



Instituto de Física Teórica  
Universidade Estadual Paulista

---

---

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

IFT-D.004/05

**Tunelamento Quântico Molecular: Efeito de Acoplamentos  
no Malonaldeído**

Evandro Cleber da Silva

Orientador

*Prof. Dr. Diógenes Galetti*

2005

**IFT - Instituto de Física Teórica  
Universidade Estadual Paulista**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Tunelamento Quântico Molecular: Efeito de Acoplamentos  
no Malonaldeído**

Evandro Cleber da Silva

Orientador

*Prof. Dr. Diógenes Galetti*

2005

## Agradecimentos

### Agradeço:

- Aos meus pais Luis Carlos e Roseli pela educação que me proporcionaram e pelo apoio em todos os momentos.
- À minha namorada Erika pela força e apoio nos momentos difíceis.
- Ao meu ex-orientador e amigo Prof. Dr. Marco Antonio Cândido Ribeiro que, apesar de todas as dificuldades pelas quais passou, continuou a me auxiliar em meus primeiros passos na área da física teórica.
- Ao meu orientador Prof. Dr. Diógenes Galetti que colaborou muito para o meu aprendizado, por me contagiar com a sua paixão pela física teórica em nossas conversas realizadas em sua sala, por ser uma pessoa maravilhosa e de muita garra.
- Ao Prof. Dr. Bruto Max Pimentel pelas valiosas sugestões.
- Ao meu amigo Clóvis pelas discussões sobre esta dissertação.
- A todos os meus amigos e meus irmãos, Everton e Stephannie, que fazem parte da minha vida.
- À Capes pelo suporte financeiro que me concederam durante o desenvolvimento de meu estudo.

*Dedicado à memória de Marco Antonio Cândido Ribeiro*

*Uma coisa que aprendi numa longa vida: que toda a nossa ciência, confrontada com a realidade, é primitiva e infantil - e no entanto é o que temos de mais precioso.*

Albert Einstein

*É como se uma pessoa pudesse tomar ou uma garrafa de cerveja ou cerveja nenhuma, mas fosse impedida por uma lei da natureza de tomar qualquer quantidade de cerveja entre zero e uma garrafa.*

George Gamow sobre a física quântica

## Resumo

É sabido que fenômenos de tunelamento quântico podem ocorrer em moléculas e núcleos atômicos. De forma geral, um aspecto importante do estudo desses processos consiste em entender como o tunelamento é afetado pela presença de acoplamentos do grau de liberdade associado ao tunelamento com graus de liberdade adicionais do restante do sistema físico.

No caso que estudamos, referente a probabilidade de tunelamento na molécula de malonaldeído, a constatação dessa probabilidade se dá pela presença do desdobramento dos dois primeiros níveis de energia do átomo de hidrogênio associado ao tunelamento. O agente modificador do desdobramento dos níveis associado ao acoplamento, no nosso caso, é a massa efetiva.

**Palavras Chaves:** Método de Coordenadas Geradoras; Tunelamento; Desdobramento de Níveis; Banho de Osciladores; Massa Efetiva; Aproximação de Landau.

**Áreas do conhecimento:** Física Geral; Física Molecular.

## Abstract

It is well known that quantum tunneling phenomena can occur in molecules as well as in atomic nuclei. In general, an important aspect of the study of those processes is to understand how the tunneling is affected by the presence of a coupling between the tunneling degree of freedom with additional degrees of freedom associated to the rest of the physical system.

In our study, concerning the tunneling probability in the malonaldehyde molecule, that probability is verified by the first energy doublet splitting associated to the tunneling atom - hydrogen - in the molecule. The energy levels splitting change due to the coupling is seem to be embodied in the effective mass.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>O Método das Coordenadas Geradoras - MCG</b>	<b>7</b>
<b>3</b>	<b>A Molécula de Malonaldeído</b>	<b>17</b>
3.1	A Hamiltoniana do Modelo Sistema-Banho . . . . .	21
3.2	A Escolha do Estado Gerador . . . . .	23
<b>4</b>	<b>Aplicação do Núcleo Mapeador</b>	<b>30</b>
4.1	Energia Cinética e Massa Efetiva . . . . .	33
4.2	O Potencial Efetivo . . . . .	35
4.3	A Escolha da Frequência $\Omega$ . . . . .	37
<b>5</b>	<b>O Desdobramento de Níveis</b>	<b>40</b>
5.1	Abordagem com a Massa Efetiva . . . . .	42
5.2	A Aproximação de Landau . . . . .	43
<b>6</b>	<b>Conclusão</b>	<b>47</b>
<b>A</b>	<b>A Transformada de Weyl e os Operadores</b>	<b>50</b>

<i>SUMÁRIO</i>	2
<b>B O Estado Coerente do Oscilador Harmônico</b>	<b>53</b>
B.1 Propriedades dos estados $ \alpha\rangle$ . . . . .	53
B.2 O Operador $D(\alpha)$ : A Função de Onda $ \varphi_\alpha(x)\rangle$ . . . . .	54
B.3 O produto escalar de dois estados . . . . .	56
<b>C Cálculo dos elementos de matriz</b>	<b>59</b>
<b>Referências</b>	<b>62</b>

# Capítulo 1

## Introdução

Tunelamento quântico é um fenômeno físico muito importante que pode ser observado em diversas escalas como a dos sólidos, das moléculas e dos núcleos [1, 2, 3]. O fenômeno de tunelamento é caracterizado pela probabilidade não nula de que uma partícula (ou de que um conjunto de partículas), com uma certa massa e energia, atravesse uma região, proibida classicamente, de uma barreira de potencial. Uma propriedade interessante desse fenômeno é que a probabilidade de tunelamento quântico não depende somente da altura da barreira de potencial e da energia da partícula (como no caso clássico), mas também da sua largura, forma e da massa da partícula. Esse fenômeno caracteriza uma situação impossível de ocorrer do ponto de vista da mecânica clássica.

Atualmente, existem diversos sistemas, nas escalas mencionadas no parágrafo anterior, que apresentam o fenômeno de tunelamento. Como referência de sistemas nos quais acontecem este fenômeno veja [1, 3].

No nosso caso, vamos estudar um processo de tunelamento que ocorre na molécula de malonaldeído. Esta molécula é composta por dois átomos de oxigênio, três de carbono e quatro de hidrogênio. Em particular, vamos, a princípio, estar interessados no tunelamento que ocorre com um átomo de hidrogênio que está ligado aos oxigênios.

O processo de tunelamento se manifesta, nesse caso, na possibilidade do átomo de hidrogênio, presente na molécula de malonaldeído, ficar alternando sua ligação química de um átomo de oxigênio para o outro átomo de oxigênio. Esta situação é

ainda mais enriquecida quando ampliamos nossos objetivos de estudo do tratamento ao considerarmos uma possível alteração dessa probabilidade devido à presença de outros graus de liberdade da molécula, ou seja, procuramos entender como estes graus de liberdade da molécula que podem ser tratados como um banho efetivo, que está acoplado ao grau de liberdade associado ao tunelamento (grau de liberdade associado ao átomo de hidrogênio), afeta a probabilidade de tunelamento. Assim, como objetivo vamos analisar o desdobramento do primeiro dubleto de níveis dessa molécula, característica essa que está ligada à evidência de tunelamento do átomo de hidrogênio, isto é, aqui a verificação do desdobramento é uma constatação da probabilidade de tunelamento.

O fenômeno que queremos estudar vai ser descrito por um procedimento que faz uso de uma hamiltoniana modelo, utilizada para retratar processos de transferência do tipo mencionado. Essa hamiltoniana é composta por um poço de potencial quártico em conjunto com uma barreira quadrática, que se refere à partícula tunelante, somado à sua parte cinética; uma contribuição harmônica que representa o potencial do grau de liberdade considerado como banho efetivo, também somado à sua parte cinética, e um acoplamento linear entre os graus de liberdade envolvidos.

O tunelamento na molécula de malonaldeído foi estudado também por N. Makri e W. H. Miller [4, 5, 6], que, do ponto de vista teórico, fazem o uso da hamiltoniana modelo discutida no parágrafo anterior, e por S. Baughcum *et al* [7, 8], que obtêm o valor experimental do desdobramento de níveis. Utilizamos os dados experimentais citados nestes trabalhos como referência para desenvolvermos nossa abordagem.

Nesse sentido, vamos empregar o cálculo variacional conhecido como método de coordenadas geradoras [9, 10], utilizado principalmente em física nuclear, onde originou-se, para estudos de fenômenos coletivos. O método busca tratar o grau de liberdade que queremos descrever com o auxílio de um parâmetro variacional que represente o grau de liberdade associado ao fenômeno que desejamos estudar. No nosso caso, escolhemos estados coerentes para representar as funções de onda teste tanto do grau de liberdade tunelante quanto do grau de liberdade do banho efetivo do modelo.

Para o cálculo dos elementos de matriz com aquela hamiltoniana modelo e com aquelas funções de onda teste, utilizamos o princípio também usado por F. F. de Souza Cruz, M Ruzzi e A. C. K. Schmidt [11] que sugerem um vínculo entre os dois

estados coerentes. O vínculo se dá através da condição de que o grau de liberdade associado ao tunelamento se acopla com os níveis de energia mais baixos do grau de liberdade associado ao banho efetivo. Essa condição nos conduz, assim, a uma superfície de energia, associada à hamiltoniana, com apenas um grau de liberdade efetivo, pois ela carrega agora as informações tanto do grau tunelante quanto do banho e do acoplamento.

Em seguida aplicamos o método de um núcleo mapeador, elaborado por D. Galetti [12]. Este método permite obter diretamente uma hamiltoniana efetiva a partir da superfície de energia obtida através do método de coordenadas geradoras. O método do núcleo mapeador é muito útil, pois nos dá uma descrição que facilita os estudos sobre o comportamento da partícula tunelante na molécula. As características desse método são fundamentais para uma análise mais qualitativa no tratamento do modelo.

A partir da hamiltoniana efetiva obtida no mapeamento, estudamos sua parte cinética, mais especificamente a massa que ali aparece. Como essa massa carrega informações do banho, do acoplamento e do grau de liberdade tunelante, ela é chamada de massa efetiva do sistema. Em seguida, realizamos um estudo sobre o comportamento dos termos que compõem a energia potencial da hamiltoniana efetiva, principalmente sobre o coeficiente da parte quadrática ali presente.

A massa efetiva acaba sendo o elemento essencial para o cálculo do desdobramento dos níveis de energia, ou seja, verificamos que a massa efetiva do sistema carrega todas as informações sobre a mudança do desdobramento de níveis. Neste caso, temos como resultado expressões dependendo de apenas dois parâmetros desconhecidos (a constante de acoplamento  $C$  e a constante elástica associada ao banho efetivo  $k_0$ ); porém, como não podemos obtê-los individualmente a presente abordagem nos permite apresentar os resultados então apenas com a razão entre eles.

Realizamos tanto cálculos numéricos com a hamiltoniana efetiva com o objetivo de obter valores do desdobramento dos níveis de energia, quanto testamos uma função do tipo da aproximação de Landau [13] para verificarmos a qualidade dessa aproximação no presente estudo. A implementação numérica foi feita utilizando um oscilador harmônico auxiliar para gerar a base para a diagonalização da nossa hamiltoniana efetiva, que foi realizada, por sua vez, com o auxílio de uma subrotina que usa o método de Jacobi.

No capítulo 2 fazemos uma discussão generalizada sobre o método das coordenadas geradoras. No capítulo 3 é apresentado o modelo da molécula de malonaldeído, aplicado o método de coordenadas geradoras, feita a imposição do vínculo de acoplamento mínimo e o cálculo dos elementos de matriz que geram a superfície de energia. No capítulo 4 fazemos a aplicação do método do núcleo mapeador para gerar a hamiltoniana efetiva, apresentamos um estudo da massa efetiva e de alguns termos do potencial efetivo. No 5º capítulo calculamos o desdobramento dos níveis de energia numericamente e com uma função do tipo aproximação de Landau. No 6º e último capítulo apresentamos nossas conclusões.

# Capítulo 2

## O Método das Coordenadas Geradoras - MCG

No estudo dos fenômenos coletivos em sistemas de muitos corpos tem-se, desde o início, a difícil questão de encontrar a melhor maneira de isolar e tratar os graus de liberdade de interesse. Dentre os diversos métodos empregados no estudo de fenômenos coletivos encontra-se o método de coordenadas geradoras (MCG).

O MCG, introduzido por D. L. Hill e J. A. Wheeler [9], e elaborado por J. J. Griffin e J. A. Wheeler [10], é um método variacional que visa tratar o grau de liberdade coletivo (por simplicidade, daqui por diante vamos nos concentrar no caso de um único grau de liberdade, embora isto não seja uma restrição do método) de nosso interesse em sistemas de muitos corpos e foi, em particular, proposto e utilizado inicialmente em problemas de Física Nuclear [14], embora tenha sido também bastante explorado em Física Molecular [15].

Como ponto de partida do MCG, é necessário construir uma função de onda variacional que traga a informação do grau de liberdade que se quer estudar. Com este fim, inicialmente associamos a este grau de liberdade de interesse um parâmetro que o caracterize. Em seguida, construímos um potencial auxiliar  $V(\vec{x}; \alpha)$  que depende desse parâmetro  $\alpha$ , o qual será chamado de coordenada geradora. Dada a hamiltoniana de um corpo, com esse potencial auxiliar

$$H_{aux} = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{x}; \alpha), \quad (2.1)$$

onde  $m$  é a massa da partícula (um nêutron ou um próton no caso nuclear), obtemos, por diagonalização, a família de funções de onda  $\chi_i(\vec{x}; \alpha)$  que são dependentes da coordenada geradora. A partir desse conjunto de funções de onda, obtidas como solução daquela hamiltoniana, podemos construir a função de onda tentativa de muitos corpos a ser usada num princípio variacional. Uma forma de como podemos construir tais funções de onda de muitos corpos é, por exemplo, no caso de férmions, dada por um determinante de Slater

$$\varphi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_A; \alpha) = \frac{1}{\sqrt{A!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1; \alpha) & \chi_1(\vec{x}_2; \alpha) & \dots & \chi_1(\vec{x}_A; \alpha) \\ \chi_2(\vec{x}_1; \alpha) & \chi_2(\vec{x}_2; \alpha) & \dots & \chi_2(\vec{x}_A; \alpha) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_A(\vec{x}_1; \alpha) & \chi_A(\vec{x}_2; \alpha) & \dots & \chi_A(\vec{x}_A; \alpha) \end{vmatrix}, \quad (2.2)$$

onde  $A$  é o número de partículas.

A função de onda variacional proposta para um sistema de  $A$  partículas como implementação do MCG é conhecida como ansatz de Griffin-Wheeler (G-W)

$$\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_A) = \int_{\gamma} g(\alpha) \varphi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_A; \alpha) d\alpha \quad (2.3)$$

ou

$$|\Psi\rangle = \int_{\gamma} g(\alpha) |\varphi(\alpha)\rangle d\alpha, \quad (2.4)$$

onde  $\gamma$  é o domínio de integração da coordenada geradora. (Por simplicidade, daqui pra frente vamos adotar a notação  $(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_A) \equiv \mathbf{x}$ .)

É conveniente destacar os principais elementos envolvidos na construção desse ansatz: (i) A seleção dos estados de muitos corpos escolhidos para descrever o sistema, e (ii) uma função peso  $g(\alpha)$  associada a cada uma das possibilidades presentes na superposição linear proposta. As funções  $\varphi(\mathbf{x}; \alpha)$  são denominadas estados geradores do sistema e formam uma base não ortonormal. Devemos observar que elas são construídas a partir das principais características dinâmicas do grau de liberdade de interesse, como manifestadas pela presença da coordenada geradora no potencial auxiliar. Nesse sentido fica claro o nome coordenada geradora, uma vez que o estado  $|\Psi\rangle$  não mais depende dela, ou seja, ela só entrou como elemento de construção da função de onda variacional de muitos corpos. Ademais, a coordenada geradora

não é necessariamente expressa em termos das coordenadas das partículas constituintes, embora em alguns casos simples ela possa assim ser diretamente escrita (por exemplo, separar e descrever a posição do centro de massa de um sistema de  $A$  partículas).

De fato pode-se ter uma formulação mais geral para a função de onda variacional se tomarmos como ansatz

$$\Psi(\mathbf{x}) = \int_{\gamma} g(\alpha) F(A_1, A_2, A_3, \dots; \alpha) \varphi(\mathbf{x}; \alpha) d\alpha, \quad (2.5)$$

onde os  $A_i$ 's correspondem a um conjunto de operadores definidos no espaço de Hilbert do problema, que introduzem correlações ou interações adicionais entre os constituintes do sistema. A função de onda (2.5) se reduz a (2.3) se  $F = 1$ . Disso vemos que, a princípio, o MCG é o caso limite em que  $F = 1$ , ou seja, todas as correlações envolvidas entre as partículas constituintes são somente aquelas introduzidas na construção da função de onda  $\varphi(\mathbf{x}; \alpha)$ . Assim, a aplicação do operador  $F(A_1, A_2, A_3, \dots; \alpha)$  corresponderá a outras prescrições de construção dos estados geradores. Todavia, uma função de onda variacional já é definida pela construção do MCG e será com ela que iremos trabalhar.

A energia do sistema com aquele ansatz é dada por

$$E = \frac{\int_{\theta} \Psi^*(\mathbf{x}) H \Psi(\mathbf{x}) d^3\mathbf{x}}{\int_{\theta} \Psi^*(\mathbf{x}) \Psi(\mathbf{x}) d^3\mathbf{x}}, \quad (2.6)$$

onde  $\theta$  é o domínio de integração das coordenadas e  $H$  é a hamiltoniana descrevendo as interações entre os constituintes dada, por exemplo, como

$$H = \sum_{i=1}^A \left( \frac{p_i^2}{2m_i} + V_0(\vec{x}_i) \right) + \sum_{i \neq j} V_1(\vec{x}_i; \vec{x}_j). \quad (2.7)$$

Colocando

$$\Psi^\dagger(\mathbf{x}) = \int_{\gamma} \varphi^\dagger(\mathbf{x}; \alpha) g^*(\alpha) d\alpha$$

e

$$\Psi(\mathbf{x}) = \int_{\gamma} \varphi(\mathbf{x}; \alpha') g(\alpha') d\alpha'$$

no ansatz de GW, vemos que todas as quantidades dependentes da variável  $\mathbf{x}$  ( $\equiv \vec{x}_1, \dots, \vec{x}_A$ ) são conhecidas e as integrações sobre elas podem ser realizadas. Assim, somente restarão as integrais com respeito a  $\alpha$  e  $\alpha'$ :

$$E = \frac{\int_{\gamma} g^*(\alpha) H(\alpha, \alpha') g(\alpha') d\alpha d\alpha'}{\int_{\gamma} g^*(\alpha) N(\alpha, \alpha') g(\alpha') d\alpha d\alpha'}$$

ou

$$E = \frac{\int_{\gamma} g^*(\alpha) \langle \alpha | H | \alpha' \rangle g(\alpha') d\alpha d\alpha'}{\int_{\gamma} g^*(\alpha) \langle \alpha | \alpha' \rangle g(\alpha') d\alpha d\alpha'}. \quad (2.8)$$

Aqui,

$$H(\alpha, \alpha') \equiv \langle \alpha | H | \alpha' \rangle \equiv \int_{\theta} \varphi^{\dagger}(\mathbf{x}; \alpha) H \varphi(\mathbf{x}; \alpha') d^3 \mathbf{x}$$

e

$$N(\alpha, \alpha') \equiv \langle \alpha | \alpha' \rangle \equiv \int_{\theta} \varphi^{\dagger}(\mathbf{x}; \alpha) \varphi(\mathbf{x}; \alpha') d^3 \mathbf{x}$$

são chamados de núcleo do operador de energia e núcleo do operador de superposição respectivamente. Uma propriedade importante desses núcleos de operadores é que eles são hermiteanos, ou seja,

$$[\langle \alpha | H | \alpha' \rangle]^{\dagger} = \langle \alpha' | H | \alpha \rangle \quad (2.9)$$

$$[\langle \alpha | \alpha' \rangle]^{\dagger} = \langle \alpha' | \alpha \rangle. \quad (2.10)$$

Considerando a expressão (2.6) utilizamos o princípio variacional de Ritz, o que permitirá determinar uma equação para a função peso  $g(\alpha)$ , ou seja, partindo de

$$\delta E = \delta \left( \frac{\int_{\theta} \Psi^{\dagger}(\mathbf{x}) H \Psi(\mathbf{x}) d^3 \mathbf{x}}{\int_{\theta} \Psi^{\dagger}(\mathbf{x}) \Psi(\mathbf{x}) d^3 \mathbf{x}} \right) = 0, \quad (2.11)$$

e usando (2.8) obtemos

$$\begin{aligned} \delta E &= \frac{\int_{\mu} d\alpha \delta g^*(\alpha) \int_{\gamma} [\langle \alpha | H | \alpha' \rangle - E \langle \alpha | \alpha' \rangle] g(\alpha') d\alpha' + c.c.}{\int_{\gamma} g^*(\alpha) \langle \alpha | \alpha' \rangle g(\alpha') d\alpha d\alpha'} \\ &= 0, \end{aligned} \quad (2.12)$$

onde *c.c.* é a expressão complexo conjugada da primeira. Os coeficientes de  $\delta g^*(\alpha)$  e  $\delta g(\alpha)$  devem se anular individualmente, pois eles são duas variações linearmente independentes. Assim chegamos à equação integral de Griffin-Wheeler

$$\int_{\gamma} [\langle \alpha | H | \alpha' \rangle - E \langle \alpha | \alpha' \rangle] g(\alpha') d\alpha' = 0 \quad (2.13)$$

e a sua complexo conjugada, a qual não discutiremos (por ser equivalente à anterior).

Em geral, essa equação é resolvida numericamente, mas há uma situação particular na qual a solução pode ser estudada analiticamente e possíveis complicações gerais podem ser detetadas. Esta situação é caracterizada quando as aproximações quadráticas no núcleo do operador de energia forem uma boa descrição de  $H(\alpha, \alpha')$  no entorno do mínimo (que deve existir para que haja movimento coletivo) e o núcleo do operador de superposição for bem aproximado por uma gaussiana [10], isto é

$$\langle \alpha | H | \alpha' \rangle = \left[ E_0 + \frac{\hbar^2}{2M} [2s - 4s^2(\alpha' - \alpha)^2] + \frac{1}{2} M \Omega^2 \left( \frac{\alpha + \alpha'}{2} \right)^2 \right] \langle \alpha | \alpha' \rangle, \quad (2.14)$$

onde  $M$  é a massa efetiva,  $\Omega$  a frequência efetiva,

$$\langle \alpha | \alpha' \rangle = \exp[-s(\alpha - \alpha')^2] \quad (2.15)$$

e  $s$  é a largura da gaussiana. A solução para a função peso da equação integral de GW nessa aproximação terá a forma

$$g(\alpha') = \mathcal{N} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{\alpha'^2}{a^2}\right),$$

onde  $a^2$  é a constante dada por

$$a^2 = \frac{\hbar}{M\Omega} - \frac{1}{4s}. \quad (2.16)$$

Os autovalores das energias obtidos nessa aproximação valem

$$E_n = E_0 + \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\Omega - \left(\frac{M\omega^2}{16s}\right), \quad n = (0, 1, 2, \dots), \quad (2.17)$$

onde  $E_0$  é uma energia de ponto zero.

É claro de (2.16) que  $g(\alpha)$  apresentará comportamento divergente sempre que

$$\frac{1}{4s} > \frac{\hbar}{M\Omega}$$

e não podemos assim associar um comportamento físico aceitável para ela nessas condições.

Uma vez que as condições para que as aproximações mencionadas antes sejam consideradas têm caráter geral, ou seja, (i) o número de partículas deve ser grande e (ii) a função de onda deve ser bem representada por um determinante de Slater (2.2), a procedência desse comportamento anômalo deve ter outra origem. Na verdade, esse comportamento da função peso  $g(\alpha)$  tem origem puramente cinemática, isto é, deve-se à escolha particular dos estados usados na construção do estado variacional de muitos corpos.

Com a finalidade de contornar esse possível tipo de comportamento da função peso, foi desenvolvida uma abordagem que resulta numa nova equação, cujas soluções não apresentam anomalia. Essa abordagem, desenvolvida por A. F. R. de Toledo Piza e E. J. V. de Passos [16] propõe uma nova representação no espaço de muitos corpos através da aplicação de um projetor. Esse subespaço coletivo do espaço de Hilbert de muitos corpos pode ser então construído pelo seguinte procedimento:

- Diagonalização do núcleo do operador de superposição do MCG [17]

$$\int_{\gamma} U_k^{\dagger}(\alpha) \langle \alpha | \alpha' \rangle U_{k'}(\alpha') d\alpha d\alpha' = \Lambda(k) \delta(k - k'), \quad (2.18)$$

onde  $\Lambda(k)$  e  $U_k(\alpha)$  são os autovalores e as autofunções de  $\langle \alpha | \alpha' \rangle$  respectivamente. Essa diagonalização é possível pelo uso do teorema espectral da análise funcional, que exige que o núcleo do operador de superposição seja auto-adjunto. Essa não é uma exigência que imponha grandes restrições à aplicação.

- A partir daquele resultado podemos definir o novo conjunto de estados

$$|k\rangle = \int_{\gamma} \frac{U_k(\alpha) |\alpha\rangle}{\sqrt{\Lambda(k)}} d\alpha, \quad (2.19)$$

como uma representação no subespaço coletivo, ou seja, eles formam um conjunto ortonormalizado e completo.

- Reconhecendo que

$$\int_{\gamma} \frac{U_k^{\dagger}(\alpha)}{\sqrt{\Lambda(k)}} \langle \alpha | \alpha' \rangle \frac{U_{k'}(\alpha')}{\sqrt{\Lambda(k')}} d\alpha d\alpha' = \langle k | k' \rangle = \delta(k - k'), \quad (2.20)$$

e como as autofunções satisfazem a propriedade

$$\int_{\xi} U_k^{\dagger}(\alpha) U_k(\alpha') dk = \delta(\alpha - \alpha'), \quad (2.21)$$

podemos projetar a equação de GW nesse novo subespaço

$$\int_{\gamma} \int_{\xi} \left[ \frac{U_k^{\dagger}(\alpha)}{\sqrt{\Lambda(k)}} \langle \alpha | H | \alpha' \rangle \frac{U_{k'}(\alpha')}{\sqrt{\Lambda(k')}} U_{k'}^{\dagger}(\alpha') - \frac{U_k^{\dagger}(\alpha)}{\sqrt{\Lambda(k)}} \langle \alpha | \alpha' \rangle \frac{U_{k'}(\alpha')}{\sqrt{\Lambda(k')}} U_{k'}^{\dagger}(\alpha') \right] \sqrt{\Lambda(k')} g(\alpha') d\alpha' d\alpha dk' = 0. \quad (2.22)$$

- Daí identificamos

$$\int_{\gamma} \frac{U_k^{\dagger}(\alpha)}{\sqrt{\Lambda(k)}} \langle \alpha | H | \alpha' \rangle \frac{U_{k'}(\alpha')}{\sqrt{\Lambda(k')}} d\alpha d\alpha' = \langle k | H | k' \rangle = H(k, k'), \quad (2.23)$$

$$\int_{\gamma} \frac{U_k^{\dagger}(\alpha)}{\sqrt{\Lambda(k)}} \langle \alpha | \alpha' \rangle \frac{U_{k'}(\alpha')}{\sqrt{\Lambda(k')}} d\alpha d\alpha' = \delta(k - k'), \quad (2.24)$$

e uma nova função associada à função peso

$$f(k') = \Lambda(k')^{1/2} \int_{\gamma} U_{k'}^{\dagger}(\alpha') g(\alpha') d\alpha'. \quad (2.25)$$

O novo núcleo de energia  $\langle k | H | k' \rangle$ , pela ação do projetor no hamiltoniano de muitos corpos, está restrito agora ao subespaço coletivo e a nova função a ser determinada não apresenta mais as anomalias que  $g(\alpha)$  exibia devido à presença do termo  $\sqrt{\Lambda(k)}$ . Desta forma, verifica-se que a equação de GW reduz-se à forma de uma equação de Schrödinger

$$\int_{\xi} \langle k | H | k' \rangle f(k') dk' = E f(k). \quad (2.26)$$

Portanto, a equação (2.26) segue da equação (2.13). Uma apresentação mais detalhada da abordagem acima pode ser encontrada em [16].

Esta equação é agora o novo ponto de partida para o estudo dos movimentos coletivos em sistemas de muitos corpos e apresenta a vantagem adicional de ser descrita em um espaço no qual conhecemos uma base de estados cujos rótulos são variáveis dinâmicas e não mais as coordenadas geradoras, que são parâmetros. Em outras palavras, podemos escrever diretamente as equações de autovalores para os vetores  $|k\rangle$  desse espaço (se o interpretarmos como operadores de momento)

$$\hat{p} |k\rangle = k |k\rangle \quad (2.27)$$

$$\hat{q} |k\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial k} |k\rangle, \quad (2.28)$$

e desenvolver um procedimento para extrair informação sobre o movimento coletivo a partir da hamiltoniana não diagonal  $H(k, k')$ .

Nesse sentido mencionamos, em particular, o método de F. F. de Souza Cruz, M Ruzzi e A. C. K. Schmidt [11], que trabalham diretamente com os operadores definidos em (2.27) e (2.28), e o de D. Galetti [12] que calcula o núcleo de um operador de mapeamento que leva diretamente do núcleo de energia  $\langle \alpha | H | \alpha' \rangle$  a uma hamiltoniana coletiva. Ambos obtêm uma hamiltoniana que separa os termos de energia cinética e energia potencial nas novas variáveis dinâmicas.

Nessa dissertação, vamos nos concentrar na segunda abordagem. Este método consiste em algumas etapas:

- (1) Dado o núcleo do operador de superposição do MCG, procuramos, como antes, a transformação que o diagonaliza, isto é, procuramos  $U_k(\alpha)$ . Ficando restrito aos casos em que  $\langle \alpha | \alpha' \rangle$  é uma função que só depende da diferença das coordenadas geradoras, sabemos que

$$U_k(\alpha) \propto e^{ik\alpha}$$

é uma transformada de Fourier. Este resultado vale, em particular, no caso de núcleos de operadores de superposição gaussianos;

- (2) Podemos então achar, como antes, o novo núcleo de energia,  $H(k, k')$ . Através de transformações de Fourier são tratados os casos em que o núcleo do operador de energia se escreve como  $H(\alpha, \alpha') = N(\alpha, \alpha')F(\alpha, \alpha')$ , onde  $F(\alpha, \alpha')$  é denominado núcleo do operador de energia reduzido;

- (3) Se  $\alpha$  e  $\alpha'$  são parâmetros associados a variáveis de posição,  $k$  e  $k'$  são interpretados como variáveis de momentos, realizamos uma dupla transformada de Fourier para termos um novo núcleo do operador de energia não diagonal na representação de coordenadas  $H(y, y') (= \langle y | H | y' \rangle)$ ;
- (4) Realizamos uma transformação de Weyl-Wigner [19, 20] nessa nova função, ou seja, achamos

$$\mathcal{H}_w(q, p) = \int_{\phi} \exp\left(\frac{ip\sigma}{\hbar}\right) \left\langle q - \frac{\sigma}{2} \left| H \right| q + \frac{\sigma}{2} \right\rangle d\sigma, \quad (2.29)$$

onde chamamos  $\sigma = y - y'$  e  $q = \frac{y+y'}{2}$ .  $\mathcal{H}_w(q, p)$ , a transformada de Weyl-Wigner do núcleo do operador coletivo não diagonal  $H(y, y') = \langle y | H | y' \rangle$ , é diretamente interpretada agora como sendo a hamiltoniana coletiva associada ao problema de partida. Nessa linguagem de transformadas de Weyl-Wigner, temos agora a hamiltoniana coletiva  $\mathcal{H}_w(q, p)$  e no lugar dos vetores de estado teremos as funções de Wigner [20] que é a transformada de Weyl-Wigner do operador densidade.

Assim, com esse procedimento de transformação, o núcleo do operador de energia reduzido,  $F(\alpha, \alpha')$ , é levado na hamiltoniana de Weyl-Wigner e o processo todo pode ser condensado, no caso de núcleo de superposição gaussiano, em um único núcleo mapeador  $M(\alpha, \alpha'; q, p)$  que carrega toda a informação cinemática das transformações, ou seja

$$\mathcal{H}_w(q, p) = \int_{\gamma} F(\alpha, \alpha') M(\alpha, \alpha'; q, p) d\alpha d\alpha'. \quad (2.30)$$

O núcleo mapeador tem uma forma analítica simples e explícita, quando

$$\langle \alpha | \alpha' \rangle = \exp\{-s(\alpha - \alpha')^2\},$$

e escrevemos  $\alpha - \alpha' = \eta$  e  $\left(\frac{\alpha+\alpha'}{2}\right) i = \tilde{\zeta}$ , pois então

$$M(\tilde{\zeta}, \eta; q, p) = \frac{2s}{\pi} \exp\left[-s\left(\eta - \frac{ip}{2s\hbar}\right)^2 - 4s(\tilde{\zeta} - iq)^2\right] \quad (2.31)$$

e a hamiltoniana fica

$$\mathcal{H}_w(q, p) = \int_{\nu} F(\tilde{\zeta}, \eta) M(\tilde{\zeta}, \eta; q, p) d\tilde{\zeta} d\eta. \quad (2.32)$$

Operacionalmente, para achar a hamiltoniana coletiva só precisamos calcular o núcleo de energia reduzido do MCG,  $F(\alpha, \alpha')$ , realizar as transformações de variáveis e integrar com o núcleo mapeador. Apesar deste método ter uma abordagem diferente daquele empregado por F. F. de Souza Cruz, M. Ruzzi e A. C. K. Schmidt, ambos conduzem à mesma hamiltoniana efetiva (veja Apêndice A).

Desta forma, quando valem todas as hipóteses de partida, obtemos uma hamiltoniana efetiva diretamente do núcleo do operador de energia reduzido pelo processo de mapeamento. Este procedimento será usado no tratamento de tunelamento quântico a ser discutido nos próximos capítulos.

## Capítulo 3

# A Molécula de Malonaldeído

O tunelamento de barreira é um efeito previsto pela mecânica quântica no qual um sistema apresenta probabilidade não nula de atravessar uma barreira de potencial, em contrapartida ao que prevê a mecânica clássica. O tunelamento em sistemas unidimensionais (um grau de liberdade) pode ser tratado de maneira muito precisa, no mínimo através de implementação numérica. Por outro lado, verifica-se também o tunelamento quântico no caso multidimensional (muitos graus de liberdade) em sistemas de muitos corpos, sendo um desafio muito grande tratá-los de forma acurada. Nesse sentido, é importante investigar problemas que consistem de modelos reais de sistemas físicos que aparecem em áreas como, por exemplo, física, química e bioquímica onde ocorre o fenômeno de tunelamento.

O decaimento radioativo  $\alpha$ , em física nuclear, foi o primeiro fenômeno físico a ser explicado pelo efeito de tunelamento de barreira de potencial, com a aplicação de procedimentos de mecânica quântica. Apresentada paralelamente por G. Gamow [21] e R. W. Gurney e E. Condon [22], em 1928, a explicação para o assim chamado decaimento alfa, supõe que a partícula  $\alpha$  - núcleo de hélio - está confinada no interior do núcleo por um potencial antes de ser emitida. Para um dado núcleo emissor, é possível medir a energia  $E$  das partículas  $\alpha$  emitidas e também suas vidas médias. Como é possível mostrar que há uma conexão entre a vida média de um núcleo e a medida da probabilidade de tunelamento da partícula  $\alpha$  através da barreira de potencial nuclear, aqueles autores constataram a veracidade da hipótese inicial: quanto menor a vida média, maior é a probabilidade de tunelamento.

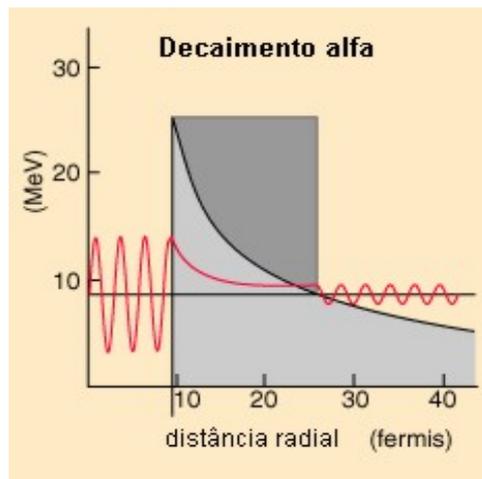
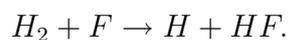
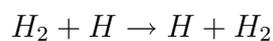


Figura 3.1: Barreira de potencial que simula a emissão da partícula  $\alpha$  de um núcleo

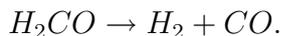
A partir de considerações razoáveis sobre a forma funcional da barreira de potencial, é possível obter uma relação entre o tempo de vida média e a energia, que é aplicável para toda emissão  $\alpha$ . Isto mostra que a probabilidade de tunelamento é muito sensível ao valor da energia  $E$  da partícula. Seria muito difícil levar em conta essa sensibilidade da energia  $E$  por qualquer outra teoria que não fosse o tunelamento quântico.

Uma aplicação bem conhecida de tunelamento quântico em química é caracterizada em situações onde há a conversão interna de duas formas geométricas de uma mesma espécie, quando há uma barreira de potencial envolvida; é o que acontece, por exemplo, no bem conhecido caso da inversão intramolecular da amônia [23]. Em outras palavras, tunelamento quântico ocorre em processos intramoleculares de transferência de um átomo entre duas regiões da molécula separadas por uma barreira interna de potencial, sendo a forma geral da molécula mantida, sem quebra em partes separadas, a menos de eventuais alterações das ligações químicas envolvidas. Exemplos de processos de transferência de átomos são



Em situações mais semelhantes ao decaimento  $\alpha$  da física nuclear, podemos ter também processos de quebra de uma molécula em grupos de constituintes, chamados

de dissociação molecular, como por exemplo



Nessa notação,  $H$ ,  $C$ ,  $O$  e  $F$  são respectivamente átomos de hidrogênio, carbono, oxigênio e flúor.

Para nosso estudo do tunelamento, vamos utilizar como modelo a molécula de malonaldeído (MA) estudada em larga escala por vários autores tanto teorica quanto experimentalmente com o intuito de se ter uma melhor compreensão deste fenômeno. Veja por exemplo [4, 5, 6, 7, 8, 24]. O processo de tunelamento que ocorre nessa molécula pode ser visualizado pictoricamente na figura abaixo

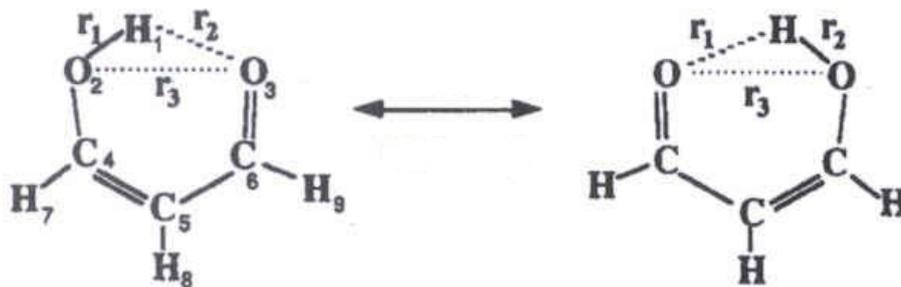


Figura 3.2: Tunelamento intramolecular do átomo de hidrogênio H.

onde o átomo tunelante neste processo é o hidrogênio. O fenômeno de tunelamento, neste caso, ocorre na transferência de um átomo (hidrogênio) entre duas regiões da molécula separadas por uma barreira interna. Salientamos que este é um caso muito interessante devido à indistinguibilidade dos dois estados (dois oxigênios) nos quais o sistema está mudando.

Alguns estudos em física de muitos corpos demonstraram que cálculos puramente unidimensionais não são suficientes para descrever aquele efeito quântico nesses processos de transferência de átomos [4]. Realisticamente, para o estudo do fenômeno de tunelamento quântico em alguns sistemas moleculares que apresentam aqueles dois processos (transferência ou dissociação), além do grau de liberdade relevante, é necessário que se considere uma possível contribuição dos graus de liberdade acoplados ao grau de liberdade de interesse associado ao tunelamento. Para tentarmos

compreender como uma possível contribuição dos graus de liberdade acoplados afetam o tunelamento, utilizaremos aqui então o método de coordenadas geradoras (MCG) previamente introduzido.

A utilização do MCG nos cálculos do tunelamento na molécula de MA foi inicialmente introduzida por F. F. de Souza Cruz, M Ruzzi e A. C. K. Schmidt [11], onde os autores comparam os resultados obtidos para o desdobramento de níveis devido ao tunelamento com os resultados encontrados por N. Makri e W. H. Miller que fazem o uso do método campo autoconsistente dependente do tempo com múltipla configuração (CADTMC) [5] e do método de conjunto das bases localizadas (CBL) [4].

Em suma, o CADTMC considera que os graus de liberdade acoplados exercem uma força média sobre o sistema. Para calcular essa força média toma-se o sistema congelado em uma configuração. Em seguida, a configuração é recalculada utilizando a força média obtida anteriormente. A partir dessa segunda configuração, gera-se outra força média que é usada para obter uma nova configuração e assim sucessivamente até que a auto consistência seja alcançada. Os autores propõem um refinamento deste método utilizando múltiplas configurações.

Por sua vez, o método CBL consiste em considerar como solução do sistema um ansatz composto por funções de onda de osciladores harmônicos deslocados e funções de onda de bases localizadas. Aqueles deslocamentos dos osciladores dependem do valor médio do termo de acoplamento nas funções de onda das bases localizadas que estão associadas ao grau de liberdade de tunelamento. Estas funções de onda das bases são posteriormente escolhidas de acordo com argumentos intuitivos sobre a fenomenologia do processo de tunelamento. Considerando a hamiltoniana que descreve a dinâmica do sistema, os autores constróem o elemento de matriz, isto é, calculam o núcleo do operador de energia, utilizando aquele ansatz. Em seguida, através de uma primeira aproximação, consideram somente o termo diagonal, ou ainda, consideram apenas o estado fundamental do oscilador harmônico deslocado. A dependência crucial deste método está na escolha das funções de onda da base. Assim, os autores escolhem uma base não ortogonal formada por gaussianas flutuantes localizadas. Essas gaussianas recebem esse nome, pois elas são construídas de tal modo que possam se movimentar ao longo de toda a extensão do potencial com a vantagem de não ter sua largura modificada. Esse método de função de onda de

bases localizadas "procura" uma melhor representação dos estados de energia do processo estudado. Podem-se comparar os resultados encontrados por esses métodos com os resultados encontrados experimentalmente.

O tunelamento atômico na molécula de MA tem manifestações experimentais na espectroscopia de microondas e infravermelho longínquo, nas quais foi observado um desdobramento para o primeiro dubleto dos níveis de energia de aproximadamente  $21,5 \text{ cm}^{-1}$  [7, 8].

Daqui pra frente, utilizamos a mesma nomenclatura de vários autores, incluindo F. F. de Souza Cruz *et al* e W. H. Miller *et al*, para nos referir ao modelo estudado. Assim, o grau de liberdade de interesse (tunelante) será chamado de sistema, ao qual atribuímos uma coordenada dita de reação, e os graus de liberdade acoplados ao sistema, que são interpretados como vibrações harmônicas locais da estrutura da molécula, ortogonais à coordenada de reação, serão chamados de banho.

### 3.1 A Hamiltoniana do Modelo Sistema-Banho

De forma geral - e em particular em física molecular - sabe-se que a descrição mais usada para o caminho de reação (grau de liberdade de interesse) corresponde a dois vales conectados através do ponto de sela passando sob a barreira e os graus de liberdade ortogonais ao de interesse são descritos por parábolas utilizando então osciladores harmônicos para descrevê-los [4, 11].

Com a intenção de descrevermos o sistema físico de nosso interesse, apresentamos uma hamiltoniana geral associada ao modelo sistema-banho. Esta hamiltoniana, usada por vários autores contém as características essenciais que descrevem o processo dinâmico da transferência do átomo de hidrogênio, no caso da molécula de MA [4, 5, 11, 26]

$$H(p, q, p_r, s) = H_r(p, q) + H_b(p_s, s) + H_{acp}(q, s), \quad (3.1)$$

onde

$$H_r(p, q) = \frac{p^2}{2M} + V(q), \quad (3.2)$$

$$H_b(p_s, s) = \sum_k \frac{p_{s_k}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_k^2 s_k^2, \quad (3.3)$$

$$H_{acp}(q, s) = - \sum_k f_k(q) s + \Xi(q). \quad (3.4)$$

A expressão (3.2) representa o sistema, isto é,  $q$  é a coordenada de reação e o potencial  $V(q)$  representa a topologia do processo de transferência do átomo de hidrogênio, que no modelo é caracterizado por um potencial de poço duplo

$$V(q) = -\frac{1}{2} a_0 q^2 + \frac{1}{4} d_0 q^4 \quad (3.5)$$

e é esboçado na figura abaixo

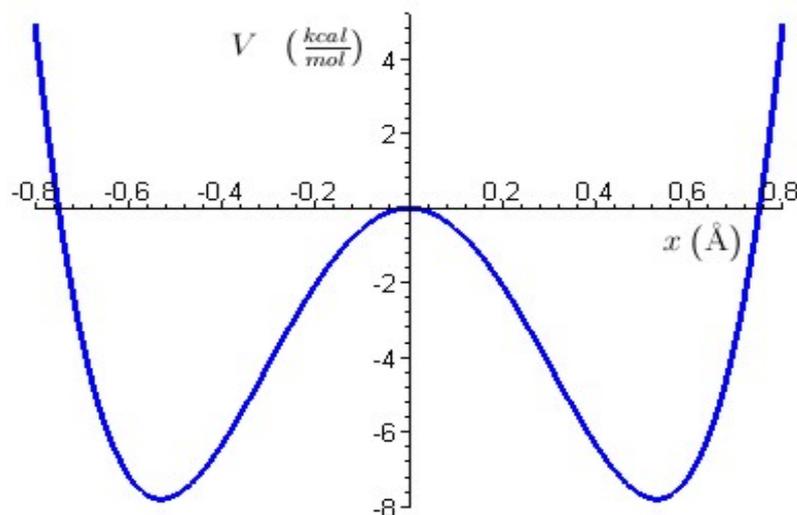


Figura 3.3: Barreira de potencial, em unidades de kcal/mol, utilizada para simular a transmissão do átomo de hidrogênio. A distância, dada em angstroms, entre os dois pontos de mínimo do potencial, representa a separação entre os dois oxigênios aos quais o hidrogênio pode estar ligado.

A expressão (3.3) representa o banho, que é descrito por um conjunto de osciladores harmônicos ortogonais à coordenada de reação  $q$  e a expressão em (3.4)

representa o acoplamento entre o sistema e o banho e que inclui também um termo de compensação

$$\Xi(q) = \sum_k \frac{[f_k(q)]^2}{2m\omega_k^2}. \quad (3.6)$$

Esse termo de compensação  $\Xi(q)$  é empregado com o objetivo de impedir um comportamento não físico no problema em questão como verificado, por exemplo, em cálculos de teoria quântica de campos e física molecular [4]. No nosso caso, impede que o potencial  $V(q)$ , na medida em que variamos a constante de acoplamento, se torne não físico.

Para nosso estudo vamos considerar apenas o caso onde o acoplamento é linear, ou seja

$$f(q) = cq, \quad (3.7)$$

onde  $c$  é a constante de acoplamento. A imposição da condição acima quebra a simetria (par) do potencial de poço duplo e tem a vantagem de nos permitir realizar cálculos analiticamente. Também vamos restringir o número de osciladores harmônicos, acoplados ao grau de liberdade tunelante, a apenas um oscilador. Tal restrição pode ser justificada:

- Embora o modelo com um oscilador seja simples, ele nos conduz a um significado fenomenológico, ou seja, este modelo ainda é capaz de descrever, com uma boa aproximação, determinados sistemas físicos de interesse como, por exemplo, para casos de fissão nuclear [27];
- Certas distribuições de frequências dos osciladores (banho) podem ser descritas pela frequência de um oscilador efetivo, isto é, existe uma transformação de coordenadas na qual o acoplamento é transferido para um único oscilador sem que apareçam termos que acoplem os momentos canonicamente conjugados.

## 3.2 A Escolha do Estado Gerador

A construção do estado gerador do MCG, associado ao grau de liberdade de reação, é realizada a partir de argumentos intuitivos. Procura-se entender como está

distribuída a função de onda para o primeiro dubleto de energia no poço de potencial, isto é, busca-se o melhor estado que represente a função de onda simétrica e a função de onda anti-simétrica, que são construídas a partir da combinação de duas funções, cada uma localizada em um poço do potencial. Como sabemos a forma do potencial, que ele possui certa simetria e há maior probabilidade de encontrar a partícula próximo à região do ponto de mínimo do potencial, escapamos da construção da função de onda para problemas de muitos corpos usualmente empregada no MCG, e consideramos para esse grau de liberdade o estado coerente (Apêndice B) como um bom representante do estado gerador.

Já no que se refere ao estado gerador associado ao banho, considera-se também outro estado coerente como um bom representante para a construção do ansatz que será utilizado no MCG. Como uma regra adicional, podemos notar que se considerarmos alguns termos do hamiltoniano (3.1), especificamente o primeiro termo da expressão (3.4) e o segundo termo da expressão (3.3)

$$\frac{1}{2}m\omega^2 s^2 - cq s,$$

eles podem ser rearranjados completando-se os quadrados

$$\frac{1}{2}m\omega^2 \left( s - \frac{cq}{m\omega^2} \right)^2 - \frac{1}{2} \frac{c^2 q^2}{m\omega^2}. \quad (3.8)$$

Se a coordenada de reação  $q$  está próxima do seu valor médio, considera-se a função de onda do oscilador deslocado (3.8), isto é, o estado coerente, como uma boa solução para o banho. D. M. Brink, M. C. Nemes e D. Vautherin discutem detalhadamente essa imposição e constroem o estado de interesse a partir de um estado coerente cujo deslocamento do oscilador é expresso em função da coordenada de reação (no nosso caso  $q$ ) no estudo da fissão de núcleos [27]. Ademais, os estados coerentes geram uma base supercompleta e, como mostraremos adiante, o produto escalar de dois desses estados resulta em um núcleo do operador de superposição gaussiano, o que nos permite procurar uma solução analítica usando o MCG.

Podemos introduzir os estados coerentes dados por

$$|\alpha\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\alpha|^2} \sum_n \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle \quad \text{e} \quad |\beta\rangle = e^{-\frac{1}{2}|\beta|^2} \sum_w \frac{\beta^w}{\sqrt{w!}} |w\rangle,$$

onde  $|\alpha\rangle$  está associado à coordenada de reação (sistema) e  $|\beta\rangle$  está relacionado à coordenada do banho - em princípio  $\alpha$  e  $\beta$  são números complexos. Construímos

os operadores de aniquilação e criação associados ao estado coerente  $|\alpha\rangle$  respectivamente como

$$\hat{a} = \frac{M\Omega\hat{q} + i\hat{p}}{\sqrt{2M\hbar\Omega}} \quad \text{e} \quad \hat{a}^\dagger = \frac{M\Omega\hat{q} - i\hat{p}}{\sqrt{2M\hbar\Omega}},$$

que são relacionados com os operadores de posição e seu momento canonicamente conjugado por

$$\hat{q} = \left(\frac{\hbar}{2M\Omega}\right)^{1/2} (\hat{a}^\dagger + \hat{a}) \quad \text{e} \quad \hat{p} = i\left(\frac{\hbar M\Omega}{2}\right)^{1/2} (\hat{a}^\dagger - \hat{a}). \quad (3.9)$$

Observe-se que introduzimos acima a frequência  $\Omega$  e a massa  $M$  - massa do hidrogênio. Em particular, a frequência é um dos parâmetros desconhecidos de nossa abordagem e temos que considerá-lo como tal até que tenhamos algum critério para fixar seu valor ou faixa de valores de interesse.

De maneira análoga, construímos os operadores de aniquilação e criação associados ao estado coerente  $|\beta\rangle$

$$\hat{b} = \frac{m\omega\hat{s} + i\hat{p}_s}{\sqrt{2m\hbar\omega}} \quad \text{e} \quad \hat{b}^\dagger = \frac{m\omega\hat{s} - i\hat{p}_s}{\sqrt{2m\hbar\omega}},$$

os quais estão associados ao operador de posição e seu momento canonicamente conjugado respectivamente por

$$\hat{s} = \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{1/2} (\hat{b}^\dagger + \hat{b}) \quad \text{e} \quad \hat{p}_s = i\left(\frac{\hbar m\omega}{2}\right)^{1/2} (\hat{b}^\dagger - \hat{b}). \quad (3.10)$$

Esses operadores de aniquilação, quando aplicados nos respectivos estados coerentes satisfazem as propriedades

$$\hat{a}|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle \quad \text{e} \quad \hat{b}|\beta\rangle = \beta|\beta\rangle.$$

O estado gerador que descreve o modelo sistema-banho é então o produto direto dos dois estados coerentes

$$|\alpha, \beta\rangle \equiv |\alpha\rangle \otimes |\beta\rangle. \quad (3.11)$$

Deste ponto de partida, temos o ansatz do MCG dado por

$$|\Psi\rangle = \int_{\gamma} g(\alpha, \beta) |\alpha; \beta\rangle d\alpha d\beta. \quad (3.12)$$

A estratégia geral para tratar o modelo sistema-banho consiste em encontrar uma maneira, exata ou aproximada, de "eliminar" o banho e então tratar precisamente o sistema redefinido. Então, uma maneira de incorporar o banho numa hamiltoniana efetiva do sistema é usar a abordagem discutida nos trabalhos de E. J. V. Passos e F. F. de Souza Cruz [28] e usada por F. F. de Souza Cruz, M Ruzzi e A. C. K. Schmidt [11], na qual eles estabelecem uma condição de vínculo supondo que o grau de liberdade associado ao tunelamento se acopla apenas com os estados de energia mais baixos do grau de liberdade ortogonal ao de reação. Assim, na diagonal temos

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \beta} \langle \alpha, \beta | H | \alpha, \beta \rangle = 0 &\Rightarrow \frac{\partial}{\partial \beta} \hbar\omega [\beta\beta^* - \frac{c}{2\hbar\omega} \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \sqrt{\frac{\hbar}{M\Omega}} (\alpha + \alpha^*)(\beta + \beta^*)] = 0 \\ &\Rightarrow \beta^* = \frac{c}{2\hbar\omega} \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \sqrt{\frac{\hbar}{M\Omega}} (\alpha + \alpha^*) \end{aligned} \quad (3.13)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \beta^*} \langle \alpha, \beta | H | \alpha, \beta \rangle = 0 &\Rightarrow \frac{\partial}{\partial \beta^*} \hbar\omega [\beta\beta^* - \frac{c}{2\hbar\omega} \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \sqrt{\frac{\hbar}{M\Omega}} (\alpha + \alpha^*)(\beta + \beta^*)] = 0 \\ &\Rightarrow \beta = \frac{c}{2\hbar\omega} \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \sqrt{\frac{\hbar}{M\Omega}} (\alpha + \alpha^*). \end{aligned} \quad (3.14)$$

A partir de (3.13) e (3.14) concluimos que  $\beta$  é um número real. Logo, com a condição de vínculo e considerando  $\alpha$  real já que, no presente caso, a descrição com  $\alpha$  real coincide com aquela onde  $\alpha$  é complexo [18], é possível "reduzir" o sistema a uma única coordenada geradora, isto é, obtemos explicitamente o vínculo

$$\beta = \frac{c}{\hbar\omega} \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \sqrt{\frac{\hbar}{M\Omega}} \alpha \equiv \chi\alpha. \quad (3.15)$$

Assim, relaciona-se o estado coerente do sistema  $|\alpha\rangle$  ao estado coerente utilizado para representar o banho  $|\beta\rangle$  e reescreve-se o ansatz da equação de GW da forma

$$|\Psi\rangle = \int_{\gamma} g(\alpha) |\alpha\rangle d\alpha, \quad (3.16)$$

onde

$$|\alpha\rangle = |\alpha, \beta(\alpha)\rangle = |\alpha\rangle \otimes |\beta(\alpha)\rangle.$$

Note-se que, após a condição de vínculo, o estado coerente  $|\beta\rangle$  é visto como sendo uma função do estado coerente  $|\alpha\rangle$ .

Com essa "nova" coordenada geradora, construímos o elemento de matriz do modelo sistema-banho

$$\langle \alpha, \beta | H | \alpha', \beta' \rangle = (\alpha | H | \alpha') = H(\alpha, \alpha').$$

Por outro lado, os operadores de momento e posição tanto do sistema quanto do banho são escritos convenientemente pelos seus respectivos operadores de criação e aniquilação

$$\begin{aligned}\hat{q}^2 &= \frac{\hbar}{2M\Omega}(a^{\dagger 2} + a^2 + 2a^{\dagger}a + 1) \\ \hat{q}^4 &= \frac{\hbar^2}{4M^2\Omega^2}(a^{\dagger 4} + a^4 + 4a^{\dagger 3}a + 4a^3a^{\dagger} + 6a^{\dagger 2}a^2 + 6a^{\dagger 2} + 6a^2 + 12a^{\dagger}a + 3) \\ \hat{p}^2 &= -\frac{\hbar M\Omega}{2}(a^{\dagger 2} + a^2 - 2a^{\dagger}a - 1) \\ \hat{s}^2 &= \frac{\hbar}{2m\omega}(b^{\dagger 2} + b^2 + 2b^{\dagger}b + 1) \\ \hat{p}_s^2 &= -\frac{\hbar m\omega}{2}(b^{\dagger 2} + b^2 - 2b^{\dagger}b - 1).\end{aligned}$$

Assim, os elementos de matriz desses operadores nos seus estados coerentes são calculados explicitamente, ou seja,

$$\begin{aligned}\left(\alpha \left| \frac{\hat{p}^2}{2M} \right| \alpha'\right) &= -\frac{\hbar M\Omega}{4M}(\alpha | a^{\dagger 2} + a^2 - 2a^{\dagger}a - 1 | \alpha') \\ &= -\frac{\hbar\Omega}{4}(\alpha^{*2} + \alpha'^2 - 2\alpha^*\alpha' - 1)(\alpha | \alpha')\end{aligned}\quad (3.17)$$

$$\begin{aligned}\left(\alpha \left| -\frac{a_0\hat{q}^2}{2} \right| \alpha'\right) &= -\frac{\hbar a_0}{4M\Omega}(\alpha | a^{\dagger 2} + a^2 + 2a^{\dagger}a + 1 | \alpha') \\ &= -\frac{\hbar\Omega a_0}{4M\Omega^2}(\alpha^{*2} + \alpha'^2 + 2\alpha^*\alpha' + 1)(\alpha | \alpha')\end{aligned}\quad (3.18)$$

$$\begin{aligned}\left(\alpha \left| \frac{d_0\hat{q}^4}{4} \right| \alpha'\right) &= \frac{\hbar^2 d_0}{16M^2\Omega^2}(\alpha | a^{\dagger 4} + a^4 + 4a^{\dagger 3}a + 4a^3a^{\dagger} \\ &\quad + 6a^{\dagger 2}a^2 + 6a^{\dagger 2} + 6a^2 + 12a^{\dagger}a + 3 | \alpha') \\ &= \frac{\hbar^2\Omega d_0}{16M^2\Omega^3}(\alpha^{*4} + \alpha'^4 + 4\alpha^{*3}\alpha' + 4\alpha^*\alpha'^3 \\ &\quad + 6\alpha^{*2}\alpha'^2 + 6\alpha^{*2} + 6\alpha'^2 + 12\alpha^*\alpha' + 3)(\alpha | \alpha')\end{aligned}\quad (3.19)$$

$$\begin{aligned}
\left(\alpha \left| \frac{\hat{p}_s^2}{2m} \right| \alpha'\right) &= -\frac{\hbar m \omega}{4m} (\alpha | b^{\dagger 2} + b^2 - 2b^\dagger b - 1 | \alpha') \\
&= -\frac{\hbar \omega}{4} (\beta^{*2} + \beta'^2 - 2\beta^* \beta' - 1) (\alpha | \alpha')
\end{aligned} \tag{3.20}$$

$$\begin{aligned}
\left(\alpha \left| \frac{m\omega^2 \hat{s}^2}{2} \right| \alpha'\right) &= \frac{\hbar m \omega^2}{4m\omega} (\alpha | b^{\dagger 2} + b^2 + 2b^\dagger b + 1 | \alpha') \\
&= \frac{\hbar \omega}{4} (\beta^{*2} + \beta'^2 + 2\beta^* \beta' + 1) (\alpha | \alpha')
\end{aligned} \tag{3.21}$$

$$\begin{aligned}
(\alpha | -c\hat{s}\hat{q} | \alpha') &= -\frac{\hbar \omega \chi}{2} (\alpha | a^\dagger b^\dagger + a^\dagger b + ab^\dagger + ab | \alpha') \\
&= -\frac{\hbar \omega \chi}{2} (\alpha^* \beta^* + \alpha^* \beta' + \alpha' \beta^* + \alpha' \beta') (\alpha | \alpha')
\end{aligned} \tag{3.22}$$

$$\begin{aligned}
\left(\alpha \left| \frac{c^2 \hat{q}^2}{2m\omega^2} \right| \alpha'\right) &= \frac{\hbar c^2}{4M\Omega m\omega^2} (\alpha | a^{\dagger 2} + a^2 + 2a^\dagger a + 1 | \alpha') \\
&= \frac{\hbar \omega c^2 \chi^2}{4} (\alpha^{*2} + \alpha'^2 + 2\alpha^* \alpha' + 1) (\alpha | \alpha').
\end{aligned} \tag{3.23}$$

Considerando o vínculo de minimização, temos que o núcleo do operador de energia, sem o termo de compensação, é dado por

$$\begin{aligned}
H(\alpha, \alpha') &= \left\{ -\frac{\hbar \Omega}{4} [(\alpha - \alpha')^2 - 1] - \frac{a_0 \Omega}{4} \frac{\hbar}{M\Omega^2} [(\alpha + \alpha')^2 + 1] \right. \\
&+ \frac{d_0 \Omega}{16} \frac{\hbar^2}{M^2 \Omega^3} [(\alpha + \alpha')^4 + 6(\alpha + \alpha')^2 + 3] + \hbar \omega \left( \chi^2 \alpha \alpha' + \frac{1}{2} \right) \\
&\left. - \frac{\hbar \omega \chi^2}{2} (\alpha + \alpha')^2 \right\} (\alpha | \alpha')
\end{aligned} \tag{3.24}$$

e com o termo de compensação temos apenas uma sutil alteração no último coeficiente da expressão acima

$$\begin{aligned}
\tilde{H}(\alpha, \alpha') &= \left\{ -\frac{\hbar \Omega}{4} [(\alpha - \alpha')^2 - 1] - \frac{a_0 \Omega}{4} \frac{\hbar}{M\Omega^2} [(\alpha + \alpha')^2 + 1] \right. \\
&+ \frac{d_0 \Omega}{16} \frac{\hbar^2}{M^2 \Omega^3} [(\alpha + \alpha')^4 + 6(\alpha + \alpha')^2 + 3] + \hbar \omega \left( \chi^2 \alpha \alpha' + \frac{1}{2} \right) \\
&\left. - \frac{\hbar \omega \chi^2}{4} (\alpha + \alpha')^2 \right\} (\alpha | \alpha').
\end{aligned} \tag{3.25}$$

Em ambas expressões, o núcleo do operador de superposição gaussiano é

$$(\alpha | \alpha') = \exp \left[ -\frac{(1 + \chi^2)(\alpha - \alpha')^2}{2} \right]. \quad (3.26)$$

Observe-se que o núcleo do operador de energia como dado pelas expressões acima é escrito separadamente em duas partes de modo natural e com isso podemos identificar com facilidade o núcleo de energia reduzido ( $F(\alpha, \alpha')$ ) e o núcleo do operador de superposição.

Nosso próximo objetivo é mapear o núcleo do operador de energia reduzido, encontrado acima, numa hamiltoniana efetiva apresentando explicitamente os termos de energia cinética e energia potencial, o que será feito no próximo capítulo.

# Capítulo 4

## Aplicação do Núcleo Mapeador

Nosso objetivo neste capítulo é utilizar o método do mapeamento do núcleo do operador de energia, obtido no capítulo precedente, para encontrar diretamente a hamiltoniana efetiva associada ao grau de liberdade que exhibe tunelamento e que também incorpora os efeitos do banho. Para este procedimento, vamos considerar o núcleo do operador de energia adimensional, ou seja, vamos dividir o núcleo do operador de energia pela quantidade  $\hbar\Omega$ :

$$\begin{aligned} \frac{H(\alpha, \alpha')}{\hbar\Omega} = H_{ad}(\alpha, \alpha') &= \left\{ -\frac{1}{4}[(\alpha - \alpha')^2 - 1] - \frac{a_0}{4M\Omega^2}[(\alpha + \alpha')^2 + 1] \right. \\ &+ \frac{\hbar d_0}{16M^2\Omega^3}[(\alpha + \alpha')^4 + 6(\alpha + \alpha')^2 + 3] \\ &\left. + \frac{\hbar\omega}{\hbar\Omega} \left( \chi^2\alpha\alpha' + \frac{1}{2} \right) - \frac{\hbar\omega\chi^2}{2\hbar\Omega}(\alpha + \alpha')^2 \right\} (\alpha | \alpha') \end{aligned} \quad (4.1)$$

e, novamente na presença do termo de compensação, temos

$$\begin{aligned} \frac{\tilde{H}(\alpha, \alpha')}{\hbar\Omega} = \tilde{H}_{ad}(\alpha, \alpha') &= \left\{ -\frac{1}{4}[(\alpha - \alpha')^2 - 1] - \frac{a_0}{4M\Omega^2}[(\alpha + \alpha')^2 + 1] \right. \\ &+ \frac{\hbar d_0}{16M^2\Omega^3}[(\alpha + \alpha')^4 + 6(\alpha + \alpha')^2 + 3] \\ &\left. + \frac{\hbar\omega}{\hbar\Omega} \left( \chi^2\alpha\alpha' + \frac{1}{2} \right) - \frac{\hbar\omega\chi^2}{4\hbar\Omega}(\alpha + \alpha')^2 \right\} (\alpha | \alpha'). \end{aligned} \quad (4.2)$$

Partindo desse núcleo do operador de energia adimensional, introduzimos a seguinte

mudança de variáveis

$$\begin{cases} \alpha + \alpha' = 2\tilde{\zeta} \\ \alpha - \alpha' = \eta \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \alpha = \tilde{\zeta} + \frac{\eta}{2} \\ \alpha' = \tilde{\zeta} - \frac{\eta}{2} \end{cases}. \quad (4.3)$$

Note-se que o jacobiano dessa transformação é igual a 1.

Essa mudança de variáveis nos conduz a uma redefinição do núcleo do operador de superposição gaussiano

$$(\alpha | \alpha') = e^{-\mu(\alpha-\alpha')^2} = e^{-\mu\eta^2} = \left( \tilde{\zeta} + \frac{\eta}{2} \middle| \tilde{\zeta} - \frac{\eta}{2} \right), \quad (4.4)$$

onde  $\mu = \frac{1+\chi^2}{2}$ , e também ao novo núcleo do operador de energia adimensional

$$H_{ad}(\tilde{\zeta}, \eta) = \left( -A\eta^2 - B\tilde{\zeta}^2 + C\tilde{\zeta}^4 + E_0 \right) e^{-\mu\eta^2} \quad (4.5)$$

com

$$A = \frac{1}{4} \left( 1 + \frac{\hbar\omega\chi^2}{\hbar\Omega} \right), \quad B = \left( \frac{a_0}{M\Omega^2} + \frac{\hbar\omega\chi^2}{\hbar\Omega} - \frac{3}{2} \frac{\hbar d_0}{M^2\Omega^3} \right), \quad C = \left( \frac{\hbar d_0}{M^2\Omega^3} \right)$$

sendo  $E_0$  a constante adimensional de ponto zero. Observe-se que se inserirmos o termo de compensação ele altera apenas o coeficiente da parte quadrática que fica

$$\tilde{B} = \frac{a_0}{M\Omega^2} - \frac{3}{2} \frac{\hbar d_0}{M^2\Omega^3}.$$

Agora, substituindo o valor de  $\tilde{\zeta}$  por  $-i\zeta$  na expressão (4.5), e considerando apenas o núcleo de energia reduzido, sem o termo de ponto zero ( $E_0$ ), obtemos

$$F_{ad}(\zeta, \eta) = -A\eta^2 + B\zeta^2 + C\zeta^4. \quad (4.6)$$

O mapeamento que vamos realizar na expressão (4.6) não terá a presença da constante  $\hbar$  no coeficiente da exponencial, como na equação (2.31), pois o núcleo mapeador tem que ser correspondentemente adimensional.

Assim, descrevemos o mapeamento pela expressão

$$\mathcal{H}_{ad}(q, p) = \int_{-\infty}^{\infty} (-A\eta^2 + B\zeta^2 + C\zeta^4) M(\zeta, \eta; q, p) d\zeta d\eta, \quad (4.7)$$

onde

$$M(\zeta, \eta; q, p) = \frac{2\mu}{\pi} \exp \left[ -\mu \left( \eta - \frac{ip}{2\mu} \right)^2 - 4\mu(\zeta - iq)^2 \right] \quad (4.8)$$

é o núcleo mapeador, como já introduzido anteriormente.

Como já apontado, o tratamento para eliminar as divergências do ansatz de GW, a transformação que diagonaliza o núcleo de superposição, as duas transformadas de Fourier e a transformada de Weyl-Wigner estão incorporadas na expressão (4.7) e o seu cálculo culmina na obtenção de uma hamiltoniana efetiva escrita às custas de variáveis dinâmicas que representam o sistema. A integral associada ao mapeamento de cada termo da expressão (4.6) é dada respectivamente por

$$\begin{aligned} \text{(i)} &= \frac{2\mu}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} -A\eta^2 e^{-\mu\left(\eta - \frac{ip}{2\mu}\right)^2 - 4\mu(\zeta - iq)^2} d\eta d\zeta \\ &= -\frac{2\mu A}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \eta^2 e^{-\mu\left(\eta - \frac{ip}{2\mu}\right)^2} d\eta \int_{-\infty}^{\infty} e^{-4\mu(\zeta - iq)^2} d\zeta \\ &= -\frac{2\mu A}{\pi} \sqrt{\frac{\pi}{4\mu}} e^{\frac{p^2}{4\mu}} \int_{-\infty}^{\infty} \eta^2 e^{-\mu\eta^2 + ip\eta} d\eta \\ &= A e^{\frac{p^2}{4\mu}} \frac{\partial^2}{\partial p^2} e^{-\frac{p^2}{4\mu}} \\ &= A \left( -\frac{1}{2\mu} + \frac{p^2}{4\mu^2} \right); \end{aligned} \quad (4.9)$$

$$\begin{aligned} \text{(ii)} &= \frac{2\mu}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} B\zeta^2 e^{-\mu\left(\eta - \frac{ip}{2\mu}\right)^2 - 4\mu(\zeta - iq)^2} d\eta d\zeta \\ &= \frac{2\mu B}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\mu\left(\eta - \frac{ip}{2\mu}\right)^2} d\eta \int_{-\infty}^{\infty} \zeta^2 e^{-4\mu(\zeta - iq)^2} d\zeta \\ &= \frac{2\mu B}{\pi} \sqrt{\frac{\pi}{\mu}} e^{4\mu q^2} \int_{-\infty}^{\infty} \zeta^2 e^{-4\mu\zeta^2 + 8i\mu\zeta q} d\zeta \\ &= -\frac{B}{(8\mu)^2} [(8\mu q)^2 - 8\mu] \\ &= -B \left( q^2 - \frac{1}{8\mu} \right); \end{aligned} \quad (4.10)$$

$$\begin{aligned}
\text{(iii)} &= \frac{2\mu}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} C \zeta^4 e^{-\mu(\eta - \frac{ip}{2\mu})^2 - 4\mu(\zeta - iq)^2} d\eta d\zeta \\
&= \frac{2\mu C}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\mu(\eta - \frac{ip}{2\mu})^2} d\eta \int_{-\infty}^{\infty} \zeta^4 e^{-4\mu(\zeta - iq)^2} d\zeta \\
&= \frac{2\mu C}{\pi} \sqrt{\frac{\pi}{\mu}} e^{4\mu q^2} \int_{-\infty}^{\infty} \zeta^4 e^{-4\mu\zeta^2 + 8i\mu\zeta q} d\zeta \\
&= \frac{C}{(8\mu)^4} [(8\mu q)^4 - 6(8\mu)^3 q^2 + 3(8\mu)^2] \\
&= C \left( q^4 - \frac{6}{8\mu} q^2 + \frac{3}{(8\mu)^2} \right). \tag{4.11}
\end{aligned}$$

Somando (i), (ii) e (iii), obtemos a hamiltoniana efetiva

$$\mathcal{H}_{ad}(q, p) = \frac{A}{4\mu^2} p^2 - \left( B + \frac{3C}{4\mu} \right) q^2 + Cq^4 + E_1, \tag{4.12}$$

onde  $E_1$  contém as contribuições de ordem zero resultantes das integrais (i), (ii) e (iii), isto é,  $E_1$  é independente da variável  $p$  e de sua canonicamente conjugada  $q$ ,

$$E_1 = -\frac{A}{2\mu} + \frac{B}{8\mu} + \frac{3C}{(8\mu)^2}.$$

A vantagem de se trabalhar com o núcleo mapeador é explícita quando observamos a hamiltoniana encontrada, expressão (4.12). Com esse método, não é necessário realizar nenhum outro tipo de manipulação algébrica ou trabalhar com operadores de posição e momento com a finalidade de encontrar a hamiltoniana desejada.

## 4.1 Energia Cinética e Massa Efetiva

Considerando na expressão (4.12) apenas a parte da energia cinética da hamiltoniana, isto é, se nos concentrarmos apenas no primeiro termo, e voltarmos a dimensão, encontraremos a expressão para a massa efetiva do modelo sistema-banho

$$M_{ef} = \frac{\mu^2 M}{A} = \frac{M \left( 1 + \frac{c^2 \omega m}{k_0^2 \Omega M} \right)^2}{1 + \frac{c^2 \omega^2 m}{k_0^2 \Omega^2 M}}, \tag{4.13}$$

onde  $k_0 = m\omega^2$  e tomamos  $\tilde{p} = \frac{p}{2}$ . Sem perda de generalidade, vamos considerar  $m = \lambda M$  na expressão acima. Reescrevendo a expressão (4.13) podemos ver que

esta condição não prejudica nossa análise, já que

$$M_{ef} = \frac{M \left(1 + \frac{c^2 \lambda \omega}{k_0^2 \Omega}\right)^2}{1 + \frac{c^2 \lambda \omega^2}{k_0^2 \Omega^2}} = \frac{M \left(1 + \frac{C^2 \omega}{k_0^2 \Omega}\right)^2}{1 + \frac{C^2 \omega^2}{k_0^2 \Omega^2}}, \quad (4.14)$$

e que, de fato, somente efetuamos, na expressão acima, uma renormalização da constante de acoplamento  $c^2 \lambda = C^2$ .

Analisemos inicialmente o comportamento daquela massa efetiva em função das razões  $\frac{C}{k_0}$  e  $\frac{\omega}{\Omega}$  através da figura

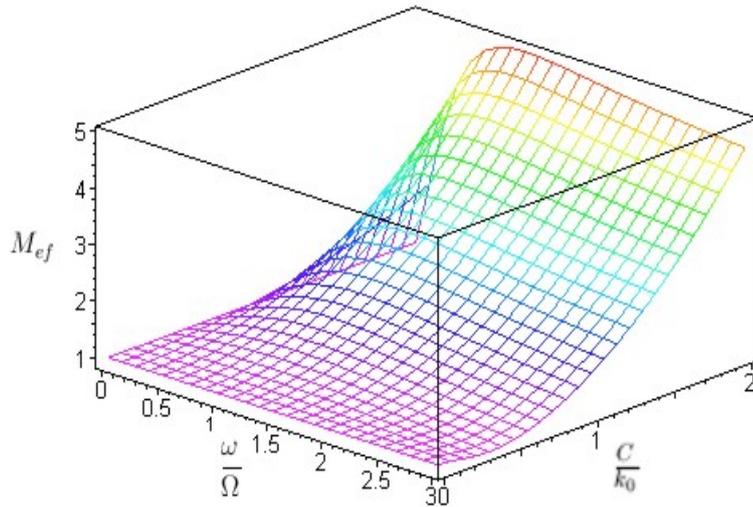


Figura 4.1: Gráfico tridimensional da massa efetiva como função de  $\frac{C}{k_0}$  e de  $\frac{\omega}{\Omega}$

Na figura acima, podemos notar que, sob o ponto de vista matemático, aquela função para a massa efetiva, expressão (4.14), possui um ponto de extremo local (ponto de máximo local) quando fixamos  $\frac{C}{k_0}$ . Vamos, então, procurar o valor desse ponto para a razão  $\frac{\omega}{\Omega}$ .

Primeiro, com a finalidade de facilitar nossos cálculos, escolhemos a nova notação

$$\frac{\omega}{\Omega} = y \quad \text{e} \quad \frac{C^2}{k_0^2} = z.$$

Assim, temos

$$M_{ef} = \frac{(1 + zy)^2}{1 + zy^2}.$$

Derivando essa expressão com relação a  $y$ , temos

$$\frac{\partial}{\partial y} M_{ef} = 0 \Rightarrow -zy^2 + 2(z-1)y + 1 = 0. \quad (4.15)$$

Resolvendo a equação (4.15), encontramos os valores  $y = 1$  e  $y = -\frac{1}{z}$ . Como  $y$  é uma razão de frequências e estas são positivas, descartamos o valor  $y = -\frac{1}{z}$ , pois  $z \geq 0$  sempre. Assim, como o valor do extremo não depende de  $z$ , temos então uma curva de extremo da função  $M_{ef}$ , ao invés de um ponto apenas. Tal curva de extremo é obtida quando

$$y = \frac{\omega}{\Omega} = 1. \quad (4.16)$$

Para saber se um ponto de extremo é um ponto de máximo ou de mínimo, poderíamos estudar a segunda derivada da função  $M_{ef}$ , contudo, essa é uma tarefa desnecessária já que graficamente observamos na figura acima que a concavidade da função é negativa e, portanto,  $\frac{\omega}{\Omega} = 1$  é um ponto de máximo.

Então, para a razão de frequência  $\frac{\omega}{\Omega} = 1$  é encontrada a linha de máximo da massa efetiva com o acoplamento, ou seja, se escolhermos  $\Omega = \omega$  a massa efetiva naquela curva é maximizada para qualquer valor da constante de acoplamento.

Um fato interessante é que a massa efetiva obtida independe da forma do potencial de partida, em outras palavras, suas contribuições são provenientes da largura do núcleo do operador de superposição, que tem informação dos estados coerentes do banho e do grau de liberdade tunelante, bem como da constante de acoplamento. É importante notar que o termo de compensação ( $\Xi(q)$ ) também não contribui para a massa efetiva.

## 4.2 O Potencial Efetivo

O potencial efetivo que retrata a forma funcional do potencial do modelo sistema-banho também é encontrado a partir da expressão (4.12). Voltando a dimensão de energia ( $\hbar\Omega$ ), rearranjando os coeficientes e introduzindo a mesma escala (de acordo com a que introduzimos na energia cinética)

$$\sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega}} q = \bar{x} = \frac{x}{2},$$

obtemos o potencial efetivo

$$V_{ef} = -\frac{1}{2} \left( a_0 + \frac{c^2}{k_0} - \frac{3 \hbar d_0}{2 M \Omega} \frac{\frac{\omega}{\Omega} \left( \frac{C}{k_0} \right)^2}{\left[ 1 + \frac{\omega}{\Omega} \left( \frac{C}{k_0} \right)^2 \right]} \right) x^2 + \frac{d_0}{4} x^4. \quad (4.17)$$

Considerando o termo de compensação  $\Xi(q)$  na hamiltoniana de partida, vemos que ele elimina o coeficiente  $\frac{c^2}{k_0}$  do termo quadrático do potencial efetivo e, assim, ficamos com a expressão

$$V_{ef} = -\frac{1}{2} \left( a_0 - \frac{3 \hbar d_0}{2 M \Omega} \frac{\frac{\omega}{\Omega} \left( \frac{C}{k_0} \right)^2}{\left[ 1 + \frac{\omega}{\Omega} \left( \frac{C}{k_0} \right)^2 \right]} \right) x^2 + \frac{d_0}{4} x^4. \quad (4.18)$$

As expressões para a massa efetiva e potencial efetivo aqui encontradas estão em pleno acordo com aquelas obtidas por F. F. de Souza Cruz e A. C. K. Schmidt em [29].

A inclusão do termo de compensação  $\Xi(q)$ , como dito antes, possui argumentação fenomenológica. Esse fator impede que os poços do potencial efetivo se tornem muito profundos levando, portanto, a uma situação não-física. Além disso,  $\Xi(q)$  também diminui a variação da distância entre os dois pontos de mínimo do potencial, sendo que esses pontos estão associados à distância entre os dois átomos de oxigênio nos quais o átomo de hidrogênio está alternando sua ligação. Portanto, daqui para diante vamos considerar a expressão (4.18) para o estudo do processo de tunelamento.

Agora vamos investigar o papel desempenhado pela razão  $\frac{C}{k_0}$  no potencial (4.18), com a consideração  $c^2 \lambda = C^2$  feita anteriormente. Analisemos a razão

$$\frac{\frac{\omega}{\Omega} \left( \frac{C}{k_0} \right)^2}{1 + \frac{\omega}{\Omega} \left( \frac{C}{k_0} \right)^2}, \quad (4.19)$$

que é a parte proveniente do mapeamento do termo quártico e que contribui para o termo quadrático. Tomando o limite quando  $\frac{C}{k_0} \mapsto \infty$ , para  $\frac{\omega}{\Omega}$  finito, temos

$$\lim_{\frac{C}{k_0} \mapsto \infty} \frac{\frac{\omega}{\Omega} \left( \frac{C}{k_0} \right)^2}{1 + \frac{\omega}{\Omega} \left( \frac{C}{k_0} \right)^2} = 1. \quad (4.20)$$

Já para o caso quando  $\frac{C}{k_0} \mapsto 0$ , também considerando  $\frac{\omega}{\Omega}$  finito, obtemos o seguinte limite a partir da expressão (4.19)

$$\lim_{\frac{C}{k_0} \mapsto 0} \frac{\frac{\omega}{\Omega} \left(\frac{C}{k_0}\right)^2}{1 + \frac{\omega}{\Omega} \left(\frac{C}{k_0}\right)^2} = 0. \quad (4.21)$$

Portanto, o valor da expressão (4.19) é limitado ao intervalo  $[0,1]$ . Isso nos leva a concluir que a intensidade do acoplamento na expressão (4.19) não é o fator dominante que poderia provocar uma severa mudança na forma do potencial efetivo (em comparação com o potencial de partida).

Observemos então o outro fator que, presente na expressão (4.18), multiplica (4.19), isto é,

$$\frac{3d_0}{2} \frac{\hbar}{M\Omega}. \quad (4.22)$$

Note-se que  $\frac{3d_0}{2}$  é um valor constante fixado pelas características do potencial. Assim, resta-nos estudar a quantidade  $\frac{\hbar}{M\Omega}$ . Essa razão está relacionada com a largura ao quadrado do estado coerente do oscilador harmônico associado ao estado gerador. Reconhecendo isso, é possível discutirmos a forma do potencial, obtido pelo mapeamento, como função da largura do estado coerente usado - um parâmetro ainda em aberto. Assim, quanto maior for a largura do estado coerente usado, mais distorcido ficará o potencial mapeado com relação àquele de partida, já que o mapeamento corresponde, em última análise, a uma média gaussiana da expressão do potencial original

$$V_{map}(q) = \mathcal{N} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\mu(\zeta - iq)^2} V(\zeta) d\zeta. \quad (4.23)$$

### 4.3 A Escolha da Frequência $\Omega$

Nosso interesse agora é encontrar, com base em argumentos físicos, a melhor faixa de valores para a frequência do estado coerente associado à descrição do sistema,  $\Omega$ , (ou, igualmente, do banho). Assim, é necessário considerarmos alguns pontos importantes:

- 1° Do ponto de vista matemático, é mais conveniente descrever um pacote de onda qualquer, por exemplo do tipo gaussiano, com uma determinada largura em termos de outros se escolhermos como base novos pacotes de onda gaussianos, por exemplo, com largura mais estreita que a do pacote de onda de partida. À largura de cada um dos pacotes podemos relacionar uma certa frequência - o pacote de onda que tem menor largura está associado a uma frequência grande quando comparada àquela do outro pacote de onda. Portanto, seria conveniente, a princípio, escolher uma alta frequência  $\Omega$  para o estado coerente que descreve o sistema quando comparada com frequências típicas do sistema. Porém, apenas esse motivo não é suficiente para limitar a nossa escolha;
- 2° A partir do estudo realizado sobre a expressão (4.19) e (4.22) na seção precedente, constatamos que não podemos fixar um único valor para a frequência  $\Omega$ . É importante que  $\Omega$  satisfaça a condição (4.16) e que seja grande quando comparada com as frequências típicas do sistema. Deste modo, podemos escolher alguns valores para a frequência para utilizar em cálculos numéricos e a partir dos resultados sabermos o quão alta ela deve ser.

A escolha de valores para a frequência  $\Omega$  que melhor descreva nosso modelo é fundamentada nas condições apresentadas acima. Como dito no 2° item, não é possível encontrarmos um único valor para a frequência a partir dos dados que temos, mas podemos falar em faixa de valores. Outro ponto que ajuda a reforçar nossos argumentos é a análise gráfica do potencial efetivo como função da frequência. Na figura abaixo, fixamos o valor de  $1 \text{ mdyn}/\text{Å}$  para a constante de acoplamento e tomamos quatro valores distintos para a frequência  $\Omega$ :

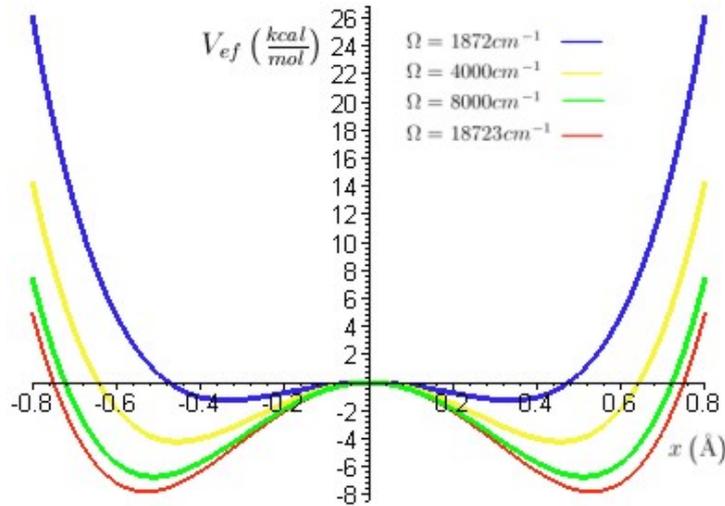


Figura 4.2: Gráfico de potenciais para diversos valores de frequências  $\Omega$  com o valor de  $1 \text{ mdyn}/\text{Å}$  para a constante de acoplamento.

Finalmente, a razão mais importante que nos leva a escolher  $\Omega$  grande, com relação as frequências típicas do sistema (obtidas, por exemplo, a partir de expansão quadrática em torno dos pontos de mínimos do potencial de partida), é que a descrição final do fenômeno físico fica praticamente independente das características do método usado para tal descrição e a forma do potencial efetivo final fica muito próxima da forma do potencial de partida. Em outras palavras, as ferramentas usadas para descrever nosso sistema (os estados coerentes) não introduzem parâmetros novos, associados puramente à descrição, na hamiltoniana efetiva quando escolhemos  $\Omega$  grande.

# Capítulo 5

## O Desdobramento de Níveis

Neste capítulo nossa meta é encontrar um valor para o desdobramento do primeiro dubleto de energia associado à hamiltoniana efetiva obtida no capítulo anterior. Para atingir esse objetivo, vamos diagonalizar a hamiltoniana efetiva numa base de oscilador harmônico conveniente. Seguindo essa linha, construímos inicialmente esse oscilador auxiliar impondo algumas condições para, em seguida, calcularmos os autovalores de energia da hamiltoniana efetiva pelo método variacional.

Lembrando que a hamiltoniana de um oscilador harmônico é

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_{aux}} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{B}{2} x^2, \quad (5.1)$$

e a respectiva equação de Schrödinger dada por

$$\left( \frac{d^2}{dx^2} - \frac{m_{aux}}{\hbar^2} Bx^2 + \frac{2m_{aux}E}{\hbar^2} \right) \Psi(x) = 0, \quad (5.2)$$

o valor da constante  $B$  é obtido, como nossa escolha, impondo a condição de igualdade do potencial auxiliar (oscilador harmônico) com o potencial (4.18) no ponto onde o valor de (4.18) é igual a altura da barreira. Com o auxílio da figura abaixo podemos entender como é feita essa imposição

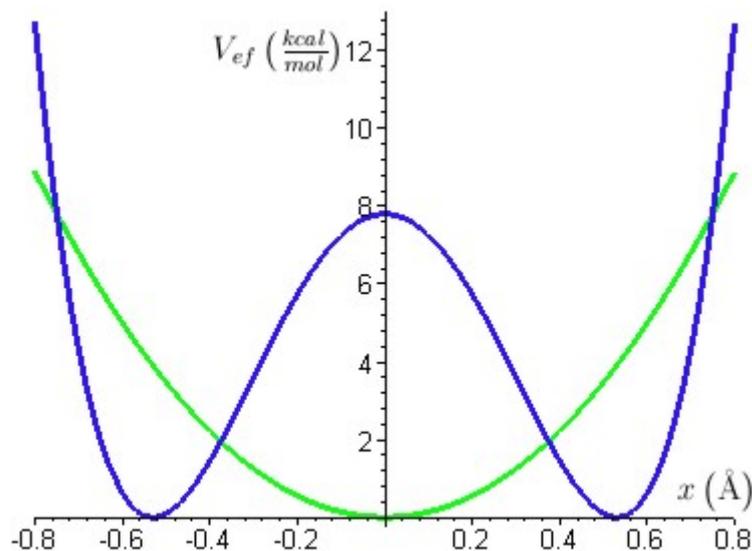


Figura 5.1: Potencial auxiliar construído para gerar a base de estados com a qual vamos diagonalizar a hamiltoniana efetiva associada ao potencial (4.18). Observe que ele já está deslocado, na vertical, pelo valor da altura da barreira ( $h$ ).

Assim, da condição acima obtemos  $B = \frac{a_0}{4}$ . Por outro lado,  $B = m_{aux}\omega_{aux}^2$  e, por estas duas relações, temos que  $\hbar\omega_{aux} = \sqrt{\frac{a_0\hbar^2}{4m_{aux}}}$ . Reescrevemos (5.2) como

$$\left(\frac{d^2}{d\xi^2} - \xi^2 + \frac{2E}{\hbar\omega_{aux}}\right)\Psi(\xi) = 0, \quad (5.3)$$

onde  $\xi = x\sqrt{\frac{m_{aux}\omega_{aux}}{\hbar}}$  e o valor de  $m_{aux}$  é considerado como sendo igual ao da massa da partícula tunelante. Esta é a equação de Schrödinger para um oscilador harmônico adimensional.

Logo, a expressão (4.12) reescrita em termos de  $\xi$  fica

$$\bar{H} = \left(-\frac{d^2}{d\xi^2} - 4\xi^2 + \frac{2\hbar\omega_{aux}}{h}\xi^4 + \frac{2h}{\hbar\omega_{aux}}\right). \quad (5.4)$$

Observe-se que adicionamos um termo constante nessa hamiltoniana. Sua função é deslocar o potencial para uma altura  $h$  de  $7,8 \text{ kcal/mol}$  na origem que é o valor experimental. Convém notar também que a hamiltoniana que estamos utilizando é adimensional, ou seja, temos que

$$\bar{H} = \frac{H}{\frac{\hbar\omega_{aux}}{2}}$$

(por este motivo temos  $\frac{2}{\hbar\omega_{aux}}$  multiplicando  $h$ ).

Como dito antes, o termo somado à parte quadrática, que é proveniente da contribuição quártica do potencial mapeado, não modifica a forma do potencial efetivo final, expressão (4.18), de maneira relevante, (resultante da escolha de como estamos descrevendo o sistema mais o acoplamento entre os dois graus de liberdade) desde que consideremos um valor grande para a frequência  $\Omega$  comparada com as frequências típicas do sistema.

Este fato nos permite desprezar aquele termo do potencial (4.18) e, então, ficamos apenas com uma expressão dependente de dois parâmetros apenas, ainda não fixados,  $a_0$  e  $d_0$ , no potencial efetivo

$$V_{ef} = -\frac{1}{2}a_0x^2 + \frac{d_0}{4}x^4. \quad (5.5)$$

Nessa expressão podemos usar os dois valores encontrados experimentalmente: 1,06 Å para a distância entre os dois oxigênios (distância entre os mínimos do potencial) e 7,8 kcal/mol para a altura da barreira de potencial [4]. Daí encontramos os valores das constantes  $a_0$  e  $d_0$

$$a_0 = \frac{4h}{x_{min}^2} \simeq 111,071556 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

$$d_0 = \frac{4h}{x_{min}^4} \simeq 395,413157 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}},$$

onde  $x_{min}$  é o ponto de mínimo de cada poço do potencial e  $h$  é a altura da barreira de potencial.

## 5.1 Abordagem com a Massa Efetiva

Podemos verificar, como resultado de todas as considerações anteriores, que é a presença da massa efetiva da partícula tunelante que altera o desdobramento dos níveis de energia, pois sabemos que esta massa carrega também informações do banho de oscilador e do acoplamento. Neste sentido, propomos que a massa seja um bom indicador da forma como se comporta o desdobramento dos níveis porque o potencial já não tem informações da frequência  $\Omega$ . Logo, nessa abordagem

reescrevemos a massa efetiva encontrada em (4.13) como

$$M_{ef} = \frac{\mu^2 M}{A} = \frac{\mu^2 M}{\frac{1}{4} \left[ 1 + \frac{\omega}{\Omega} (2\mu - 1) \right]} = 2\mu M = M(1 + \chi^2) = M \left[ 1 + \left( \frac{C}{k_0} \right)^2 \right]. \quad (5.6)$$

Na expressão acima consideramos a razão de frequências na curva de maximização da massa efetiva ( $\frac{\omega}{\Omega} = 1$ ). Desta maneira, ficamos com uma expressão para a massa dependente apenas do parâmetro  $\chi = \frac{C}{k_0}$ .

A partir de um cálculo numérico, apenas em função do parâmetro  $\chi$ , que será independente da razão de frequências, podemos encontrar um valor para a razão  $\frac{C}{k_0}$ , pois sabemos o valor experimental do desdobramento para o primeiro dubleto de energia. Desta forma, como conhecemos o valor experimental para o desdobramento dos níveis, nosso objetivo foi o de encontrar aquele valor para o desdobramento através de nossa abordagem numérica e, conseqüentemente, atribuímos um valor para a razão  $\frac{C}{k_0}$ . Desta forma, o valor obtido para o parâmetro  $\chi^2$ , usando o método numérico descrito antes, foi de 0,10459. Portanto, um acréscimo de 10,459% no valor da massa do hidrogênio é suficiente para provocar o desdobramento de  $21,5 \text{ cm}^{-1}$  dos dois primeiros níveis. Assim, temos que  $\frac{C}{k_0} \cong 0,3234$ .

## 5.2 A Aproximação de Landau

Uma outra forma de analisar como se comporta o desdobramento de níveis num potencial simétrico, como o que estamos tratando, é através da aproximação de Landau [13]. Em termos gerais, temos um potencial representado por dois poços de potenciais simétricos separados por uma barreira. Se não houvesse tunelamento, a partícula poderia estar em um poço ou no outro. O nível de energia correspondente a esses dois estados seria portanto degenerado. Como há tunelamento, a degenerescência é removida e ocorre o desdobramento dos níveis, envolvendo a combinação simétrica e anti-simétrica das funções de onda da partícula. Um exemplo de como ocorre esse desdobramento é visto na figura abaixo, onde para um dado nível de energia  $E_0$  temos a função de onda  $\Psi_0$  associada a esse nível em cada um dos poços e devido às combinações simétrica e anti-simétrica, formadas a partir das funções de onda  $\Psi_0$  de cada um dos poços do potencial, obtemos um nível de energia para cada uma dessas combinações e é a diferença entre esses dois níveis (no nosso

exemplo  $E_1$  e  $E_2$ ) que é conhecida como o desdobramento do nível  $E_0$ . A combinação simétrica tem energia mais baixa que a anti-simétrica. Esse desdobramento está diretamente ligado com a ocorrência de tunelamento

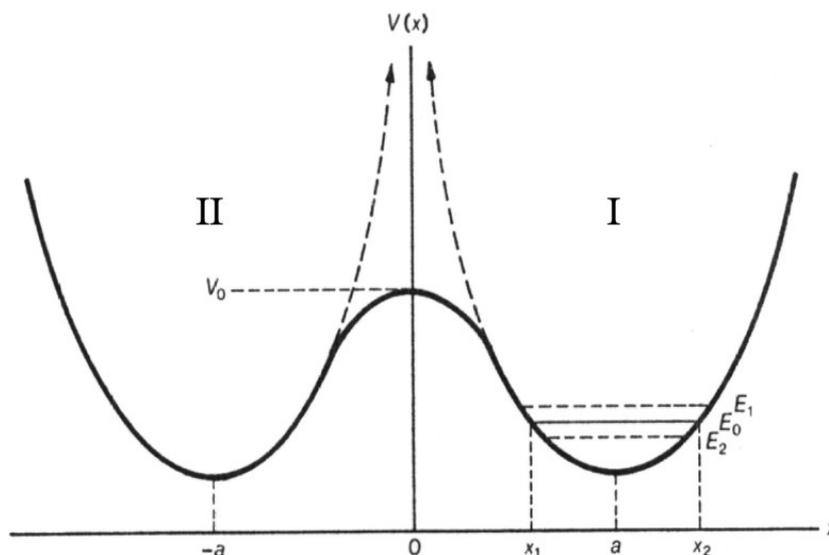


Figura 5.2: Gráfico do desdobramento do nível  $E_0$  em um dubleto de níveis  $E_1$  e  $E_2$ .

A função de onda do estado fundamental  $\Psi_0$ , com respectiva energia  $E_0$  para o movimento da partícula no poço I, é dada por:

$$\Psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}(x-a)^2}, \quad (5.7)$$

onde  $m$  é a massa da partícula,  $\omega$  é a frequência associada ao fundo do poço da aproximação harmônica e  $\pm a$  são seus pontos de mínimo.

A aproximação de Landau é dada por [13]

$$\Delta E = \frac{2\hbar^2}{m} \Psi_0(0) \Psi_0'(0). \quad (5.8)$$

Substituindo o valor da função de onda e sua respectiva derivada encontramos a aproximação de Landau para a aproximação harmônica no entorno dos mínimos

$$\Delta E = \frac{2a\vartheta^{\frac{3}{2}}\hbar^2}{m\pi^{\frac{1}{2}}} e^{-\vartheta a^2}, \quad (5.9)$$

onde chamamos  $\vartheta = \frac{m\omega}{\hbar}$ .

No gráfico abaixo, utilizando a expressão encontrada para a massa efetiva, equação (4.14) e atribuindo valores para a frequência e o ponto de mínimo (experimental), mostramos um exemplo de como se comporta a razão entre o desdobramento dos níveis quando há acoplamento, e o desdobramento dos níveis quando não há acoplamento,  $\frac{\Delta E}{\Delta E_0}$ , ambos obtidos pela aproximação de Landau.

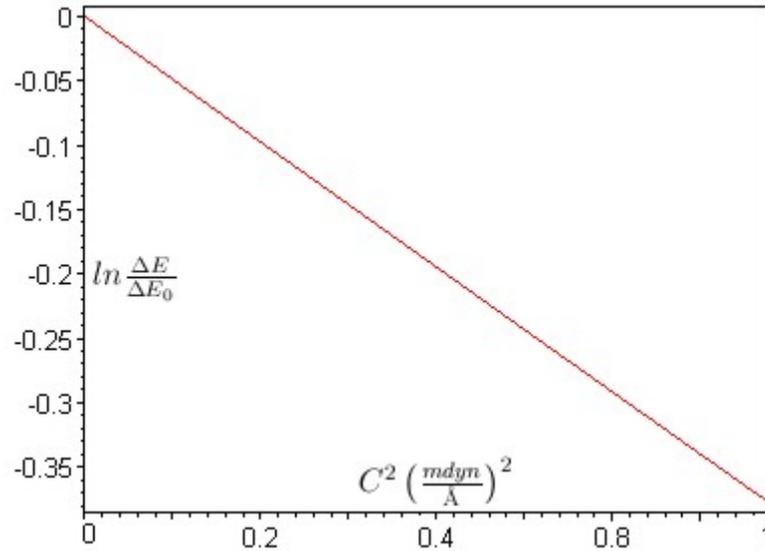


Figura 5.3: Gráfico da razão do desdobramento do primeiro dubleto de níveis em função da constante de acoplamento ao quadrado.  $\Delta E_0$  é o valor do desdobramento na ausência de acoplamento.

Neste gráfico podemos observar que, neste caso, na medida em que a intensidade do acoplamento aumenta, menor é o desdobramento dos níveis de energia.

Com base no argumento da massa efetiva como única fonte de modificação do desdobramento de níveis, vamos considerar novamente a aproximação de Landau

$$\Delta E = \frac{2a}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{\hbar^2}{m} e^{-\frac{m\omega}{\hbar}a^2}. \quad (5.10)$$

Substituindo acima a massa  $m$  pela expressão (5.6) encontramos

$$\Delta E = \frac{2a}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{M\omega}{\hbar}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{\hbar^2}{M} (1 + \chi^2)^{\frac{1}{2}} \exp \left[ -(1 + \chi^2) \frac{M\omega}{\hbar} a^2 \right] \quad (5.11)$$

e rearranjando os termos obtemos

$$\frac{\Delta E}{\Delta E_0} = (1 + \chi^2)^{\frac{1}{2}} \exp \left[ -\chi^2 \frac{M\omega}{\hbar} a^2 \right], \quad (5.12)$$

onde o termo  $\Delta E_0$  é a aproximação de Landau quando não há acoplamento.

Agora, por outro lado, podemos também calcular numericamente  $\frac{\Delta E}{\Delta E_0}$ , com o procedimento apresentado anteriormente usando a hamiltoniana com a massa efetiva, como função de  $\chi^2$  e fazemos um gráfico com os resultados. Em seguida, ajustamos o conjunto de pontos assim gerados por uma curva contínua da forma

$$\frac{\Delta E}{\Delta E_0} = (1 + \chi^2)^{\frac{1}{2}} \exp(-g\chi^2). \quad (5.13)$$

O ajuste se dá com  $g = 4,5$

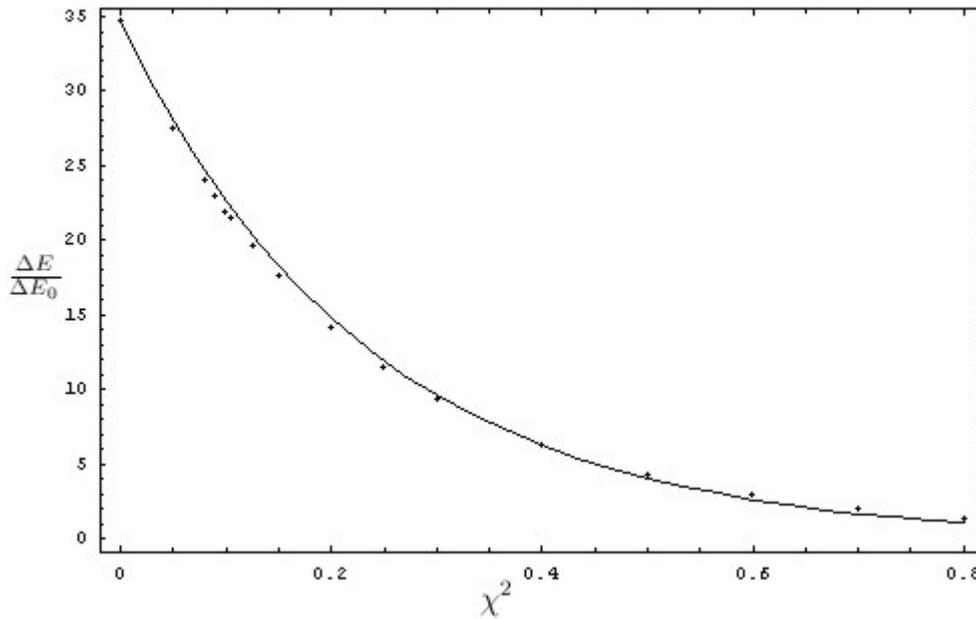


Figura 5.4: A curva contínua representa o desdobramento a partir da expressão (5.13), enquanto que os pontos foram obtidos via cálculo numérico.

O acordo dos dois conjuntos de resultados é bastante bom, o que mostra que a aproximação de Landau com a massa efetiva também é uma boa ferramenta, nesse caso, para descrever o tunelamento.

# Capítulo 6

## Conclusão

Iniciamos o estudo do tunelamento que ocorre na molécula de malonaldeído considerando o mesmo modelo para a hamiltoniana que outros autores já usaram [4, 26, 29], ou seja, utilizamos um poço de potencial quártico em conjunto com uma barreira quadrática para representar o grau de liberdade tunelante, um oscilador harmônico que representa o banho efetivo e um acoplamento linear entre o grau de liberdade tunelante e o banho.

Em seguida, tratamos o grau de liberdade tunelante, que está acoplado aos outros graus de liberdade (banho efetivo), pelo método de coordenadas geradoras [9, 10]. Para tanto, consideramos estados coerentes como sendo uma boa representação para as funções de onda tanto do grau de liberdade tunelante quanto do banho. A exigência amplamente discutida em [28] e utilizada por F. F. de Souza Cruz, M Ruzzi e A. C. K. Schmidt [11], que estabelece que o grau de liberdade tunelante se acopla com os estados de energia mais baixos do banho, vincula esses dois graus de liberdade dando como resultado um grau de liberdade tunelante efetivo, que contém também informações do banho e do acoplamento.

Então, calculamos, a partir da coordenada geradora redefinida, o núcleo do operador de energia do método de coordenadas geradora e o mapeamos com o método de D. Galetti [12] que nos dá uma hamiltoniana efetiva escrita em termos de um par de variáveis dinâmicas.

Como visto no capítulo 5, a partir dessa hamiltoniana efetiva, utilizamos a abordagem da massa efetiva para encontrar o desdobramento dos níveis para o

primeiro dubleto de níveis da partícula tunelante. Considerando a massa efetiva como o agente modificador do desdobramento, ficamos naturalmente apenas com um parâmetro,  $\chi$ , (implicitamente podemos dizer que ele depende de dois parâmetros:  $C$  e  $k_0$ , porém é impossível encontrarmos valores para estes parâmetros separadamente). O resultado só depende da razão entre eles. A abordagem da massa efetiva dá resultados que podem estar de pleno acordo com o valor experimental ( $21,5 \text{ cm}^{-1}$ ), para isso basta ajustarmos adequadamente o parâmetro.

Assim, com o objetivo de encontrarmos o valor experimental para o desdobramento dos níveis, temos apenas que variar o parâmetro  $\chi$  no cálculo numérico. O valor experimental é encontrado quando  $\chi^2 = 0,10459$ . Desta forma, de um outro ponto de vista, aqui também fica explícita uma relação entre a constante de acoplamento e a frequência ( $\frac{C}{\omega^2} = \chi m$ ), pois  $k_0 = m\omega^2$  e  $\chi$  é o valor da razão  $\frac{C}{k_0}$ .

Por outro lado, usando a aproximação de Landau, reorganizamos a expressão original do desdobramento para mostrá-la em termos de uma relação entre a expressão sem acoplamento e a que depende do acoplamento. Na análise gráfica comparativa entre a aproximação numérica de nossos resultados e os dados obtidos por uma expressão, ajustada aos dados numéricos, construída a partir da expressão correspondente de Landau, vimos que houve um bom acordo entre as duas formas para o desdobramento. Em particular, para valores menores do parâmetro  $\chi$  há um melhor ajuste do que para valores maiores de  $\chi$ , justamente na região onde se encontra o valor obtido experimentalmente.

Ressaltamos que o propósito do nosso trabalho não foi somente a busca e a obtenção de resultados para o desdobramento dos níveis, mais do que isso, a forma como calculamos esse desdobramento de níveis também foi nosso foco de atenção. Nesse sentido, a conclusão de que a massa efetiva tem um papel importante na descrição deve ser enfatizada. No estudo do fenômeno de tunelamento de A. O. Caldeira e J. A. Leggett em [25], os autores também já tinham obtido uma massa efetiva (que incorpora os efeitos de outros graus de liberdade), e que se apresenta como agente causador de modificação do processo de tunelamento, embora este estudo não tenha sido realizado para descrever a molécula de malonaldeído.

Como no presente caso temos apenas dois dados experimentais, a saber, a altura da barreira e a separação entre os oxigênios, nossa descrição fica dependente do único parâmetro desconhecido  $\chi$ , presente na massa efetiva, ou seja, o potencial

é completamente caracterizado pelos dados experimentais e toda dependência com o banho e o acoplamento, variáveis desconhecidas, se manifesta através da massa efetiva. Assim, verificamos que o procedimento desenvolvido, levando-se em conta que ele nos dá uma hamiltoniana efetiva que não depende dos detalhes da descrição envolvida, pode ser de bastante utilidade no estudo dos efeitos de acoplamentos de graus de liberdade, associados a um banho efetivo, no tunelamento quântico de barreiras de potencial.

# Apêndice A

## A Transformada de Weyl e os Operadores

No segundo capítulo utilizamos a transformada de Weyl para mapear os operadores. Vamos aqui discutir um pouco mais essa transformada. Assim, nosso ponto de partida [30]

$$a_w(p, q) = \int e^{\frac{i}{\hbar}q\eta} \left\langle p + \frac{\eta}{2} \left| \hat{A} \right| p - \frac{\eta}{2} \right\rangle d\eta. \quad (\text{A.1})$$

é a transformada de Weyl do operador  $\hat{A}$  com respeito aos operadores de momento e coordenada  $\hat{p}$  e  $\hat{q}$ .

É possível encontrarmos o operador  $\hat{A}$  a partir de sua transformada de Weyl  $a_w(p, q)$ . Após algumas manipulações algébricas chegamos à expressão [30]

$$\hat{A} = \int \delta(q - \hat{q}) \delta(p - \hat{p}) e^{\frac{\hbar}{2i} \frac{\partial}{\partial p} \frac{\partial}{\partial q}} a_w(p, q) dp dq. \quad (\text{A.2})$$

Para achar o operador  $\hat{A}$  partir de (A.2) devemos primeiramente calcular

$$e^{\frac{\hbar}{2i} \frac{\partial}{\partial p} \frac{\partial}{\partial q}} a_w(p, q) \quad (\text{A.3})$$

e depois substituir as variáveis  $q$  e  $p$  pelos operadores  $\hat{q}$  e  $\hat{p}$ . Aqui devemos manter os operadores de coordenadas à esquerda dos operadores de momento.

De forma geral temos

$$\hat{A} = \frac{1}{2^n} \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} \hat{p}^k f(\hat{q}) \hat{p}^{n-k} \equiv f(q) p^n, \quad (\text{A.4})$$

onde o símbolo  $\rightleftharpoons$  significa a associação através da transformada de Weyl.

Agora, vamos mostrar alguns exemplos:

a)  $f(q) \rightleftharpoons f(\hat{q})$ .

Neste caso temos somente a função dependente da posição, isto é,  $p^n = 1$ , logo  $n = 0$ . Usando (A.4), temos

$$f(q)p^0 \rightleftharpoons \frac{1}{2^0} \sum_{k=0}^0 \binom{0}{k} \hat{p}^0 f(\hat{q}) \hat{p}^{0-0} = f(\hat{q}). \quad (\text{A.5})$$

b)  $p \rightleftharpoons \hat{p}$ .

Agora a função  $f(q) = 1$ . Novamente, usando (A.4) obtemos

$$p \rightleftharpoons \frac{1}{2^1} \sum_{k=0}^1 \binom{1}{k} \hat{p}^k \hat{p}^{1-k} = \frac{1}{2} (\hat{p} + \hat{p}) = \hat{p}. \quad (\text{A.6})$$

c)  $f(q)p \rightleftharpoons \frac{1}{2} \{f(\hat{q}), \hat{p}\}$ .

$$f(q)p \rightleftharpoons \frac{1}{2^1} \sum_{k=0}^1 \binom{1}{k} \hat{p}^k f(\hat{q}) \hat{p}^{1-k} = \frac{1}{2} [f(\hat{q})\hat{p} + \hat{p}f(\hat{q})] = \frac{1}{2} \{f(\hat{q}), \hat{p}\}. \quad (\text{A.7})$$

d)  $f(q)p^2 \rightleftharpoons \frac{1}{4} \{\{f(\hat{q}), \hat{p}\}, \hat{p}\}$ .

$$\begin{aligned} f(q)p^2 \rightleftharpoons \frac{1}{2^2} \sum_{k=0}^2 \binom{2}{k} \hat{p}^k f(\hat{q}) \hat{p}^{2-k} &= \frac{1}{4} [f(\hat{q})\hat{p}^2 + 2\hat{p}f(\hat{q})\hat{p} + \hat{p}^2 f(\hat{q})] \\ &= \frac{1}{4} \{\{f(\hat{q}), \hat{p}\}, \hat{p}\}. \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Analogamente, chegamos à expressão

$$f(q)p^n \rightleftharpoons \frac{1}{2^n} \{\dots \{f(\hat{q}), \hat{p}\}, \hat{p}\}, \hat{p}\}, \dots, \hat{p}\}, \quad (\text{A.9})$$

onde existem  $n$  anti-comutadores.

Portanto, observamos que a hamiltoniana escrita como uma função no espaço de fase quântico,

$$\mathcal{H}_w(q, p) = f(q)p^2 + V(q) \quad (\text{A.10})$$

é equivalente à hamiltoniana

$$\frac{1}{4}\{\{f(\hat{q}), \hat{p}\}, \hat{p}\} + V(\hat{q}) \tag{A.11}$$

escrita em termos dos operadores  $\hat{q}$  e  $\hat{p}$ . Como o procedimento de F. F. de Souza Cruz, M Ruzzi e A. C. K. Schmidt [11] é baseado numa expressão do tipo (A.11), este resultado nos aponta para a equivalência das descrições.

# Apêndice B

## O Estado Coerente do Oscilador Harmônico

### B.1 Propriedades dos estados $|\alpha\rangle$

Vamos denotar, para o estado coerente de um oscilador harmônico, o autovetor do operador  $a$  com autovalor  $\alpha$ , por  $|\alpha\rangle$ , isto é,

$$a |\alpha\rangle = \alpha |\alpha\rangle. \quad (\text{B.1})$$

Para estudar algumas propriedades dos estados  $|\alpha\rangle$  vamos expandir esses estados na base dos estados estacionários  $|\phi_n\rangle$  do oscilador harmônico

$$|\alpha\rangle = \sum_n c_n(\alpha) |\phi_n\rangle. \quad (\text{B.2})$$

Aplicamos o operador  $a$  naquela expansão

$$a |\alpha\rangle = \sum_n c_n(\alpha) \sqrt{n} |\phi_{n-1}\rangle \quad (\text{B.3})$$

e substituímos a expressão (B.3) em (B.1) obtendo

$$c_{n+1}(\alpha) = \frac{\alpha}{\sqrt{n+1}} c_n(\alpha). \quad (\text{B.4})$$

Da relação acima, encontramos, por recorrência, todos os coeficientes  $c_n(\alpha)$  em função de  $c_0$

$$c_n(\alpha) = \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} c_0(\alpha). \quad (\text{B.5})$$

De (B.5) segue que, quando  $c_0(\alpha)$  é fixado, todos os  $c_n(\alpha)$  também são fixados. O vetor  $|\alpha\rangle$  é, portanto, único para cada fator multiplicativo. Escolhemos  $c_0(\alpha)$  real e positivo e normalizamos o estado  $|\alpha\rangle$ , determinando assim sua completeza. Nesse caso, os coeficientes  $c_n(\alpha)$  satisfazem

$$\sum_n |c_n(\alpha)|^2 = |c_0(\alpha)|^2 \sum_n \frac{|\alpha|^{2n}}{n!} = |c_0(\alpha)|^2 e^{|\alpha|^2} = 1. \quad (\text{B.6})$$

A partir da expressão acima encontramos o valor para  $c_0(\alpha)$

$$c_0(\alpha) = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \quad (\text{B.7})$$

e finalmente

$$|\alpha\rangle = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \sum_n \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |\phi_n\rangle \quad (\text{B.8})$$

## B.2 O Operador $D(\alpha)$ : A Função de Onda

$|\varphi_\alpha(x)\rangle$

Consideremos agora  $D(\alpha)$  como sendo um operador definido como

$$D(\alpha) = e^{\alpha a^\dagger - \alpha^* a}. \quad (\text{B.9})$$

O operador  $D(\alpha)$  é unitário, isto é,

$$D(\alpha)D^\dagger(\alpha) = D^\dagger(\alpha)D(\alpha) = 1, \quad (\text{B.10})$$

com  $D^\dagger(\alpha) = e^{\alpha^* a - \alpha a^\dagger}$ .

Podemos ainda escrever

$$D(\alpha) = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} e^{\alpha a^\dagger} e^{-\alpha^* a}, \quad (\text{B.11})$$

conhecida como relação de Baker-Hausdorff. Agora, calculando a ação do operador  $D(\alpha)$  sobre o estado fundamental, onde

$$e^{-\alpha^* a} |\phi_0\rangle = \left(1 - \alpha^* a + \frac{\alpha^{*2}}{2!} a^2 + \dots\right) |\phi_0\rangle = |\phi_0\rangle, \quad (\text{B.12})$$

temos

$$\begin{aligned} D(\alpha) |\phi_0\rangle &= e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} e^{\alpha a^\dagger} |\phi_0\rangle = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \sum_n \frac{(\alpha a^\dagger)^n}{n!} |\phi_0\rangle \\ &= e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \sum_n \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |\phi_n\rangle. \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

Comparando (B.8) e (B.13) temos que

$$|\alpha\rangle = D(\alpha) |\phi_0\rangle.$$

O operador  $D(\alpha)$  é, portanto, uma transformação unitária que leva o estado fundamental  $|\phi_0\rangle$  em um estado coerente  $|\alpha\rangle$ . Assim, utilizamos a notação

$$\varphi_\alpha(x) = \langle x | \alpha \rangle \quad (\text{B.14})$$

para caracterizar o estado coerente  $|\alpha\rangle$  na representação  $|x\rangle$  e, para calcularmos  $\varphi_\alpha(x)$ , escrevemos o operador  $\alpha a^\dagger - \alpha^* a$  em termos de  $x$  e  $p$

$$= \alpha a^\dagger - \alpha^* a = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \left( \frac{\alpha - \alpha^*}{\sqrt{2}} \right) x - \frac{i}{\sqrt{m\hbar\omega}} \left( \frac{\alpha + \alpha^*}{\sqrt{2}} \right) p.$$

Usando (B.11) e a expressão acima obtemos

$$D(\alpha) = e^{\alpha a^\dagger - \alpha^* a} = e^{\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \left( \frac{\alpha - \alpha^*}{\sqrt{2}} \right) x} e^{-\frac{i}{\sqrt{m\hbar\omega}} \left( \frac{\alpha + \alpha^*}{\sqrt{2}} \right) p} e^{\frac{\alpha^{*2} - \alpha^2}{4}}. \quad (\text{B.15})$$

Logo,

$$\varphi_\alpha(x) = e^{\frac{\alpha^{*2} - \alpha^2}{4}} e^{\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \left( \frac{\alpha - \alpha^*}{\sqrt{2}} \right) x} \left\langle x \left| e^{-\frac{i}{\sqrt{m\hbar\omega}} \left( \frac{\alpha + \alpha^*}{\sqrt{2}} \right) p} \right| \phi_0 \right\rangle. \quad (\text{B.16})$$

O operador  $e^{-\frac{i\lambda p}{\hbar}}$  efetua uma translação ao longo do eixo  $x$ , ou seja,

$$\left\langle x \left| e^{-\frac{i}{\sqrt{m\hbar\omega}} \left( \frac{\alpha + \alpha^*}{\sqrt{2}} \right) p} \right. = \left\langle x - \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\alpha + \alpha^*) \right| \quad (\text{B.17})$$

Substituindo (B.17) em (B.16) temos

$$\varphi_\alpha(x) = e^{\frac{\alpha^{*2}-\alpha^2}{4}} e^{\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \left(\frac{\alpha-\alpha^*}{\sqrt{2}}\right) x} \phi_0 \left( x - \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\alpha + \alpha^*) \right) \quad (\text{B.18})$$

e se na expressão acima escrevermos  $\alpha$  e  $\alpha^*$  em função de  $\langle x \rangle_\alpha$  e  $\langle p \rangle_\alpha$  teremos

$$\varphi_\alpha(x) = e^{i\theta_\alpha} e^{i\langle p \rangle_\alpha x \hbar} \phi_0(x - \langle x \rangle_\alpha), \quad (\text{B.19})$$

onde o fator de fase global é definido por

$$e^{i\theta_\alpha} = e^{\frac{\alpha^{*2}-\alpha^2}{4}}.$$

A relação (B.19) mostra que  $\varphi_\alpha$  pode ser obtida a partir da função de onda do oscilador harmônico do estado fundamental  $\phi_0(x)$ . Uma observação importante é que para tal obtenção é suficiente transladar esta função ao longo do eixo  $Ox$  pela quantidade  $\langle x \rangle_\alpha$  e multiplicá-la pela oscilação exponencial  $e^{i\langle p \rangle_\alpha x \hbar}$  (o fator  $e^{i\theta_\alpha}$  pode ser omitido). Se substituirmos  $\phi_0$  em (B.19) pela sua expressão explícita

$$\varphi_\alpha(x) = e^{i\theta_\alpha} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \exp \left\{ - \left[ \frac{x - \langle x \rangle_\alpha}{2\Delta x_\alpha} \right]^2 + i\langle p \rangle_\alpha \frac{x}{\hbar} \right\}, \quad (\text{B.20})$$

a forma do pacote de onda associado ao estado coerente  $|\alpha\rangle$  é dada por

$$|\varphi_\alpha(x)|^2 = \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} \exp \left\{ - \frac{1}{2} \left[ \frac{x - \langle x \rangle_\alpha}{\Delta x_\alpha} \right]^2 \right\}. \quad (\text{B.21})$$

Portanto, para qualquer estado  $|\alpha\rangle$ , obtemos um pacote de onda gaussiano. Este fato deve ser comparado com o fato de que produto  $\Delta x_\alpha \Delta p_\alpha$  é sempre mínimo.

### B.3 O produto escalar de dois estados

Os estados  $|\alpha\rangle$  são autovetores do operador não hermiteano  $a$ , portanto, não há razão óbvia para estes estados satisfazerem as relações de ortogonalidade e fechamento. Isto é o que vamos investigar nessa seção.

Consideremos dois autoestados  $|\alpha\rangle$  e  $|\alpha'\rangle$  do operador  $a$ . A partir da expressão (B.8) temos o produto escalar destes dois estados

$$\langle\alpha|\alpha'\rangle = \sum_n c_n^*(\alpha)c_n(\alpha'), \quad (\text{B.22})$$

ou seja, temos que

$$\langle\alpha|\alpha'\rangle = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} e^{-\frac{|\alpha'|^2}{2}} \sum_n \frac{(\alpha^*\alpha')^n}{n!} = e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} e^{-\frac{|\alpha'|^2}{2}} e^{\alpha^*\alpha'}. \quad (\text{B.23})$$

Da última expressão, concluímos que

$$|\langle\alpha|\alpha'\rangle|^2 = e^{-|\alpha-\alpha'|^2} \quad (\text{B.24})$$

e que o produto escalar entre dois autoestados do operador  $a$  somente é nulo assintoticamente. Entretanto, vamos mostrar que qualquer estado  $|\alpha\rangle$  satisfaz a relação de fechamento

$$\frac{1}{\pi} \int_{\gamma} |\alpha\rangle\langle\alpha| d\{Re(\alpha)\}d\{Im(\alpha)\} = 1 \quad (\text{B.25})$$

Prova: usando em (B.25) a expressão (B.8) temos

$$\frac{1}{\pi} \int_{\epsilon} \int_{\gamma} e^{-|\alpha|^2} \sum_n \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |\phi_n\rangle \sum_m \frac{\alpha^{*m}}{\sqrt{m!}} \langle\phi_m| d\{Re(\alpha)\}d\{Im(\alpha)\}. \quad (\text{B.26})$$

Fazendo uma transformação para coordenadas polares do plano complexo com  $\alpha = \rho e^{i\theta}$ , temos

$$\frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \rho d\rho \int_0^{2\pi} e^{-\rho^2} \sum_{n,m} e^{i(n-m)\phi} \frac{\rho^{n+m}}{\sqrt{n!m!}} |\phi_n\rangle\langle\phi_m| d\phi. \quad (\text{B.27})$$

Calculamos a integral sobre a variável  $\phi$  como

$$\int_0^{2\pi} e^{i(n-m)\phi} d\phi = 2\pi\delta_{nm},$$

o que nos leva a

$$\sum_n I_n \frac{1}{n!} |\phi_n\rangle\langle\phi_n| = 1, \quad (\text{B.28})$$

onde

$$I^n = 2 \int_0^\infty \rho e^{-\rho^2} \rho^{2n} d\rho = \int_0^\infty e^{-u} u^n du, \quad (\text{B.29})$$

integrando por partes encontramos a relação de recorrência

$$I_n = nI_{n-1}, \quad (\text{B.30})$$

cujas soluções são

$$I_n = n! I_0 = n!. \quad (\text{B.31})$$

Substituindo o resultado encontrado na expressão (B.31) em (B.28) escrevemos em (B.25)

$$\sum_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n| = 1, \quad (\text{B.32})$$

que é uma relação bem conhecida, e assim provamos a relação.

Baseados nessas propriedades é que podemos usar o espaço dos estados coerentes como base para expansões e, em particular, no método de coordenadas geradoras.

# Apêndice C

## Cálculo dos elementos de matriz

No capítulo 5 procuramos obter o desdobramento dos níveis de energia por um método variacional que utiliza uma base de oscilador harmônico auxiliar, expressão (5.3), para efetuar a diagonalização da hamiltoniana efetiva, encontrando para esta a expressão (5.4). Neste apêndice vamos mostrar como foi realizado o cálculo dos elementos de matriz, na base do oscilador harmônico auxiliar, utilizados no cálculo numérico.

A solução para a equação de Schrödinger de um oscilador harmônico, no nosso caso dada pela expressão (5.3), é conhecida e é dada por

$$\Psi_n(\xi) = \mathcal{N}_n e^{-\frac{\xi^2}{2}} \mathcal{H}_n(\xi), \quad (\text{C.1})$$

onde

$$\mathcal{N}_n = \frac{1}{\sqrt{\sqrt{\pi} n! 2^n}}, \quad (\text{C.2})$$

e  $\mathcal{H}_n(\xi)$  o respectivo polinômio de Hermite.

Como é conhecido, essas soluções são ortogonalizadas

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n^*(\xi) \Psi_m(\xi) d\xi = \delta_{nm}. \quad (\text{C.3})$$

Em seguida, diagonalizamos a hamiltoniana, obtida na expressão (5.4), na base dos estados do potencial auxiliar. Assim, os elementos de matriz da hamiltoniana

(5.4) serão

$$\begin{aligned}\bar{H}_{nm} &= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n^*(\xi) \bar{H} \Psi_m(\xi) d\xi \\ &= \mathcal{N}_n \mathcal{N}_m \left[ \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\xi^2}{2}} \mathcal{H}_n(\xi) \left( C_1 \frac{d^2}{d\xi^2} + C_2 \xi^2 + C_3 \xi^4 + C_4 \right) e^{-\frac{\xi^2}{2}} \mathcal{H}_m(\xi) \right] d\xi,\end{aligned}\quad (C.4)$$

onde  $C_1 = -1$ ,  $C_2 = -4$ ,  $C_3 = \frac{2\hbar\omega_{aux}}{h}$  e  $C_4 = \frac{2\hbar}{\hbar\omega_{aux}}$ .

Utilizando as propriedades

$$\xi = \frac{1}{\sqrt{2}}(a + a^\dagger) \quad (C.5)$$

$$\frac{d}{d\xi} = \frac{1}{\sqrt{2}}(a - a^\dagger) \quad (C.6)$$

$$(aa^\dagger)\Psi_n = (n+1)\Psi_n \quad (C.7)$$

$$(a^\dagger a)\Psi_n = n\Psi_n \quad (C.8)$$

$$(a)^j \Psi_n = \sqrt{n(n-1)\dots(n-j+1)} \Psi_{n-j} \quad (C.9)$$

$$(a^\dagger)^j \Psi_n = \sqrt{(n+1)\dots(n+j)} \Psi_{n+j}, \quad (C.10)$$

com  $j$  e  $n$  inteiros, calculamos, por partes, os elementos de matriz da expressão (C.4)

i)

$$\begin{aligned}& \left[ \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\xi^2}{2}} \mathcal{H}_n(\xi) \left( C_1 \frac{d^2}{d\xi^2} \right) e^{-\frac{\xi^2}{2}} \mathcal{H}_m(\xi) \right] d\xi = \\ &= \frac{C_1}{2} \left[ \sqrt{m(m-1)} \delta_{n,m-2} + \sqrt{(m+1)(m+2)} \delta_{n,m+2} - (2m+1) \delta_{n,m} \right]\end{aligned}\quad (C.11)$$

ii)

$$\begin{aligned}& \left[ \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\xi^2}{2}} \mathcal{H}_n(\xi) (C_2 \xi^2) e^{-\frac{\xi^2}{2}} \mathcal{H}_m(\xi) \right] d\xi = \\ &= \frac{C_2}{2} \left[ \sqrt{m(m-1)} \delta_{n,m-2} + \sqrt{(m+1)(m+2)} \delta_{n,m+2} + (2m+1) \delta_{n,m} \right]\end{aligned}\quad (C.12)$$

iii)

$$\begin{aligned}& \left[ \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\xi^2}{2}} \mathcal{H}_n(\xi) (C_3 \xi^4) e^{-\frac{\xi^2}{2}} \mathcal{H}_m(\xi) \right] d\xi = \\ &= \frac{C_3}{4} \left[ \sqrt{(m+1)(m+2)(m+3)(m+4)} \delta_{n,m+4} + [6m(m+1) + 3] \delta_{n,m} \right. \\ &+ (4m+6) \sqrt{(m+1)(m+2)} \delta_{n,m+2} + (4m-2) \sqrt{m(m-1)} \delta_{n,m-2} \\ &\left. + \sqrt{m(m-1)(m-2)(m-3)} \delta_{n,m-4} \right]\end{aligned}\quad (C.13)$$

iv)

$$\left[ \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\xi^2}{2}} \mathcal{H}_n(\xi) C_4 e^{-\frac{\xi^2}{2}} \mathcal{H}_m(\xi) \right] d\xi = C_4 \delta_{n,m}. \quad (\text{C.14})$$

A matriz a ser diagonalizada é a soma de todos os itens acima. Rearrajando os coeficientes encontramos

$$\begin{aligned} \bar{H}_{nm} = & \frac{C_3}{4} \sqrt{(m+1)(m+2)(m+3)(m+4)} \delta_{n,m+4} + \\ & + \left[ \frac{C_1}{2} + \frac{C_2}{2} + \frac{C_3}{4}(4m+6) \right] \sqrt{(m+1)(m+2)} \delta_{n,m+2} + \\ & + \left\{ \left( -\frac{C_1}{2} + \frac{C_2}{2} \right) (2m+1) + \frac{C_3}{4} [6m(m+1)+3] + C_4 \right\} \delta_{n,m} + \\ & + \left[ \frac{C_1}{2} + \frac{C_2}{2} + \frac{C_3}{4}(4m-2) \right] \sqrt{m(m-1)} \delta_{n,m-2} + \\ & + \frac{C_3}{4} \sqrt{m(m-1)(m-2)(m-3)} \delta_{n,m-4}. \end{aligned} \quad (\text{C.15})$$

A matriz (C.15) é usada no cálculo numérico para encontrar os autovalores e autofunções da hamiltoniana de interesse. Usamos, como parte do programa de cálculo numérico, a subrotina "Eigen", que diagonaliza essa matriz de entrada. Aplicamos adicionalmente um método iterativo de efetuar a diagonalização que aumenta em quatro ordens a dimensão da matriz a cada iteração, e o cálculo é interrompido quando a diferença entre os autovalores, do estado fundamental, da penúltima iteração e da última forem da ordem de  $10^{-7}$ . No caso específico da hamiltoniana apresentada para o malonaldeído, ajustada a partir dos dados experimentais, esse procedimento nos leva a uma matriz de dimensão 42, que satisfaz a condição de convergência pré-estabelecida.

# Referências Bibliográficas

- [1] S. Takagi, *Macroscopic Quantum Tunneling*, Cambridge University Press, (2002).
- [2] E. Chudnovsky and J. Tejada, *Macroscopic Quantum Tunneling of the Magnetic Moment*, Cambridge University Press, (1998).
- [3] R. P. Bell, *The Tunnel Effect in Chemistry*, Chapman and Hall Ltd, London, (1980).
- [4] N. Makri and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **86**, 1451 (1987).
- [5] N. Makri and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **87**, 5781 (1987).
- [6] N. Makri and W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **91**, 4026 (1989).
- [7] S. Baughcum, R. W. Duerst, W. F. Rowe, Z. Smith and E. Bright Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 6296 (1981).
- [8] S. Baughcum, R. W. Duerst, Z. Smith and E. Bright Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 2260 (1984).
- [9] D. L. Hill and J. A. Wheeler, *Phys. Rev.* **89**, 1106 (1953).
- [10] J. J. Griffin and J. A. Wheeler, *Phys. Rev.* **108**, 311 (1957).
- [11] F. F. de Souza Cruz, M Ruzzi and A. C. K. Schmidt, *J. Chem. Phys.* **109**, 4028 (1998).
- [12] D. Galetti, *J. Phys G: Nucl. Phys.* **11**, 711 (1985).
- [13] L. Landau e E. Lifshitz, *Quantum Mechanics*, Pergamon, NY, (1997).

- [14] P. Ring and P. Schuck, *The Nuclear Many-Body Problem*, Springer Verlag, NY, (1980).
- [15] L. Lathouwers and P. Van Leuven, *Chem. Phys. Lett.* **67**, 436 (1979).
- [16] A. F. R. de Toledo Piza and E. J. de Passos, *Il Nuovo Cimento* **45**(B), 1 (1978).
- [17] A. F. R. de Toledo Piza, E. J. V. de Passos, D. Galetti, M. C. Nemes and M. M. Watanabe, *Phys Rev. C*, **15**(4), 1477 (1977).
- [18] A. F. R. de Toledo Piza and E. J. V. de Passos, *Phys. Rev. C* **21**(1), 425 (1980).
- [19] H. Weyl, *Z. Phys.* **46**, 1 (1927)
- [20] E. Wigner, *Phys. Rev.* **40**, 749 (1932)
- [21] G. Gamow, *Z. Physik* **52**, 510 (1928)
- [22] E. Condon and R. W. Gurney, *Phys. Rev.* **33**, 127 (1929)
- [23] D. M. Dennison, G. E. Uhlenbeck, *Phys. Rev.* **41**, 313 (1932).
- [24] W. H. Miller, *J. Phys. Chem.* **87**, 3811 (1983).
- [25] A. O. Caldeira and A. J. Leggett, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 211 (1981).
- [26] E. M. Fluder and J. R. de La Vega, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 5265 (1978).
- [27] D. M. Brink, M. C. Nemes and D. Vautherin, *Annals of Physics* **147**, 171 (1983).
- [28] E. J. V. Passos and F. F. de Souza Cruz, *Phys. Rev. C* **24**, 690 (1981).
- [29] A. C. K. Schmidt, *Dissertação de Mestrado*, UFSC, agosto de 1995.
- [30] S. R. de Groot and L. G. Suttorp, *Foundations of Electrodynamics*, North-Holland, Amsterdam, (1972)