UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

ANALISE CLASSICO-QUANTICA DO OSCILADOR DE MORSE NA
PRESENÇA DE UM CAMPO DEPENDENTE DO TEMPO

Ricardo Fujiwara

Dissertação apresentada ao
Instituto de Física e Química de São Carlos
para a obtenção do título de
Mestre em Física Básica

Orientador: Prof. Dr. José Eduardo Martinho Hornos

USP/IFSC/SBI

8-2-000993

Departamento de Física e Ciência dos Mate.
São Carlos-1993

**IFSC UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**
Instituto de Física e Química de São Carlos

Fone (0162) 72-6222
Fax (0162) 72-2218

Av. Dr. Carlos Botelho, 14
Caixa Postal 369
CEP 13560.970 - São Carlos - S
Brasil

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE RICARDO FUJIMURA APRESENTADA AO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 20/05/1993

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Jose Eduardo Martinho Hornos

Prof. Dr. Marcos Henrique Degani

Prof. Dr. Roberto Luzzi

Aos meus pais

Toshiyuki e Silvia

e aos meus irmãos

Carlos, Sueli, Eduardo e Claudio

AGRADECIMENTOS

Ao professor Hornos pela sua dedicação ao iniciar-me na carreira científica, ao Jean pelas valiosas sugestões dadas a este trabalho, ao Mauro e ao Esmerindo que ajudaram no meu aprendizado na área de computação, a minha namorada Suzana que sempre foi uma excelente companheira e amiga, aos meus irmãos Carlos e Eduardo pela força que deram em todos estes anos, e aos meus pais Silvia e Toshiyuki por tudo.

Este trabalho foi financiado pela Fundação de
Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

RESUMO

Uma análise do oscilador de Morse na presença de um campo de radiação periódico é apresentada no presente trabalho. São usadas três técnicas distintas para a obtenção da evolução temporal deste sistema, a primeira consiste em expandir a função de onda diretamente na base do hamiltoniano não perturbado, cuja funções são conhecidas, a segunda é uma generalização deste método em que é incorporado na equação de Schrodinger informações a cerca da interação do campo de radiação com o oscilador, e na última apresentamos um método cuja solução possui um alto grau de analiticidade, onde um conjunto de equações recorrentes fornecem a evolução do sistema. Finalmente realizamos uma comparação da teoria quântica com a teoria clássica deste sistema, para o qual encontramos uma boa concordancia na energia absorvida em função do tempo para determinados regimes.

ÍNDICE

INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 1 OSCILADOR DE MORSE	
O Modelo	5
Solução Analítica	13
CAPÍTULO 2 OPERADOR EVOLUÇÃO TEMPORAL	
2.1 Determinação do Operador	18
2.2 Ação do operador numa auto função de Morse	23
CAPÍTULO 3 OSCILADOR DE MORSE FORÇADO	
3.1 Apresentação	25
3.2 Método Walker and Preston (WP)	26
3.3 Generalização do Método Walker and Preston (GWP)	27
3.4 Relação de Recorrência (RR)	30
3.5 Teoria clássica	33
CAPÍTULO 4 RESULTADOS E CONCLUSÕES	36
APÊNDICE	46
REFERÊNCIAS	53

INTRODUÇÃO

A importância dos processos de excitação por múltiplos fótons em sistemas moleculares, sugere um maior aprofundamento na compreensão da interação da matéria com o campo eletromagnético. Esta discussão foi retomada recentemente na medida que estudos teóricos^{1,2} e experimentais^{4,5}, sobre dissociação molecular por excitação de múltiplos fótons, demonstram que moléculas atômicas podem ser dissociadas quando submetidas a intensa radiação de laser.

Vários fatores são responsáveis pela complexidade dessas espécies moleculares, mesmo se considerarmos sistemas simples como o Ácido Fluorídrico (HF) que é o objeto de estudo do presente trabalho. A descrição física a partir da solução *ab initio* das equações de Schrodinger é obstruída pela existência de vários núcleos e elétrons interagindo Columbianamente. A presença de um campo elétrico dependente do tempo torna essa alternativa tecnicamente inviável. A teoria de perturbação dependente do tempo, poderia ser utilizada para amenizar estas dificuldades, mas ela só é capaz de fornecer uma descrição física do sistema quando a intensidade do campo de radiação é baixa, portanto não é adequada para a descrição de excitações moleculares.

Para possibilitar uma abordagem teórica de sistemas moleculares, vários modelos aproximativos foram elaborados para substituir a análise a partir de primeiros princípios. O modelo que

utilizado neste trabalho é o oscilador de Morse⁶. A principal vantagem desse modelo, é a concordância qualitativa do espectro vibracional com os resultados experimentais. Uma outra característica atrativa é sua solubilidade em termos de funções analíticas. A limitação básica do modelo advém de seu caráter unidimensional, que será discutida adiante.

O oscilador de Morse na presença de um campo de radiação (oscilador de Morse forçado), é um modelo conveniente para a investigação de fenômenos de excitação e fotodissociação de moléculas diatômicas. O hamiltoniano que descreve este modelo é

$$H(x,t) = - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + D \left(e^{-2a(x-x_0)} - 2e^{-a(x-x_0)} \right) + A_0 x \cos(\omega t) . \quad (i)$$

Os dois primeiros termos, correspondem ao oscilador de Morse livre, e o terceiro o campo de radiação. Com o acréscimo deste último, a função de onda não é mais separável numa parte puramente temporal e noutra com a dependência espacial. Deste modo temos que resolver uma equação diferencial parcial a duas variáveis, ao invés de uma equação diferencial ordinária com condições de contorno.

Raros são os sistemas, para os quais é possível encontrarmos uma solução exata para a propagação temporal da função de onda. Um desses casos é a partícula livre que interage com o campo

de radiação representado pelo termo $A_0 x \cos(\omega t)$. O operador evolução $U_0(t, t_0)$, que propaga o sistema do instante inicial t_0 para um instante t , admite uma forma analítica fechada.

A obtenção e análise das soluções do Hamiltoniano (i), é o principal objeto desta dissertação. Este Hamiltoniano possui solução exata na ausência do campo externo ou na ausência do potencial de Morse. Quando negligenciamos o campo externo podemos calcular a função de onda em termos das auto funções de Morse. Se ao contrário negligencia-se o potencial, e mantém-se o campo externo podemos calcular o operador evolução exato $U_0(t, t_0)$.

Nosso ponto de partida é o uso de ambos limites de analiticidade para a obtenção da função de onda do oscilador de Morse forçado. Uma técnica na abordagem deste problema, foi proposta por Walker and Preston³ (WP), e consiste em expandir a função de onda na base do Hamiltoniano não perturbado, de maneira a aproveitar as soluções do oscilador de Morse. Alternativamente apresentamos uma generalização do método (WP), em que transformamos a equação de Schrodinger dependente do tempo a partir do conhecimento do operador evolução. A nova equação contém as informações sobre a presença do campo de radiação. Finalmente propomos um conjunto de equações recorrentes que descrevem a propagação temporal deste sistema baseadas em hipóteses gerais de analiticidade.

Motivados pelos recentes estudos envolvendo um melhor entendimento das manifestações da mecânica quântica em conjunção ao caos clássico, nós apresentamos neste trabalho uma comparação da teoria clássica com a teoria quântica para o oscilador de Morse forçado.

O conteúdo desta dissertação é organizada como se segue. No capítulo 1 apresentamos uma análise do oscilador de Morse , e a determinação de sua solução analítica. No capítulo 2 expomos uma discussão do operador evolução $U_0(t, t_0)$, enfatizando sua importância na aplicação da resolução do oscilador de Morse forçado e também num outro modelo semelhante. No terceiro capítulo são apresentadas as técnicas de resolução para a sua propagação temporal. O último é reservado a discussão dos resultados e conclusões.

CAPÍTULO 1

OSCILADOR DE MORSE

1.1 O MODELO

Um tratamento teórico da molécula diatômica é apresentado nesta seção. Desta maneira pretendemos descrever algumas características sobre a natureza física e matemática do oscilador de Morse.

A equação de Schrodinger não relativística para uma molécula diatômica que possui n elétrons, na qual negligenciamos o efeito spin-orbita é

$$H(r,R) \Psi(r,R) = E \Psi(r,R) , \quad (1.1)$$

com $H(r,R)$ dado por:

$$H(r,R) = \sum_{k=1}^2 \frac{p_k^2}{2M_k} + \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{2m_e} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n V(r_i, r_j) + \sum_{k=1}^2 \sum_{i=1}^n V(r_i, R_k) + V(R_1, R_2) , \quad (1.2)$$

Onde R corresponde ao conjunto das coordenadas dos núcleos $R=\{R_1, R_2\}$, e r ao conjunto das coordenadas dos elétrons $r=\{r_1, r_2, \dots, r_n\}$. P_k e p_i são os momentum dos núcleos e dos elétrons respectivamente. A função $V(x_1, x_2)$ representa a interação coulombiana entre duas partículas situadas nas posições x_1 e x_2 .

Os núcleos são muito mais pesados que os elétrons, de modo que o movimento eletrônico é mais rápido do que o movimento nuclear. Como consequência deste fato podemos em princípio resolver a equação de Schrodinger para os elétrons, considerando os núcleos como pontos fixos no espaço, de modo que a solução dependa parametricamente da posição dos núcleos.

Primeiramente vamos expandir a função de onda $\Psi(r, R)$, na seguinte base:

$$\Psi(r, R) = \sum_m U_m(R) u_m(r, R) . \quad (1.3)$$

Nessa equação as funções $u_m(r, R)$ são soluções da equação de Schrodinger para os elétrons, e os elementos do conjunto R são considerados parâmetros fixos. Desta forma a equação de auto valores para $u_m(r, R)$ é

$$\left[\sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{2m_e} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n V(r_i, r_j) + \sum_{k=1}^2 \sum_{i=1}^n V(r_i, R_k) + V(R_1, R_2) \right] u_n(r, R) =$$

$$\epsilon_n(R_n) u_n(r, R) . \quad (1.4)$$

Substituindo (1.3) na (1.1) e usando (1.4), obtemos a equação para

$$\sum_{k=1}^2 \sum_m \frac{1}{2M_k} \left\{ \left[P_k^2 U_m(R) \right] u_m(r, R) + 2 \left[P_k U_m(R) \right] \left[P_k u_m(r, R) \right] + \right. \\ \left. U_m(R) \left[P_k^2 u_m(r, R) \right] \right\} + \sum_m \epsilon_m(R) U_m(R) u_m(r, R) = E \sum_m U_m(R) u_m(r, R) .$$

(1.5)

Como primeira aproximação desprezamos o segundo e terceiro termo da eq. (1.5), uma vez que as funções $u_m(r, R)$ variam muito lentamente com a coordenada R . Este procedimento até aqui realizado leva o nome de aproximação de Born-Oppenheimer⁷. Agora vamos tomar o produto escalar desta equação aproximada com as funções $u_n(r, R)$, e usar a condição de ortonormalidade , então obtemos:

$$\left[\frac{P_1^2}{2M_1} + \frac{P_2^2}{2M_2} + \epsilon_m(R) \right] U_m(R) = E U_m(R). \quad (1.6)$$

Essa é a equação do tipo Schrodinger para o movimento nuclear, onde o potencial $\epsilon_m(R)$ depende da configuração eletrônica. A partir deste ponto mudaremos a notação para o potencial fazendo,

$$\epsilon_m(R) = V_e(R_1, R_2) \quad .$$

Como iremos considerar apenas o estado eletrônico de mais baixa energia, omitiremos o índice m das auto funções $U_m(R)$

$$U_m(R) = U(R_1, R_2) \quad .$$

Deste modo a equação (1.6) pode ser escrita:

$$\left[\frac{P_1^2}{2M_1} + \frac{P_2^2}{2M_2} + V_e(R_1, R_2) \right] U(R_1, R_2) = E U(R_1, R_2) \quad . \quad (1.7)$$

A função $V_e(R_1, R_2)$ é complicada e depende dos estados eletrônicos da molécula. Como uma segunda aproximação vamos supor que o potencial dependa apenas da distância inter-nuclear. Assim sendo podemos

separar o movimento relativo do movimento do centro de massa através da seguinte mudança de coordenadas:

$$R_r = R_1 - R_2 \quad , \quad R_{cm} = \frac{M_1 R_1 + M_2 R_2}{M_1 + M_2} \quad (1.8)$$

Desta forma podemos escrever a equação de Schrodinger para a coordenada relativa R_r ,

$$\left[\frac{P_r^2}{2\mu} + V_e(|R_r|) \right] U(R_r) = E U(R_r) \quad (1.9)$$

onde μ é a massa reduzida: $\mu = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$.

A solução da equação (1.9) é separável nas funções angulares de Θ e φ , e na função que descreve a separação internuclear x , então podemos escrever:

$$\Psi(R_r) = \phi(\Theta, \varphi) X(x)/x \quad , \quad x = |R_r| \quad (1.10)$$

Substituindo (1.10) em (1.9), e anulando o número

quântico correspondente ao momentum angular do sistema, uma vez que estamos interessados apenas no modo vibracional, obtemos a equação para a separação inter-nuclear,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_e(x) \right] X(x) = E X(x) . \quad (1.11)$$

A seguir mostramos a forma para o potencial $V_e(x)$ proposta por P. Morse⁶, o qual leva o seu nome .

$$V_e(x) = D \left(e^{-2a(x-x_0)} - 2 e^{-a(x-x_0)} \right) , \quad (1.12)$$

o parâmetro a está relacionado com a largura do potencial, D corresponde a energia de dissociação e x_0 ao ponto de mínimo da função.

A função tem apenas três parâmetros ajustáveis, além de possuir uma forma analítica. Numa descrição realista da molécula diatômica, a separação inter-nuclear x não pode assumir valores negativos. No presente caso a variável x é unidimensional, isto é, ela se estende de $x=-\infty$ a $x=+\infty$ onde são impostas condições de contorno (anulamento, no caso de estados ligados). Essa é uma limitação para o uso desse potencial.

Finalmente podemos escrever a forma final do hamiltoniano que representa o modelo do oscilador de Morse,

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + D \left(e^{-2a(x-x_0)} - 2 e^{-a(x-x_0)} \right) . \quad (1.13)$$

Para o estudo de propriedades quantitativas escolhemos o Fluorídrico (HF), onde os parâmetros correspondentes se encontram na tabela 1. A figura 1 mostra o potencial de Morse proveniente da eq. (1.12), onde nota-se que para grandes valores do parametro D o oscilador de Morse se aproxima muito do oscilador Harmônico.

Tabela 1. Parâmetros de Morse para molécula de HF

$D=9.814 \times 10$	$g \text{ cm /seg}$
$a=2.219 \times 10^8$	cm^{-1}
$x_0=9.173 \times 10^{-7}$	cm
$M_H=1.674 \times 10^{-24}$	g
$M_F=31,548 \times 10^{-24}$	g

Figura 1. Potencial de Morse para alguns valores do parâmetro D .

1.2 SOLUÇÃO ANALÍTICA

Nesta seção apresentamos a solução analítica do oscilador de Morse, onde as funções de onda e os níveis de energia vibracionais são determinados. As condições de contorno para a função de onda são $X(x=\infty)=X(x=-\infty)=0$, e a equação de Schrodinger em unidades adimensionais ($\hbar=1$) é:

$$\left[-\frac{\partial^2}{\partial x^2} + D e^{-2(x-x_0)} - 2D e^{-(x-x_0)} - E \right] X(x) = 0 . \quad (1.14)$$

Introduzindo a coordenada

$$z = 2\sqrt{D} e^{-(x-x_0)} , \quad (1.15)$$

a equação (1.14) torna-se:

$$\left[-z^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} - z \frac{\partial}{\partial z} - \sqrt{D} z + \frac{1}{4} z^2 - E \right] X(z) = 0 . \quad (1.16)$$

Vamos agora definir uma nova função $F(z)$ dado por

$$X(z) = e^{-z/2} z^{iE^{1/2}} F(z), \quad (1.17)$$

onde foi extraída a função assintótica $X(z \rightarrow \infty) = e^{-z/2}$. Esta função é determinada através da eq. (1.16), mantendo-se somente os termos ticos em z , de modo que a solução da equação resultante é a função assintótica.

O termo $z^{iE^{1/2}}$ é proveniente da equação indicial da relação de recorrência quando expandimos $X(z)$ em série de potências.

A mudança de coordenada feita na eq. (1.15), juntamente com a transformação da (1.17), garante a anulação da função de onda em $z=0$, desta forma na resolução da (1.18) não é mais necessário impor esta condição de contorno.

A equação de onda para esta nova função é:

$$\left[z \frac{\partial^2}{\partial z^2} + (i 2 \sqrt{E} + 1 - z) \frac{\partial}{\partial z} + (\sqrt{D} - i \sqrt{E} - 1/2) \right] F(z) = 0. \quad (1.18)$$

A equação (1.18) tem a forma da equação de Kummer¹¹, que tem sido exaustivamente estudada pois gera uma grande família de funções

importantes. Para garantir a convergência da função $X(z)$ quando $z \Rightarrow \infty$, $F(z)$ tem que ter a forma de um polinômio finito em z . Pois desta maneira o produto desta função com o termo $\exp(-z/2)$ da eq. (1.17) se anula no infinito.

A solução da eq. (1.18) será um polinômio finito de grau n , se e somente se, impormos a condição¹¹

$$\sqrt{D} - i \sqrt{E} - 1/2 = n, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.19)$$

Como consequência desta condição a função $F(z)$ terá a forma

$$F(z) = L_n^{b_n}(z) = \sum_{m=0}^n \binom{2D^{1/2} - n - 1}{n - m} \frac{(-z)^m}{m!}, \quad (1.20)$$

onde $b_n = 2\sqrt{D} - 2n - 1$, e $L_n^{b_n}(z)$ são os polinômios de Laguerre generalizados¹³. Finalmente podemos escrever a função de onda completa para o oscilador de Morse

$$X_n(x) = A_n \exp(-\sqrt{D} e^{-(x-x_0)}) \left[2\sqrt{D} e^{-(x-x_0)} \right]^{b_n/2} L_n^{b_n}(2\sqrt{D} e^{-(x-x_0)}) \quad (1.21)$$

A constante de normalização A_n é dada por

$$A_n^2 = \left[\frac{n! (2\sqrt{D})^{-2n-1}}{\Gamma(2\sqrt{D} - n)} \right] \quad (1.22)$$

Analisando o termo $[2\sqrt{D} \exp(-(x-x_0))]^{b_n/2}$ da eq. (1.21), verificamos que para garantir a convergência da função de onda $X(x)$, quando $x \rightarrow \infty$ temos que impor $(b_n/2) \geq 0$, usando esta condição juntamente com a expressão (1.19), nós podemos escrever os níveis de energia do espectro vibracional da molécula

$$E_n = -D + 2\sqrt{D} (n + 1/2) - (n + 1/2)^2, \quad 0 \leq n \leq \sqrt{D} - 1/2, \quad (n \text{ inteiro positivo}). \quad (1.23)$$

O espaçamento entre os níveis de energia vão se aproximando conforme aumentamos o valor de n . Também é interessante notar que o oscilador de Morse possui um número finito de estados ligados, este fato é consequência da condição de convergência citada no parágrafo anterior. O espectro de energia pode também ser determinado utilizando técnicas de teoria de grupos⁸, no qual é utilizada uma álgebra $SO(2,1)$. Na figura 2 apresentamos a densidade de probabilidade para o primeiro e o último estado ligado para o HF.

Figura 2. Densidade de probabilidade para o HF. (a) Estado fundamental.
(b) Último estado excitado

CAPÍTULO 2

PROPAGADOR EVOLUÇÃO TEMPORAL

DETERMINAÇÃO DO OPERADOR

O propagador evolução temporal correspondente a um determinado sistema, é um operador que quando atua numa função $\Psi(x, t=0)$ fornece a função de onda $\Psi(x, t)$ deste sistema.

Nesta seção o nosso objetivo é a determinação do operador evolução temporal correspondente ao hamiltoniano

$$H(x, t) = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + A_0 x \cos wt . \quad (2.1)$$

Este Hamiltoniano corresponde a interação de uma partícula livre com um campo de radiação. A equação de Schrodinger dependente do tempo é

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = H(x, t) \Psi(x, t) . \quad (2.2)$$

Vamos determinar um operador $U_0(t, t_0)$ de modo que

$$\Psi(x, t) = U_0(t, t_0) \Psi(x, t=0) \quad (2.3)$$

Substituindo (2.3) em (2.2), obtemos a equação que fornece $U_0(t, t_0)$,

$$i \frac{\partial}{\partial t} U_0(t, t_0) = \left[-\frac{\partial^2}{\partial x^2} + A_0 x \cos(wt) \right] U_0(t, t_0) . \quad (2.4)$$

Para eliminarmos o termo linear em x da equação (2.4), escreveremos o propagador da seguinte maneira,

$$U_0(t, t_0) = e^{-ib(t)x} U_{01}(t, t_0) , \quad (2.5)$$

onde:

$$b(t) = (A_0/w) \sin(wt) . \quad (2.6)$$

Desta forma a equação para $U_{01}(t, t_0)$ é:

$$i \frac{\partial}{\partial t} U_{01}(t, t_0) = \left[-\frac{\partial^2}{\partial x^2} + i 2 b(t) \frac{\partial}{\partial x} - b^2(t) \right] U_{01}(t, t_0) . \quad (2.7)$$

Para eliminarmos o termo $i2b(t) \partial/\partial x$ da equação acima , faremos agora uma segunda transformação definindo o propagador $U_{02}(t, t_0)$:

$$U_{01}(t, t_0) = e^{-ic(t)P} U_{02}(t, t_0) , \quad (2.8)$$

onde:

$$c(t) = -(2A_0/w^2)[1 - \cos(wt)] \text{ e } P = -i \partial/\partial x . \quad (2.9)$$

Ficamos então com:

$$i \frac{\partial}{\partial t} U_{02}(t, t_0) = \left[-\frac{\partial^2}{\partial x^2} - b^2(t) \right] U_{02}(t, t_0) . \quad (2.10)$$

Finalmente para eliminarmos a derivada segunda em x , faremos a última transformação:

$$U_{02}(t, t_0) = e^{-itP^2} U_{03}(t, t_0) . \quad (2.11)$$

A equação resultante para $U_{03}(t, t_0)$ é:

$$i \frac{\partial}{\partial t} U_{03}(t, t_0) = - b(t) U_{03}(t, t_0) . \quad (2.12)$$

Todas as transformações realizadas até agora tiveram como objetivo obter uma equação diferencial cuja solução seja analítica, portanto integrando a equação (2.12) obtemos:

$$U_{03}(t, t_0) = \text{cte} e^{-iB(t)} , \quad \text{cte} = \text{constante} \quad (2.13)$$

onde:

$$B(t) = \int_0^t b(\tau) d\tau = (A_0/w)^2 \left[\frac{t}{2} - \frac{\text{sen}(2Wt)}{4w} \right] \quad (2.14)$$

Juntando as expressões (2.13), (2.11), (2.8) e (2.5), podemos escrever o propagador completo⁹.

$$U_0(t, t_0) = e^{-iB(t)} e^{-ib(t)x} e^{-ic(t)P} e^{-itP^2} \quad (2.15)$$

Com o intuito de enfatizar a importância do operador $U_0(t, t_0)$ na resolução de sistemas quânticos unidimensionais que interagem com um campo periódico, vamos descrever sintetizadamente um trabalho até¹⁰, onde um modelo unidimensional de um átomo com um elétron num potencial delta submetido a um campo periódico, é resolvido. A equação de Schrodinger correspondente é

$$\left[H(x, t) - \alpha \delta(x) \right] \Psi(x, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) \quad , \quad (2.16)$$

onde $H(x, t)$ é dado por (2.1), e o operador evolução correspondente por (2.15). Primeiro a equação de Schrodinger é escrita numa forma integral [apêndice A], conhecida com fórmula de Duhamel,

$$\Psi(x, t) = U_0(t, 0)\Psi(x, 0) + i\alpha \int_0^t U_0(t, 0) U_0^{-1}(s, 0) \delta(x) \Psi(x, s) ds \quad , \quad (2.17)$$

onde $\Psi(x, 0) = (\alpha/2)^{1/2} e^{-\alpha|x|/2}$, e corresponde ao único estado ligado do hamiltoniano não perturbado. A seguir escrevemos na forma integral a ação do operador $U_0(t, 0)U_0^{-1}(s, 0)$ numa função arbitrária

$f(x)$.

$$U_0(t,0)U_0^{-1}(s,0)f(x) = \frac{e^{-i[b(t)x+\pi/4]}}{[4\pi(t-s)]^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} dy f(y) e^{ib(s)y} \exp\left[\frac{i(c(t)-c(s)-x+y)^2}{4(t-s)}\right]. \quad (2.18)$$

Aplicando a expressão dada por (2.18) na equação (2.17) obtemos [apêndice c]

$$\Psi(x,t) = M(x,t) + \alpha e^{-ib(t)} \frac{1}{(i/4\pi)^{1/2}} \int_0^t ds \frac{\Psi(0,s)}{(t-s)^{1/2}} \exp\left[\frac{i(c(t)-c(s)-x)^2}{4(t-s)}\right]. \quad (2.19)$$

O primeiro termo $M(x,t)$ é dado em termos da função erro complementar (erfc)⁶, e a equação integral é resolvida numericamente.

2.2 AÇÃO DO OPERADOR NUM AUTO ESTADO DE MORSE

Vamos realizar agora uma breve discussão sobre a ação dos operadores $\exp(-ic(t)P)$ e $\exp(-itP)$, provenientes da equação (2.15),

uma função arbitrária , e mais especificamente num auto-estado de Morse.

A ação do operador $\exp(-ic(t)P)$, numa função arbitrária $f(x)$ causa apenas um deslocamento da função na cordenada x [apêndice D],

$$e^{-ic(t)P} f(x) = f(x-c(t)) . \quad (2.20)$$

Já a ação do operador $\exp(-itP^2)$, que fornece a evolução temporal de uma partícula livre, é mais complicado. É de nosso interesse calcular a quantidade $\exp(-itP^2) X_n(x)$, onde as funções $X_n(x)$ são os auto estados do oscilador de Morse. Uma maneira de determinar numericamente esta quantidade é usar a seguinte forma integral :

$$e^{-itP^2} X_n(x) = \frac{e^{-i\pi/4}}{(4\pi t)^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} dy X_n(y) \exp[(x-y)^2 i/4t] . \quad (2.21)$$

A abordagem matemática apresentada neste capítulo é de grande utilidade para o tratamento matemático dado na resolução do oscilador de Morse forçado (capítulo 3).

CAPÍTULO 3

OSCILADOR DE MORSE FORÇADO

3.1 APRESENTAÇÃO

Nesta seção apresentamos uma descrição quântica do oscilador de Morse sujeito a um campo de radiação na aproximação de dipólo elétrico (oscilador de Morse Forçado). Para este estudo assumimos que o campo pode ser representado classicamente. O hamiltoniano correspondente a este sistema é dado por:

$$H(x,t) = H_0 + A_0 x \cos(wt) , \quad (3.1)$$

onde H_0 é o Hamiltoniano não perturbado e é descrito pela equação (1.13), o termo $A_0 x \cos(wt)$ corresponde a interação do campo com o sistema.

A evolução temporal do oscilador de Morse forçado é dado pela solução da equação:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x,t) = \left[- \frac{\partial^2}{\partial x^2} + D \left(e^{-2(x-x_0)} - 2e^{-(x-x_0)} \right) + A_0 x \cos(wt) \right] \Psi(x,t) . \quad (3.2)$$

valor esperado da energia em função do tempo é dado por:

$$E_q(t) = \langle \Psi(x,t) | H_0 | \Psi(x,t) \rangle , \quad (3.3)$$

e o valor esperado da posição por:

$$x_q(t) = \langle \Psi(x,t) | x | \Psi(x,t) \rangle \quad (3.4)$$

A seguir apresentamos três técnicas matemáticas distintas obtenção da solução da eq. (3.2).

3.2 MÉTODO WALKER AND PRESTON (WP)

Este método consiste em expandir diretamente a solução na base do hamiltoniano não perturbado H_0 :

$$\Psi(x,t) = \sum_N \alpha_N(t) e^{-iE_N t} X_N(x) . \quad (3.5)$$

onde E_N e $X_N(x)$ satisfazem: $H_0 X_N(x) = E_N X_N(x)$.

Com a substituição da eq. (3.5) na (3.2), depois tomando o produto escalar por $X_m(x)$ e usando a condição de ortonormalidade, obtemos um sistema de equações diferenciais acopladas para os coeficientes $\alpha_n(t)$,

$$i \frac{\partial}{\partial t} \alpha_M(t) = A_0 \cos(\omega t) \sum_N \alpha_N(t) e^{-i(E_N - E_M)t} \langle X_M(x) | x | X_N(x) \rangle . \quad (3.6)$$

Para a resolução numérica desta equação usamos o método de Runge Kutta, onde fizemos uma adaptação de modo que possibilite sua aplicação para um sistema arbitrário de equações diferenciais lineares de primeira ordem acopladas.

Como a solução foi diretamente expandida num conjunto de estados correspondentes aos estados ligados do oscilador, é esperado que este método de solução não seja capaz de fornecer uma descrição do fenômeno de fotodissociação, a mesma limitação é esperada em regimes que a energia absorvida seja consideravelmente alta com relação as energias correspondentes aos primeiros estados excitados.

3.3 GENERALIZAÇÃO DO MÉTODO WALKER AND PRESTON (GWP)

O primeiro passo é extrair da solução uma parte do operador dado pela equação (2.15). Deste modo faremos a seguinte transformação:

$$\Psi(x,t) = e^{-iB(t)} e^{-ib(t)x} e^{-ic(t)P} \Psi_1(x,t) \quad (3.7)$$

Esta transformação foi realizada com o intuito de incorporar na solução do oscilador de Morse forçado, informações sobre o comportamento do oscilador no campo externo. ela também tem o mérito de simplificar consideravelmente a equação diferencial.

Substituindo a eq. (3.7) na (3.2) obtemos a seguinte equação para $\Psi_1(x,t)$:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi_1(x,t) = \left[H_0 + v(x,t) \right] \Psi_1(x,t) , \quad (3.8)$$

onde:

$$v(x,t) = D e^{-(x-x_0)} \left[e^{-(x-x_0)} (e^{-2c(t)} - 1) - 2(e^{-c(t)} - 1) \right] . \quad (3.9)$$

A equação (3.8) possui implicitamente algumas informações da interação do campo de radiação com o oscilador.

O próximo passo agora é expandir $\Psi_1(x,t)$ na base do Hamiltoniano não perturbado H_0 , ou seja:

$$\Psi_1(x,t) = \sum_N \beta_N(t) e^{-iE_N t} X_N(x) . \quad (3.10)$$

Substituindo (3.10) na (3.8) e tomando o produto escalar com $X_m(x)$ e usando a condição de ortonormalidade, ficamos com um sistema de equações acopladas para os coeficientes $\beta_N(t)$,

$$\frac{\partial}{\partial t} \beta_M(t) = -i \sum_N \beta_N(t) e^{-i(E_N - E_M)t} \langle X_M(x) | v(x,t) | X_N(x) \rangle. \quad (3.11)$$

Aqui também foi obtido um conjunto de equações diferenciais acopladas, do mesmo tipo da eq.(3.6), onde foi usado o mesmo método de solução numérica. Os elementos de matriz da (3.11) possui solução em termos da função Gama, enquanto que os da (3.6) são resolvidas numericamente. A expressão final da função de onda é dada por:

$$\Psi(x,t) = e^{-iB(t)} e^{-ib(t)x} e^{-ic(t)P} \sum_N \beta_N(t) e^{-iE_N t} X_N(x) \quad (3.12)$$

A ação do operador e^{-itP^2} nas auto funções $X_n(x)$ tem com resultado uma integral que não possui solução analítica [eq. (2.20)], esta é a razão pela qual este operador não foi incluído na transformação (3.7).

3.4 RELAÇÃO DE RECORRÊNCIA (RR)

Para a apresentação deste terceiro método de resolução da equação (3.2), iremos partir da equação (3.8), pois até este ponto o procedimento é o mesmo da segunda técnica. Com a seguinte mudança de coordenada :

$$z = 2\sqrt{D} e^{-(x-x_0)} \quad , \quad (3.13)$$

a equação (3.8) toma a forma:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi_1(z, t) = \left[-z^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} - z \frac{\partial}{\partial z} + \frac{1}{4} e^{-2c(t)} z^2 - \sqrt{D} e^{-c(t)} z \right] \Psi_1(z, t) \quad . \quad (3.14)$$

Faremos agora uma segunda transformação dada por:

$$\Psi_1(z, t) = e^{-z/2} z^s \Psi_2(z, t) \quad , \quad s = \sqrt{D} + 1/2 - N_n \quad (3.15)$$

onde N_n corresponde ao número total de estados e os termos $e^{-z/2} e^s$ fazem parte de todas as auto funções de Morse. Substituindo (3.15) em (3.14) ficamos com:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi_2(z, t) = \left[-z^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} + (z^2 - z - 2s) \frac{\partial}{\partial z} + \frac{1}{4} (e^{-2c(t)} - 1) z^2 + (s + 1/2 - \sqrt{D} e^{-c(t)}) z \right] \Psi_2(z, t) . \quad (3.16)$$

Por último, utilizando o método de Frobenius, faremos a seguinte expansão em série de potências de z ,

$$\Psi_2(z, t) = \sum_N \gamma_N(t) e^{i(N+s)^2 t} z^N , \quad (3.17)$$

onde o termo $e^{i(N+s)^2 t}$ foi incluído na expansão para que a equação que fornece os coeficientes $\gamma_N(t)$ possa ser escrita numa forma integral, ou seja:

$$\gamma_N(t) = \gamma_N(0) - i \int_0^t dt' \left[F_N(t') \gamma_{N-1}(t') + G_N(t') \gamma_{N-2}(t') \right] , \quad (3.18)$$

onde:

$$F_N(t) = \frac{1}{(N+s-1/2-\sqrt{D})} e^{-c(t)} e^{-i2(N+s-1/2)t} \quad (3.19)$$

$$G_N(t) = \frac{1}{4} \frac{e^{-2c(t)}}{(e^{-1}-1)} e^{-i4(N+s-1)t} \quad (3.20)$$

A solução para os coeficientes $\gamma_N(t)$, fornecem a equação final do oscilador através da expressão:

$$\Psi(x,t) = e^{-iB(t)} e^{-ib(t)x} e^{-ic(t)P} \exp(-\sqrt{D} e^{-(x-x_0)})_x$$

$$[2\sqrt{D} e^{-(x-x_0)s}] \sum_N e^{i(N+s)^2 t} \gamma_N(t) [2\sqrt{D} e^{-(x-x_0)}]^N .$$

(3.21)

A equação (3.18) difere da (2.19), a primeira é uma equação recorrente em que os termos sucessivos podem ser calculados integrando-se os anteriores, a segunda é uma equação integral onde a função de onda aparece nos dois lados da equação.

3.5 TEORIA CLÁSSICA

Nesta seção apresentamos a solução clássica do oscilador de Morse forçado com o intuito de fornecer uma comparação entre a teoria clássica com a teoria quântica deste sistema. O primeiro passo é determinar a solução das equações de movimento de Hamilton.

$$\frac{\partial}{\partial P} H(P, x, t) = \frac{\partial}{\partial t} x(t) \quad , \quad - \frac{\partial}{\partial x} H(P, x, t) = \frac{\partial}{\partial t} P \quad (3.22)$$

Onde $H(P, x, t)$ escrito nas unidades adimensionais ($m=D=a=1$) é:

$$H(P, x, t) = \frac{P^2}{2} + \left(e^{-2(x-x_0)} - 2e^{-(x-x_0)} \right) + A_0 x \cos(\omega t) \quad (3.23)$$

Para comparar com a descrição quântica do oscilador de Morse forçado, nós calculamos a média de um conjunto de trajetórias clássicas, de modo que cada trajetória parte de condições iniciais diferentes. Fixado um valor inicial de energia (que no caso usaremos a energia do estado fundamental do oscilador quântico), escolhemos vários valores iniciais $x_i(0)$, que são uniformemente distribuídos entre dois pontos x_1 e x_2 , estes pontos são os extremos que limitam o movimento do oscilador de Morse

clássico para uma dada energia.

Para cada trajetória que parte de uma posição $x_i(0)$, temos que obter o correspondente valor da velocidade inicial $v_i(0)$. Esta quantidade vem da relação: $v_i(0)=[2E-2V(x_i(0))]^{1/2}$, com isto obtemos o conjunto de condições iniciais para as trajetórias. O valor médio das trajetórias é dado por:

$$x_{cl}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i(t) \quad , \tag{3.24}$$

via média:

$$E_{cl}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N E[x_i(t)] \tag{3.25}$$

onde:

$$E[(x_i(t))]= \frac{x_i^2(t)}{2} + (e^{-2x_i(t)} - 2e^{-x_i(t)}) \quad . \tag{3.26}$$

Nas equações (3.24), (3.25) e (3.26) N é o número de trajetórias e i

é o índice correspondente a cada trajetória. No capítulo 4 comparamos a energia $E_{c1}(t)$ (eq. (3.25)) com o valor esperado da energia quântica $E_q(t)$ (eq. (3.3)).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E CONCLUSÕES

Afim de facilitar a interpretação dos resultados, iremos apresentar a grandeza temporal t em ciclos óticos τ , de modo que uma unidade corresponde a um período de oscilação do campo externo $E(t) = E_0 \cos(\omega t)$.

A abordagem matemática desenvolvida nos métodos (GWP) e (WP), nos aproveitamos do fato que o operador $U_0(t, t_0)$ e as auto funções de Morse $X_n(x)$, além de possuírem formas analíticas, também apresentam características da função de onda do oscilador de Morse Forçado.

Para verificar a precisão de nossos cálculos numéricos na resolução da equação (3.9) (método GWP), comparamos nossos resultados com aqueles obtidos por Walker and Preston³ (WP) e obtivemos uma perfeita concordância entre ambos. Em particular calculamos o valor esperado da energia [eq. (3.3)] e o valor esperado da posição [eq. (3.4)] que são mostradas na figura 3, com valores de campo $A_0 = 0.3$ eV/ a_0 (a_0 =raio de Born) e $\hbar\omega = 0.4863$ eV.

Essa concordância não é mais verificada na presença de campos intensos (da ordem de $A_0 = 1.0$ eV/ a_0). cálculos usando as duas técnicas (WP) e (GWP) foram realizados com os valores de campo $A_0 = 1.0$ eV/ a_0 e $\hbar\omega = 0.4863$ eV. A função de onda inicial foi o estado fundamental do oscilador, enquanto que a função

final foi calculada após 70 ciclos. Os resultados estão nas figuras 4.a, 4.b e 4.c. As figura 4.a e 4.b contém os resultados dos métodos (WP) e (GWP) respectivamente. Na figura 4.c apresentamos o resultado numérico de Goggin e Miloni¹. Através destas figuras, concluímos que o método (GWP) fornece uma melhor descrição do sistema em relação ao (WP) quando a intensidade do campo é alta. Este fato é decorrente da incorporação parcial do operador $U_0(t, t_0)$ no (GWP), pois desta maneira a função de onda contém implicitamente informações da interação do campo de radiação com o oscilador.

Uma outra vantagem do metodo (GWP) é que o elemento de matriz da equação (3.6) (método WP) não possui solução analítica, de modo que utilizamos o método de integração numérica de Simpsons¹¹ para a sua obtenção, e o método de Runge Kutta foi utilizado para a resolução do sistema de equações diferenciais. Já o elemento de matriz da equação (3.11) (método GWP), possui solução analítica em termos da função gama, e a dimensão do passo utilizado no método de Runge Kutta pode ser da ordem de 100 vezes maior que o utilizado na resolução da equação (3.6). Portanto podemos concluir também que a implementação numérica para o método (GWP) é bem mais precisa que para o (WP).

A abordagem matemática dada à terceira técnica (RR) resulta num alto grau de analiticidade para a função de onda, isto é devido a dois fatores: Primeiro, a introdução parcial do operador $U_0(t, t_0)$, e do termo $e^{-z/2} z^S$ na função de onda, de modo que ela incorpora algumas informações do oscilador de Morse livre e também da

interação do campo com o sistema; e segundo, a expansão da função $\Psi_2(z,t)$ em séries de potências de z . Todo este tratamento matemático leva a uma relação de recorrência integral, o qual possui uma diferença fundamental em relação ao sistema de equações diferenciais obtidas nos métodos (WP) e (GWP).

Apresentamos agora os resultados e as conclusões correspondentes à comparação entre a teoria clássica e a teoria quântica do oscilador de Morse forçado. Pelo teorema de Ehrenfest¹⁴, o valor esperado do momentum e o valor esperado do gradiente do potencial obedecem a relação

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle P \rangle = \langle -(\partial/\partial x)V(x,t) \rangle = \langle F(x,t) \rangle .$$

Mas se $(\partial/\partial x)V(x,t)$ é linear em x , como é o caso do oscilador Harmônico, podemos escrever

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle P \rangle = F(\langle x \rangle, t) .$$

A equação acima diz que o valor esperado da posição e do momentum obedecem a equação da dinâmica de Newton, portanto concluímos que estas grandezas concordam perfeitamente com a posição e o momentum clássico para o oscilador Harmônico.

Como o oscilador de Morse tem um comportamento fortemente anarmônico, não podemos garantir a priori que existe um acordo clássico-quântico para este sistema. Por outro lado,

através da análise de nossos resultados podemos concluir que para algumas situações a mecânica clássica pode reproduzir grandezas médias quânticas para este sistema.

A figura 5 mostra a relação $E_q(\tau)/E_{cl}(\tau)$ versus τ , onde $E_q(\tau)$ é o valor esperado da energia quântica dada pela eq. (3.3), e $E_{cl}(\tau)$ é a energia clássica proveniente da eq. (3.25), os parâmetros de campo são $A_0=0.3$ eV/ a_0 e $\hbar\omega=0.4863$ eV. Nesta figura verificamos um excelente acordo clássico-quântico para $0 < \tau < 5$, e um bom acordo qualitativo para $5 < \tau < 35$, mas para $\tau > 35$ o acordo não mais ocorre.

As frequências de ressonância de múltiplos fótons se encontram na tabela 2, e são dadas pela relação:

$$W_n = (E_n - E_0) / n \hbar, \quad n=1,2,3...$$

Na figura 6 apresentamos a quantidade $E_q(\tau)/E_{cl}(\tau)$ (com $A_0=0.3$ eV/ a_0) para diferentes frequências de múltiplos fótons. Na fig. 6.a com $\hbar\omega=\hbar W_1=0.4917$ eV, verificamos um bom acordo clássico-quântico semelhante ao da figura 5.a, na figura 6.b com $\hbar\omega=\hbar W_4=0.4594$ eV vemos que o acordo só ocorre no intervalo $0 < \tau < 5$, e na figura 6.c com $\hbar\omega=\hbar W_7=0.4272$ eV, o acordo não é mais verificado em nenhum intervalo de tempo.

Concluimos então, que a mecânica clássica só reproduz o comportamento médio quântico do oscilador de Morse forçado, para curtos intervalos de tempo, e para frequências as quais não correspondem as de múltiplos fótons. Estes resultados estão de acordo

em algumas predições da mecânica quântica:

Através do princípio da incerteza energia-tempo, verificamos que para curtos intervalos de tempo a incerteza na energia deve ser grande de modo que os níveis quânticos se aproximam das energias clássicas permitidas.

o estado fundamental do oscilador de Morse se assemelha muito ao do oscilador Harmônico, de forma a ocorrer um bom acordo clássico - quântico para curtos intervalos de tempo.

Ressonâncias de múltiplos fótons são fenômenos inerentes a natureza da mecânica quântica, de modo que a mecânica clássica não é capaz de fornecer uma descrição deste fenômeno.

A continuação deste trabalho consiste na implementação numérica do método (RR), ou seja, a determinação dos coeficientes $\gamma_N(t)$ [eq. (3.18)], possibilitando uma comparação direta deste método com outros já existentes, inclusive os apresentados no presente trabalho (WP) e (GWP).

**Tabela 2. Ressonancia de Múltiplos Fótons
para molécula de HF**

<i>n</i>	$(E - E_0)/n$ (eV)
1	0.4917
2	0.4809
3	0.4702
4	0.4594
5	0.4487
6	0.4379
7	0.4272

Figura 3. O sistema parte do estado fundamental em $\tau=0$, os valores dos parâmetros de campo são: $A_0=0.3 \text{ eV}/a_0$, $\hbar\omega=0.4863 \text{ eV}$. (a) Valor esperado da energia em função do tempo [eq. (3.3)]. (b) valor esperado da posição em função do tempo [eq. (3.4)].

Figura 4. Probabilidade de encontrar o sistema após 70 ciclos óticos partindo do estado fundamental ($A_0=1 \text{ eV}/a_0$, $\hbar\omega=0.4809 \text{ eV}$). (a) Método (WP). (b) método (GWP). (c) Proveniente do artigo de Goggin e Milonni¹.

Figura 5. Relação $E_q(\tau)/E_{c1}(\tau)$ em função do tempo, onde $E_q(\tau)$ vem da eq. (3.3), e $E_{c1}(\tau)$ da eq. (3.25) ($A_0=0.3 \text{ ev}/a_0$, $hw=0.4863 \text{ ev}$). (a) Para $0 < \tau < 50$. (b) Para $0 < \tau < 100$.

Figura 6. Relação $E_q(\tau)/E_{cl}(\tau)$ em função do tempo, com $A_0=0.3 \text{ eV}/a_0$.
 (a) Para $hw=hW_1=0.4917 \text{ eV}$. (b) Para $hw=hW_4=0.4594 \text{ eV}$. (c) Para $hw=hW_7=0.4272 \text{ eV}$.

APÊNDICE

APÊNDICE A

A seguir demonstraremos que a eq. (2.17) satisfaz a (2.16). Derivando a equação (2.17) em relação a t e multiplicando pelo número complexo i obtemos

$$\begin{aligned} i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x,t) = & i \frac{\partial}{\partial t} U_0(t,0) \Psi(x,0) - \alpha U_0(t,0) U_0^{-1}(t,0) \delta(x) \Psi(x,t) \\ & + \alpha \int_0^t ds \frac{\partial}{\partial t} U_0(t,0) U_0^{-1}(s,0) \delta(x) \Psi(x,s) . \quad (A.1) \end{aligned}$$

Utilizando a equação (2.4) na (A.1) ficamos com

$$\begin{aligned} i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x,t) = & H(x,t) U_0(t,0) \Psi(x,0) - \alpha \delta(x) \Psi(x,t) \\ & + i \alpha \int_0^t ds H(x,t) U_0(t,0) U_0^{-1}(s,0) \delta(x) \Psi(x,s) , \quad (A.2) \end{aligned}$$

ou:

$$\frac{\partial}{\partial t} \Psi(x,t) = H(x,t) \left[U_0(t,0) \Psi(x,0) + i\alpha \int_0^t U_0(t,0) U_0^{-1}(s,0) \delta(x) \Psi(x,s) \right] - \alpha \delta(x) \Psi(x,t) . \quad (A.3)$$

O termo entre colchetes é igual a $\Psi(x,t)$ (eq. 2.17) . Substituindo a equação (2.17) na (A.3) obtemos

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x,t) = \left[H(x,t) - \alpha \delta(x) \right] \Psi(x,t) \quad (A.4)$$

APÊNDICE B

Para expressar $U_0(t,0) U_0^{-1}(s,0) f(x)$ numa forma integral iniciaremos com,

$$U_0(t,0) U_0^{-1}(t,0) f(x) = U_0(t,0) U_0^{-1}(s,0) \int_{-\infty}^{+\infty} dy f(y) \delta(x) . \quad (B.1)$$

Utilizando a representação integral da função delta ficamos com

$$U_0(t,0)U_0^{-1}(s,0) f(x) = U_0(t,0)U_0^{-1}(t,0) \int_{-\infty}^{+\infty} dy f(y) \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dw e^{iwx}, \quad (B.2)$$

substituindo a equação (2.15) na (B.2) ficamos com,

$$U_0(t,0)U_0^{-1}(s,0) f(x) = \frac{1}{2\pi} e^{-ib(t)x} e^{-i[c(t)-c(s)]P} e^{-i(t-s)P^2} e^{ib(s)x}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dy f(y) \int_{-\infty}^{+\infty} dw e^{iwx}. \quad (B.3)$$

Na equação (B.3) a ação dos operadores numa função exponencial são dadas por:

$$e^{AP^2 Bx} = e^{-AB^2 Bx}, \quad e^{AP Bx} = e^{-iAB Bx}. \quad (B.4)$$

Utilizando a eq. (B.4) na (B.3) e resolvendo a integral em w obtemos

$$U_0(t,0)U_0^{-1}(s,0) f(x) = \frac{e^{-i[b(t)x+\pi/4]}}{[4\pi(t-s)]^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} dy f(y) e^{ib(s)y} \exp\left[\frac{i(c(t)-c(s)-x+y)^2}{4(t-s)}\right]. \quad (B.5)$$

ÂNDICE C

Usando a equação (2.18) nos dois termos da (2.17) ficamos com

$$\Psi(x,t) = \frac{e^{-i[b(t)x+\pi/4]}}{(4\pi t)^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} dy (\alpha/2)^{1/2} e^{-\alpha|y|/2} \exp\left[\frac{i(c(t)-x+y)^2}{4t}\right] +$$

$$\frac{e^{-i[b(t)x+\pi/4]}}{[4\pi(t-s)]^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} dy \delta(y) \Psi(y,s) e^{ib(s)y} \exp\left[\frac{i(c(t)-c(s)-x+y)^2}{4(t-s)}\right].$$

(c.1)

Vamos dividir o primeiro termo em duas integrais usando a propriedade $e^{-\alpha|y|/2} = e^{-\alpha y/2}$ para $x > 0$, e $e^{-\alpha|y|/2} = e^{\alpha y/2}$ para $x < 0$. No segundo termo a integral em y é solúvel devido a propriedade da função delta, então ficamos com

$$\Psi(x,t) = \frac{e^{-i[b(t)x+\pi/4]}}{(4\pi t)^{1/2}} (\alpha/2)^{1/2} \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} dy e^{\alpha y/2} \exp\left[\frac{i(c(t)-x+y)^2}{4t}\right] + \right.$$

$$\left. \int_{-\infty}^{+\infty} dy e^{-\alpha y/2} \exp\left[\frac{i(c(t)-x+y)^2}{4t}\right] \right\} + \frac{e^{-i[b(t)x+\pi/4]}}{(4\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} dy \frac{\Psi(0,s)}{(t-s)^{1/2}} x$$

$$\exp\left[\frac{i(c(t)-c(s)-x)^2}{4(t-s)}\right] \quad (c.2)$$

As duas primeiras integrais podem ser escritas em termos da função *erfec* através da expressão [ref. 6, eq. 7.4.2],

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(ay^2 + 2by + c)} dy = \frac{1}{2} (\pi/a)^{1/2} e^{(b^2 - ac)/a} \operatorname{erfec}\left[\frac{b}{a^{1/2}}\right] \quad (c.3)$$

Então

$$\Psi(x,t) = M(x,t) + \alpha e^{-ib(t)} \frac{1}{(i/4\pi)^{1/2}} \int_0^t ds \frac{\Psi(0,s)}{(t-s)^{1/2}} \exp\left[\frac{i(c(t)-c(s)-x)^2}{4(t-s)}\right] \quad (c.4)$$

APÊNDICE D

Neste apêndice apresentamos a demonstração para a obtenção da equação (2.20). Escrevendo $e^{-ic(t)}$ em séries de potências, e expandindo $f(x)$ em série de Taylor temos

$$e^{-ic(t)P} f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{[-c(t)]^n}{n!} \frac{f^{(k)}(x)|_{x=0}}{k!} \frac{\partial^n}{\partial x^n} x^k, \quad (D.1)$$

a derivada n -ésima de x^k em relação a x pode ser escrita na forma (ref. 7, pag. 19)

$$\frac{\partial^n}{\partial x^n} x^k = \begin{cases} \binom{k}{n} n! x^{k-n} & \text{se } n \leq k \\ 0 & \text{se } n > k \end{cases}, \quad (D.2)$$

então

$$e^{-ic(t)P} f(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{f^{(k)}(x)|_{x=0}}{k!} \sum_{n=0}^k \binom{k}{n} [-c(t)]^n x^{k-n}. \quad (D.3)$$

A soma em n pode ser escrita como $[x-c(t)]^k$ (ref. 7, pag. 19), então ficamos com:

$$e^{-ic(t)P} f(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{f^{(k)}(x)|_{x=0}}{k!} [x - c(t)]^k, \quad (D.4)$$

ou

$$e^{-ic(t)P} f(x) = f(x - c(t)) \quad (D.5)$$

REFERÊNCIAS

- [1]- M. E. Gioggin and P. W. Miloni, *phys. rev. A* 37, 796 (1988)
- [2]- R. Grahan and Honerbach, *Phys. Rev. Letters*, 64, 637, (1990)
- [3]- R. B. Walker and R. K. Preston, *J Chem. Phys.* 67, 2017 (1977)
- [4]- V. S. Letokov and A. Makarov, *Coherent Excitation of Mult-level Molecular Systems in Intense Quasiresonant Laser IR Field* (1976)
- [5]- P. Kolodner, c. Winterfled and E. Yablonovitch, "Molecular Dissociation of SF₆ by Ultra Short CO₂ Laser Pulse", Preprint
- [6]- P. M. Morse, *Phys. Rev.* 34, 57, (1929)
- [7]- S. Gasiorowicz, *Física Quântica*, (Guanabara, Rio de Janeiro) (1979)
- [8]- M. Berrondo and A. Palma, *J.Phys. A* 13, 773, (1980)
- [9]- H. L. Cycon, R. G. Froese, W. Kirsch and B. Simon, *Schrodinger operators*, (Springer-Verlag, Berlin) (1987)
- [10]- G. Scharf, k. Sonnenmoser and W. F. Wreszinski, *Europhys. Lett.*, 10, 19 (1989).
- [11]- M.Abramovitz and I.Stegun, *Handbook of Mathematical Function*, first edition, (Dover P. Ins., New York) (1965)
- [12]- E. Butkov, *Física Matemática*, (Rio de Janeiro, Guanabara) (1988)
- [13]- I. S. Gradshteyn and I. M. Ryzhik, *Table of Integrals, Series and Products*, fourth edition, (Academic Press, London) (1980)
- [14]- A. Messiah, *Quantum Mechanics*, (North Holland, Amsterdam) (1958)