expressões, é possível concluir que

$$\begin{aligned} & \frac{1}{(\pi\hbar)^{2nd}} \int \prod_{j=1}^{2n} d\mathbf{x}_j i^{\nu_j} |\det(\mathbf{I} \pm \mathbf{J}\mathbf{B}_j)|^{1/2} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{x}_j \cdot \mathbf{B}_j \mathbf{x}_j\right) \exp\left[\frac{i}{\hbar} \Delta_{2n+1}(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{2n})\right] \\ & = i^\nu |\det(\mathbf{I} \pm \mathbf{J}\mathbf{B})|^{1/2} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{x} \cdot \mathbf{B}\mathbf{x}\right). \end{aligned} \quad (3.64)$$

Tal fórmula dá explicitamente o resultado da integral multidimensional, e será utilizada no futuro.

3.4 Integral de Caminhos e a aproximação semiclássica

O operador de evolução temporal \hat{U}_t é a solução da equação de Schrödinger

$$i\hbar \partial_t \hat{U}_t = \hat{H} \hat{U}_t \quad (3.65)$$

e, quando a hamiltoniana \hat{H} não depende de t , o que sempre será pressuposto daqui em diante, é dado por $\hat{U}_t = \exp(-it\hat{H}/\hbar)$. É um objeto central na mecânica quântica pois, uma vez conhecido, dita, na representação de Schrödinger, a evolução dos estados: $|\psi(t)\rangle = \hat{U}_t |\psi(0)\rangle$, enquanto que, na representação de Heisenberg, dita a evolução dos operadores: $\hat{A}(t) = \hat{U}_t^\dagger \hat{A}(0) \hat{U}_t$. O objetivo desta seção é obter uma fórmula para o símbolo de Wigner deste operador.

Tendo em vista que já sabemos o símbolo de Wigner da composição de operadores, podemos escrever

$$U_t(\mathbf{x}) = \frac{1}{(\pi\hbar)^{2nd}} \int \prod_{j=1}^{2n} d\mathbf{x}_j U_{t/2n}(\mathbf{x}_j) \exp\left[\frac{i}{\hbar} \Delta_{2n+1}(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{2n})\right] \quad (3.66)$$

bastando agora somente escrever $\hat{U}_{t/2n}$ em uma forma aproximada, válida para tempos pequenos, e, em seguida, fazer $n \rightarrow \infty$. Para isso, escrevemos

$$\begin{aligned}\hat{U}_t(\mathbf{x}) &= \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} \left(-\frac{it}{\hbar}\right)^k H^k(\mathbf{x}) \\ &= \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} \left(-\frac{it}{\hbar}\right)^k [H(\mathbf{x})]^k + \hbar^2 \mathcal{O}\left(\frac{t^2}{\hbar^2}\right) \\ &= \exp\left(-\frac{it}{\hbar} H(\mathbf{x})\right) + \hbar^2 \mathcal{O}\left(\frac{t^2}{\hbar^2}\right),\end{aligned}\quad (3.67)$$

onde, da primeira para segunda linha, utilizamos o fato de que $H^k(\mathbf{x}) = [H(\mathbf{x})]^k + \mathcal{O}(\hbar^2)$, o que decorre da equação (3.41) e da discussão que a sucede. Utilizando esta fórmula para avaliar os propagadores de tempo $t/2n$ em (3.66), obtemos a integral de caminhos

$$U_t(\mathbf{x}) = \lim_{N \rightarrow \infty} \int \frac{d\mathbf{x}_1 \cdots d\mathbf{x}_N}{(\pi\hbar)^{Nd}} \exp\left\{\frac{i}{\hbar} \left[\Delta_{N+1}(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) - \frac{t}{N} \sum_{j=1}^N H(\mathbf{x}_j) \right]\right\}. \quad (3.68)$$

Reconhecemos na fase dessa expressão a função geratriz de centro, mas que, entretanto, é avaliada sobre todas as trajetórias que compartilham o centro $\bar{\mathbf{x}}$.

Por envolver uma integral sobre uma quantidade infinita de variáveis, a avaliação desta expressão é complicada. Desta forma, é conveniente a obtenção de aproximações. Para isso, notamos que, como a trajetória clássica é um extremo da ação, são os caminhos próximos a ela que mais contribuem em (3.68), tendo em vista que os demais caminhos interferem destrutivamente. De maneira mais rigorosa, a ideia é avaliar a integral em (3.68) através da aproximação de fase estacionária.

Para obter essa aproximação, precisaremos de uma fórmula mais refinada para o propagador de tempos curtos. Utilizando a expressão (3.43) para $\hat{H}^2(\mathbf{x})$, podemos incluir um termo extra em (3.67), o que nos dá

$$\begin{aligned}\hat{U}_t(\mathbf{x}) &= \exp\left(-\frac{it}{\hbar} H(\mathbf{x})\right) - \frac{t^2}{16} \text{Tr}[(\mathbf{J}\mathcal{H}_{\mathbf{x}})^2] + \hbar^4 \mathcal{O}\left(\frac{t^2}{\hbar^2}\right) + \hbar^2 \mathcal{O}\left(\frac{t^3}{\hbar^3}\right) \\ &= \exp\left(-\frac{it}{\hbar} H(\mathbf{x})\right) \left\{ 1 - \frac{t^2}{16} \text{Tr}[(\mathbf{J}\mathcal{H}_{\mathbf{x}})^2] \right\} + \hbar^4 \mathcal{O}\left(\frac{t^2}{\hbar^2}\right) + \hbar^2 \mathcal{O}\left(\frac{t^3}{\hbar^3}\right) \\ &= \left| \det \left[\mathbf{I} - \left(\frac{t}{2} \mathbf{J}\mathcal{H}_{\mathbf{x}}\right)^2 \right] \right|^{1/4} \exp\left(-\frac{it}{\hbar} H(\mathbf{x})\right) + \hbar^4 \mathcal{O}\left(\frac{t^2}{\hbar^2}\right) + \hbar^2 \mathcal{O}\left(\frac{t^3}{\hbar^3}\right) \\ &= \left| \det \left(\mathbf{I} \pm \frac{t}{2} \mathbf{J}\mathcal{H}_{\mathbf{x}} \right) \right|^{1/2} \exp\left(-\frac{it}{\hbar} H(\mathbf{x})\right) + \hbar^4 \mathcal{O}\left(\frac{t^2}{\hbar^2}\right) + \hbar^2 \mathcal{O}\left(\frac{t^3}{\hbar^3}\right),\end{aligned}\quad (3.69)$$

onde utilizamos (3.58). A vantagem dessa aproximação reside no fato de que, quando $H(\mathbf{x})$ é quadrática, a aproximação é unitária, uma vez que se reduz ao símbolo de Wigner de um operador metaplético, como em (3.55).

Utilizando esta expressão para o propagador para tempos curtos, obtemos

$$U_t(\mathbf{x}) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{(\pi \hbar)^{Nd}} \int \prod_{j=1}^N d\mathbf{x}_j |\det(\mathbf{I} \pm \mathbf{J}\mathbf{B}_j)|^{1/2} \times \exp \left[\frac{i}{\hbar} \Delta_{N+1}(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) - \frac{t}{N\hbar} \sum_{j=1}^N H(\mathbf{x}_j) \right], \quad (3.70)$$

sendo

$$\mathbf{B}_j = -\frac{t}{2N} \mathcal{H}_{\mathbf{x}_j}. \quad (3.71)$$

A aproximação de fase estacionária consiste em aproximar a fase por sua série de Taylor de segunda ordem em torno de seus pontos estacionários, que sabemos, no limite, consistirem nas trajetórias clássicas. Para fazer essa expansão, denotamos por \mathbf{x}_j^c , $j = 1, \dots, N$ centros de cordas cujas pontas jazem na trajetória clássica e definimos $\delta\mathbf{x}_j = \mathbf{x}_j - \mathbf{x}_j^c$, como na figura 8.

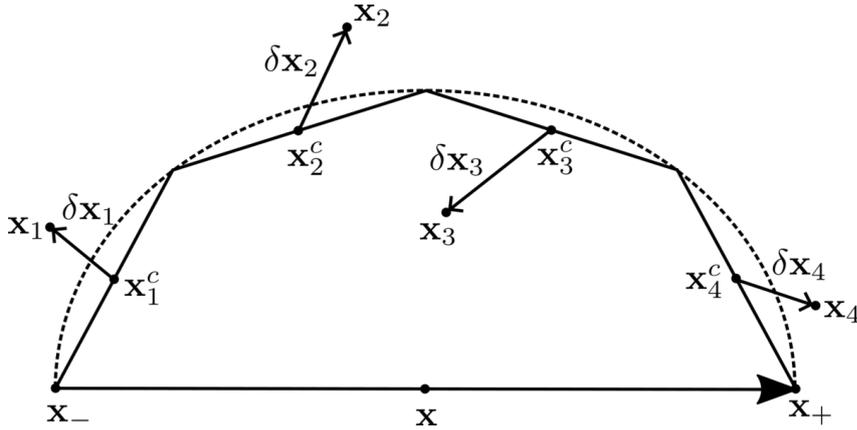


Figura 8 – Expansão da fase em torno de centros \mathbf{x}_j^c de uma corda cujas pontas jazem na trajetória clássica (tracejada).

A área já é uma função quadrática, de forma que simplesmente a reescrevemos como

$$\begin{aligned} \Delta_{N+1}(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) &= \Delta_{N+1}(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1^c + \delta\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N^c + \delta\mathbf{x}_N) \\ &= \Delta_{N+1}(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1^c, \dots, \mathbf{x}_N^c) - \sum_{j=1}^N \mathbf{J}\boldsymbol{\xi}_j \cdot \delta\mathbf{x}_j + \Delta_{N+1}(\mathbf{0}, \delta\mathbf{x}_1, \dots, \delta\mathbf{x}_N) \end{aligned} \quad (3.72)$$

sendo utilizada expressão (A.28) deduzida no apêndice A. Mas, quando N é grande, as cordas tornam-se aproximadamente tangentes à trajetória, e são aproximadas por $\boldsymbol{\xi}_j \approx t\mathbf{J}\nabla H(\mathbf{x}_j^c)/N$, de forma que

$$\begin{aligned} \Delta_{N+1}(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) &\approx \Delta_{N+1}(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1^c, \dots, \mathbf{x}_N^c) \\ &+ \frac{t}{N} \sum_{j=1}^N \nabla H(\mathbf{x}_j^c) \cdot \delta\mathbf{x}_j + \Delta_{N+1}(\mathbf{0}, \delta\mathbf{x}_1, \dots, \delta\mathbf{x}_N). \end{aligned} \quad (3.73)$$

Além disso, inserindo a expansão de segunda ordem para a hamiltoniana

$$H(\mathbf{x}_j) \approx H(\mathbf{x}_j^c) + \nabla H(\mathbf{x}_j^c) \cdot \delta \mathbf{x}_j + \frac{1}{2} \delta \mathbf{x}_j \cdot \mathcal{H}_{\mathbf{x}_j^c} \delta \mathbf{x}_j, \quad (3.74)$$

obtemos

$$U_t(\mathbf{x})_{SC} = \exp \left[\frac{i}{\hbar} S_t(\mathbf{x}) \right] \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{(\pi \hbar)^{Nd}} \int \prod_{j=1}^N d\mathbf{x}_j |\det(\mathbf{I} \pm \mathbf{J}\mathbf{B}_j)|^{1/2} \times \exp \left[\frac{i}{\hbar} \Delta_{N+1}(\mathbf{0}, \delta \mathbf{x}_1, \dots, \delta \mathbf{x}_N) - \frac{t}{2N\hbar} \sum_{j=1}^N \delta \mathbf{x}_j \cdot \mathcal{H}_{\mathbf{x}_j^c} \delta \mathbf{x}_j \right], \quad (3.75)$$

sendo S_t a ação, como dada em (2.61). Se também aproximarmos

$$\mathbf{B}_j \approx -\frac{t}{2N} \mathcal{H}_{\mathbf{x}_j^c}, \quad (3.76)$$

o que é consistente com a aproximação de fase estacionária, e realizarmos a mudança de coordenadas $\mathbf{x} \mapsto \delta \mathbf{x}$, cujo determinante jacobiano é 1, a integral se torna idêntica àquela da fórmula (3.64)¹. Para avaliar esse termo, observamos que estamos compondo operadores metapleticos cuja matriz matriz simplética correspondente é uma aproximação linear para o fluxo clássico gerado por $S_{t/N}$. No limite, obtemos então uma aproximação linear para o fluxo gerado por S_t , cuja matriz simétrica correspondente é $\frac{1}{2} \partial^2 S_t / \partial \mathbf{x}^2$ o que, recorrendo a (3.64) avaliada em $\mathbf{x} = \mathbf{0}$, nos dá

$$U_t(\mathbf{x})_{SC} = \left| \det \left(\mathbf{I} \pm \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S_t}{\partial \mathbf{x}^2} \right) \right|^{1/2} \exp \left[\frac{i}{\hbar} S_t(\mathbf{x}) \right] = \frac{2^d}{|\det(\mathbf{I} + \mathbf{M}_t)|^{1/2}} \exp \left[\frac{i}{\hbar} S_t(\mathbf{x}) \right], \quad (3.77)$$

onde denotamos

$$\mathbf{M}_t = \frac{\partial \mathbf{x}_+}{\partial \mathbf{x}_-} = \frac{\partial \Phi_t}{\partial \mathbf{x}} \Big|_{\mathbf{x}_-}, \quad (3.78)$$

sendo Φ_t o fluxo hamiltoniano, definido em (2.9). Vemos então que o resultado para o propagador semiclássico é a repetição da fórmula (3.59), mas avaliada para uma ação não necessariamente associada a uma hamiltoniana quadrática.

A fórmula (3.77), entretanto, só é válida para tempos suficientemente curtos, quando podemos assegurar a inexistência de cústicas, que, como é possível ver, constituem singularidades da aproximação. Em geral, após o cruzamento de cústicas, diversas trajetórias clássicas satisfazem o princípio variacional, e também contribuem para a avaliação do propagador por fase estacionária, nos dando uma fórmula

$$U_t(\mathbf{x})_{SC} = \sum_j \left| \det \left(\mathbf{I} \pm \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S_t^{(j)}}{\partial \mathbf{x}^2} \right) \right|^{1/2} \exp \left[\frac{i}{\hbar} S_t^{(j)}(\mathbf{x}) + i\gamma_j \right] = \sum_j \frac{2^d}{|\det(\mathbf{I} + \mathbf{M}_t^{(j)})|^{1/2}} \exp \left[\frac{i}{\hbar} S_t^{(j)}(\mathbf{x}) + i\gamma_j \right], \quad (3.79)$$

¹ Para tempos suficientemente curtos, que é o considerado aqui, podemos determinar que todos os ν 's são nulos, ao impor continuidade com o símbolo de Wigner da identidade $I(\mathbf{x}) = 1$.

sendo j um índice que percorre todas as trajetórias relevantes e γ_j uma fase relativa entre cada ramo do propagador semiclássico — o índice de Maslov — que quando temos diversos ramos, se torna relevante. A determinação de γ_j para a representação de Weyl-Wigner pode ser encontrada em [24].

4 O ensemble canônico quântico no espaço de fase

A mecânica estatística clássica no ensemble canônico é caracterizada por uma distribuição de probabilidades — a distribuição de Boltzmann — definida por

$$P_\beta(\mathbf{x}) = \frac{1}{Z_c} \exp[-\beta H_c(\mathbf{x})] \quad (4.1)$$

onde $\beta = 1/kT$, sendo k a constante de Boltzmann e T a temperatura, $H_c(\mathbf{x})$ é a hamiltoniana deste sistema clássico e

$$Z_c = \int d\mathbf{x} \exp[-\beta H_c(\mathbf{x})] \quad (4.2)$$

é a função de partição clássica. As médias das variáveis dinâmicas $A_c(\mathbf{x})$ são dadas então por

$$\langle A_c \rangle_\beta = \int d\mathbf{x} P_\beta(\mathbf{x}) A_c(\mathbf{x}). \quad (4.3)$$

Já a visão quântica deste problema é, em um primeiro momento, completamente distinta. O sistema é agora caracterizado por um operador hamiltoniano \hat{H} e pelo operador densidade térmico

$$\hat{\rho}_\beta = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}}, \quad (4.4)$$

onde a função de partição quântica Z é dada por

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta \hat{H}}, \quad (4.5)$$

enquanto os valores esperados de observáveis, que são caracterizados por operadores \hat{A} , são calculados como

$$\langle \hat{A} \rangle_\beta = \text{Tr} \hat{A} \hat{\rho}_\beta = \frac{\text{Tr} \hat{A} e^{-\beta \hat{H}}}{\text{Tr} e^{-\beta \hat{H}}}. \quad (4.6)$$

Apesar desta diferença conceitual entre as visões clássica e quântica do ensemble canônico, foi com o objetivo de aproximá-las que Wigner introduziu o seu formalismo [1]. De fato, utilizando (3.45), temos

$$Z = \frac{1}{(2\pi\hbar)^d} \int d\mathbf{x} e^{-\beta \hat{H}(\mathbf{x})} \quad (4.7)$$

de forma que a função de Wigner correspondente ao operador densidade térmico é

$$W_\beta(\mathbf{x}) = \frac{e^{-\beta \hat{H}(\mathbf{x})}}{\int d\mathbf{x} e^{-\beta \hat{H}(\mathbf{x})}} \quad (4.8)$$

e as médias são dadas por

$$\langle \hat{A} \rangle_\beta = \int d\mathbf{x} W_\beta(\mathbf{x}) A(\mathbf{x}) = \frac{\int d\mathbf{x} e^{-\beta \hat{H}}(\mathbf{x}) A(\mathbf{x})}{\int d\mathbf{x} e^{-\beta \hat{H}}(\mathbf{x})} \quad (4.9)$$

Apesar das similaridades formais entre o ensemble canônico no formalismo de Wigner e seu correspondente clássico, observamos que diferenças importantes persistem — em geral, $A_c(\mathbf{x})$ não coincide com $A(\mathbf{x})$, embora isso aconteça em casos importantes, mas, de forma mais significativa, $e^{-\beta \hat{H}}(\mathbf{x})$ é diferente de $e^{-\beta H_c(\mathbf{x})}$, especialmente para baixas temperaturas.

Se conhecemos os autoestados $|n\rangle$ da hamiltoniana, bem como os autovalores E_n correspondentes, temos as relações explícitas

$$\hat{\rho}_\beta = \frac{1}{Z} \sum_n e^{-\beta E_n} |n\rangle \langle n| \quad (4.10)$$

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} \quad (4.11)$$

$$\langle \hat{A} \rangle_\beta = \frac{\sum_n e^{-\beta E_n} \langle n | \hat{A} | n \rangle}{\sum_n e^{-\beta E_n}} \quad (4.12)$$

Na maioria dos casos, tais valores não são conhecidos, ou sua obtenção é custosa, sendo então importante o desenvolvimento de métodos alternativos que permitam o cálculo das quantidades termodinâmicas. Neste trabalho, investigamos alguns desses métodos. O ponto de partida é observar que a expressão para o operador de evolução temporal, dada por

$$\hat{U}_t = \exp\left(-\frac{it}{\hbar} \hat{H}\right), \quad (4.13)$$

é transformada, se tomarmos um tempo $t = -i\theta$, sendo $\theta = \hbar\beta$ o tempo térmico, em

$$\hat{U}_{-i\theta} = \exp\left(-\beta \hat{H}\right). \quad (4.14)$$

A ideia é então utilizar a extensão analítica da aproximação semiclássica que desenvolvemos para o operador de evolução temporal para avaliar a símbolo de Wigner de (4.14), o que, por sua vez, nos fornecerá aproximações para (4.7), (4.8), (4.9).

Utilizando a fórmula (3.77), vemos que a aproximação semiclássica para o símbolo de Wigner de $e^{-\beta \hat{H}}$ é, em sua forma mais simples, dada por

$$e^{-\beta \hat{H}}(\mathbf{x})_{SC} = \frac{2^d}{|\det[\mathbf{I} + \mathbf{M}_{-i\theta}]|^{1/2}} \exp\left[\frac{1}{\hbar} S_\theta^E(\mathbf{x})\right]. \quad (4.15)$$

onde definimos a ação euclidiana $S_\theta^E = iS_{-i\theta}$ ¹, que toma valores reais, pois, como já mencionado, S_t é uma função ímpar de t . Essa fórmula poderia ser deduzida, em analogia

¹ O nome vem do fato de que a métrica de Minkowski $ds^2 = -dt^2 + d\mathbf{r}^2$ se transforma, ao introduzir $\theta = -it$, o que é chamado, nesse contexto, de rotação de Wick, em $ds^2 = d\theta^2 + d\mathbf{r}^2$, que é uma métrica euclidiana [25, 26].

com o que fizemos com o propagador, ao escrever

$$\exp(-\beta\hat{H}) = \exp\left(-\frac{\beta}{N}\hat{H}\right) \cdots \exp\left(-\frac{\beta}{N}\hat{H}\right) \quad (4.16)$$

utilizar as regras de composição que desenvolvemos na seção 3.2, e, desta vez, avaliar a integral resultante pelo chamado método de *steepest descent* [27], que é uma aproximação análoga à aproximação de fase estacionária, embora, nesse caso, seja mais obscura a interpretação do que constituiriam os pontos estacionários da integral correspondente.

Um resultado interessante que já decorre imediatamente de (4.15) é que, para tempos pequenos, que correspondem a altas temperaturas, temos $S_t \approx -tH(\mathbf{x})$ e $\mathbf{M}_t \approx \mathbf{I}$, de forma que

$$e^{-\beta\hat{H}}(\mathbf{x})_{SC} \approx \exp[-\beta H(\mathbf{x})] \approx \exp[-\beta H_c(\mathbf{x})], \quad (4.17)$$

isto é, recuperamos a mecânica estatística clássica.

O principal desafio para a aplicação de nossa aproximação semiclássica é o cálculo da ação euclidiana e da amplitude para um sistema arbitrário. Uma solução simples para essa questão consiste em utilizar a aproximação que descrevemos na seção 2.3.1, como discutiremos a seguir. Depois, desenvolveremos uma técnica mais avançada para realizar estes cálculos para sistemas arbitrários.

4.1 Ação euclidiana aproximada

Na seção 2.3.1, descrevemos uma forma de obter aproximações para a ação que se baseava na aproximação do fluxo gerado por uma hamiltoniana arbitrária por aquele gerado por uma expansão desta hamiltoniana em uma série de Taylor até segunda ordem. Isso resultou na expressão (2.48), que admite uma extensão analítica imediata, nos permitindo a obtenção de uma ação euclidiana

$$S^E(\mathbf{x}, \theta) \approx -\theta H(\mathbf{x}) + \frac{1}{\Omega_{\mathbf{x}}^2} \left[\frac{\theta}{2} - \frac{1}{\Omega_{\mathbf{x}}} \tanh\left(\frac{\Omega_{\mathbf{x}}\theta}{2}\right) \right] (\text{adj } \mathcal{H}_{\mathbf{x}}) \mathbf{h}_{\mathbf{x}} \cdot \mathbf{h}_{\mathbf{x}} \quad (4.18)$$

Além disso, como já vimos, hamiltonianas quadráticas geram fluxos lineares, de forma que \mathbf{M}_t pode ser aproximado pela expressão (2.30), com a diferença que substituímos \mathcal{H}_0 por $\mathcal{H}_{\mathbf{x}}$, o que nos permite calcular

$$\mathbf{M}_t = \exp(t\mathbf{J}\mathcal{H}_{\mathbf{x}}) = \cos(\Omega_{\mathbf{x}}t) \mathbf{I} + \frac{\sin(\Omega_{\mathbf{x}}t)}{\Omega_{\mathbf{x}}} \mathbf{J}\mathcal{H}_{\mathbf{x}} \quad (4.19)$$

de forma que a amplitude é

$$\frac{2}{|\det[\mathbf{I} + \mathbf{M}_t]|^{1/2}} = \sec\left(\frac{\Omega_{\mathbf{x}}t}{2}\right), \quad (4.20)$$

expressão esta que também admite uma extensão analítica imediata. Combinando esses resultados obtemos então

$$e^{-\beta\hat{H}}(\mathbf{x})_{DM} = \operatorname{sech}\left(\frac{\Omega_{\mathbf{x}}\theta}{2}\right) \times \exp\left\{-\beta H(\mathbf{x}) + \frac{1}{\Omega_{\mathbf{x}}^2}\left[\frac{\beta}{2} - \frac{1}{\hbar\Omega_{\mathbf{x}}}\tanh\left(\frac{\Omega_{\mathbf{x}}\theta}{2}\right)\right](\operatorname{adj}\mathcal{H}_{\mathbf{x}})\mathbf{h}_{\mathbf{x}}\cdot\mathbf{h}_{\mathbf{x}}\right\}, \quad (4.21)$$

que chamaremos de metaplética amortecida (*dampened metaplectic*)². Esta expressão pode ainda ser escrita de forma mais compacta ao introduzir

$$\alpha = \frac{\theta\Omega_{\mathbf{x}}}{2} \quad (4.22)$$

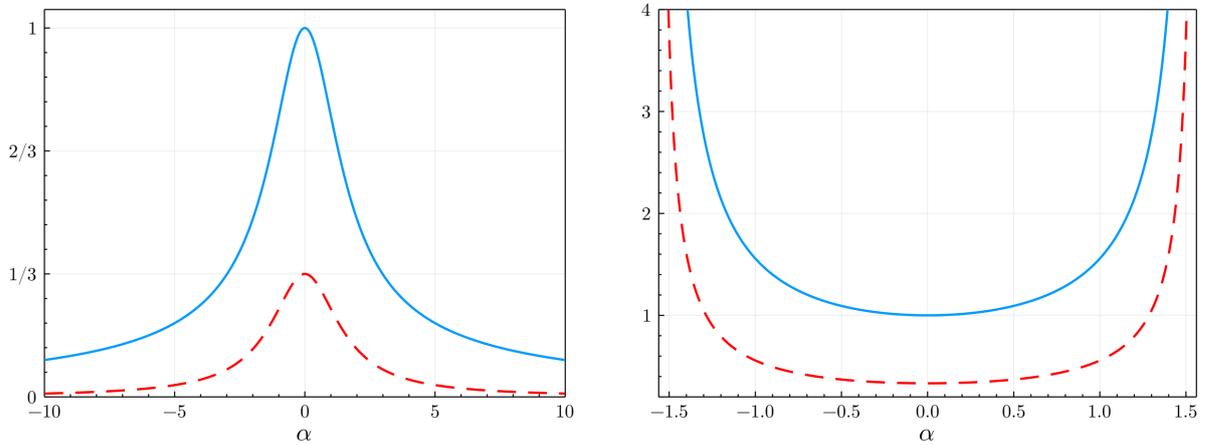
e

$$f(\alpha) = \begin{cases} \frac{\tanh(\alpha)}{\alpha}, & \alpha \neq 0 \\ 1, & \alpha = 0 \end{cases} \quad (4.23) \quad g(\alpha) = \begin{cases} \frac{1-f(\alpha)}{\alpha^2}, & \alpha \neq 0 \\ \frac{1}{3}, & \alpha = 0 \end{cases} \quad (4.24)$$

de forma que temos

$$e^{-\beta\hat{H}}(\mathbf{x})_{DM} = \operatorname{sech}\alpha \exp\left\{-\beta\left[H(\mathbf{x}) - \frac{g(\alpha)\theta^2}{8}(\operatorname{adj}\mathcal{H}_{\mathbf{x}})\mathbf{h}_{\mathbf{x}}\cdot\mathbf{h}_{\mathbf{x}}\right]\right\}. \quad (4.25)$$

Notamos que, quando $\det\mathcal{H}_{\mathbf{x}} < 0$, α torna-se imaginário, embora $f(\alpha)$ e $g(\alpha)$ permaneçam reais. Os gráficos dessas funções podem ser vistos na figura (9).



(a) Linha azul cheia: $f(\alpha)$. Linha vermelha pontilhada: $g(\alpha)$

(b) Linha azul cheia: $f(i\alpha)$. Linha vermelha pontilhada: $g(i\alpha)$

Figura 9 – Gráficos de f e g para argumentos reais e puramente imaginários.

É interessante notar que, ao tomar $\hbar \rightarrow 0$, temos $\alpha \rightarrow 0$, e a aproximação tende a $\exp[-\beta H(\mathbf{x})]$, que, a menos da possível diferença entre $H(\mathbf{x})$ e $H_c(\mathbf{x})$, é precisamente o resultado clássico, como em (4.17).

² Este nome, cunhado em [15], se deve ao fato de que tal expressão pode ser escrita como a continuação analítica da representação de Wigner de um certo operador localmente metaplético, que ainda é multiplicada por um fator de amortecimento.

4.2 A aproximação semiclássica completa

4.2.1 Uma mudança de coordenadas

Antes de obter explicitamente as quantidades necessárias para a aproximação semiclássica das médias termodinâmicas, será conveniente apontar alguns problemas na sua aplicação imediata, e, em seguida, proporemos uma simples solução.

Como já vimos, as médias termodinâmicas são calculadas como a razão de dois traços, como dado em (4.6). Logo, na aproximação semiclássica, seu cálculo se reduz ao cálculo de integrais da forma

$$\text{Tr } \hat{U}_t \hat{A} \approx \frac{1}{(2\pi\hbar)^d} \int \frac{2^d d\mathbf{x}}{|\det [\mathbf{I} + \mathbf{M}_t]|^{1/2}} \exp \left[\frac{i}{\hbar} S_t(\mathbf{x}) \right] A(\mathbf{x}). \quad (4.26)$$

A aplicação direta dessa expressão é um tanto inconveniente, pois as trajetórias clássicas relevantes são definidas implicitamente pelo seu centro \mathbf{x} e, além disso, o integrando torna-se singular nas cústicas. Esses problemas são resolvidos de forma simples ao trocar a variável de integração para o ponto médio da trajetória, como descrito pelas equações (2.62) e (2.63), sendo então a ação calculada através de (2.65).

O jacobiano desta transformação é dado por

$$\frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{X}}(\mathbf{X}, t/2) = \frac{1}{2} \left(\mathbf{M}_{t/2}(\mathbf{X}) + \mathbf{M}_{-t/2}(\mathbf{X}) \right), \quad (4.27)$$

e, além disso, valem $\mathbf{M}_{t/2}(\mathbf{x}_-) = [\mathbf{M}_{-t/2}(\mathbf{X})]^{-1}$, $\det \mathbf{M}_{t/2}(\mathbf{x}_-) = 1$ e $\mathbf{M}_{t/2}(\mathbf{X}) \mathbf{M}_{t/2}(\mathbf{x}_-) = \mathbf{M}_t(\mathbf{x}_-)$. Desta forma, temos

$$\left| \det \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{X}}(t/2) \right| = \frac{1}{2^{2d}} |\det [\mathbf{I} + \mathbf{M}_t(\mathbf{x}_-)]|, \quad (4.28)$$

e, então,

$$\text{Tr } \hat{U}_t \hat{A} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^d} \int d\mathbf{X} \left| \det \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{X}} \right|^{1/2} \exp \left[\frac{i}{\hbar} S_t(\mathbf{x}) \right] A(\mathbf{x}), \quad (4.29)$$

sendo \mathbf{x} e $\partial \mathbf{x} / \partial \mathbf{X}$ avaliados em $(\mathbf{X}, t/2)$. Vemos que esta expressão não possui singularidades (um efeito análogo é observado nas representações de valor inicial e final descritas em [28]), e as trajetórias necessárias para o cálculo do integrando são agora definidas a partir do problema de valor inicial (2.63).

4.2.2 Espaço de fase duplo e sua complexificação

Nessa seção, descreveremos um método que permite, numericamente, a obtenção de todos os termos do integrando (4.29) para um sistema arbitrário e para um valor qualquer de $t \in \mathbb{C}$, o que nos permitirá aplicar as aproximações semiclássicas para o ensemble canônico a uma enorme quantidade de casos.

Para compreender o problema que nos é posto, é conveniente, por enquanto, focar a nossa análise na realização da continuação analítica da ação S . O termo problemático em (2.61) é a área

$$\Delta [\mathbf{x}(\mathbf{X}), t] = \int_0^{t/2} \boldsymbol{\xi}(\mathbf{X}, t') \wedge \dot{\mathbf{x}}(\mathbf{X}, t') dt', \quad (4.30)$$

entre a corda e a trajetória, já que estaremos interessados apenas em hamiltonianas independentes do tempo. Ao invés de obter essas quantidades indiretamente ao evoluir uma trajetória para frente e outra para trás, e em seguida realizar as combinações em (2.63), podemos obtê-las diretamente a partir de uma única trajetória de um sistema hamiltoniano definido sobre um espaço de fase duplicado. Nesse novo espaço, \mathbf{x} faz o papel de posição dupla, cujo momento duplo associado é $\mathbf{y} = \mathbf{J}\boldsymbol{\xi}$, enquanto as equações de movimento dessas variáveis são geradas pela hamiltoniana dupla

$$\mathbb{H}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = H\left(\mathbf{x} - \frac{1}{2}\mathbf{J}\mathbf{y}\right) + H\left(\mathbf{x} + \frac{1}{2}\mathbf{J}\mathbf{y}\right) = H(\mathbf{x}_+) + H(\mathbf{x}_-). \quad (4.31)$$

De fato, temos

$$\frac{\partial \mathbb{H}}{\partial \mathbf{x}} = \nabla H(\mathbf{x}_+) + \nabla H(\mathbf{x}_-) = -\mathbf{J}(\dot{\mathbf{x}}_+ - \dot{\mathbf{x}}_-) = -\mathbf{J}\dot{\boldsymbol{\xi}} = -\dot{\mathbf{y}} \quad (4.32a)$$

$$\frac{\partial \mathbb{H}}{\partial \mathbf{y}} = \frac{\mathbf{J}}{2} [\nabla H(\mathbf{x}_+) - \nabla H(\mathbf{x}_-)] = \frac{1}{2}(\dot{\mathbf{x}}_+ + \dot{\mathbf{x}}_-) = \dot{\mathbf{x}}, \quad (4.32b)$$

enquanto as condições iniciais correspondentes são

$$\mathbf{x}(\mathbf{X}, 0) = \mathbf{X}, \quad \mathbf{y}(\mathbf{X}, 0) = \mathbf{0}. \quad (4.33)$$

Em termos de \mathbf{x} e \mathbf{y} e \mathbb{H} , a ação toma então a forma padrão

$$S(t, \mathbf{x}(\mathbf{X})) = \int_0^{t/2} \mathbf{y}(t') \cdot \dot{\mathbf{x}}(t') dt' - \frac{t}{2} \mathbb{H}(\mathbf{X}, \mathbf{0}). \quad (4.34)$$

Vemos que, para calcular S em tempos complexos, temos que, de alguma forma, ser capazes de obter \mathbf{x} e \mathbf{y} para argumentos complexos. Como essas quantidades são definidas pelas equações diferenciais (4.32) em conjunto com as condições iniciais (4.33), nossa proposta para extendê-las a todo plano complexo é simplesmente promover as derivadas temporais em (4.32) a derivadas em relação a uma variável complexa z , de forma que

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{y}}{dz} &= -\frac{\partial \mathbb{H}}{\partial \mathbf{x}} \\ \frac{d\mathbf{x}}{dz} &= \frac{\partial \mathbb{H}}{\partial \mathbf{y}} \end{aligned} \quad (4.35)$$

enquanto mantemos as condições iniciais. Se \mathbb{H} for bem comportada, obtemos então funções que são analíticas em todo \mathbb{C} , e integrais de linha envolvendo \mathbf{x} e \mathbf{y} dependem apenas dos pontos finais do caminho considerado. Assim sendo, para calcular essas quantidades em um ponto $z \in \mathbb{C}$ qualquer, propomos o seguinte procedimento — consideramos o caminho

mais simples que liga a origem a z — o segmento de reta. Uma possível parametrização desse caminho é feita ao introduzir o número $w = z/|z|$ e a função

$$\begin{aligned} \gamma: [0, |z|] &\rightarrow \mathbb{C} \\ s &\mapsto sw, \end{aligned}$$

de forma que s é distância entre a origem e o ponto $\gamma(s)$ — isto é, fazemos uma parametrização pelo comprimento de arco. Este caminho é ilustrado na figura 10. Agora, compomos \mathbf{x} e \mathbf{y} com γ , isto é, definimos as funções $\tilde{\mathbf{x}}: [0, |z|] \rightarrow \mathbb{C}$, $\tilde{\mathbf{x}}(s) = \mathbf{x} \circ \gamma(s) = \mathbf{x}(sw)$ e $\tilde{\mathbf{y}}: [0, |z|] \rightarrow \mathbb{C}$, $\tilde{\mathbf{y}}(s) = \mathbf{y} \circ \gamma(s) = \mathbf{y}(sw)$.

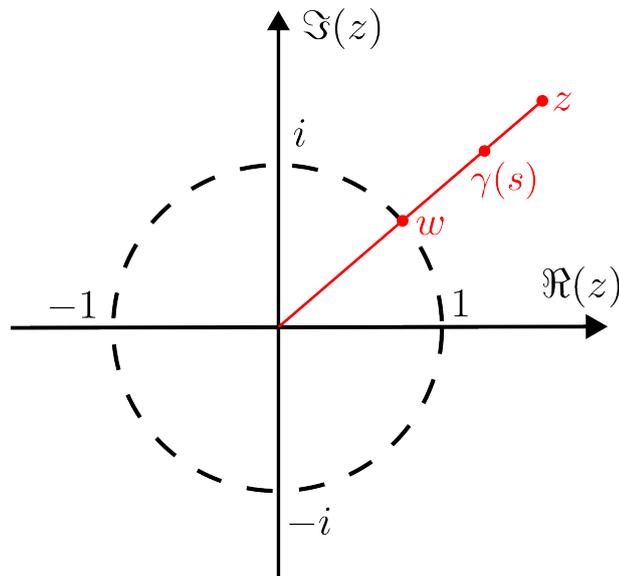


Figura 10 – Segmento de reta unindo a origem a um ponto z .

Utilizando a regra da cadeia, concluímos que essas funções satisfazem a EDO

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{\mathbf{y}}}{ds} &= -w \frac{\partial \mathbb{H}}{\partial \mathbf{x}} \\ \frac{d\tilde{\mathbf{x}}}{ds} &= w \frac{\partial \mathbb{H}}{\partial \mathbf{y}}, \end{aligned} \quad (4.36)$$

e, ao definir a quantidade $\tilde{\mathbf{y}}_w = w^* \tilde{\mathbf{y}}$, onde $*$ denota o complexo conjugado, e a hamiltoniana modificada

$$\mathbb{H}_w(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \mathbb{H}(\mathbf{x}, w\mathbf{y}) = H\left(\mathbf{x} - \frac{w}{2}\mathbf{J}\mathbf{y}\right) + H\left(\mathbf{x} + \frac{w}{2}\mathbf{J}\mathbf{y}\right), \quad (4.37)$$

recuperamos equações de Hamilton

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{\mathbf{y}}_w}{ds} &= -\frac{\partial \mathbb{H}_w}{\partial \mathbf{x}} \\ \frac{d\tilde{\mathbf{x}}}{ds} &= \frac{\partial \mathbb{H}_w}{\partial \mathbf{y}} \end{aligned} \quad (4.38)$$

com uma hamiltoniana em geral complexa, mas que se reduz a uma função real se $w \in \{1, -1, i, -i\}$.

Agora, para calcular $\Delta(z)$, também temos a liberdade de escolher qualquer caminho que ligue 0 a $z/2$. Escolhendo novamente o segmento de reta, obtemos

$$\begin{aligned}
\Delta(z) &= \int_{\gamma} \mathbf{y}(z') \cdot \frac{d\mathbf{x}(z')}{dz} dz' \\
&= \int_0^{|z|/2} \tilde{\mathbf{y}}(s) \cdot \frac{d\tilde{\mathbf{x}}(s)}{ds} ds \\
&= w \int_0^{|z|/2} ds \tilde{\mathbf{y}}_w(s) \cdot \frac{d\tilde{\mathbf{x}}(s)}{ds} \\
&= w \int_0^{|z|/2} ds \tilde{\mathbf{y}}_w(s) \cdot \left. \frac{\partial \mathbb{H}_w}{\partial \mathbf{y}} \right|_{\tilde{\mathbf{x}}(s), \tilde{\mathbf{y}}_w(s)}.
\end{aligned} \tag{4.39}$$

Exemplo 4.1. Para nos familiarizarmos com esse formalismo, é conveniente realizar este cálculo para a hamiltoniana

$$H(\mathbf{x}) = \frac{1}{2} \mathbf{x}^2 \tag{4.40}$$

do oscilador harmônico. Nesse caso, a hamiltoniana modificada fica

$$\begin{aligned}
\mathbb{H}_w(\mathbf{x}, \mathbf{y}) &= \frac{1}{2} \left[\left(\mathbf{x} - \frac{w}{2} \mathbf{J} \mathbf{y} \right)^2 + \left(\mathbf{x} + \frac{w}{2} \mathbf{J} \mathbf{y} \right)^2 \right] \\
&= \mathbf{x}^2 + \frac{w^2}{4} \mathbf{y}^2
\end{aligned} \tag{4.41}$$

e as equações de Hamilton são

$$\begin{aligned}
\frac{d\tilde{\mathbf{y}}_w}{ds} &= -2\tilde{\mathbf{x}} \\
\frac{d\tilde{\mathbf{x}}}{ds} &= \frac{w^2}{2} \tilde{\mathbf{y}}_w
\end{aligned} \tag{4.42}$$

o que nos dá uma solução

$$\begin{aligned}
\tilde{\mathbf{y}}_w(s) &= \frac{2}{w} \sin(ws) \mathbf{X} \\
\tilde{\mathbf{x}}(s) &= \cos(ws) \mathbf{X}
\end{aligned} \tag{4.43}$$

de forma que obtemos a área

$$\begin{aligned}
\Delta(z) &= w \int_0^{|z|/2} \tilde{\mathbf{y}}_w(s) \cdot \frac{d\tilde{\mathbf{x}}(s)}{ds} ds \\
&= 2\mathbf{X}^2 w \int_0^{|z|/2} \sin^2(ws) ds \\
&= \frac{\mathbf{X}^2}{2} [w|z| - \sin(w|z|)] \\
&= \frac{\mathbf{X}^2}{2} [z - \sin(z)],
\end{aligned} \tag{4.44}$$

que é exatamente o resultado que se obtém ao aplicar o argumento geométrico da seção 2.4.

O nosso interesse reside no caso em que $z = -i\theta$, e, portanto, $w = -i$, de forma que, para abreviar a notação, omitiremos os subscritos w , bem como o \sim sobre \mathbf{x} e \mathbf{y} , e trocaremos o parâmetro s por θ .

Estamos então quase prontos para calcular as médias termodinâmicas. Revisando o que temos até agora, a dinâmica de \mathbf{x} e \mathbf{y} é dada pelas equações de Hamilton

$$\frac{d\mathbf{y}}{d\theta} = -\frac{\partial\mathbb{H}}{\partial\mathbf{x}}, \quad \mathbf{y}(0) = \mathbf{0} \quad (4.45a)$$

$$\frac{d\mathbf{x}}{d\theta} = \frac{\partial\mathbb{H}}{\partial\mathbf{y}}, \quad \mathbf{x}(0) = \mathbf{X} \quad (4.45b)$$

geradas por uma hamiltoniana modificada

$$\mathbb{H}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = H\left(\mathbf{x} + \frac{i}{2}\mathbf{J}\mathbf{y}\right) + H\left(\mathbf{x} - \frac{i}{2}\mathbf{J}\mathbf{y}\right). \quad (4.46)$$

Já a área euclidiana $\Delta^E(\theta) = i\Delta(-i\theta)$, satisfaz

$$\frac{d\Delta^E}{d\theta} = \mathbf{y} \cdot \frac{\partial\mathbb{H}}{\partial\mathbf{y}}, \quad \Delta^E(0) = 0, \quad (4.47)$$

expressão esta que decorre de (4.39) e constitui um problema de valor inicial que pode ser resolvido concomitantemente com (4.45). Precisamos ainda do jacobiano $\partial\mathbf{x}/\partial\mathbf{X}$, que pode ser obtido ao tomar as derivadas de (4.45) em relação a \mathbf{X} , o que nos fornece as equações

$$\frac{d}{d\theta} \frac{\partial\mathbf{y}}{\partial\mathbf{X}} = -\frac{\partial^2\mathbb{H}}{\partial\mathbf{x}\partial\mathbf{y}} \frac{\partial\mathbf{y}}{\partial\mathbf{X}} - \frac{\partial^2\mathbb{H}}{\partial\mathbf{x}^2} \frac{\partial\mathbf{x}}{\partial\mathbf{X}}, \quad \left. \frac{\partial\mathbf{y}}{\partial\mathbf{X}} \right|_{\theta=0} = \mathbf{0} \quad (4.48a)$$

$$\frac{d}{d\theta} \frac{\partial\mathbf{x}}{\partial\mathbf{X}} = \frac{\partial^2\mathbb{H}}{\partial\mathbf{y}^2} \frac{\partial\mathbf{y}}{\partial\mathbf{X}} + \frac{\partial^2\mathbb{H}}{\partial\mathbf{x}\partial\mathbf{y}} \frac{\partial\mathbf{x}}{\partial\mathbf{X}}, \quad \left. \frac{\partial\mathbf{x}}{\partial\mathbf{X}} \right|_{\theta=0} = \mathbf{I}, \quad (4.48b)$$

que representam mais um problema de valor inicial acoplado a (4.45), envolvendo também $\partial\mathbf{y}/\partial\mathbf{X}$.

Logo, o valor esperado de um operador \hat{A} no ensemble canônico, que é dado, na aproximação semiclássica, por

$$\langle \hat{A} \rangle_\beta \approx \frac{1}{Z_\beta} \int d\mathbf{X} \left| \det \frac{\partial\mathbf{x}}{\partial\mathbf{X}} \right|^{1/2} \exp \left[\frac{\Delta^E}{\hbar} - \beta H(\mathbf{X}) \right] A(\mathbf{x}), \quad (4.49)$$

fica determinado a partir da solução dos problemas de valor inicial especificados por (4.45), (4.47) e (4.48), propagados até um tempo térmico $\theta = \beta\hbar/2$.

5 Aproximação semiclássica para as formas normais

Como um primeiro teste para as nossas aproximações semiclássicas, seria interessante aplicá-las a um sistema para o qual seja possível encontrar uma expressão exata para a ação euclidiana, de forma que não seja necessária a obtenção numérica de trajetórias. Uma boa família de candidatos será então sistemas cujo operador hamiltoniano toma a forma

$$\hat{H} = G \left(\frac{\hat{p}^2 + \hat{q}^2}{2} \right), \quad (5.1)$$

sendo G um polinômio. Os autoestados $|n\rangle$ desse sistema são os mesmos do oscilador harmônico, enquanto as autoenergias correspondentes são $E_n = G[\hbar(n + 1/2)]$, o que também torna imediato o cálculo de médias termodinâmicas exatas a partir da expressão (4.12), de forma que teremos um parâmetro com o qual comparar as aproximações semiclássicas. Para seu cálculo, é necessário encontrar a símbolo de Wigner de \hat{H} , que, como mostrado no apêndice D, pode ser escrito como

$$H(p, q) = F \left(\frac{p^2 + q^2}{2} \right), \quad (5.2)$$

onde F é um outro polinômio, que, a menos no caso do oscilador harmônico, difere de G . Em outras palavras, o símbolo de Wigner de \hat{H} está na forma normal de Birkhoff.

5.1 Análise das aproximações

5.1.1 Aproximação Metapletica Amortecida

Essa aproximação pode ser calculada ao substituir as fórmulas (2.70) nos resultados discutidos na seção 4.1, de onde obtemos

$$e^{-\beta\hat{H}}(\mathbf{x})_{DM} = \text{sech } \alpha \exp \left\{ -\beta \left[F(J) - \frac{g(\alpha)\theta^2 J\omega^3(J)}{4} \right] \right\}, \quad (5.3)$$

sendo

$$\alpha = \frac{\theta}{2} \sqrt{\omega(J) [\omega(J) + 2J\omega'(J)]} \quad (5.4)$$

e g definido em (4.24).

5.1.2 Aproximação Semiclássica Completa

Nesse caso, podemos recorrer às expressões (2.71), (2.72) e (2.73), que admitem uma extensão analítica imediata. Obtemos então uma ação euclidiana

$$S_\theta^E[\mathbf{x}(\mathbf{X})] = [\omega\theta - \sinh(\omega\theta)] J - \theta F(J), \quad (5.5)$$

um centro

$$\mathbf{x}(\mathbf{X}, -i\theta/2) = \cosh\left(\frac{\omega\theta}{2}\right) \mathbf{X}, \quad (5.6)$$

e um determinante jacobiano

$$\det \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{X}}(\mathbf{X}, -i\theta/2) = \cosh^2\left(\frac{\omega\theta}{2}\right) \left[1 + J\omega'\theta \tanh\left(\frac{\omega\theta}{2}\right)\right], \quad (5.7)$$

que são todos os elementos necessários para calcular a aproximação semiclássica (4.49). A função de partição fica

$$\begin{aligned} Z_\beta = \text{Tr} \hat{U}_{-i\theta} &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int d^2\mathbf{X} \cosh\left(\frac{\omega\theta}{2}\right) \sqrt{\left|1 + J\omega'\theta \tanh\left(\frac{\omega\theta}{2}\right)\right|} \\ &\times \exp\left[\frac{1}{\hbar} \{[\omega\theta - \sinh(\omega\theta)] J - \theta F(J)\}\right] \end{aligned} \quad (5.8)$$

enquanto os valores esperados de observáveis são

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle_\beta &= \frac{1}{Z_\beta} \text{Tr} \hat{U}_{-i\theta} \hat{A} = \frac{1}{2\pi\hbar Z} \int d^2\mathbf{X} \cosh\left(\frac{\omega\theta}{2}\right) \sqrt{\left|1 + J\omega'\theta \tanh\left(\frac{\omega\theta}{2}\right)\right|} \\ &\times \exp\left[\frac{1}{\hbar} \{[\omega\theta - \sinh(\omega\theta)] J - \theta F(J)\}\right] \\ &\times A\left[\cosh\left(\frac{\omega\theta}{2}\right) \mathbf{X}\right] \end{aligned} \quad (5.9)$$

Notamos ainda que, para a função de partição, ou para observáveis tais que $A(\mathbf{x})$ possa ser escrito como uma função de \mathbf{x}^2 , é conveniente realizar a mudança de variáveis $\mathbf{X} = (\sqrt{2J} \cos \phi, \sqrt{2J} \sin \phi)$, que satisfaz $d^2\mathbf{X} = dJd\phi$, de forma que a integral sobre ϕ é trivialmente feita, restando apenas uma integral simples sobre J .

É instrutivo analisar o comportamento de nossa aproximação no limite de baixas temperaturas. Tomando o quadrado de (5.6), temos

$$\frac{\mathbf{x}^2}{2} = J \cosh^2\left[\frac{\theta\omega(J)}{2}\right]. \quad (5.10)$$

Interpretando essa expressão como definindo implicitamente $J(\mathbf{x}, \theta)$, vemos que, fixado \mathbf{x} , para que o lado direito da igualdade permaneça finito, devemos ter

$$\lim_{\theta \rightarrow \infty} J(\mathbf{x}, \theta) = 0 \text{ ou } \lim_{\theta \rightarrow \infty} \omega[J(\mathbf{x}, \theta)] = 0. \quad (5.11)$$

Logo, para sistemas que satisfazem $\omega(J) \neq 0 \forall J$, vemos que, de acordo com (5.10), J tem o comportamento assintótico

$$J \approx \frac{\mathbf{x}^2}{2} \text{sech}^2\left[\frac{\theta\omega(0)}{2}\right], \quad \theta\omega(0) \gg 1 \quad (5.12)$$

Substituindo esta expressão em (5.5) e tomando o limite $\theta \rightarrow \infty$, obtemos, a menos de um termo constante em \mathbf{x} ,

$$S_\infty^E(\mathbf{x}) = -\mathbf{x}^2 \quad (5.13)$$

e a aproximação semiclássica recai no resultado exato, isto é, a função de Wigner térmica tende à função de Wigner para o estado fundamental do oscilador harmônico, dada em (3.25). Vemos então que, pelo menos no caso das formas normais com $\omega \neq 0$, a aproximação semiclássica está bem ancorada tanto em altas temperaturas, já que se reduz ao caso clássico, como em baixas temperaturas, já que prevê corretamente o estado fundamental, restando então analisar o seu comportamento em temperaturas intermediárias.

5.2 O sistema de Kerr

O caso mais simples, para além do oscilador harmônico, de um sistema regido por uma hamiltoniana da forma (5.1) é provavelmente o sistema de Kerr, cuja hamiltoniana é dada por

$$\hat{H} = \hbar\omega_0 \left[\left(\frac{\hat{p}^2 + \hat{q}^2}{2\hbar} \right) + \chi \left(\frac{\hat{p}^2 + \hat{q}^2}{2\hbar} \right)^2 \right] \quad (5.14)$$

onde $\chi > 0$ é um parâmetro adimensional e $\omega_0 > 0$ é uma frequência. Esta hamiltoniana modela o chamado efeito Kerr, que ocorre quando a luz se propaga em um meio não linear com uma susceptibilidade cúbica [29]. A evolução de estados coerentes sob a ação dessa hamiltoniana é conhecida [30, 31], e a função de Wigner correspondente já foi medida experimentalmente [32]. Essa evolução também foi simulada com sucesso utilizando-se métodos semiclássicos no caso em que $\chi \rightarrow \infty$ [6].

Observamos que o símbolo de Wigner da hamiltoniana não é trivialmente obtido, sendo necessário o uso de (D.4), e chegamos então em

$$H(p, q) = \hbar\omega_0 \left[\left(\frac{p^2 + q^2}{2\hbar} \right) + \chi \left(\frac{p^2 + q^2}{2\hbar} \right)^2 - \frac{\chi}{4} \right]. \quad (5.15)$$

Nesse caso, $H(\mathbf{x})$ difere da hamiltoniana clássica por um termo constante, e sua omissão geraria, por exemplo, um deslocamento rígido do gráfico do valor esperado da energia como função de θ . Identificando

$$F(J) = \hbar\omega_0 \left[\frac{J}{\hbar} + \chi \left(\frac{J}{\hbar} \right)^2 - \frac{\chi}{4} \right]. \quad (5.16)$$

vemos que

$$\omega(J) = F'(J) = \omega_0 \left(1 + \chi \frac{J}{\hbar} \right) \geq \omega_0 > 0 \quad (5.17)$$

e, portanto, de acordo com a discussão já feita, devemos esperar que a aproximação semiclássica seja correta para baixas temperaturas. Além disso, a quando $\chi \ll 1$, também esperamos um bom resultado, já que, ao tomar $\chi \rightarrow 0$, recaímos no oscilador harmônico, para o qual a aproximação semiclássica é exata. Notamos também que, como

$$\omega'(J) = \chi\omega_0/\hbar > 0, \quad (5.18)$$

concluimos, a partir de (5.7), que $\det \partial \mathbf{x} / \partial \mathbf{X} > 0$, isto é, não há cáusticas para tempo imaginário.

Desejamos ainda comparar nossas aproximações com o limite clássico, no qual função de partição é dada por

$$\begin{aligned} Z &= \int \frac{dpdq}{2\pi\hbar} e^{-\beta H_c(p,q)} = \int_0^\infty \frac{dJ}{\hbar} \exp \left\{ -\theta\omega_0 \left[\frac{J}{\hbar} + \chi \left(\frac{J}{\hbar} \right)^2 \right] \right\} \\ &= \sqrt{\frac{\pi}{\theta\omega_0\chi}} \frac{\exp[\theta\omega_0/4\chi]}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\theta\omega_0}{\chi}} \right), \end{aligned} \quad (5.19)$$

onde

$$\operatorname{erfc}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^\infty e^{-t^2} dt \quad (5.20)$$

é a função erro complementar. Da expressão (5.19) podemos obter todas as médias relevantes por meio de derivadas de $\ln Z$.

5.3 Resultados numéricos

Para testar a qualidade de nossas aproximações, pretendemos calcular o valor esperado da energia U e o calor específico $c = \partial_T U$ como funções do tempo térmico. É importante lembrar que a fórmula

$$U = -\partial_\beta \ln Z, \quad (5.21)$$

válida no ensemble canônico, tanto clássico como quântico, deixa de ser aplicável nas nossas aproximações semiclássicas, tendo em vista que, para além das exponenciais, as integrais relevantes contém prefatores que dependem de β . Para o cálculo de $U = \langle \hat{H} \rangle_\beta$, o interpretaremos como um valor esperado, e para o cálculo de c , utilizaremos a expressão

$$\frac{c}{k_b} = \beta^2 \left(\langle \hat{H}^2 \rangle_\beta - \langle \hat{H} \rangle_\beta^2 \right), \quad (5.22)$$

que interpreta o calor específico como proporcional às flutuações de energia.

5.3.1 Valor esperado da energia

Escolhemos unidades nas quais $\hbar = \omega_0 = k_b = 1$. Os resultados para diferentes valores de χ são mostrados na figura 11.

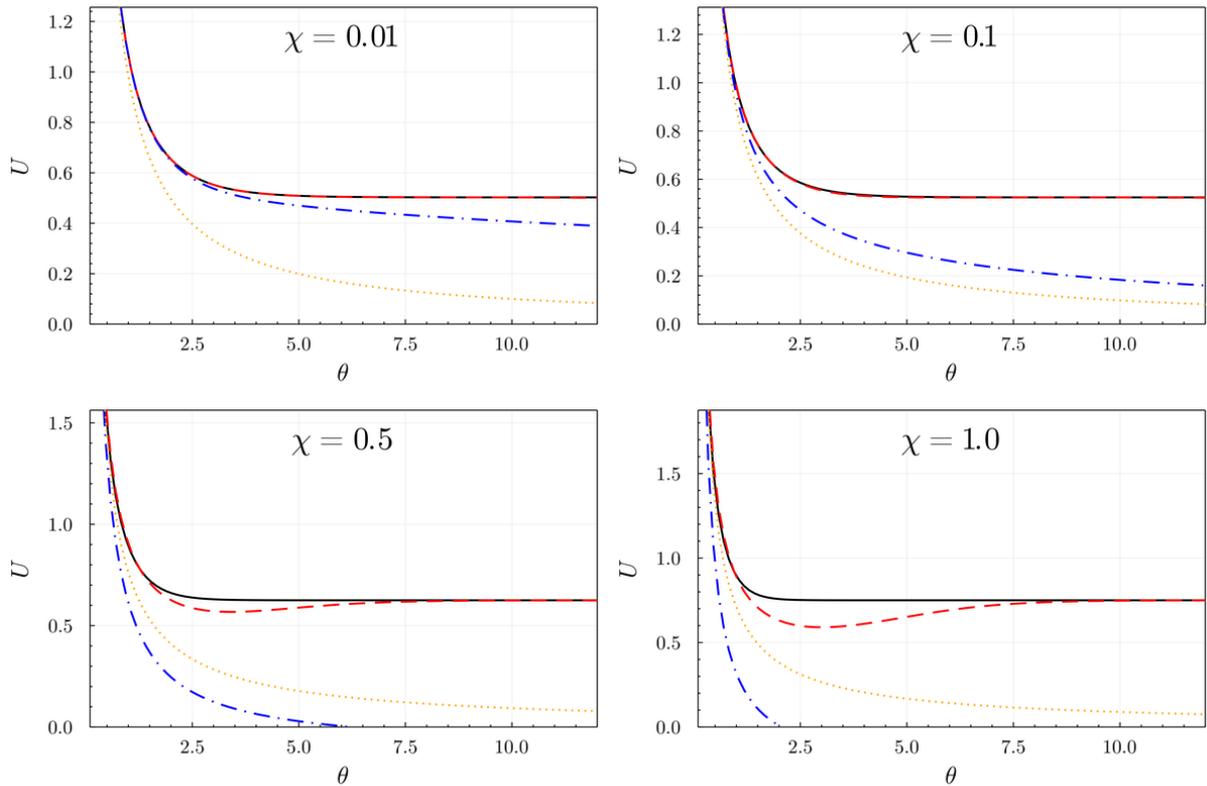


Figura 11 – Energia como função do tempo térmico para diferentes valores de χ . Linha preta cheia: resultado exato; linha vermelha tracejada: aproximação semiclássica, linha azul tracejada/pontilhada: aproximação metaplética amortecida; linha amarela pontilhada: resultado clássico.

Para avaliar como a qualidade da aproximação depende de χ , calculamos também o erro percentual relativo entre um resultado aproximado U_{ap} e o resultado exato U_{ex} , que definimos como

$$e(U_{ap}, U_{ex}) = \left| 1 - \frac{U_{ap}}{U_{ex}} \right| \times 100. \quad (5.23)$$

Os resultados são mostrados na figura 12.

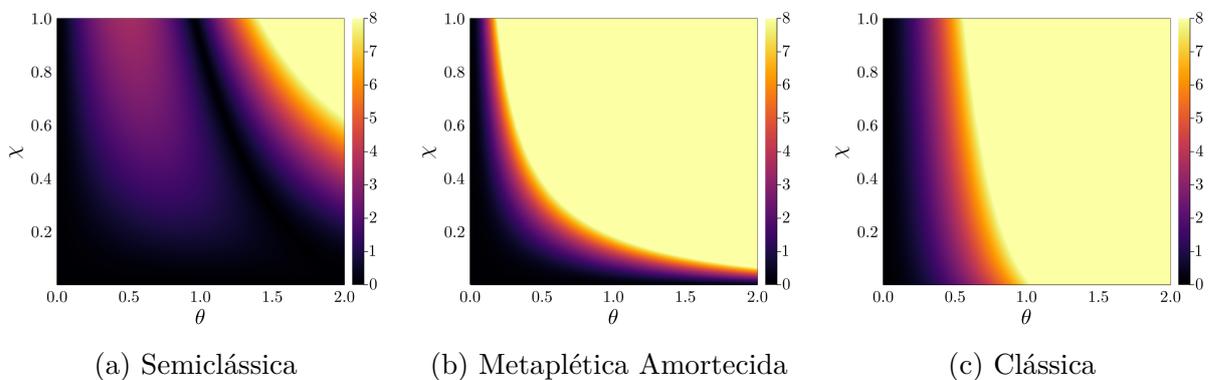


Figura 12 – Erros percentuais relativos ao resultado exato como função de θ e χ .

Na figura 13 repetimos a figura 12a, mas com θ variando sobre um intervalo maior.

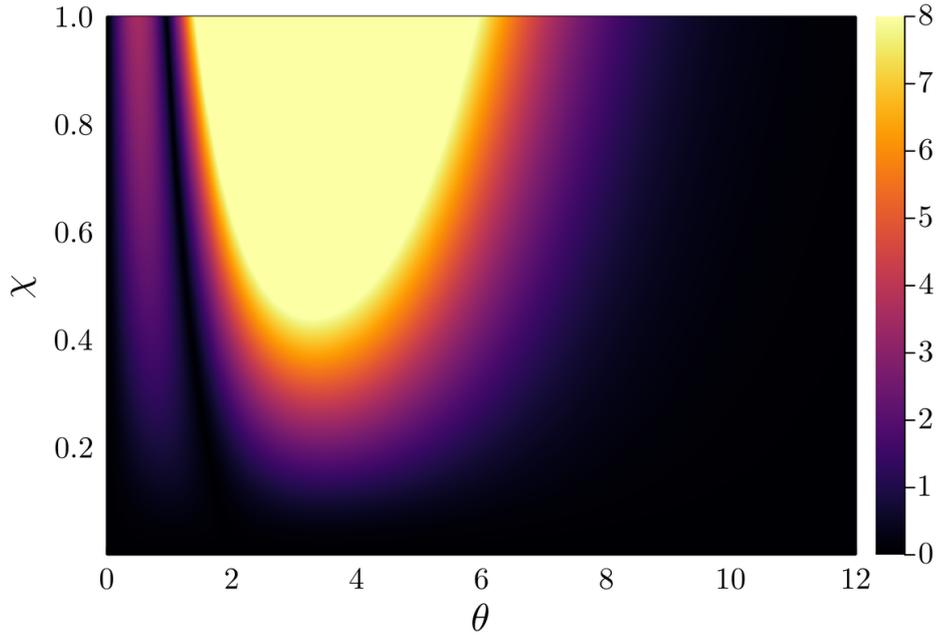


Figura 13 – Erro percentual da aproximação semiclássica relativo ao resultado exato

Este gráfico confirma as nossas expectativas de que aproximação semiclássica está bem ancorada em baixas e em altas temperaturas, e também para $\chi \ll 1$. Vemos também que a qualidade de ambas aproximações semiclássicas piora quando χ cresce, ou seja, quando nos afastamos do regime do oscilador harmônico, e que a aproximação semiclássica completa, em termos de precisão, é claramente superior à metaplética amortecida.

5.3.2 Calor Específico

Vemos que para o cálculo do valor específico através de (5.22), precisaremos do símbolo de Wigner de \hat{H}^2 , que é um polinômio em $(\hat{p}^2 + \hat{q}^2)$ de quarta ordem. Os símbolos de Wigner necessários para esse cálculo são encontrados no apêndice D.

É possível ver que as aproximações semiclássicas não respeitam a propriedade fundamental de que $c > 0$, que, do ponto de vista termodinâmico, é uma manifestação da estabilidade do sistema frente as flutuações de energia [33]. Isso já poderia ser antecipado ao notar que o gráfico de energia em função da θ (figura 11) para a aproximação semiclássica completa troca de concavidade. Para $\chi = 0.1$, é possível ver que a aproximação semiclássica erra por baixo, mas, em seguida, tende a 0, acompanhando o resultado exato. Não é possível ver o mesmo comportamento para $\chi = 0.5$ e $\chi = 1$, embora suspeitemos que bastaria continuar a solução por um tempo térmico maior, o que não foi possível devido a instabilidades numéricas. Esse erro significativo para $\theta \gg 1$ pode ser decorrente de um pequeno erro nas flutuações $\langle \hat{H}^2 \rangle_\beta - \langle \hat{H} \rangle_\beta^2$, mas que é amplificado enormemente ao ser multiplicado por β^2 , como em (5.22).

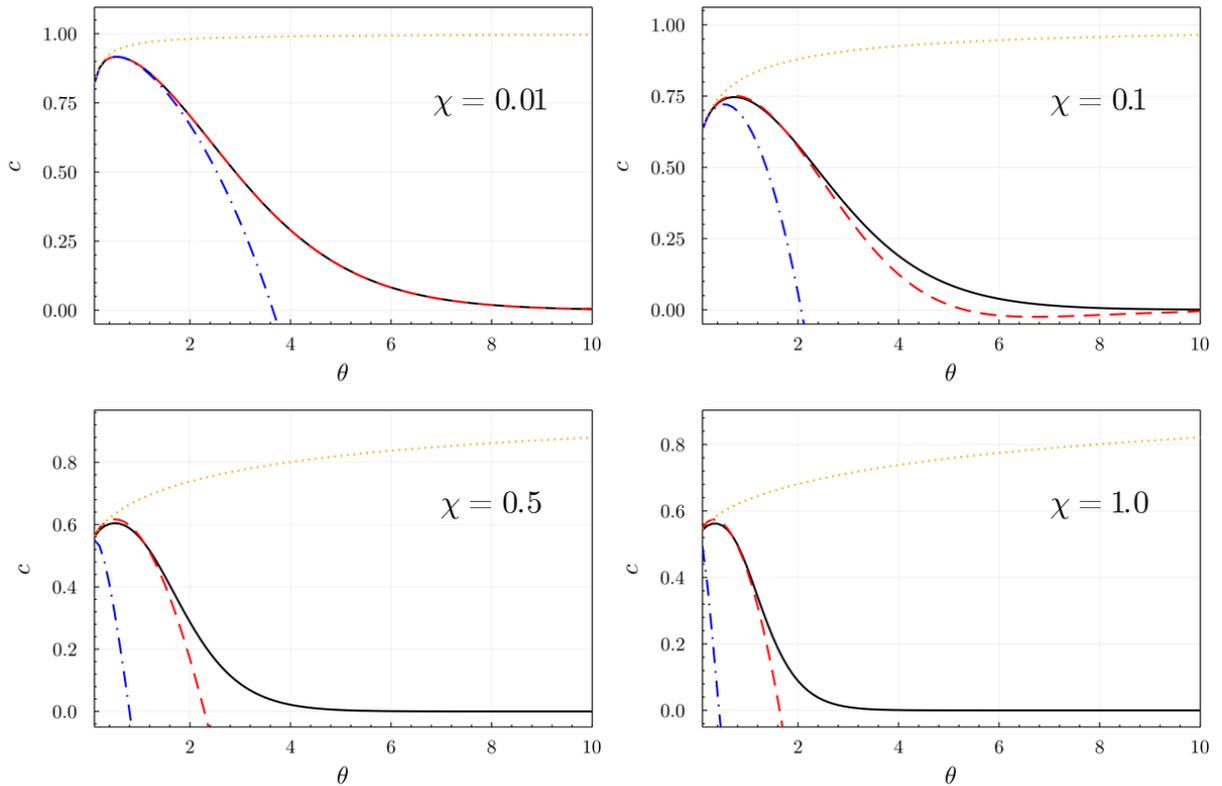


Figura 14 – Calor específico como função do tempo térmico para diferentes valores de χ . Linha preta cheia: resultado exato; linha vermelha tracejada: aproximação semiclássica, linha azul tracejada/pontilhada: aproximação metaplética amortecida; linha amarela pontilhada: resultado clássico.

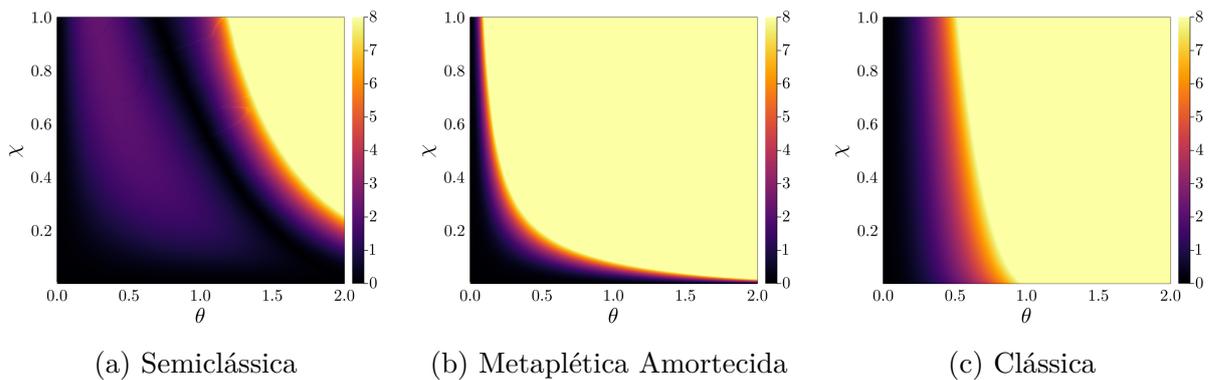


Figura 15 – Erros percentuais relativos ao resultado exato como função de θ e χ .

De modo qualitativo, o resultado é então o mesmo que aquele observado para a energia, com a exceção de uma discrepância bem maior na região de baixas temperaturas.

6 Aproximação semiclássica para hamiltonianas padrão

Nesse capítulo, discutiremos em detalhe as aproximações semiclássicas para hamiltonianas na forma padrão

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{q}), \quad (6.1)$$

que são de extrema importância. Em seguida, as aplicaremos para o chamado sistema de Morse.

6.1 Energia de dissociação

Para potenciais que satisfazem $\lim_{|q| \rightarrow \infty} V(q) = \infty$, o sistema, seja ele clássico ou quântico, apresenta apenas estados ligados. Entretanto, diversos sistemas de interesse, como o elétron de um átomo de hidrogênio, por exemplo, tornam-se livres uma vez que lhe é fornecida uma quantidade suficiente de energia. Para levar em consideração esse efeito, é necessário então utilizar um potencial que é limitado no infinito.

No contexto clássico, um estado corresponde a um ponto no espaço de fase, e podemos definir um estado ligado como um ponto cuja órbita permanece no interior de um conjunto compacto. Todos os estados de sistemas na forma normal de Birkhoff, por exemplo, são ligados, uma vez que, como já discutido, as órbitas são círculos. Por outro lado, para uma partícula livre, de acordo com essa definição, os estados com $p = 0$ são ligados, enquanto os demais são livres. Para hamiltonianas

$$H(p, q) = \frac{p^2}{2m} + V(q), \quad (6.2)$$

podemos definir uma energia de dissociação D como

$$D = \min \left\{ \lim_{q \rightarrow \infty} V(q), \lim_{q \rightarrow -\infty} V(q) \right\} \quad (6.3)$$

Desta forma, estados com $H(p, q) < D$ são ligados, enquanto estados com $H(p, q) > D$ são livres. Notamos que, tipicamente no caso de ser uma coordenada radial, q não pode assumir valores em todo \mathbb{R} , de forma que, em (6.3) deve-se considerar apenas o limite que fizer sentido.

No contexto da mecânica estatística, essa discussão é importante pois, frequentemente, estamos interessados apenas em regimes de temperatura nos quais $kT \ll D$. Por exemplo, podemos querer analisar um gás molecular a temperaturas baixas o suficientes para que o efeito da dissociação das moléculas seja desprezível. A prescrição clássica

para o cálculo de quantidades termodinâmicas nesse contexto é a realização das integrais relevantes apenas sobre a região R correspondente aos estados ligados [34]. A função de partição, por exemplo, seria dada então por

$$Z_{cl} = \int_R \frac{dpdq}{2\pi\hbar} e^{-\beta H(p,q)}. \quad (6.4)$$

Notamos que, para sistemas que não satisfazem $\lim_{|q| \rightarrow \infty} V(q) = \infty$, as integrais da forma (6.4) não convergem quando integradas sobre todo o espaço de fase, uma vez que o integrando não tende a 0 quando $|q| \rightarrow \infty$.

Já no contexto quântico, a situação é mais direta — no regime $kT \ll D$, consideramos apenas o conjunto discreto $\{|n\rangle, n = 0, \dots, N\}$, $N \leq \infty$, de estados ligados cuja probabilidade de ocupação é

$$p_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{Z_\beta}, \quad Z_\beta = \sum_{n=0}^N e^{-\beta E_j}, \quad (6.5)$$

de forma que o operador densidade é

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z_\beta} \sum_{n=0}^N e^{-\beta E_j} |n\rangle \langle n| \quad (6.6)$$

e a função de Wigner é

$$W_\beta(\mathbf{x}) = \sum_{n=0}^N p_j W_n(\mathbf{x}). \quad (6.7)$$

O problema para a aplicação de nossas aproximações semiclássicas é que, agora, os estados ligados não formam mais uma base para o espaço de Hilbert. A relação de completeza

$$\hat{I} = \sum_{n=0}^N |n\rangle \langle n| + \int d\lambda D(\lambda) |\lambda\rangle \langle \lambda| \quad (6.8)$$

também inclui autoestados livres $|\lambda\rangle$, correspondentes a autoenergias E_λ , sendo λ um parâmetro contínuo e $D(\lambda)$ uma densidade de estados. Desta forma, o propagador agora é escrito como

$$\hat{U}_t = e^{-it\hat{H}/\hbar} = \sum_{n=0}^N e^{-itE_j/\hbar} |n\rangle \langle n| + \int d\lambda D(\lambda) e^{-itE_\lambda/\hbar} |\lambda\rangle \langle \lambda| \quad (6.9)$$

de forma que sua continuação analítica

$$\hat{U}_{-i\theta} = e^{-\beta\hat{H}} = \sum_{n=0}^N e^{-\beta E_j} |n\rangle \langle n| + \int d\lambda D(\lambda) e^{-\beta E_\lambda} |\lambda\rangle \langle \lambda| \quad (6.10)$$

também contém termos correspondentes aos autoestados livres.

Para remediar essa situação, observamos que as funções de Wigner de autoestados de um operador hamiltoniano apresentam ecos da estrutura das curvas de nível da hamiltoniana clássica. Na figura 16, por exemplo, ilustramos as funções de Wigner de

alguns autoestados do oscilador harmônico superpostas à curva de nível da autoenergia correspondente. Podemos observar que a função de Wigner se concentra na região com $H(p, q) < E_n$. Tendo isso em vista, seria plausível concluir que, se $\mathbf{x} \notin R$ a maior parte da contribuição para $\hat{U}_{-i\theta}(\mathbf{x})$ vem dos termos correspondentes ao espectro contínuo e, uma maneira efetiva de filtrar essa contribuição seria então efetuar as integrais utilizadas na aproximação semiclássica apenas na região $\mathbf{x} \in R$, exatamente como a prescrição clássica (6.4).

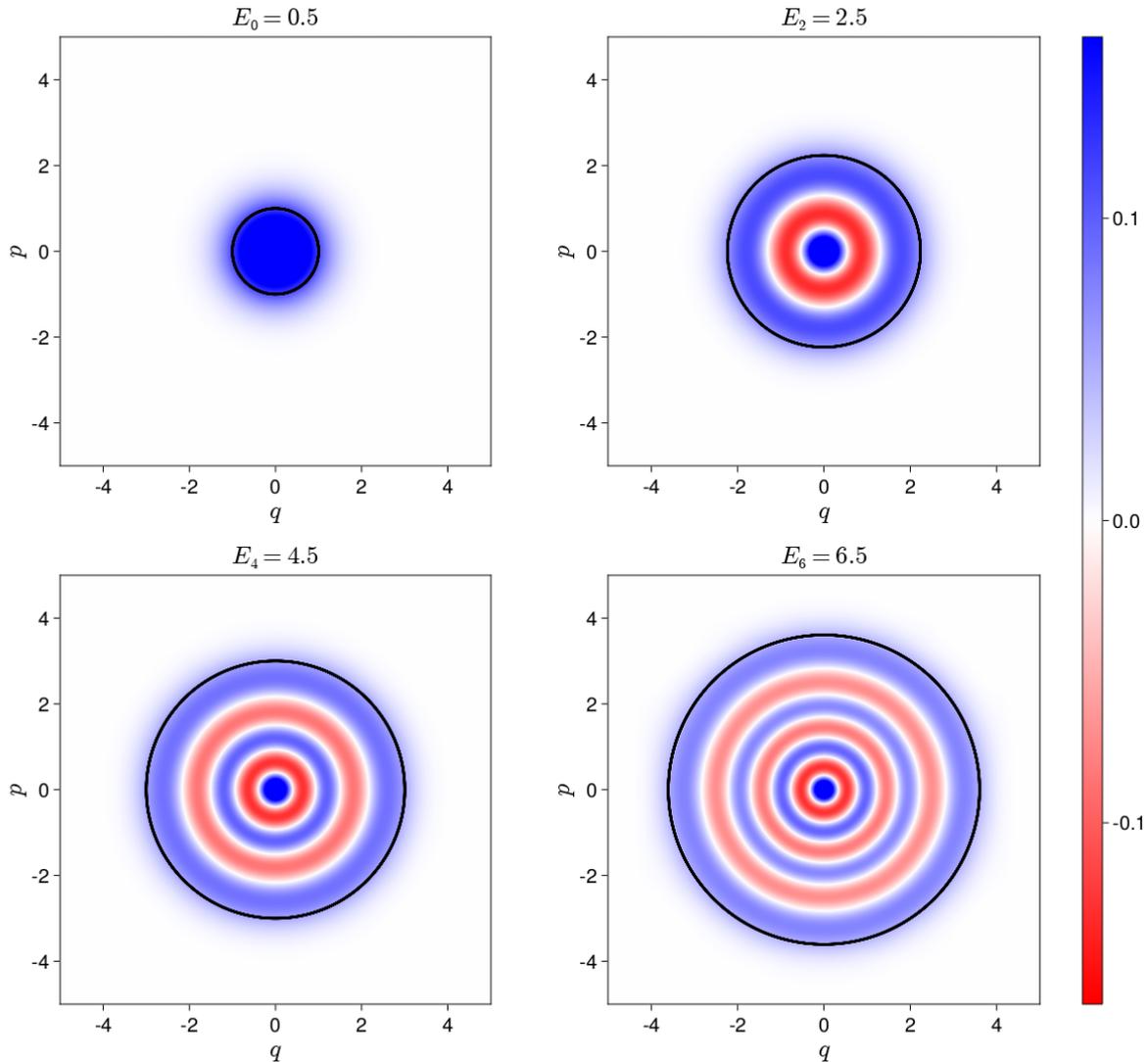


Figura 16 – Funções de Wigner para os quatro primeiros autoestados do oscilador harmônico. O círculo preto corresponde aos pontos que satisfazem $H(p, q) = E_n$.

Entretanto, por si só, esse exemplo é enganoso, e devemos tomar um pouco de cuidado. Para ver isso, considere um sistema formado por uma partícula de massa m se movendo sob a ação de um potencial do tipo poço duplo, dado pela expressão

$$V(x) = V_0 \left[\left(\frac{x}{l} \right)^4 - 2 \left(\frac{x}{l} \right)^2 \right], \quad (6.11)$$

sendo l um comprimento e V_0 a profundidade do poço, como na figura 17.

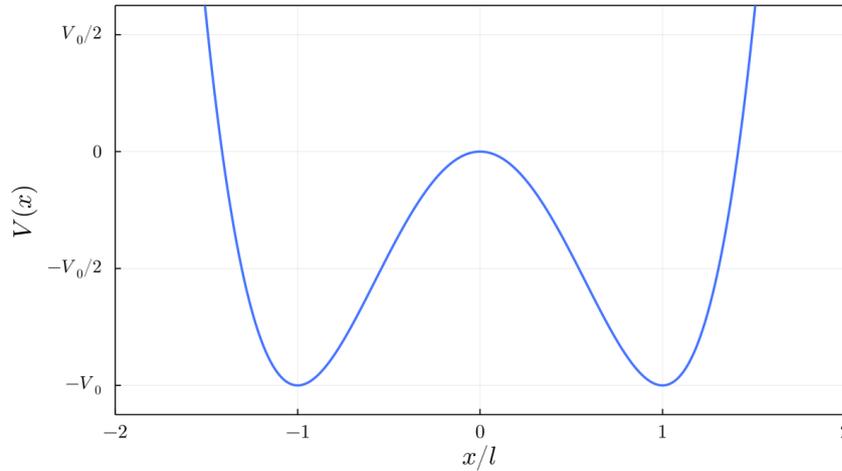


Figura 17 – Potencial poço duplo.

Introduzindo a coordenada adimensional $q = x/l$, a frequência $\omega = \sqrt{2V_0/ml^2}$ e a constante $v_0 = 2V_0/\hbar\omega$, podemos escrever a hamiltoniana desse sistema como

$$H(p, q) = \frac{\hbar\omega}{2} \left[\frac{1}{v_0} \left(\frac{p}{\hbar} \right)^2 + v_0 (q^4 - 2q^2) \right], \quad (6.12)$$

sendo p o momento canonicamente conjugado a q . Vemos que se $E < 0$ então a curva de nível é formada por duas partes desconexas e a discussão anterior nos levaria então a supor que a função de Wigner se concentra apenas no interior dessas duas partes. Entretanto, como pode ser visto na figura 18, isso não é verdade.

De acordo com a determinação semiclássica das funções de Wigner para autoestados feita em [35], a função de Wigner próxima a um ponto (p, q) será significativamente não nula apenas se for possível encontrar uma corda centrada em (p, q) cujas extremidades estão na curva de nível de energia. Vemos então que, para curvas de níveis que delimitam regiões convexas, como o caso do oscilador harmônico, podemos afirmar de fato que a função de Wigner se concentra no interior da curva de nível. Por outro lado, no caso extremo de uma curva de nível disjunta, como no poço duplo, seríamos levados a erros significativos ao nos restringir a tal região. Entretanto, essa discussão nos permite propor uma simples correção à prescrição clássica, que seria realizar a integração sobre a *envoltória convexa*¹ $\mathcal{C}(R)$ da região classicamente permitida.

¹ Dado um subconjunto R de um espaço vetorial, a sua envoltória convexa pode ser definida como o conjunto $\mathcal{C}(R) = \{\sum_k t_k v_k \mid v_k \in R; \sum_k t_k = 1\}$ formada por todas as combinações convexas dos pontos de R [14]. Em particular, ele contém qualquer segmento de reta com extremidades em R .

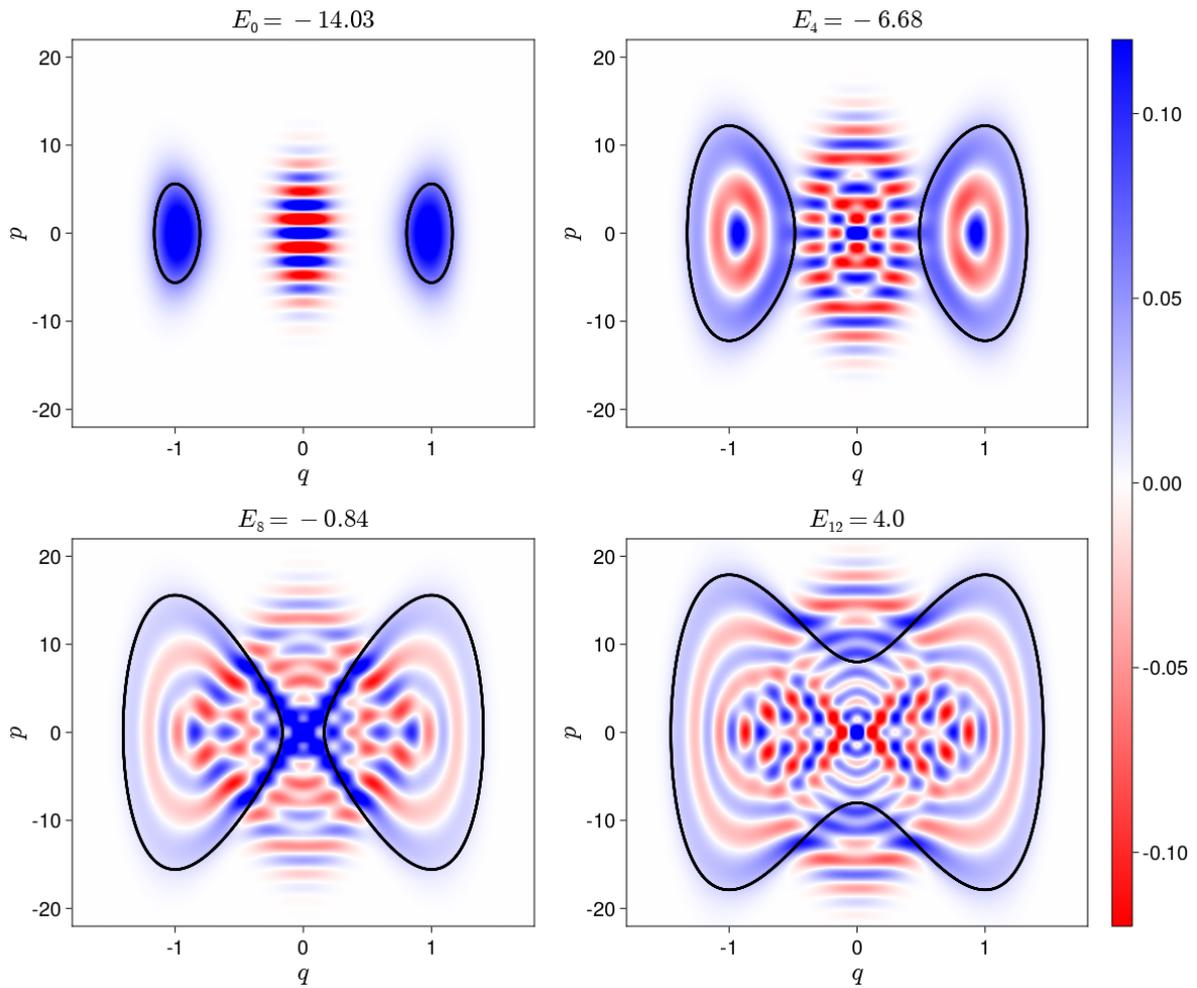


Figura 18 – Funções de Wigner para autoestados do poço duplo. A curva preta corresponde aos pontos que satisfazem $H(p, q) = E_n$. Utilizamos unidades nas quais $\hbar = \omega/2 = 1$ e tomamos $v_0 = 16$.

Notamos, contudo, que as integrais que estamos utilizando para o cálculo das médias termodinâmicas, como em (4.49), por exemplo, são expressas em termos do ponto médio da trajetória \mathbf{X} , e não do centro \mathbf{x} , sendo este último, nesse contexto, uma função de \mathbf{X} e θ : $\mathbf{x} = F_\theta(\mathbf{X})$. Se fossemos seguir esta prescrição com rigor, teríamos então que realizar as integrais sob a condição $\mathbf{X} \in F_\theta^{-1}(\mathcal{C}(R))$, e então, para cada θ , seria necessário atualizar a região de integração, que, possivelmente, evoluiria de forma complicada. Felizmente, pelo menos no caso que estudaremos, o sistema de Morse, as curvas de nível dos estados menos excitados são aproximadamente convexas, isto é $\mathcal{C}(R) \approx R$, e realizar a integração sob a condição mais simples $\mathbf{X} \in R$ foi suficiente para obter excelentes resultados.

6.2 Aproximações semiclássicas para hamiltonianas na forma padrão

Nessa seção, discutimos algumas fórmulas genéricas para hamiltonianas na forma padrão $H = p^2/2m + V(q)$ que facilitam a aplicação das aproximações semiclássicas.

6.2.1 Aproximação Metaplética Amortecida

Para hamiltonianas na forma padrão, temos

$$\mathbf{h}_x = \begin{pmatrix} p/m \\ V'(q) \end{pmatrix}; \quad \mathcal{H}_x = \begin{pmatrix} 1/m & 0 \\ 0 & V''(q) \end{pmatrix}; \quad \text{adj } \mathcal{H}_x = \begin{pmatrix} V''(q) & 0 \\ 0 & 1/m \end{pmatrix}; \quad \Omega_x^2 = \frac{V''(q)}{m}, \quad (6.13)$$

de forma que

$$\begin{aligned} \frac{g(\alpha)\theta^2}{8} (\text{adj } \mathcal{H}_x) \mathbf{h}_x \cdot \mathbf{h}_x &= \frac{g(\alpha)\theta^2}{8m} \left[\frac{V''(q)}{m} p^2 + V'(q)^2 \right] \\ &= [1 - f(\alpha)] \frac{p^2}{2m} + g(\alpha) \frac{[\theta V'(q)]^2}{8m}, \end{aligned} \quad (6.14)$$

e, então,

$$e^{-\beta \hat{H}}(\mathbf{x})_{DM} = \text{sech } \alpha \exp \left\{ -\beta \left[\frac{f(\alpha)p^2}{2m} + V(q) - g(\alpha) \frac{[\theta V'(q)]^2}{8m} \right] \right\}. \quad (6.15)$$

Já a região de integração pode ser escrita como

$$R = \begin{cases} q_- \leq q \leq q_+ \\ |p| \leq \sqrt{2m\tilde{V}(q)} \end{cases} \quad (6.16)$$

sendo $\tilde{V} = D - V(q)$ e q_{\pm} as soluções de $V(q_{\pm}) = D$.

Logo, nessa aproximação, a função de partição para os estados ligados é dada por

$$Z = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{q_-}^{q_+} dq \text{ sech } \alpha e^{-\sigma} \int_{-\sqrt{2m\tilde{V}}}^{\sqrt{2m\tilde{V}}} dp e^{-\beta f(\alpha)p^2/2m} \quad (6.17)$$

onde, por brevidade, definimos

$$\sigma = \beta \left[V(q) - g(\alpha) \frac{[\theta V'(q)]^2}{8m} \right]. \quad (6.18)$$

Notamos que a integral em p pode ser expressa em termos da função erro erf:

$$\frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\sqrt{2m\tilde{V}}}^{\sqrt{2m\tilde{V}}} dp e^{-\beta f p^2/2m} = \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta f}} \text{erf} \left(\sqrt{\beta f \tilde{V}} \right) = \frac{1}{\lambda_T \sqrt{f}} \text{erf} \left(\sqrt{\beta f \tilde{V}} \right) \quad (6.19)$$

sendo

$$\lambda_T = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_b T}} \quad (6.20)$$

o comprimento de onda térmico e passamos a abreviar $f = f(\alpha)$. Substituindo essa expressão em (6.17), chegamos a

$$Z = \frac{1}{\lambda_T} \int_{q_-}^{q_+} dq \frac{\text{sech } \alpha e^{-\sigma}}{\sqrt{f}} \text{erf} \left(\sqrt{\beta f \tilde{V}} \right). \quad (6.21)$$

Para o cálculo do valor esperado de observáveis, será conveniente obter uma expressão para

$$I_n = \frac{\lambda_T \sqrt{f}}{2\pi\hbar} \int_{-\sqrt{2m\tilde{V}}}^{\sqrt{2m\tilde{V}}} \left(\frac{p^2}{2m} \right)^n e^{-\beta f p^2/2m} dp. \quad (6.22)$$

Realizando integração por partes, deduz-se à relação de recorrência

$$I_{n+1} = \frac{1}{\beta f} \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) I_n - \tilde{V}^n \sqrt{\frac{\beta f \tilde{V}}{\pi}} e^{-\beta f \tilde{V}} \right], \quad I_0 = \text{erf} \left(\sqrt{\beta f \tilde{V}} \right), \quad (6.23)$$

de forma que, introduzindo o operador energia cinética $\hat{K} = \hat{p}^2/2m$, temos

$$\langle \hat{K}^n \rangle = \frac{1}{\lambda_T Z} \int_{q_-}^{q_+} dq \frac{\text{sech } \alpha e^{-\sigma}}{\sqrt{f}} I_n \quad (6.24)$$

Em particular, temos

$$\begin{aligned} \langle \hat{K} \rangle &= \frac{1}{\lambda_T Z} \int_{q_-}^{q_+} dq \frac{\text{sech } \alpha e^{-\sigma}}{\sqrt{f}} \\ &\quad \times \frac{1}{\beta f} \left[\frac{1}{2} \text{erf} \left(\sqrt{\beta f \tilde{V}} \right) - \sqrt{\frac{\beta f \tilde{V}}{\pi}} e^{-\beta f \tilde{V}} \right] \end{aligned} \quad (6.25)$$

e, então,

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle &= \frac{1}{\lambda_T Z} \int_{q_-}^{q_+} dq \frac{\text{sech } \alpha e^{-\sigma}}{\sqrt{f}} \\ &\quad \times \left[\left(\frac{1}{2\beta f} + V \right) \text{erf} \left(\sqrt{\beta f \tilde{V}} \right) - \frac{1}{f} \sqrt{\frac{\tilde{V}}{\pi\beta}} e^{-\beta f \tilde{V}} \right]. \end{aligned} \quad (6.26)$$

Quando $D \rightarrow \infty$, temos $\tilde{V} \rightarrow \infty$, o que simplifica a relação de recorrência:

$$I_{n+1} = \frac{1}{\beta f} \left(n + \frac{1}{2} \right) I_n, \quad I_0 = 1. \quad (6.27)$$

Obtemos então

$$Z = \frac{1}{\lambda_T} \int_{q_-}^{q_+} dq \frac{\text{sech } \alpha e^{-\sigma}}{\sqrt{f}} \quad (6.28)$$

e

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{1}{\lambda_T Z} \int_{q_-}^{q_+} dq \frac{\text{sech } \alpha e^{-\sigma}}{\sqrt{f}} \left(\frac{1}{2\beta f} + V \right), \quad (6.29)$$

6.2.2 Espaço de Fase Duplo

Se supormos uma hamiltoniana na forma padrão $H(p, q) = p^2/2m + V(q)$, então a hamiltoniana modificada é

$$\mathbb{H}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \frac{1}{m} \left(p^2 - \frac{y_q^2}{4} \right) + \mathbb{V}(q, y_p), \quad (6.30)$$

onde definimos o potencial modificado \mathbb{V} por

$$\mathbb{V}(q, y_p) = V \left(q + \frac{i}{2} y_p \right) + V \left(q - \frac{i}{2} y_p \right) \quad (6.31)$$

e, nesse caso, as equações de movimento ficam

$$\frac{dy_p}{d\theta} = -\frac{2p}{m} \quad (6.32) \quad \frac{dy_q}{d\theta} = -\frac{\partial V}{\partial q} \quad (6.33)$$

$$\frac{dp}{d\theta} = \frac{\partial V}{\partial y_p} \quad (6.34) \quad \frac{dq}{d\theta} = -\frac{y_q}{2m} \quad (6.35)$$

6.3 O sistema de Morse

Com o objetivo de aplicar o formalismo desenvolvido a um sistema concreto, focaremos nossa atenção no potencial de Morse [36], ilustrado na Figura 19, cuja expressão é

$$V(r) = D \left[1 - e^{-a(r-r_e)} \right]^2, \quad (6.36)$$

sendo r a coordenada radial, D a energia de dissociação, r_e uma distância de equilíbrio e a uma constante com dimensões de inverso de distância. Este potencial modela a vibração de moléculas diatômicas, levando em consideração a possibilidade de dissociação da ligação.

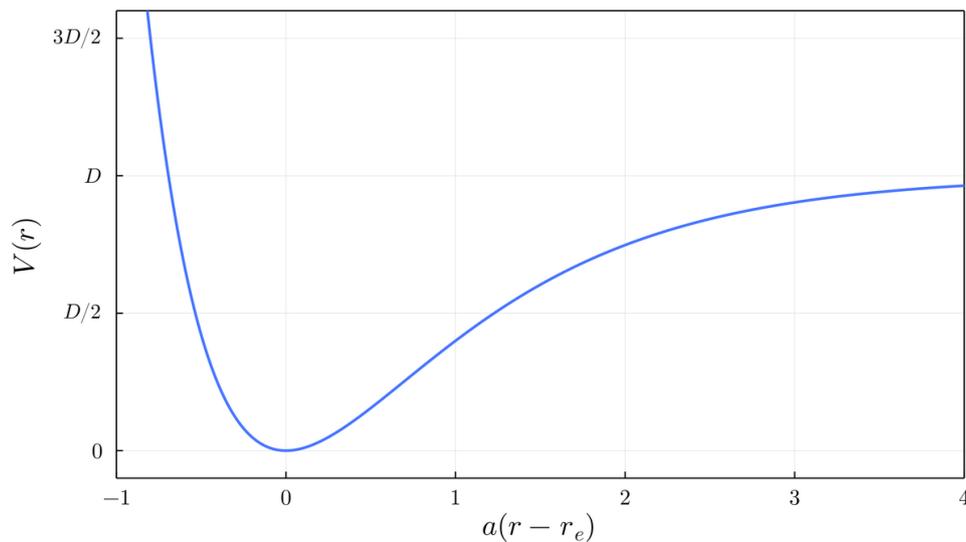


Figura 19 – Potencial de Morse

Para diminuir a quantidade de parâmetros livres, é conveniente definir a coordenada adimensional $q = a(r - r_e)$ e a frequência

$$\omega = \sqrt{\frac{2Da^2}{m}}. \quad (6.37)$$

Desta forma, temos $\dot{q} = a\dot{r}$ e a lagrangiana fica

$$L = \frac{m\dot{r}^2}{2} - V(r) = D \left[\left(\frac{\dot{q}}{\omega} \right)^2 - \left(1 - e^{-q} \right)^2 \right], \quad (6.38)$$

a partir da qual obtemos um momento conjugado

$$p = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} = \frac{2D\dot{q}}{\omega^2} \quad (6.39)$$

e uma hamiltoniana

$$H = p\dot{q} - L = \frac{\omega^2 p^2}{4D} + D(1 - e^{-q})^2. \quad (6.40)$$

Também é útil definir o parâmetro adimensional

$$\chi = \frac{\hbar\omega}{4D}, \quad (6.41)$$

o que nos permite reescrever H como

$$H(p, q) = \hbar\omega \left[\chi \left(\frac{p}{\hbar} \right)^2 + \frac{1}{4\chi} (1 - e^{-q})^2 \right]. \quad (6.42)$$

A quantização desta hamiltoniana gera um operador com uma quantidade finita de estados ligados, cujas energias são dadas por

$$E_n = \hbar\omega \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) - \chi \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \right], \quad n = 0, 1, \dots, N \quad (6.43)$$

sendo

$$N = \left\lfloor \frac{1}{2\chi} - \frac{1}{2} \right\rfloor, \quad (6.44)$$

onde $\lfloor x \rfloor$ denota o maior inteiro menor que x . Para que tenhamos uma ideia da ordem de grandeza em casos fisicamente relevantes, exibimos, na Tabela 1, os valores de χ e N que melhor se adéquam aos resultados experimentais para as moléculas de hidrogênio, oxigênio e nitrogênio.

| Molécula | χ | N |
|----------|-----------------------|-----|
| H_2 | 2.76×10^{-2} | 17 |
| O_2 | 7.58×10^{-3} | 65 |
| N_2 | 6.07×10^{-3} | 81 |

Tabela 1 – Valores de χ e N para algumas moléculas. Calculados a partir de [37].

Expressões analíticas para as autofunções de onda na representação de posição e momento, bem como para as funções de Wigner correspondentes, podem ser encontradas em [38]. Na figura 20, mostramos algumas dessas funções de Wigner, sendo utilizado o valor de $\chi = 0.07$, o que corresponde a $N = 6$. Todos os resultados numéricos daqui em diante são feitos em unidades tais que $\hbar = \omega = 1$. A linha preta corresponde aos pontos do espaço de fase que satisfazem $H(p, q) = E_n$. É possível observar que, o último estado ligado tem uma função de Wigner que se estende além da curva de nível, o que, como já mencionado, pode ser entendido ao notar que esta região não é convexa.

O sistema de Morse é um bom benchmark para as nossas aproximações semiclássicas pois, uma vez fixado o parâmetro χ , a função de partição vibracional exata

$$Z = \sum_{n=0}^N e^{-\beta E_n} = \sum_{n=0}^N \exp \left\{ \theta\omega \left[\chi \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 - \left(n + \frac{1}{2} \right) \right] \right\} \quad (6.45)$$

é calculada como uma simples soma, e dela derivam-se todas as quantidades termodinâmicas.

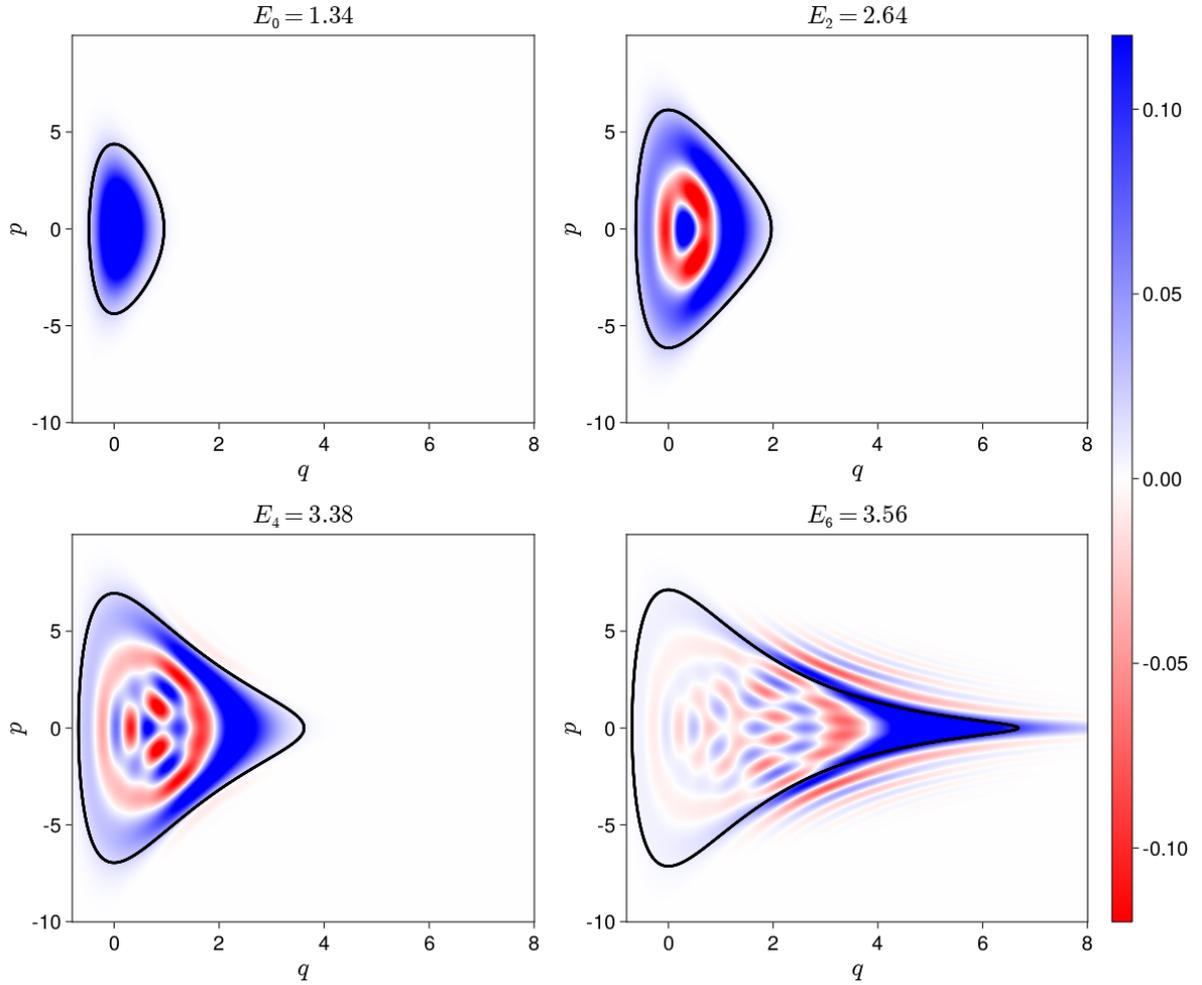


Figura 20 – Funções de Wigner para autoestados do sistema de Morse.

6.3.1 Limite Clássico

Compararemos as aproximações semiclássicas também com o limite clássico, que possui uma expressão analítica relativamente simples. A função de partição é

$$Z_{cl} = \int_R \frac{dpdq}{2\pi\hbar} e^{-\beta H(p,q)} \quad (6.46)$$

onde

$$R = \left\{ (p, q) \mid H(p, q) \leq \frac{\hbar\omega}{4\chi} \right\}. \quad (6.47)$$

Definindo $P = 2\chi p/\hbar$ e $Q = 1 - e^{-q}$, temos $H = (P^2 + Q^2)/4\chi$ a região de integração é expressa simplesmente por

$$R = \left\{ (P, Q) \mid P^2 + Q^2 \leq 1 \right\} \quad (6.48)$$

e

$$Z_{cl} = \frac{1}{4\pi\chi} \int_R \frac{dP dQ}{1-Q} \exp \left[-\frac{\theta\omega}{4\chi} (P^2 + Q^2) \right] \quad (6.49)$$

Introduzindo ainda coordenadas polares $Q = r \cos \phi$ e $P = r \sin \phi$, temos

$$Z_{cl} = \frac{1}{4\pi\chi} \int_0^1 dr \int_0^{2\pi} d\phi \frac{r}{1-r \cos \phi} \exp \left[-\frac{\theta\omega}{4\chi} r^2 \right] \quad (6.50)$$

A integral sobre ϕ pode ser calculada utilizando a fórmula 3.613, 1. de [39]:

$$\int_0^\pi \frac{\cos nx \, dx}{1+a \cos x} = \frac{\pi}{\sqrt{1-a^2}} \left(\frac{\sqrt{1-a^2}-1}{a} \right)^n \quad (6.51)$$

de onde obtemos

$$\int_0^{2\pi} \frac{d\phi}{1-r \cos \phi} = \frac{2\pi}{\sqrt{1-r^2}} \quad (6.52)$$

e

$$Z_{cl} = \frac{1}{2\chi} \int_0^1 dr \frac{r}{\sqrt{1-r^2}} \exp \left[-\frac{\theta\omega}{4\chi} r^2 \right] \quad (6.53)$$

Introduzindo a variável ρ tal que $\rho^2 = \theta\omega(1-r^2)/4\chi$, chegamos a

$$Z_{cl} = \frac{1}{\sqrt{\chi\theta\omega}} e^{-\theta\omega/4\chi} \int_0^{\sqrt{\theta\omega/4\chi}} e^{\rho^2} d\rho = \frac{1}{\sqrt{\chi\theta\omega}} D_+ \left(\sqrt{\theta\omega/4\chi} \right), \quad (6.54)$$

sendo

$$D_+(u) = e^{-u^2} \int_0^u e^{\rho^2} d\rho \quad (6.55)$$

a função de Dawson.

6.3.2 Potencial Duplo

No caso do sistema de Morse, o potencial modificado, definido em (6.31), é

$$\begin{aligned} \mathbb{V}(q, y_p) &= \frac{1}{4\chi} \left(1 - 2e^{-q-iy_p/2} + e^{-2q-iy_p} + 1 - 2e^{-q+iy_p/2} + e^{-2q+iy_p} \right) \\ &= \frac{1}{2\chi} \left(1 - 2e^{-q} \cos \frac{y_p}{2} + e^{-2q} \cos y_p \right) \end{aligned} \quad (6.56)$$

de forma que as equações de movimento são

$$\frac{dy_p}{d\theta} = -4\chi p \quad (6.57a)$$

$$\frac{dy_q}{d\theta} = \frac{1}{\chi} \left(-e^{-q} \cos \frac{y_p}{2} + e^{-2q} \cos y_p \right) \quad (6.57b)$$

$$\frac{dp}{d\theta} = \frac{1}{2\chi} \left(e^{-q} \sin \frac{y_p}{2} - e^{-2q} \sin y_p \right) \quad (6.57c)$$

$$\frac{dq}{d\theta} = -\chi y_q \quad (6.57d)$$

6.4 Cáusticas

Diferente do sistema de Kerr, que estudamos anteriormente, o sistema de Morse apresenta cáusticas, que começam a surgir próximas a $\theta = 2$, de forma aparentemente independentemente de χ . Na figura 21, mostramos, na coluna da direita, o determinante jacobiano $\partial\mathbf{x}/\partial\mathbf{X}$ como função de $\mathbf{X} = (p, q)$ para dois valores de θ . Na coluna da esquerda, exibimos o integrando de (4.49) com $A(\mathbf{x}) = 1$, que é a expressão que utilizamos para calcular a função de partição. Podemos ver, nesse integrando, o surgimento de quase uma descontinuidade (a mudança abrupta do preto para o amarelo na esquerda do gráfico) na região que é atravessada pela cáustica, e experimentos numéricos mostram que, logo depois desse surgimento, os resultados obtidos da aproximação semiclássica afastam-se enormemente do resultado exato.

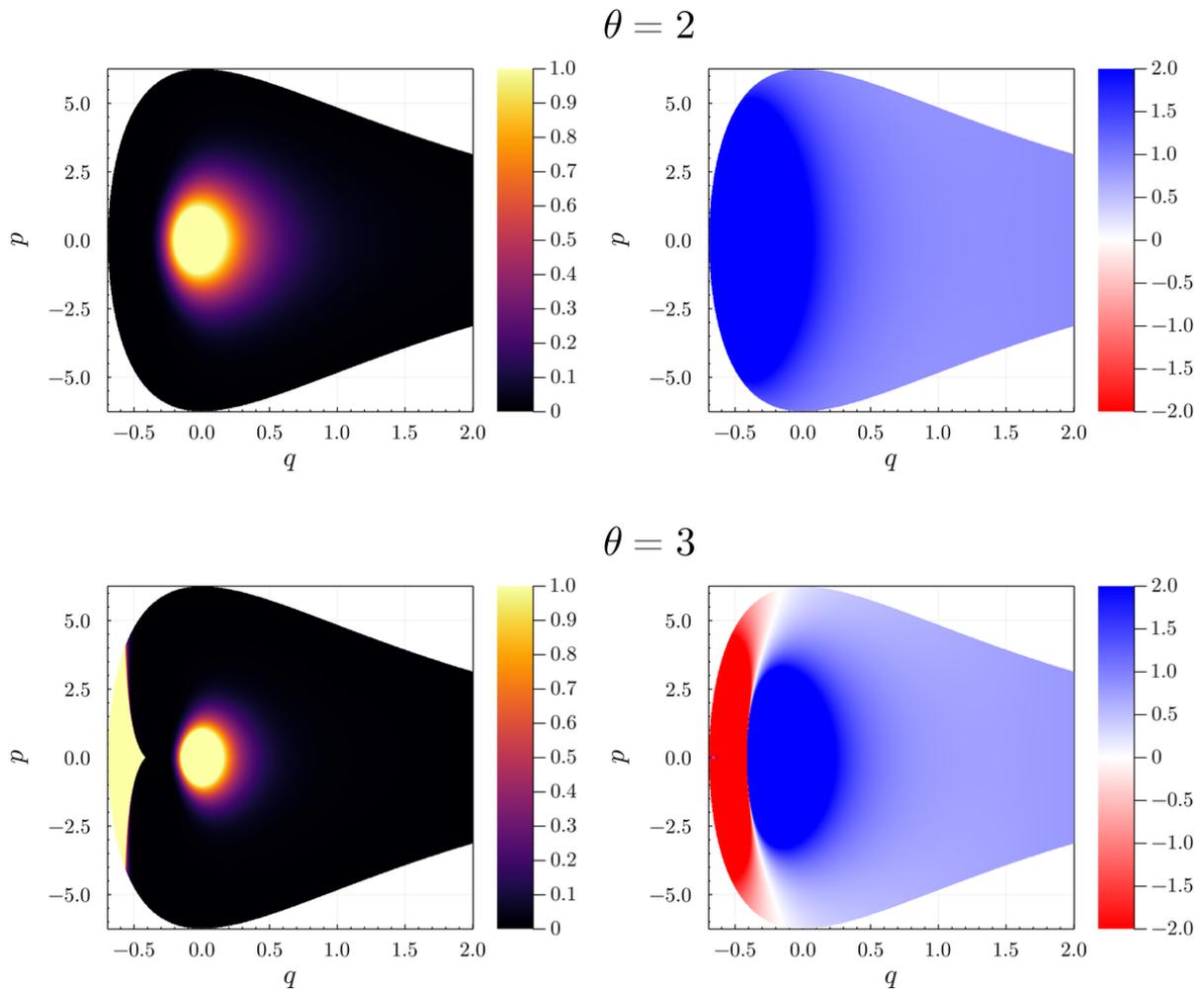


Figura 21 – Integrando da função de partição (esquerda) e determinante jacobiano (direita) para dois valores de θ . Tomamos $\chi = 0.08$.

Para entender melhor o que está ocorrendo, fizemos um gráfico da ação euclidiana e do determinante jacobiano como função de θ e para um \mathbf{X} fixo, que pode ser visto na

figura 22.

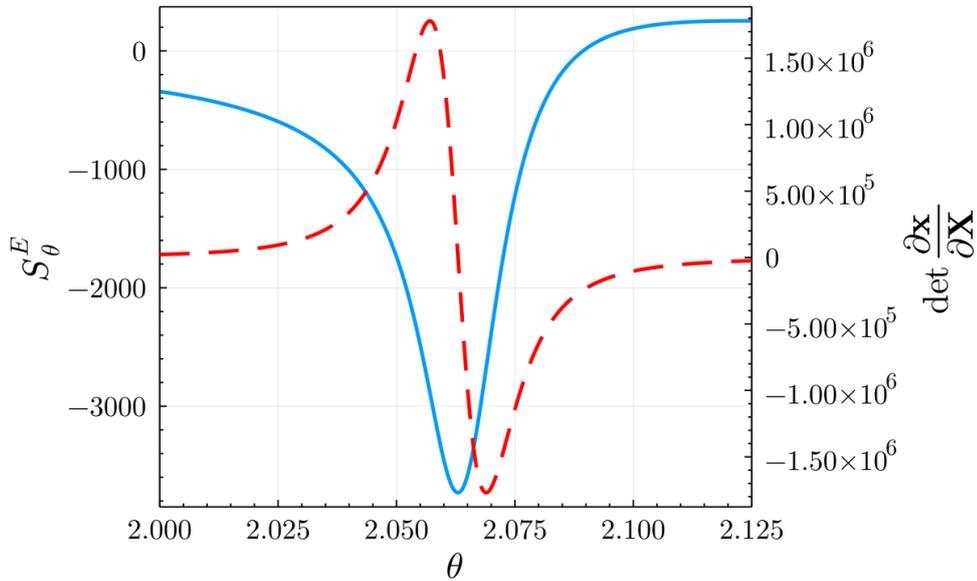


Figura 22 – Ação euclidiana (linha azul cheia) e determinante jacobiano (linha vermelha tracejada) próximos a $\theta = 2$. Foram utilizadas as condições iniciais $p = -0.06$, $q = -0.67$. Tomamos $\chi = 0.08$.

Observa-se que, próximo à cáustica, a ação euclidiana atinge um mínimo em torno de -4000 e, em seguida, cresce rapidamente até um valor de 200 , o que explica a mudança abrupta observada na figura 21.

Como já discutido, as cáusticas são regiões sensíveis das aproximações semiclássicas, e devem ser atravessadas com cuidado. Entretanto, embora essa teoria já seja bem elucidada para tempo real [24], desconhecemos como deve ser a sua adaptação no contexto de tempo imaginário. Felizmente, encontramos um truque que permite eliminar a região amarela e fornece resultados excelentes. O truque consiste simplesmente em desconsiderar uma trajetória a partir do momento que ela atravessa uma cáustica, impondo que, depois dessa travessia, sua contribuição para a integral deve se anular. Isso nos leva a crer que, seja qual for formulação teórica correta para a travessia das cáusticas com tempo imaginário, o efeito concreto dessa formulação deve ser efetivamente o que aqui descrevemos como um truque. Na figura 23 mostramos novamente o integrando da função de partição para $\theta = 3$, mas dessa vez com a aplicação do truque. É possível ver que a região problemática desaparece completamente.

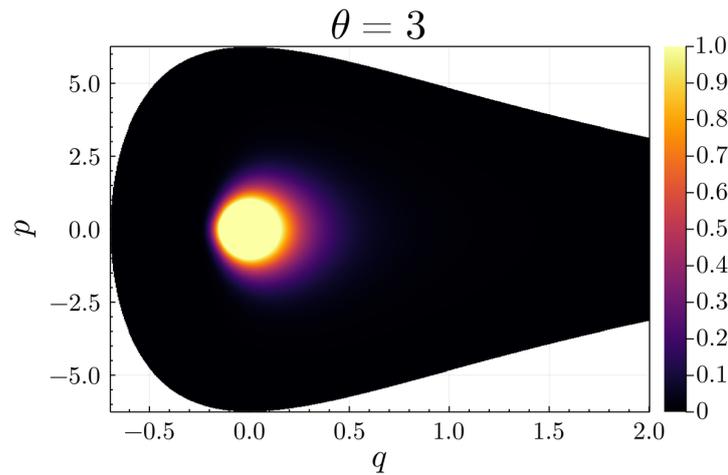


Figura 23 – Integrando da função de partição corrigido pelo truque.

6.5 Resultados Numéricos

6.5.1 Valor esperado da energia

Repetimos aqui os mesmos gráficos feitos para o sistema de Kerr. Na figura 24 mostramos o valor esperado da energia como função do tempo térmico para diferentes valores de χ .

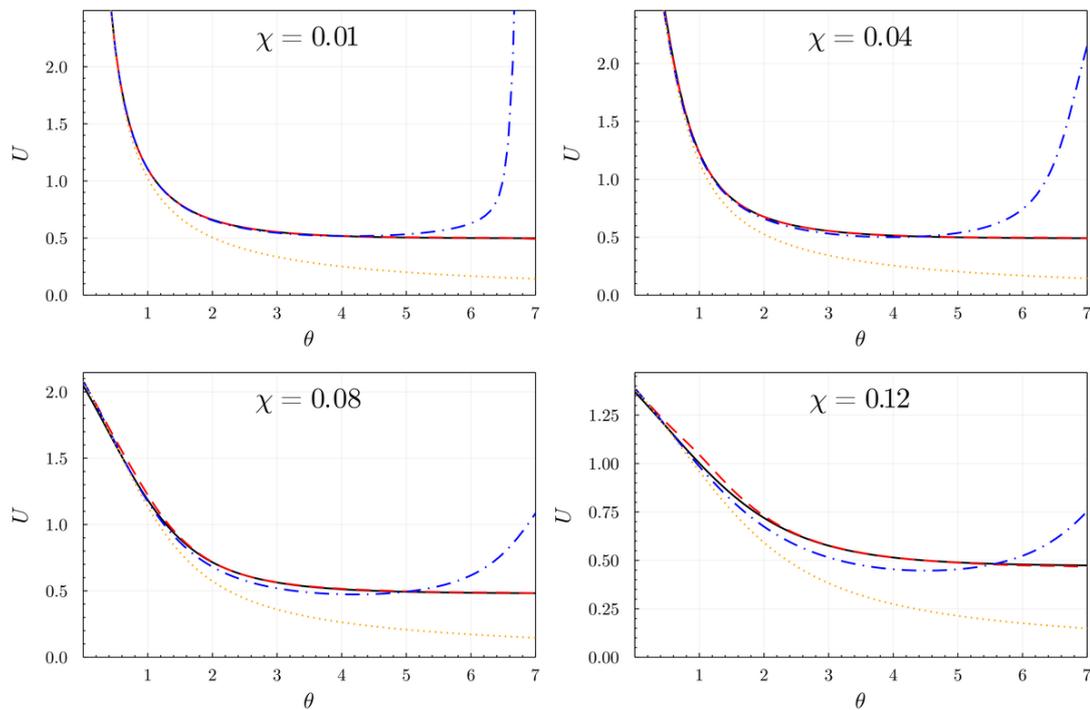


Figura 24 – Energia como função do tempo térmico para diferentes valores de χ . Linha preta cheia: resultado exato; linha vermelha tracejada: aproximação semiclássica, linha azul tracejada/pontilhada: aproximação metaplética amortecida; linha amarela pontilhada: resultado clássico.

Já na figura 25, mostramos o erro percentual relativo ao resultado exato para as diferentes aproximações.

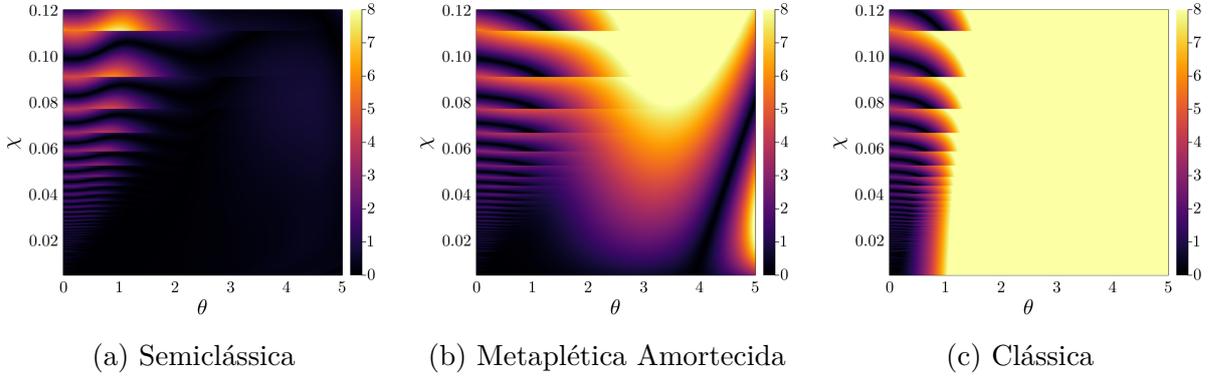


Figura 25 – Erros percentuais relativos ao resultado exato como função de θ e χ .

É impressionante a qualidade da aproximação semiclássica, mesmo para os valores de χ mais altos. Observamos que, para $\chi = 0.12$, temos $N = 3$. Notamos ainda que, nas regiões que apresentam maior erro, isto é, aquelas com θ pequeno e χ grande, já nem devemos mais confiar no resultado que aqui chamamos de exato, uma vez que, nesse regime, os estados livres deixam de ser desprezíveis, e passariam então a influenciar as quantidades termodinâmicas fisicamente relevantes. Além disso, é exatamente nessa região na qual os estados mais excitados, cuja não convexidade é significativa, tornam-se relevantes, sendo então uma possibilidade explorar se observaríamos uma melhora da aproximação ao utilizar se utilizar a envoltória convexa como região de integração.

Observamos que as discontinuidades desse gráfico ocorrem nos pontos onde a quantidade de estados ligados quânticos muda, de acordo com (6.44).

6.5.2 Calor Específico

Novamente, desejamos calcular o calor específico. Agora, o quadrado da hamiltoniana toma a forma

$$\hat{H}^2 = \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} \right)^2 + V^2(\hat{q}) + V(\hat{q}) \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{\hat{p}^2}{2m} V(\hat{q}) \quad (6.58)$$

e o símbolo de Wigner correspondente pode ser obtido ao aplicar duas vezes a regra de Groenewold:

$$\hat{H}^2(\mathbf{x}) = \left(\frac{p^2}{2m} \right)^2 + V^2(q) + 2V(q) \frac{p^2}{2m} - \frac{\hbar^2 V''(q)}{4m} = [H(\mathbf{x})]^2 - \left(\frac{\hbar \Omega_{\mathbf{x}}}{2} \right)^2, \quad (6.59)$$

sendo $\Omega_{\mathbf{x}}$ exatamente como definido em (6.13).

Na figura 26 mostramos o calor específico c como função do tempo térmico θ para diferentes valores de χ .

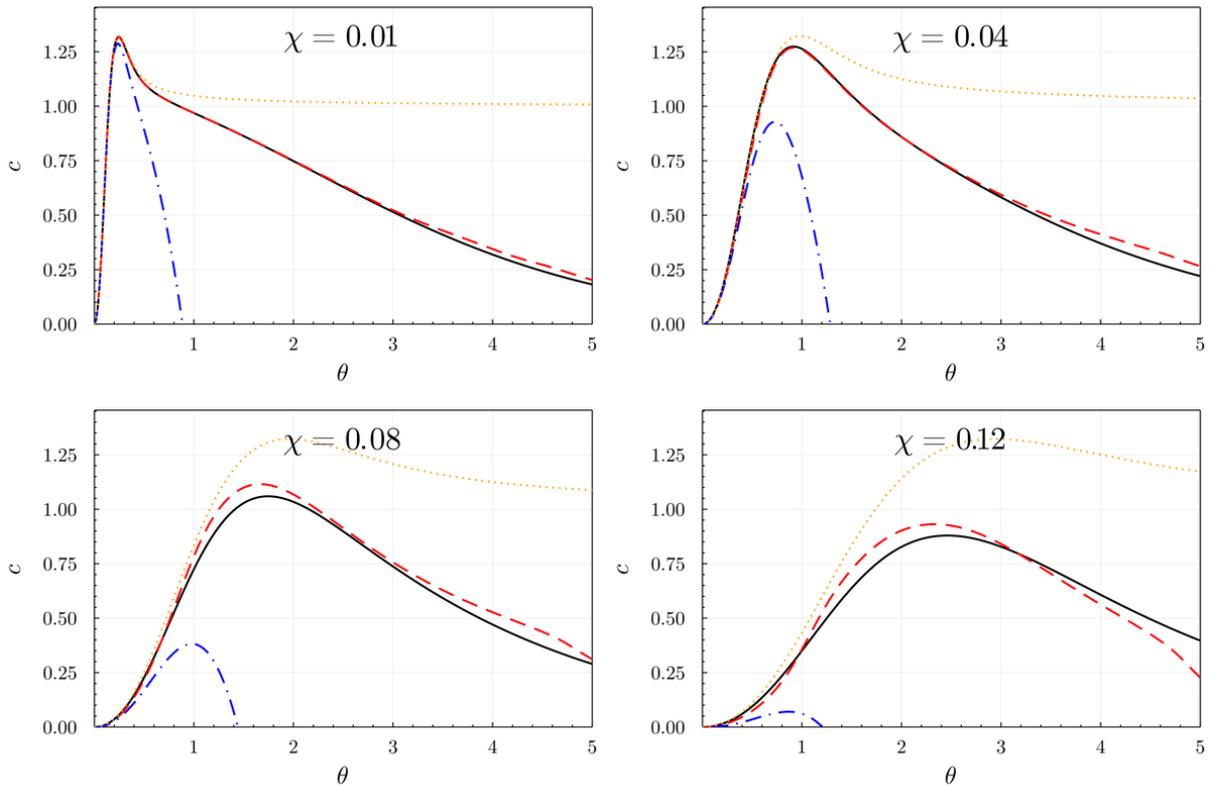


Figura 26 – Calor específico como função do tempo térmico para diferentes valores de χ . Linha preta cheia: resultado exato; linha vermelha tracejada: aproximação semiclássica, linha azul tracejada/pontilhada: aproximação metaplética amortecida; linha amarela pontilhada: resultado clássico.

Já na figura (27) mostramos o erro percentual relativo ao resultado exato para as diferentes aproximações.

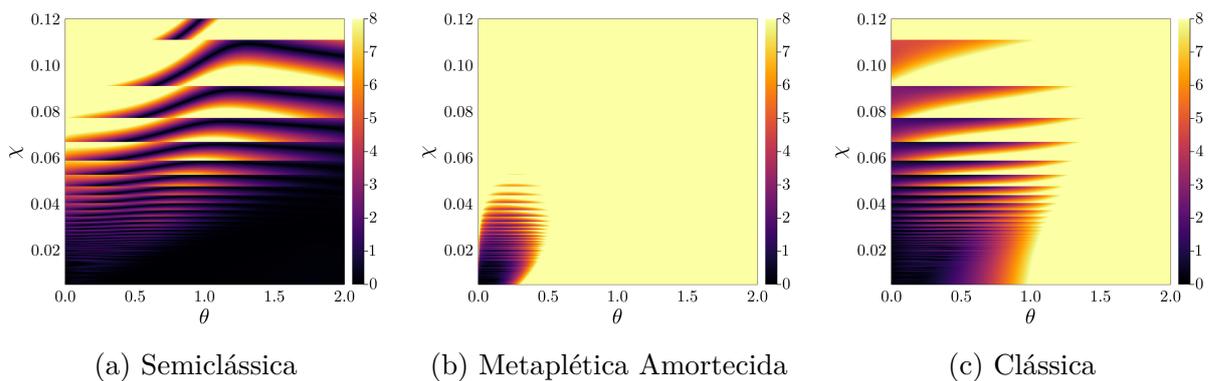


Figura 27 – Erros percentuais relativos ao resultado exato como função de θ e χ .

Os resultados para o sistema de Morse são, de modo qualitativo, idênticos àqueles obtidos para o sistema de Kerr — em termos de precisão, a aproximação semiclássica completa é claramente superior à metaplética amortecida, e ambas pioram quando χ cresce. Também observamos uma piora na qualidade das aproximações para o calor específico quando comparadas com as aproximações para a energia.

7 Conclusão

Nesse trabalho estudamos aproximações semiclássicas para a função de Wigner do ensemble canônico e a utilizamos para calcular médias termodinâmicas referentes a dois sistemas de um grau de liberdades, os sistemas de Kerr e Morse. Ambos dependem de um parâmetro contínuo, que chamamos de χ nos dois casos, de forma que, quando $\chi \rightarrow 0$, os sistemas tendem ao oscilador harmônico, para os quais sabemos que a aproximação semiclássica coincide com o resultado exato. Observamos que a qualidade das aproximações piora quando χ cresce, sendo que a aproximação semiclássica completa sempre permanece mais próxima ao resultado exato, quando comparada à metaplética amortecida. Como se trata de um trabalho teórico, por um lado temos a vantagem de variar χ de maneira praticamente arbitrária, embora, por outro lado, não temos a noção da região na qual esse parâmetro é fisicamente realizável.

Para o sistema de Kerr, que é uma forma normal de Birkhoff, e que, portanto, nos permite obter uma expressão exata para a ação, podemos checar que a aproximação semiclássica tende ao resultado exato tanto para baixas quanto para altas temperaturas, e que a qualidade na região intermediária depende do valor de χ .

Além disso, discutimos em certo detalhe sistemas com uma hamiltoniana padrão, incluindo o caso no qual o potencial é limitado, e portanto, admite também estados livres. Para calcular as médias termodinâmicas em um regime de temperatura abaixo do limiar dos estados livres, apresentamos a prescrição clássica, que consiste em realizar as integrações relevantes apenas na região classicamente permitida, e, analisando, a construção das funções de Wigner semiclássicas feitas em [35], propomos uma correção semiclássica a essa prescrição, que consiste em realizar as integrais na envoltória convexa da região classicamente permitida, embora a avaliação numérica de tal proposta ainda não tenha sido feita. Para o sistema de Morse, em particular, é possível ver que nos valores fisicamente realizáveis do parâmetro χ , a aproximação semiclássica obteve resultados excelentes.

A aproximação metaplética amortecida, como apresentada aqui, é restrita ao caso de um grau de liberdade, mas a aproximação semiclássica completa é, em tese, diretamente generalizável para mais graus de liberdade, bastando, do ponto de vista da implementação computacional, encontrar uma forma adequada de realizar as integrações, o que provavelmente pode ser feito por algum método Monte Carlo. Restaria então encontrar algum sistema físico concreto, para testar se seus parâmetros estão dentro da região na qual a aproximação é boa. Seria para esses sistemas grandes, para os quais a obtenção de níveis de energia é uma tarefa extremamente custosa, que supomos que nossa aproximação semiclássica tenha uma aplicação real. 1 = 1

APÊNDICE A – Polígonos no espaço de fase

Nesse apêndice, discutiremos algumas propriedades geométricas relacionadas a polígonos no espaço de fase, que são utilizadas em diversos momentos ao longo deste trabalho. Estaremos interessados, mais especificamente, nas propriedades da área $\Delta_{N+1}(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$ de um polígono cujos $N + 1$ lados estão centrados em $\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N$.

Primeiramente, observamos que, quando N é ímpar, é sempre possível expressar um dos centros em termos dos demais, isto é, eles não são independentes. Para ver isso, podemos analisar, por exemplo, o quadrilátero da figura 28.

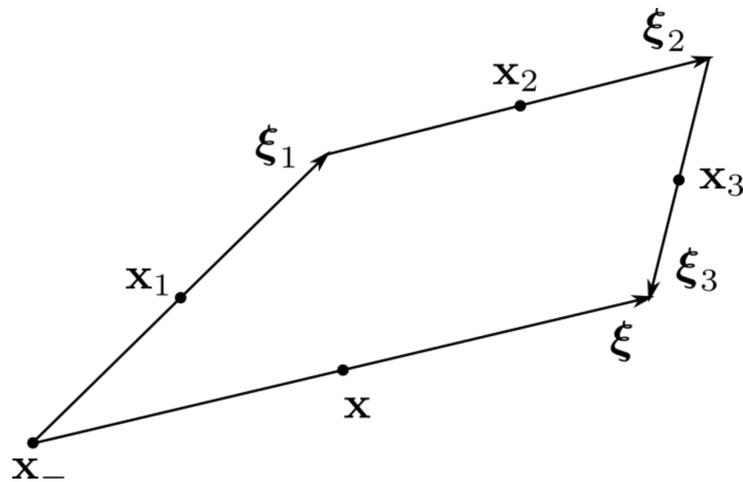


Figura 28 – Um quadrilátero no espaço de fase

Vemos que valem as relações

$$\mathbf{x}_1 = \mathbf{x}_- + \frac{1}{2}\boldsymbol{\xi}_1 \quad (A.1) \quad \mathbf{x}_2 = \mathbf{x}_- + \boldsymbol{\xi}_1 + \frac{1}{2}\boldsymbol{\xi}_2 \quad (A.2)$$

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}_- + \frac{1}{2}\boldsymbol{\xi} \quad (A.3) \quad \mathbf{x}_3 = \mathbf{x}_- + \boldsymbol{\xi} - \frac{1}{2}\boldsymbol{\xi}_3 \quad (A.4)$$

de onde obtemos

$$\mathbf{x} - \mathbf{x}_1 + \mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_3 = \mathbf{0}. \quad (A.5)$$

Essa expressão pode ser interpretada ao considerar que o quadrilátero é obtido através da composição de três reflexões, em torno dos centros \mathbf{x}_1 , \mathbf{x}_2 e \mathbf{x}_3 . Das relações (2.18), vemos que o resultado dessa composição é também uma reflexão, cujo centro é precisamente $\mathbf{x} = \mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2 + \mathbf{x}_3$. No caso da composição de um número par de reflexões, o mesmo não ocorre, tendo em vista que o resultado é uma translação, que, portanto, deixa livre o último centro.

Será útil para nós a obtenção da área do quadrilátero, o que pode ser feito ao decompô-lo em dois triângulos, como na figura 29.

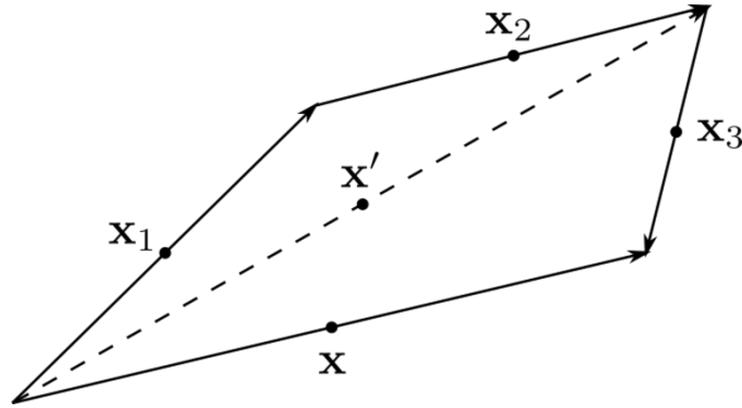


Figura 29 – Decomposição de um quadrilátero como dois triângulos

Com isso, temos

$$\begin{aligned}
 \Delta_4(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3) &= \Delta_3(\mathbf{x}', \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) + \Delta_3(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{x}_3) \\
 &= \mathbf{x}' \wedge (\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2 + \mathbf{x}_3 - \mathbf{x}) + \mathbf{x}_1 \wedge \mathbf{x}_2 + \mathbf{x}_3 \wedge \mathbf{x} \\
 &= \mathbf{x}_1 \wedge \mathbf{x}_2 + \mathbf{x}_3 \wedge \mathbf{x},
 \end{aligned} \tag{A.6}$$

sendo que, na última igualdade, utilizamos (A.5) para concluir que os termos contendo \mathbf{x}' se anulam. Além disso, como já mencionado, os centros não são independentes, de forma que, utilizando (A.5) novamente, podemos, por exemplo, expressar \mathbf{x}_1 em termos dos demais centros, de onde obtemos

$$\begin{aligned}
 \Delta_4(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3) &= (\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_3 + \mathbf{x}) \wedge \mathbf{x}_2 + \mathbf{x}_3 \wedge \mathbf{x} \\
 &= \mathbf{x} \wedge \mathbf{x}_2 + \mathbf{x}_2 \wedge \mathbf{x}_3 + \mathbf{x}_3 \wedge \mathbf{x} = \Delta_3(\mathbf{x}, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3),
 \end{aligned} \tag{A.7}$$

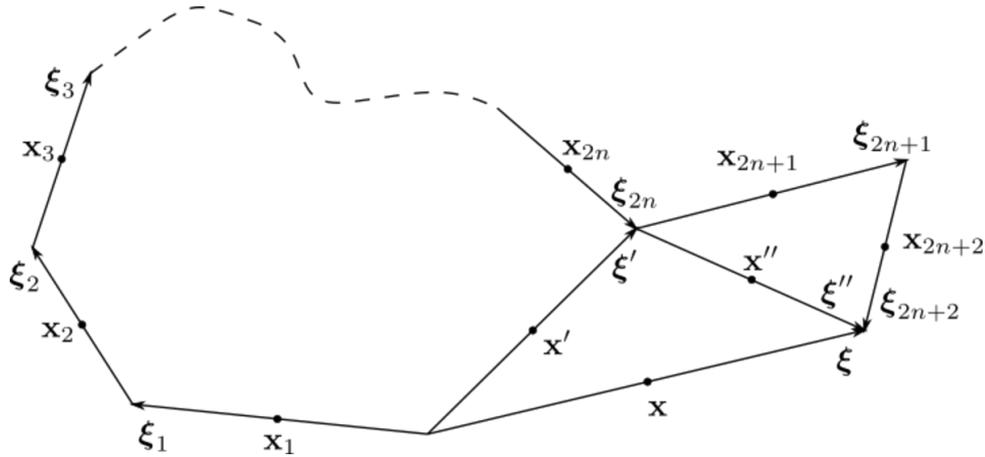
isto é, a área do quadrilátero é idêntica a área de um triângulo que compartilha três dos seus centros.

Esse resultado pode ser utilizado para obter as derivadas de Δ em relação aos centros. Mais precisamente, mostraremos que, sendo $\Delta_{2n+1}(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{2n})$ a área de um polígono cujos lados estão centrados em $\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{2n}$, vale

$$\frac{\partial \Delta_{2n+1}}{\partial \mathbf{x}_j} = -\mathbf{J}\boldsymbol{\xi}_j, \quad j = 1, \dots, 2n; \quad \frac{\partial \Delta_{2n+1}}{\partial \mathbf{x}} = \mathbf{J}\boldsymbol{\xi}, \tag{A.8}$$

sendo $\boldsymbol{\xi}_j$ o lado corresponde ao centro \mathbf{x}_j e $\boldsymbol{\xi} = \sum_j \boldsymbol{\xi}_j$. Nossa estratégia é utilizar uma prova por indução sobre n , sendo que o caso $n = 1$ já foi discutido na seção 2.3. Faremos então a suposição de que (A.8) é válido para um certo n e utilizaremos esta hipótese para mostrar que o resultado continua válido para $n + 1$.

Consideraremos um polígono de lados centrados em $\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{2n+2}$, ilustrado na figura 30, cuja a área é $\Delta_{2n+3}(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{2n+2})$. Também marcamos na figura os centros auxiliares \mathbf{x}' e \mathbf{x}'' .


 Figura 30 – Decomposição da área de um polígono de $2n + 3$ lados

Utilizando (A.7), temos

$$\begin{aligned} \Delta_{2n+3}(\mathbf{x}, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{2n+2}) &= \Delta_{2n+1}(\mathbf{x}', \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{2n}) + \Delta_4(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{x}_{2n+1}, \mathbf{x}_{2n+2}) \\ &= \Delta_{2n+1}(\mathbf{x}', \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{2n}) + \Delta_3(\mathbf{x}, \mathbf{x}_{2n+1}, \mathbf{x}_{2n+2}), \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

sendo

$$\mathbf{x}' = \mathbf{x} + \mathbf{x}_{2n+1} - \mathbf{x}_{2n+2} \quad (\text{A.10})$$

de acordo com (A.5).

Para prosseguir, precisaremos expressar as derivadas de Δ_3 de forma conveniente. Para isso, notamos que, desta vez, valem as relações

$$\mathbf{x}'' - \mathbf{x}' = \frac{1}{2}\boldsymbol{\xi} \quad (\text{A.11}) \quad \mathbf{x}_{2n+2} - \mathbf{x}_{2n+1} = \frac{1}{2}\boldsymbol{\xi}'' \quad (\text{A.12})$$

$$\mathbf{x}'' - \mathbf{x} = \frac{1}{2}\boldsymbol{\xi}' \quad (\text{A.13}) \quad \mathbf{x}_{2n+2} - \mathbf{x}'' = \frac{1}{2}\boldsymbol{\xi}_{2n+1} \quad (\text{A.14})$$

$$\mathbf{x} - \mathbf{x}' = \frac{1}{2}\boldsymbol{\xi}'' \quad (\text{A.15}) \quad \mathbf{x}'' - \mathbf{x}_{2n+1} = \frac{1}{2}\boldsymbol{\xi}_{2n+2} \quad (\text{A.16})$$

Combinando (A.13) e (A.14) obtemos

$$\frac{\partial \Delta_3}{\partial \mathbf{x}_{2n+1}} = 2\mathbf{J}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{2n+2}) = -\mathbf{J}(\boldsymbol{\xi}' + \boldsymbol{\xi}_{2n+1}), \quad (\text{A.17})$$

a partir de (A.13) e (A.16), chegamos a

$$\frac{\partial \Delta_3}{\partial \mathbf{x}_{2n+1}} = 2\mathbf{J}(\mathbf{x}_{2n+2} - \mathbf{x}) = \mathbf{J}(\boldsymbol{\xi}' - \boldsymbol{\xi}_{2n+2}), \quad (\text{A.18})$$

e, por fim, utilizando (A.12),

$$\frac{\partial \Delta_3}{\partial \mathbf{x}} = 2\mathbf{J}(\mathbf{x}_{2n+2} - \mathbf{x}_{2n+1}) = \mathbf{J}\boldsymbol{\xi}''. \quad (\text{A.19})$$

Para concluir o argumento, utilizamos a hipótese de indução, que nos diz que

$$\frac{\partial \Delta_{2n+1}}{\partial \mathbf{x}_j} = -\mathbf{J}\boldsymbol{\xi}_j, \quad j = 1, \dots, 2n; \quad \frac{\partial \Delta_{2n+1}}{\partial \mathbf{x}'} = \mathbf{J}\boldsymbol{\xi}', \quad (\text{A.20})$$

e, então,

$$\frac{\partial \Delta_{2n+3}}{\partial \mathbf{x}_j} = -\mathbf{J}\boldsymbol{\xi}_j, \quad j = 1, \dots, 2n. \quad (\text{A.21})$$

A derivada em relação aos demais centros fica

$$\frac{\partial \Delta_{2n+3}}{\partial \mathbf{x}_{2n+1}} = \frac{\partial \Delta_{2n+1}}{\partial \mathbf{x}'} \frac{\partial \mathbf{x}'}{\mathbf{x}_{2n+1}} + \frac{\partial \Delta_3}{\partial \mathbf{x}_{2n+1}} = -\mathbf{J}\boldsymbol{\xi}_{2n+1} \quad (\text{A.22})$$

$$\frac{\partial \Delta_{2n+3}}{\partial \mathbf{x}_{2n+2}} = \frac{\partial \Delta_{2n+1}}{\partial \mathbf{x}'} \frac{\partial \mathbf{x}'}{\mathbf{x}_{2n+2}} + \frac{\partial \Delta_3}{\partial \mathbf{x}_{2n+2}} = -\mathbf{J}\boldsymbol{\xi}_{2n+2} \quad (\text{A.23})$$

$$\frac{\partial \Delta_{2n+3}}{\partial \mathbf{x}} = \frac{\partial \Delta_{2n+1}}{\partial \mathbf{x}'} \frac{\partial \mathbf{x}'}{\mathbf{x}} + \frac{\partial \Delta_3}{\partial \mathbf{x}} = \mathbf{J}(\boldsymbol{\xi}' + \boldsymbol{\xi}'') = \mathbf{J}\boldsymbol{\xi}, \quad (\text{A.24})$$

o que completa o argumento.

Por fim, queremos discutir o efeito de variações nos centros sobre a área do paralelogramo, isto é, queremos obter

$$\Delta_{N+1}(\mathbf{x} + \delta \mathbf{x}, \mathbf{x}_1 + \delta \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N + \delta \mathbf{x}_N). \quad (\text{A.25})$$

Como vimos neste apêndice, em geral, podemos escrever

$$\Delta_{N+1}(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \sum_{j,k=0}^N d_{jk} \mathbf{x}_j \wedge \mathbf{x}_k \quad (\text{A.26})$$

para certos coeficientes constantes d_{jk} , e, para fim de indexação, convencionamos $\mathbf{x}_0 = \mathbf{x}$. Isso mostra que

$$\begin{aligned} & \Delta_{N+1}(\mathbf{x} + \delta \mathbf{x}, \mathbf{x}_1 + \delta \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N + \delta \mathbf{x}_N) \\ &= \sum_{j,k=0}^N d_{jk} \mathbf{x}_j \wedge \mathbf{x}_k + \sum_{j,k=0}^N d_{jk} \mathbf{x}_j \wedge \delta \mathbf{x}_k + \sum_{j,k=0}^N d_{jk} \delta \mathbf{x}_j \wedge \mathbf{x}_k + \sum_{j,k=0}^N d_{jk} \delta \mathbf{x}_j \wedge \delta \mathbf{x}_k \\ &= \Delta_{N+1}(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) + \sum_{j,k=0}^N d_{jk} \mathbf{x}_j \wedge \delta \mathbf{x}_k \\ & \quad + \sum_{j,k=0}^N d_{jk} \delta \mathbf{x}_j \wedge \mathbf{x}_k + \Delta_{N+1}(\delta \mathbf{x}, \delta \mathbf{x}_1, \dots, \delta \mathbf{x}_N), \end{aligned} \quad (\text{A.27})$$

Os termos lineares nos $\delta \mathbf{x}_j$ podem ser ainda reescritos de forma conveniente ao observar que devem coincidir com o termo de ordem 1 da série de Taylor de Δ_{N+1} em torno de $(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$. Como as derivadas de primeira ordem, pelo menos no caso em que N é par, são dadas por (A.8), obtemos

$$\begin{aligned} & \Delta_{N+1}(\mathbf{x} + \delta \mathbf{x}, \mathbf{x}_1 + \delta \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N + \delta \mathbf{x}_N) \\ &= \Delta_{N+1}(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) + \mathbf{J}\boldsymbol{\xi} \cdot \delta \mathbf{x} - \sum_{j=1}^N \mathbf{J}\boldsymbol{\xi}_j \cdot \delta \mathbf{x}_j + \Delta_{N+1}(\delta \mathbf{x}, \delta \mathbf{x}_1, \dots, \delta \mathbf{x}_N). \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

APÊNDICE B – Cálculo do termo de área

Utilizando o teorema de Green, mostra-se que a área da região envolta por uma curva fechada $\gamma : [a, b] \rightarrow \mathbb{R}^2$ pode ser calculada por

$$\Delta = \frac{1}{2} \int_a^b \gamma_p(s) \gamma'_q(s) - \gamma'_p(s) \gamma_q(s) ds, \quad (\text{B.1})$$

sendo $\gamma(s) = (\gamma_p(s), \gamma_q(s))$.

No caso particular da área entre a trajetória e a corda, decompomos γ como $\gamma = \gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_3$, como ilustrado na figura (31), sendo

$$\begin{aligned} \gamma_1: [0, t/2] &\rightarrow \mathbb{R}^2 \\ t' &\mapsto \mathbf{x}(t') + \frac{1}{2} \boldsymbol{\xi}(t') \end{aligned} \quad (\text{B.2a})$$

$$\begin{aligned} \gamma_2: [0, t/2] &\rightarrow \mathbb{R}^2 \\ t' &\mapsto \mathbf{x}(t') - \frac{1}{2} \boldsymbol{\xi}(t') \end{aligned} \quad (\text{B.2b})$$

$$\begin{aligned} \gamma_3: [-1/2, 1/2] &\rightarrow \mathbb{R}^2 \\ \lambda &\mapsto \mathbf{x}(t/2) + \lambda \boldsymbol{\xi}(t/2) \end{aligned} \quad (\text{B.2c})$$

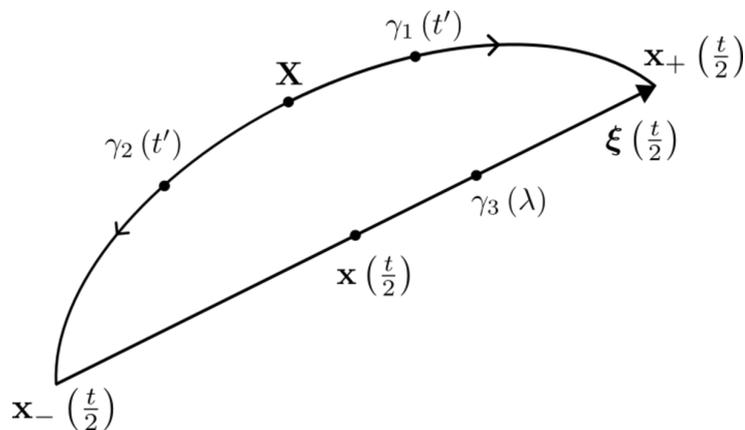


Figura 31 – Curvas utilizadas para o cálculo de Δ .

Temos

$$\begin{aligned}
 & \int_{\gamma_1-\gamma_2} \gamma_p(s)\gamma'_q(s) - \gamma'_p(s)\gamma_q(s) ds \\
 &= \int_0^{t/2} \left(p + \frac{1}{2}\xi_p \right) \left(\dot{q} + \frac{1}{2}\dot{\xi}_q \right) - \left(\dot{p} + \frac{1}{2}\dot{\xi}_p \right) \left(q + \frac{1}{2}\xi_q \right) \\
 & \quad - \left(p - \frac{1}{2}\xi_p \right) \left(\dot{q} - \frac{1}{2}\dot{\xi}_q \right) + \left(\dot{p} - \frac{1}{2}\dot{\xi}_p \right) \left(q - \frac{1}{2}\xi_q \right) dt' \\
 &= \int_0^{t/2} p\dot{\xi}_q - q\dot{\xi}_p + \dot{q}\xi_p - \dot{p}\xi_q dt' \\
 &= \int_0^{t/2} \mathbf{x} \wedge \dot{\boldsymbol{\xi}} + \boldsymbol{\xi} \wedge \dot{\mathbf{x}} dt'
 \end{aligned} \tag{B.3}$$

enquanto

$$\begin{aligned}
 & \int_{-\gamma_3} \gamma_p(s)\gamma'_q(s) - \gamma'_p(s)\gamma_q(s) ds \\
 &= - \int_{-1/2}^{1/2} (p + \lambda\xi_p) \xi_q - (q + \lambda\xi_q) \xi_p d\lambda \\
 &= \boldsymbol{\xi} \wedge \mathbf{x} \\
 &= \int_0^{t/2} \dot{\boldsymbol{\xi}} \wedge \mathbf{x} + \boldsymbol{\xi} \wedge \dot{\mathbf{x}} dt'
 \end{aligned} \tag{B.4}$$

e, então,

$$\Delta = \int_0^{t/2} \boldsymbol{\xi} \wedge \dot{\mathbf{x}} dt' \tag{B.5}$$

como queríamos demonstrar. Para mais de um grau de liberdade, a fórmula permanece idêntica, uma vez que a área simplética é a soma das projeções sobre os planos coordenados.

APÊNDICE C – Símbolo de Wigner da composição de operadores

Desejamos mostrar que

$$A_{2n} \cdots A_1(\mathbf{x}) = \frac{1}{(\pi\hbar)^{2nd}} \int \prod_{j=1}^{2n} d\mathbf{x}_j A_j(\mathbf{x}_{2n}) \exp \left[\frac{i}{\hbar} \Delta_{2n+1}(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j) \right] \quad (\text{C.1})$$

o que será feito por indução sobre n . Tendo em vista que o caso $n = 1$ já foi feito no texto, supomos então o resultado válido para um n qualquer. Logo,

$$\begin{aligned} A_{2n+2} \cdots A_1(\mathbf{x}) &= \frac{1}{(\pi\hbar)^{2d}} \int d\mathbf{x}'' d\mathbf{x}' A_{2n+2} \cdot A_{2n+1}(\mathbf{x}'') A_{2n} \cdots A_1(\mathbf{x}') \exp \left[\frac{i}{\hbar} \Delta_3(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{x}'') \right] \\ &= \frac{1}{(\pi\hbar)^{(2n+2)d}} \int d\mathbf{x}'' d\mathbf{x}' \prod_{j=1}^{2n+2} d\mathbf{x}_j A_j(\mathbf{x}_j) \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \left[\Delta_3(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{x}'') + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \Delta_3(\mathbf{x}'', \mathbf{x}_{2n+1}, \mathbf{x}_{2n+2}) + \Delta_{2n+1}(\mathbf{x}', \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{2n}) \right] \right\} \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

Expandindo a soma da área dos triângulos, podemos realizar a integração sobre \mathbf{x}'' , obtemos

$$\begin{aligned} A_{2n+2} \cdots A_1(\mathbf{x}) &= \frac{1}{(\pi\hbar)^{(2n+2)d}} \int d\mathbf{x}' \prod_{j=1}^{2n+2} d\mathbf{x}_j A_j(\mathbf{x}_j) \delta(\mathbf{x}' - \mathbf{x} + \mathbf{x}_{2n+2} - \mathbf{x}_{2n+1}) \\ &\quad \times \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} [\mathbf{x} \wedge \mathbf{x}' + \mathbf{x}_{2n+1} \wedge \mathbf{x}_{2n+2} + \Delta_{2n+1}(\mathbf{x}', \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{2n})] \right\} \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

Vemos então que a δ impõe precisamente a relação (A.10) e que, portanto, o termo $\mathbf{x} \wedge \mathbf{x}' + \mathbf{x}_{2n+1} \wedge \mathbf{x}_{2n+2}$ na fase é simplesmente $\Delta_4(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{x}_{2n+1}, \mathbf{x}_{2n+2})$, em acordo com (A.6). A integração sobre \mathbf{x}' pode então ser imediatamente feita e, utilizando a expressão (A.9), obtemos

$$A_{2n+2} \cdots A_1(\mathbf{x}) = \frac{1}{(\pi\hbar)^{(2n+2)d}} \int \prod_{j=1}^{2n+2} d\mathbf{x}_j A_j(\mathbf{x}_j) \exp \left[\frac{i}{\hbar} \Delta_{2n+3}(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{2n+2}) \right], \quad (\text{C.4})$$

o que completa a demonstração.

APÊNDICE D – Símbolo de Wigner para formas normais

O problema de encontrar o símbolo de Wigner de um operador hamiltoniano da forma (5.1) se reduz a encontrar o símbolo de Wigner de \hat{o}^n , sendo $\hat{o} = \hat{p}^2 + \hat{q}^2$. Nossa estratégia ¹ será então encontrar uma relação de recorrência que permita determinar $o^{n+1}(p, q)$ a partir de $o^n(p, q)$. Tendo em vista que $o^1(p, q) = o(p, q) = p^2 + q^2$, o problema ficaria então resolvido.

Para isso, primeiramente observamos que, como \hat{o}^n é hermitiano, $o^n(p, q)$ deve ser real. Utilizando esse fato, escrevendo $\hat{o}^{n+1} = \hat{o}\hat{o}^n$, e aplicando a regra de Groenewold (3.42), chegamos à relação de recorrência

$$o^{n+1}(p, q) = \left(p^2 + q^2 - \frac{\hbar^2}{4} \nabla^2 \right) o^n(p, q), \quad o^1(p, q) = o(p, q) = p^2 + q^2 \quad (\text{D.1})$$

onde $\nabla^2 = \partial_p^2 + \partial_q^2$. É conveniente agora introduzir novas coordenadas s, ϕ , definidas por $p = \sqrt{s} \cos \phi$, $q = \sqrt{s} \sin \phi$, em termo das quais o laplaciano toma a forma

$$\nabla^2 = 4 \left(s \partial_s^2 + \partial_s \right) + \frac{1}{s} \partial_\phi^2, \quad (\text{D.2})$$

o que nos permite reescrever as relações (D.1) como

$$o^{n+1}(s, \phi) = \left[s - \hbar^2 \left(s \partial_s^2 + \partial_s + \frac{1}{4s} \partial_\phi^2 \right) \right] o^n(s, \phi), \quad o(s, \phi) = s. \quad (\text{D.3})$$

Tendo em vista que $\partial_\phi o(s, \phi) = 0$ e que, da relação de recorrência, vemos que $\partial_\phi o^n(s, \phi) = 0 \Rightarrow \partial_\phi o^{n+1}(s, \phi) = 0$, provamos por indução que $\partial_\phi o^n(s, \phi) = 0 \forall n$, o que elimina a derivada em relação a ϕ de (D.3). Isso permite que obtenhamos facilmente os primeiros termos da sequência, que, já expressos em termos de p, q , são dados por

$$\begin{aligned} o^2(p, q) &= (p^2 + q^2)^2 - \hbar^2 \\ o^3(p, q) &= (p^2 + q^2)^3 - 5\hbar^2 (p^2 + q^2) \\ o^4(p, q) &= (p^2 + q^2)^4 - 14\hbar^2 (p^2 + q^2)^2 + 5\hbar^4 \end{aligned} \quad (\text{D.4})$$

Vemos então que, em geral, $o^n(p, q)$ é um polinômio de ordem n em $(p^2 + q^2)$, cujo termo dominante é $(p^2 + q^2)^n$, enquanto os demais termos são correções proporcionais a potências de \hbar .

¹ Agradeço ao Dr. Cosmas Zachos que gentilmente sugeriu esse método. Sua resposta pode ser encontrada [nesse link](#).

APÊNDICE E – Detalhes computacionais

As contas numéricas desse trabalho foram feitas em um computador pessoal (antigo) rodando Windows 10 com um processador Intel Core i5-4690K (4 threads) e 8GB de memória RAM DDR3, sendo os programas escritos em Julia [40], uma linguagem de programação cuja divulgação pública se deu em 2012. No contexto da computação numérica, existe o chamado problema das duas línguas, que é a percepção de que existem apenas duas classes de linguagens de programação — aquelas que são simples, como Python, R ou Matlab, e que, por isso, atraem uma imensa base de usuários, embora sejam lentas — e aquelas cuja aprendizagem é difícil, mas, em compensação, são rápidas, como C e Fortran. Uma das propostas de Julia é mostrar que esse *tradeoff* não é necessário, e que desenvolvedores, que se preocupam em escrever programas rápidos e eficientes, e usuários, cujo foco é a resolução de problemas, podem utilizar a mesma linguagem de programação e se beneficiar mutuamente.

Os gráficos foram feitos utilizando-se o pacote Plots.jl [41] e CairoMakie.jl [42].

E.1 Funções de Wigner

Para o cálculo das funções de Wigner mostradas nas figuras 16, 18 e 20 diferentes técnicas foram utilizadas.

Para o oscilador harmônico, a tarefa era simples, uma vez que temos as expressões analíticas (3.25).

Para o sistema de Morse, como foi mencionado, constam fórmulas exatas para função de Wigner em [38], embora sejam expressas por funções de Bessel modificadas de terceira espécie com ordem complexa, para as quais não conseguimos encontrar uma implementação em Julia. Portanto, utilizamos as funções de onda, também presentes nesta referência, para calcular a função de Wigner através de (3.24).

Para o poço duplo, os autoestados e autoenergias não tem expressão analítica. Logo, resolvemos a equação de Schrödinger numericamente e novamente utilizamos (3.24). A equação de Schrödinger unidimensional na representação de posição com uma hamiltoniana padrão é dada por

$$E\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\partial_x^2\psi + V(x)\psi, \quad (\text{E.1})$$

e pode ser resolvida ao introduzir uma grade de pontos $x_k = x_0 + k\Delta x$, $k = 1, \dots, N$ e o vetor $\psi^{(v)}$ com componentes $\psi_k^{(v)} = \psi(x_k)$. Fazendo a aproximação de diferenças finitas

$$\partial_x^2\psi(x_k) \approx \frac{\psi(x_{k+1}) + \psi(x_{k-1}) - 2\psi(x_k)}{\Delta x^2} \quad (\text{E.2})$$

identificamos a expressão acima como a componente k do vetor $D\psi^{(v)}/\Delta x^2$, sendo D uma matriz $N \times N$ dada por

$$D = \begin{pmatrix} -2 & 1 & & & \\ 1 & -2 & 1 & & \\ & & \ddots & & \\ & & & 1 & -2 & 1 \\ & & & & 1 & -2 \end{pmatrix}. \quad (\text{E.3})$$

Introduzindo ainda a matriz $V^{(M)}$, uma matriz diagonal $N \times N$ cujos elementos são os $V(x_k)$, vemos que (E.1) é, dentro da aproximação, equivalente a

$$E\psi^{(v)} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m\Delta x^2} D + V^{(M)} \right) \psi^{(v)}, \quad (\text{E.4})$$

e sua solução consiste em encontrar os autovetores e autovalores de uma matriz, tarefa que pode ser rapidamente realizada em qualquer linguagem de programação.

E.2 Integrais Simples

Um pacote que foi fundamental para a elaboração desse trabalho foi o DifferentialEquations.jl [43], que fornece diversas funcionalidades relacionadas à solução numérica de equações diferenciais. Uma característica prevalente em todas as integrais para o cálculo de médias semiclássicas que constam nesse trabalho é o fato de que a escala da região de integração na qual o integrando é significativamente não nulo varia enormemente com o tempo térmico θ e com o parâmetro χ . Para lidar com essas variações em integrais simples, que foram utilizadas em ambas as aproximações semiclássicas do Kerr, bem como na aproximação metaplética amortecida para o Morse, reinterpretemos a integral como um problema de valor inicial a ser resolvido pelo DifferentialEquations.jl, e deixamos que o *adaptive timestepping*, que já vem embutido automaticamente, se adequasse com o integrando. Essa estratégia, além de uniformizar o código, deixando-o mais simples, também foi capaz de tornar negligenciável o tempo de cálculo para essas integrais.

E.3 Aproximação Semiclássica Completa

Aqui, comentamos alguns detalhes computacionais do cálculo da aproximação semiclássica completa, que foi aplicada ao sistema de Morse, bem como mencionamos alguns pacotes que foram essenciais para sua execução. A chave, é ser capaz de resolver o sistema de equações diferenciais especificado por (4.45), (4.47) e (4.48) de maneira eficiente. Primeiramente, observamos que esse problema envolve números (a área euclidiana Δ^E), vetores (\mathbf{x} e \mathbf{y}) e matrizes (os jacobianos). Para representar todas essas quantidades por

um único objeto facilmente manipulável, utilizamos o pacote [ComponentArrays.jl](#). Além disso, para vetores pequenos, como o caso de \mathbf{x} e \mathbf{y} , a maioria das operações fica mais rápida ao construí-los como uma *StaticArray*, o que pode ser feito através do uso do pacote [StaticArrays.jl](#).

As funções que definem a equação diferencial (4.48) envolvem o produto dos jacobianos de $d\mathbf{y}/d\theta = -\partial\mathbb{H}/\partial\mathbf{x}$ e $d\mathbf{x}/d\theta = \partial\mathbb{H}/\partial\mathbf{y}$ com as matrizes $\partial\mathbf{y}/\partial\mathbf{X}$ e $\partial\mathbf{x}/\partial\mathbf{X}$, e são mais rapidamente avaliados como produtos jacobiano-vetor, um para cada coluna. Isso ocorre pois podemos utilizar o pacote [SparseDiffTools.jl](#) para avaliar esse produto através de diferenciação automática, não sendo necessário construir explicitamente os jacobianos.

O pacote [DifferentialEquations.jl](#) ainda oferece funcionalidades que permitem implementar facilmente a interrupção da solução após o cruzamento de cáusticas, através das [Callback Functions](#), além da solução, em paralelo, da mesma equação diferencial, alterando-se, apenas, as condições iniciais, através das [Parallel Ensemble Simulations](#), o que é necessário para a construção dos valores esperados termodinâmicos (4.49).

Para um sistema genérico, especialmente com mais de um grau de liberdade, supomos que as integrais (4.29) podem ser calculadas por algum método Monte Carlo. Entretanto, para o sistema de Morse, a melhor forma que encontramos foi, depois de uma mudança de variáveis, realizar uma quadratura gaussiana. Primeiramente, lembramos que a região de integração, em unidades com $\omega = \hbar = 1$, é dada por

$$R = \left\{ (p, q) \in \mathbb{R}^2 \mid \chi p^2 + \frac{1}{4\chi} (1 - e^{-q})^2 < \frac{1}{4\chi} \right\} \quad (\text{E.5})$$

Logo, introduzindo as novas variáveis $\tilde{P} = 2\chi p$ e $Q = 1 - e^{-q}$, obtemos

$$\begin{aligned} R &= \left\{ (\tilde{P}, Q) \in \mathbb{R}^2 \mid \tilde{P}^2 + Q^2 < 1 \right\} \\ &= \left\{ (\tilde{P}, Q) \in \mathbb{R}^2 \mid Q \in (-1, 1); \tilde{P} \in \left(-\sqrt{1 - Q^2}, \sqrt{1 - Q^2} \right) \right\}, \end{aligned} \quad (\text{E.6})$$

expressão esta que é ainda mais simplificada ao definir $P = \tilde{P}/\sqrt{1 - Q^2}$, tornando-se

$$R = \left\{ (P, Q) \in \mathbb{R}^2 \mid Q \in (-1, 1); P \in (-1, 1) \right\}. \quad (\text{E.7})$$

A transformação inversa é então

$$\begin{cases} p = \sqrt{1 - Q^2} \frac{P}{2\chi} \\ q = -\ln(1 - Q) \end{cases}, \quad (\text{E.8})$$

e seu determinante jacobiano é

$$\det \frac{\partial(p, q)}{\partial(P, Q)} = \frac{1}{2\chi} \sqrt{\frac{1+Q}{1-Q}}, \quad (\text{E.9})$$

sendo, a menos de uma constante, precisamente a função peso da quadratura de Gauss-Chebyshev de 3ª espécie. Utilizamos então essa quadratura para a integral em Q , enquanto

que, para a integração em P , utilizamos a quadratura de Gauss-Legendre, sendo os pesos e nós correspondentes calculados através do pacote [FastGaussQuadrature.jl](#). Uma vantagem da integração gaussiana é que os pontos de integração não dependem de θ , de forma que, ao calcular as trajetórias relevantes até um tempo θ , obtemos toda a informação necessária para a obtenção das médias termodinâmicas para qualquer valor $\theta' < \theta$. Observamos ainda que, devido às simetrias dos sistemas cuja hamiltoniana é da forma padrão (6.1), os integrandos são funções pares em p , o que diminui a região no qual é necessário realizar a integração. No nosso caso, truncamos os nós e os pesos da quadratura de Gauss-Legendre de forma a só incluir nós positivos, o que diminui a quantidade de pontos utilizados pela metade.

Para o sistema de Morse, utilizamos tolerâncias bastante altas (10^{-1} para a relativa e 10^{-2} para a absoluta), que foram suficientes para a obtenção dos resultados para o capítulo 6. Com essas tolerâncias, o algoritmo de solução mais rápido que encontramos foi *BS3()* - método de Bogacki-Shampine 3/2 [44]. Este algoritmo já vem predefinido no `DifferentialEquations.jl`.

Com a nossa técnica de integração, a quantidade de pontos necessária para assegurar convergência das integrais aumenta quando θ cresce ou χ diminui. Para gerar resultados equivalentes aos gráficos da figura 24, com θ tomando 300 valores igualmente espaçados entre 10^{-3} e 7 e $\chi = 5 \times 10^{-3}$, um caso extremo, precisamos utilizar uma grade de integração com $200 \times 400 = 8 \times 10^4$ pontos, e o cálculo leva aproximadamente 13s.

De longe, o resultado mais custoso deste trabalho foi o cálculo dos valores esperados semiclássicos para a construção dos heatmaps dos erros relativos, como na figura 25a. A energia foi calculada em uma grade de parâmetros igualmente espaçada com 300×300 pontos, com θ variando de 10^{-3} a 5 e χ variando de 5×10^{-3} a 0.12. Para assegurar convergência das integrais, foi necessário o uso de $75 \times 150 = 11250$ pontos, e o cálculo levou aproximadamente 8min30s.

Referências

- 1 WIGNER, E. On the quantum correction for thermodynamic equilibrium. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 40, p. 749–759, Jun 1932. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.40.749>>. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 41.
- 2 WEYL, H. Quantenmechanik und gruppentheorie. *Zeitschrift für Physik*, Springer, v. 46, n. 1, p. 1–46, 1927. Citado na página 8.
- 3 GROENEWOLD, H. On the principles of elementary quantum mechanics. *Physica*, v. 12, n. 7, p. 405–460, 1946. ISSN 0031-8914. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0031891446800594>>. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 30.
- 4 MOYAL, J. E. Quantum mechanics as a statistical theory. In: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. [S.l.], 1949. v. 45, n. 1, p. 99–124. Citado na página 8.
- 5 CURTRIGHT, T. L.; FAIRLIE, D. B.; ZACHOS, C. K. *A concise treatise on quantum mechanics in phase space*. [S.l.]: World Scientific Publishing Company, 2013. Citado na página 8.
- 6 LANDO, G. M. et al. Quantum revival patterns from classical phase-space trajectories. *Phys. Rev. A*, American Physical Society, v. 99, p. 042125, Apr 2019. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.99.042125>>. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 52.
- 7 CARVALHO, C. D. et al. Semiclassical series at finite temperature. *Annals of Physics*, Elsevier, v. 273, n. 1, p. 146–170, 1999. Citado na página 10.
- 8 CARVALHO, C. A. A. de et al. Semiclassical approximation to the partition function of a particle in d dimensions. *Physical Review E*, APS, v. 61, n. 6, p. 6392, 2000. Citado na página 10.
- 9 NICACIO, F. Weyl–wigner representation of canonical equilibrium states. *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, IOP Publishing, v. 54, n. 5, p. 055004, 2021. Citado na página 10.
- 10 JOSÉ, J.; SALETAN, E. *Classical Dynamics: A Contemporary Approach*. Cambridge University Press, 1998. ISBN 9780521636360. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=Eq19dRQDgvQC>>. Citado na página 11.
- 11 GOLDSTEIN, H.; POOLE, C.; SAFKO, J. *Classical Mechanics*. Addison Wesley, 2002. ISBN 9780201657029. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=tJCuQgAACAAJ>>. Citado na página 11.
- 12 LEMOS, N. *Analytical Mechanics*. Cambridge University Press, 2018. ISBN 9781108416580. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=WikFtAEACAAJ>>. Citado na página 11.

- 13 de Almeida, A. M. The Weyl representation in classical and quantum mechanics. *Physics Reports*, v. 295, n. 6, p. 265–342, 1998. ISSN 0370-1573. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0370157397000707>>. Citado na página 11.
- 14 LIMA, E. *Álgebra Linear*. Projeto Euclides, 2016. ISBN 9788524404207. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=V_Y5zQEACAAJ>. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 60.
- 15 Ozorio de Almeida, A. M.; INGOLD, G.-L.; BRODIER, O. The quantum canonical ensemble in phase space. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, v. 424, p. 132951, 2021. ISSN 0167-2789. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167278921001093>>. Citado 3 vezes nas páginas 18, 22 e 44.
- 16 GUSTAVSON, F. On constructing formal integrals of a hamiltonian system near ail equilibrium point. *The Astronomical Journal*, v. 71, p. 670, 1966. Citado na página 23.
- 17 HÉNON, M.; HEILES, C. The applicability of the third integral of motion: some numerical experiments. *The astronomical journal*, v. 69, p. 73, 1964. Citado na página 23.
- 18 ARNOL'D, V. et al. *Dynamical Systems IV: Symplectic Geometry and its Applications*. Springer Berlin Heidelberg, 2013. (Encyclopaedia of Mathematical Sciences). ISBN 9783662067932. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=cgb8CAAQBAJ>>. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 25.
- 19 ALMEIDA, A. de. *Hamiltonian Systems: Chaos and Quantization*. Cambridge University Press, 1990. (Cambridge Monographs on Mathematical Physics). ISBN 9780521386708. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=nNeNSEJUEHUC>>. Citado na página 23.
- 20 COHEN-TANNOUDJI, C.; DIU, B.; LALOË, F. *Quantum Mechanics, Volume 1: Basic Concepts, Tools, and Applications*. Wiley, 2019. ISBN 9783527345533. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=tVI_EAAAQBAJ>. Citado na página 26.
- 21 GOSSON, M. A. D. *Symplectic geometry and quantum mechanics*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2006. v. 166. Citado na página 34.
- 22 DUTTA, B.; MUKUNDA, N.; SIMON, R. The real symplectic groups in quantum mechanics and optics. *Pramana*, Springer, v. 45, p. 471–497, 1995. Citado na página 34.
- 23 NICACIO, F. et al. Unified framework to determine gaussian states in continuous-variable systems. *Physical Review A*, APS, v. 96, n. 4, p. 042341, 2017. Citado na página 35.
- 24 ALMEIDA, A. M. O. D.; INGOLD, G.-L. Metaplectic sheets and caustic traversals in the Weyl representation. *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, IOP Publishing, v. 47, n. 10, p. 105303, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 69.
- 25 INGOLD, G.-L. Path integrals and their application to dissipative quantum systems. In: *Coherent Evolution in Noisy Environments*. [S.l.]: Springer, 2002. p. 1–53. Citado na página 42.

- 26 GREINER, W.; BROMLEY, D.; REINHARDT, J. *Field Quantization*. Springer Berlin Heidelberg, 2013. ISBN 9783642614859. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=C-DVBAAQBAJ>>. Citado na página 42.
- 27 BALIAN, R.; HAAR, D.; GREGG, J. *From Microphysics to Macrophysics: Methods and Applications of Statistical Physics*. Springer Berlin Heidelberg, 2006. (Theoretical and Mathematical Physics, v. 1). ISBN 9783540454694. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=xsQzLxiatyMC>>. Citado na página 43.
- 28 ALMEIDA, A. M. O. de; VALLEJOS, R. O.; ZAMBRANO, E. Initial or final values for semiclassical evolutions in the weyl–wigner representation. *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, IOP Publishing, v. 46, n. 13, p. 135304, 2013. Citado na página 45.
- 29 HAROCHE, S.; RAIMOND, J. *Exploring the Quantum: Atoms, Cavities, and Photons*. OUP Oxford, 2006. (Oxford Graduate Texts). ISBN 9780198509141. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=ynwSDAAQBAJ>>. Citado na página 52.
- 30 YURKE, B.; STOLER, D. Generating quantum mechanical superpositions of macroscopically distinguishable states via amplitude dispersion. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 57, p. 13–16, Jul 1986. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.57.13>>. Citado na página 52.
- 31 AVERBUKH, I.; PERELMAN, N. Fractional revivals: Universality in the long-term evolution of quantum wave packets beyond the correspondence principle dynamics. *Physics Letters A*, v. 139, n. 9, p. 449–453, 1989. ISSN 0375-9601. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0375960189909432>>. Citado na página 52.
- 32 KIRCHMAIR, G. et al. Observation of quantum state collapse and revival due to the single-photon Kerr effect. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 495, n. 7440, p. 205–209, 2013. Citado na página 52.
- 33 CALLEN, H. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. Wiley, 1991. ISBN 9780471862567. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=m_39DwAAQBAJ>. Citado na página 55.
- 34 RIGANELLI, A.; PRUDENTE, F. V.; VARANDAS, A. J. On the rovibrational partition function of molecular hydrogen at high temperatures. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 105, n. 41, p. 9518–9521, 2001. Citado na página 58.
- 35 BERRY, M. V. Semi-classical mechanics in phase space: a study of wigner’s function. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, The Royal Society London, v. 287, n. 1343, p. 237–271, 1977. Citado 2 vezes nas páginas 60 e 73.
- 36 MORSE, P. M. Diatomic molecules according to the wave mechanics. ii. vibrational levels. *Physical review*, APS, v. 34, n. 1, p. 57, 1929. Citado na página 64.
- 37 HAYNES, W. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 2016. ISBN 9781498754293. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=VVezDAAAQBAJ>>. Citado na página 65.

- 38 DAHL, J. P.; SPRINGBORG, M. The Morse oscillator in position space, momentum space, and phase space. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 88, n. 7, p. 4535–4547, 1988. Citado 2 vezes nas páginas 65 e 82.
- 39 GRADSHTEYN, I. S.; RYZHIK, I. M. *Table of integrals, series, and products*. [S.l.]: Academic press, 2014. Citado na página 67.
- 40 BEZANSON, J. et al. Julia: A fresh approach to numerical computing. *SIAM Review*, SIAM, v. 59, n. 1, p. 65–98, 2017. Disponível em: <<https://epubs.siam.org/doi/10.1137/141000671>>. Citado na página 82.
- 41 CHRIST, S. et al. *Plots.jl – a user extendable plotting API for the Julia programming language*. arXiv, 2022. Disponível em: <<https://arxiv.org/abs/2204.08775>>. Citado na página 82.
- 42 DANISCH, S.; KRUMBIEGEL, J. Makie.jl: Flexible high-performance data visualization for julia. *Journal of Open Source Software*, The Open Journal, v. 6, n. 65, p. 3349, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.21105/joss.03349>>. Citado na página 82.
- 43 RACKAUCKAS, C.; NIE, Q. Differentialequations.jl – a performant and feature-rich ecosystem for solving differential equations in Julia. *The Journal of Open Research Software*, v. 5, n. 1, 2017. Exported from <https://app.dimensions.ai> on 2019/05/05. Disponível em: <<https://app.dimensions.ai/details/publication/pub.1085583166andhttp://openresearchsoftware.metajnl.com/articles/10.5334/jors.151/galley/245/download/>>. Citado na página 83.
- 44 BOGACKI, P.; SHAMPINE, L. A 3(2) pair of Runge - Kutta formulas. *Applied Mathematics Letters*, v. 2, n. 4, p. 321–325, 1989. ISSN 0893-9659. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0893965989900797>>. Citado na página 85.