SISTEMAS VINCULADOS E
ESPAÇOS CURVOS

Newton Theophilo de Oliveira

SISTEMAS VINCULADOS E ESPAÇOS CURVOS

Newton Theophilo de Oliveira

Tese apresentada ao Instituto
de Física e Química de São
Carlos, para obtenção do título de Doutor em Ciências (Física Básica).

Orientador: Prof. Dr. Roberto Leal Lobo e Silva Filho

Departamento de Física e Ciência dos Materiais
São Carlos - 1981

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE _____

NEWTON THEOPHILO DE OLIVEIRA

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 29 DE maio DE 1981.

COMISSÃO JULGADORA:

Roberto L. Lobo e S. Filho

Dr. Roberto L. Lobo e S. Filho - Orientador

Henrique Fleming

Dr. Henrique Fleming

Roberto Luzzi

Dr. Roberto Luzzi

Rogério Cantarino Trajano da Costa

Dr. Rogério Cantarino Trajano da Costa

Luis Nunes de Oliveira

Dr. Luis Nunes de Oliveira

Aos meus excepcionais triūnvi-
ros: Ilná, Rodrigo e Rafael

AGRADECIMENTOS

Quero, de início, agradecer meu orientador Prof. Roberto Lobo Leal e Silva Filho pela presteza, fidalguia e elevada solicitude com que sempre me distinguiu não obstante a extrema solitação a que se submete mercê do cargo que ocupa.

Naõ levaria a cabo este trabalho não fosse sua oportuna, firme e competente orientação.

Pelas estimulantes discussões apresento meu reconhecimento aos professores Rogério Cantarino Trajano da Costa e Sylvio Goulart Rosa Junior e, de modo geral, aos demais docentes, discentes e funcionários do grupo teórico cujo convívio, extremamente benfazejo, me proporcionou as condições ideais de tranquilidade à elaboração deste trabalho.

À minha esposa e aos meus filhos pela admirável dedicação.

Aos meus colegas do Departamento de Física da UFC pelo constante incentivo.

Ao PICD-UFC e ao CNPq pelo inestimável suporte financeiro.

E, finalmente à senhorita Marta Regina Bastos Pereira pela árdua tarefa de datilografar os originais desta tese.

INDICE

RESUMO	I
ABSTRACT	II
INTRODUÇÃO	III
CAPÍTULO I - A FUNÇÃO DE TRANSFORMAÇÃO SEMI-CLÁSSICA	
I.1 - A Mecânica Clássica	1
I.2 - Os operadores e as Auto funções	17
I.3 - O Propagador Semi-clássico	24
CAPÍTULO II - A MECÂNICA QUÂNTICA	
II.1 - O determinante de Van-Vleck e os Propagadores	37
II.2 - A Equação de Schrödinger	49
II.3 - Os Propagadores segundo Cheng e De Witt	54
CAPÍTULO III - A QUANTIZAÇÃO COM VÍNCULOS	
III.1 - O método de Faddeev	58
III.2 - A Hamiltoniana clássica vinculada	65
III.3 - A técnica de quantização	69
CAPÍTULO IV - OS PROCESSOS ESTOCÁSTICOS SEM VÍNCULOS	
IV.1 - A equação de Fokker-Planck	81
IV.2 - A equação de Fokker-Planck e da Di- fusão	84
CAPÍTULO V - OS PROCESSOS ESTOCÁSTICOS VINCULADOS	
V.1 - A equação de evolução	94
V.2 - A equação de evolução e da difusão	97
V.3 - Os operadores da projeção	101
CAPÍTULO VI - OS PROCESSOS ESTOCÁSTICOS VINCULADOS II	
VI.1 - A Métrica de Faddeev e a Equação da Difusão	110
VI.2 - A auto correlação de rotores pla- nos	112
VI.3 - Os processos estocásticos e a Equa- ção de Schrödinger	117

APENDICE A 119

APENDICE B 123

APENDICE C 126

BIBLIOGRAFIA 129

RESUMO

A parte inicial desta tese está relacionada com o formalismo das integrais de Feynman num espaço curvo. Desenvolvemos um processo de quantização para uma partícula movendo-se em uma variedade Riemeniana de dimensão n a qual tem o mérito de ser canonicamente invariante. O método é baseado na teoria de Faddeev-Fradkin para sistemas com Lagrangeanas degeneradas e conduz à proposição de De Witt para a equação de Schrödinger.

Na segunda parte tratamos dos processos aleatórios. Obtemos uma equação de evolução para um sistema de partículas não interagentes movendo-se em um espaço curvo considerado como um espaço euclidiano vinculado. A equação de evolução reproduz corretamente, para tempos pequenos, o comportamento mecânico do sistema e, para intervalos de tempos maiores, a equação da difusão. Fazemos uma aplicação para o rotor planar sujeito à colisões térmicas como uma primeira aproximação ao estudo da auto correlação de dipolos rígidos.

ABSTRACT

The first part of this work deals with Feynman's path integral formalism in curved spaces. We develop a quantization procedure for a particle moving in a Riemannian manifold of dimension n which has the merit of being fully canonically invariant. It is based on the theory of Faddeev-Fradkin for Hamiltonian constrained systems and leads exactly to De Witt's proposal for the Schrödinger equation.

In the second part we are concerned with random processes. An evolution equation is obtained for a system of non-interacting particle moving in a curved space considered as a constrained euclidean space. The evolution equation reproduces correctly the short time behaviour of the mechanical system and, for longer times, leads to the covariant diffusion equation. An application is made for planar rotators subject to thermal collisions as a first approximation to the study of the self-correlation of rigid dipoles.

INTRODUÇÃO

Dentre os métodos de quantização o formalismo das integrais de trajetórias desenvolvido por Feynman¹, além de elegante, é uma técnica extremamente poderosa e intuitiva. É tão difundido hoje o seu emprego que somos levados a acreditar que o método seja bem mais geral e mesmo mais poderoso que o procedimento desenvolvido por Dirac² e baseado nas relações de comutação de variáveis canonicamente conjugadas. Quando procedemos a quantização em variedades Riemannianas o formalismo de Feynman é totalmente conveniente porque, nestas condições, as regras de quantização canônicas não conduzem a uma única equação de Schrödinger. A combinação, na Hamiltoniana, de coordenadas e momentos e a ordenação dos correspondentes operadores, os quais fornecem a transição da mecânica clássica para a quântica, constitui a fonte das dificuldades.

Um dos objetivos deste trabalho é definir um processo de quantização, no espaço curvo, para sistemas sujeitos a vínculos o qual tem o mérito de ser canonicamente invariante. Com este propósito é fundamental a exposição dos princípios básicos relacionados com alguns aspectos da mecânica clássica e quântica os quais são importantes quando se considera características não lineares surgindo da estrutura métrica do espaço das configurações de um sistema. A partir das integrais de trajetória obtemos, para tais sistemas, um propagador válido para intervalos de tempos pequenos. A forma deste propagador exhibe o fator originalmente introduzido por Van-Vleck³, o qual é proveniente do fato de que, no limite de números quânticos grandes, a interpretação estatística da mecânica quântica deve ser compatível com a interpretação estatística da mecânica clássica, ou seja, a satisfação do princípio da correspondência. Com este propagador, obtido a partir de características clássicas do sistema, construímos a equação de Schrödinger válidas para o espa-

ço curvo. O propagador para tempos finitos é construído, de acordo com Pauli⁴ como uma integral sobre trajetórias dos propagadores semi clássicos elementares obtidos. Esta integral funcional sobre as funções de transformação elementares satisfaz a equação de Schrödinger previamente deduzida e a condição de tornar-se a função delta de Dirac nas coordenadas quando o intervalo de tempo tende para zero. O método é o único que define, sem ambiguidade, um operador diferencial que é o análogo quântico da Hamiltoniana clássica.

Cheng⁵ usando a definição de uma função de transformação no sentido estrito de Feynman¹, o que corresponde a um fator pré exponencial que não coincide com o obtido a partir dos argumentos de Van-Vleck³, chegou a um Hamiltoniano no qual a função potencial é duas vezes aquela por nós calculada e sugerida anteriormente por De Witt⁶.

A proposta de Cheng viola, já em termos de ordem $\hbar$, os critérios baseados nos argumentos de Van-Vleck.

Um indício que favorece a forma diferencial do operador H que obtemos, idêntico ao proposto por De Witt, é a verificação do princípio da correspondência sem a necessidade de qualquer modificação da Lagrangeana clássica.

Os fatos acima sintetizados estão amplamente detalhadas nos dois primeiros capítulos deste trabalho.

No capítulo III encontra-se a principal contribuição da primeira parte desta Tese na qual elaboramos um procedimento de quantização levando em consideração a existência de vínculos. O método é baseado na teoria de Faddeev-Fradkin^{8,9} para sistemas com Lagrangeana singulares e conduz exatamente à proposição de De Witt.

O objetivo é quantizar uma partícula em uma variedade Riemaniana de dimensão n e sujeita a m vínculos. Inicialmente es-

ta variedade é embutida em um espaço Euclideano mais amplo de dimensão $n+m$ e reduzindo, posteriormente, o sistema ao espaço original. Este procedimento não é equivalente a introdução de potenciais muito fortes associados com direções proibidas e que eventualmente vão para infinito, desde que, as divergências na energia do ponto zero associadas com o colapso dos m 's graus extras de liberdade, os quais introduzem ambiguidades, nunca aparecem.

Na primeira seção do Capítulo III é revista a teoria de Faddeev-Fradkin e na segunda o tratamento de vínculos é considerado usando a teoria de Dirac¹⁰ para Lagrangeanas degeneradas. Finalmente a técnica de Faddeev-Fradkin é proposta para sistemas vinculados. Um propagador elementar, canonicamente invariante é obtido como uma integração no espaço das fases. No espírito do procedimento de Pauli a integração sobre os momentos é executada na aproximação semi-clássica. Isto significa que seguimos para cada intervalo a trajetória clássica ligando os pontos iniciais e finais. O resultado é concordante com o propagador anteriormente deduzido para o espaço curvo.

Se a variedade é compacta, complicações adicionais são introduzidas. O propagador, neste caso, deve ser construído levando-se em consideração as várias trajetórias adicionais com as fases apropriadas. Esta possibilidade não é discutida nesta tese. O leitor interessado deve deter-se no trabalho de Marinov⁷.

Na segunda parte desta tese mostraremos como calcular a equação da difusão incluindo sistemas vinculados usando dois diferentes formalismos. Um deles, considerado inicialmente, tem seu ponto de partida no procedimento de Dirac para Lagrangeanas singulares que nos permite deduzir uma Hamiltoniana e então a equação de Fokker-Planck para o sistema. O método, muito direto, faz uso, naturalmente, do formalismo Hamiltoniano e foi desenvolvido originalmente por R. Lobo e L.C. Gomes¹⁷. Antes porém de o apresentarmos consideramos uma dedução da equação de Fokker-Planck a partir

da relação de Smoluchowsky válida para o espaço das fases. O conteúdo dos dois últimos capítulos é, ao nosso ver, inusitado e portanto constitui resultado deste trabalho. De início obtemos uma equação de evolução para a função distribuição válida para todos os tempos e desta elaboramos uma dedução diferente para a equação da difusão descrevendo um sistema de partículas não interagentes movendo-se em uma variedade Riemanniana de dimensão n usando, todavia, a hipótese de tempos de relaxações extremamente pequenos e considerando inicialmente a inexistência de vínculos. É suposto que após a colisão, as partículas são totalmente termalizadas. Embora esta hipótese não seja totalmente realística podemos notar que para sistemas densos a termalização das velocidades é muito mais rápida do que os tempos envolvidos em difusão espacial. O passo seguinte é a obtenção da equação da difusão quando impomos a presença de vínculos. O método de Dirac é novamente esboçado e uma Hamiltoniana compatível com a nova circunstância é obtida. Infelizmente esta Hamiltoniana depende do projetor sobre a superfície determinada pela presença dos vínculos e que implica em uma equação, de modo geral, incorreta. Propomos então um procedimento para a dedução da referida relação nas condições acima onde integramos a relação de evolução sobre a métrica não trivial de Faddeev e usando a função distribuição de equilíbrio térmico onde se leva em consideração, mais uma vez, o procedimento de Dirac na construção da Hamiltoniana.

Na continuação uma aplicação é feita para a equação de evolução considerando-se um sistema muito simples, ou seja, um rotor planar sujeito a colisões onde examinamos a resposta de tais sistemas às perturbações externas. A extensão do método aqui apresentado para outras superfícies de maior dimensão resultam ser relevantes na discussão das funções dielétricas de líquidos polares.

Finalmente, também a título de ilustração, mostramos que

diferentemente do espaço chato, (usando a relação de evolução e a conservação do número total de partículas) a equação da difusão não reproduz a equação de Schrödinger quando executamos o processo usual de extensão analítica.

CAPÍTULO I

A FUNÇÃO DE TRANSFORMAÇÃO SEMI-CLÁSSICA

I.1 - A MECÂNICA CLÁSSICA

A fim de tornar este trabalho auto suficiente recordamos, neste primeiro capítulo, alguns tópicos de mecânica clássica em espaços curvos de dimensão n . No desenvolvimento seguimos, com ampla ênfase aos detalhes, os artigos originais de De Witt^{6,11} enfatizando os aspectos que serão relevantes aos objetivos desta tese.

A evolução de um sistema dinâmico clássico é normalmente descrito especificando, em cada instante de tempo, n coordenadas q^j e n momentos p_j , $j = 1, 2, \dots, n$. Qualquer observável F , isto é, qualquer quantidade fisicamente mensurável é, em princípio, uma função definida no espaço das fases, ou seja, uma função dos q 's e dos p 's.

Eventualmente na descrição de um sistema dinâmico somos levados a mudar de um conjunto de variáveis q^j, p_j para outro outro conjunto Q^j, P_j , $j = 1, 2, \dots, n$, e de todas estas possíveis transformações ressaltamos como de especial importância aquelas conhecidas como transformações canônicas.

Uma definição bastante geral é a apresentada por De Witt⁶.

Consiste no conjunto de transformações

$$q^j, p_j \rightarrow Q^j, P_j \quad (j = 1, 2, \dots, n)$$

tal que

a) Existe uma única forma diferencial do tipo

$$A P_j dQ^j + B Q^j dP_j + C p_j dq^j + D q^j dp_j$$

a qual é uma diferencial exata para todos os membros do conjunto.

b) Os membros do conjunto formam um grupo.

Os coeficientes acima são independentes dos q 's e dos p 's e tais que $A \neq B$ e $C \neq D$.

Uma forma simplificada pode ser obtida subtraindo de forma original a quantidade

$$\frac{1}{2}(A+B) (P_j dQ^j + Q^j dP_j) + \frac{1}{2}(C+D) (p_j dq^j + q^j dp_j) .$$

Assim temos uma nova função a qual, obviamente, continua sendo uma diferencial exata

$$P_j dQ^j - Q^j dP_j + \xi (p_j dq^j - q^j dp_j)$$

onde

$$\xi = \frac{C-D}{A-B} .$$

Para que uma segunda transformação $Q^j, P_j \rightarrow \bar{Q}^j, \bar{P}_j$ seja canônica a expressão

$$\bar{P}_j d\bar{Q}^j - \bar{Q}^j d\bar{P}_j + \xi (P_j dQ^j - Q^j dP_j)$$

deve também ser uma diferencial exata.

Subtraindo a penúltima quantidade multiplicada por ξ da última ficamos com

$$\bar{P}_j d\bar{Q}^j - \bar{Q}^j d\bar{P}_j - \xi^2 (p_j dq^j - q^j dp_j)$$

a qual, pela propriedade de grupo, caracteriza a transformação canônica

$$q^j, p_j \rightarrow \bar{Q}^j, \bar{P}_j .$$

Esta última mudança pode ser escrita diretamente como

$$\bar{p}_j d\bar{Q}^j - \bar{Q}^j d\bar{p}_j + \xi (p_j dq^j - q^j dp_j)$$

e do caráter de unicidade da forma diferencial resulta

$$\xi^2 = -\xi$$

ou

$$\xi = -1 \quad .$$

Como conclusão o conjunto de todas as transformações ca
nônicas pode ser caracterizado pela igualdade

$$p_j dQ^j - Q^j dp_j - p_j dq^j + q^j dp_j = dU \quad (I.1.1)$$

para alguma função U.

Na relação (I.1.1) as variáveis p_j, Q^j devem ser escritas como função das antigas ou vice versa. Vamos transformar (I.1.1) de modo que as variáveis independentes sejam uma antiga e uma nova coordenada do espaço das fases.

Como é bem conhecido este objetivo é alcançado considerando as transformações de Legendre

$$S_{\pm\pm} = \frac{1}{2} [U \pm Q^j p_j \pm q^j p_j] \quad . \quad (I.1.2)$$

Se supomos que as variáveis independentes são p_j e Q^j devemos, na expressão acima, assumir todos os sinais positivos e escrever

$$S_{++} = \frac{1}{2} [U + Q^j p_j + q^j p_j] \quad .$$

Então

$$dS_{++} = p_j dQ^j + q^j dp_j$$

ou seja

$$\frac{\partial S_{++}}{\partial Q^j} = p_j \quad (I.1.3a)$$

$$\frac{\partial S_{++}}{\partial p_j} = q^j \quad . \quad (I.1.3b)$$

Considerando os Q 's e os q 's como independentes escrevemos

$$S_{+-} = \frac{1}{2}(U + Q^j p_j - q^j p_j)$$

o que implica

$$dS_{+-} = p_j dQ^j - p_j dq^j$$

ou

$$\frac{\partial S_{+-}}{\partial Q^j} = p_j \quad (I.1.4a)$$

$$\frac{\partial S_{+-}}{\partial q^j} = -p_j \quad . \quad (I.1.4b)$$

Continuando no mesmo processo concluimos que

$$dS_{-+} = -Q^j dp_j + q^j dp_j$$

$$e \quad dS_{--} = -Q^j dp_j - p_j dq^j$$

produzindo, respectivamente, os resultados

$$\frac{\partial S_{-+}}{\partial p_j} = -Q^j \quad (I.1.5a)$$

$$\frac{\partial S_{-+}}{\partial p_j} = q^j \quad (I.1.5b)$$

e

$$\frac{\partial S_{--}}{\partial p_j} = -Q^j \quad (I.1.6a)$$

$$\frac{\partial S_{--}}{\partial q^j} = -p_j \quad . \quad (I.1.6b)$$

Das equações de transformação (I.1.3a) - (I.1.6b) provamos facilmente as seguintes relações as quais ensejam uma outra maneira de caracterizar uma transformação canônica

$$\frac{\partial q^k}{\partial Q^j} = \frac{\partial p_j}{\partial p_k}, \quad \frac{\partial p_k}{\partial Q^j} = -\frac{\partial p_j}{\partial q^k}, \quad \frac{\partial q^k}{\partial p_j} = -\frac{\partial Q^j}{\partial p_k}, \quad \frac{\partial p_k}{\partial p_j} = \frac{\partial Q^j}{\partial q^k} \quad . \quad (\text{I.1.7})$$

Consideremos agora o Jacobiano da transformação $(Q,P) \rightarrow (q,p)$ o qual, em conjunto com as relações (I.1.7) e propriedades dos determinantes, nos proporciona a igualdade abaixo

$$\left| \frac{\partial (Q^j, p_j)}{\partial (q^k, p_k)} \right| = \left| \frac{\partial (q^k, p_k)}{\partial (Q^j, p_j)} \right| \quad . \quad (\text{I.1.8})$$

Assim o Jacobiano da transformação $(Q,P) \rightarrow (q,p)$ é igual ao Jacobiano da transformação inversa $(q,p) \rightarrow (Q,P)$.

Da condição

$$\left| \frac{\partial (Q^k, p_k)}{\partial (q^j, p_j)} \right| \left| \frac{\partial (q^r, p_r)}{\partial (Q^s, p_s)} \right| = 1$$

resulta

$$\left| \frac{\partial (Q^k, p_k)}{\partial (q^j, p_j)} \right|^2 = \left| \frac{\partial (q^r, p_r)}{\partial (Q^s, p_s)} \right|^2 = 1 \quad . \quad (\text{I.1.9})$$

Chegamos então a um bem conhecido resultado: a invariância canônica do elemento de volume no espaço das fases.

De (I.1.2) obtemos as relações envolvendo os diversos geradores

$$s_{++} = s_{+-} + q^j p_j \quad (\text{I.1.10a})$$

$$\bar{s}_{++} = \bar{s}_{-+} + Q^j p_j \quad (\text{I.1.10b})$$

$$s_{-+} = s_{+-} - Q^j p_j + q^j p_j \quad (\text{I.1.10c})$$

$$s_{++} = s_{--} + Q^j p_j + q^j p_j \quad (\text{I.1.10d})$$

$$S_{+-} = S_{--} + Q^j p_j \quad (\text{I.1.10e})$$

$$S_{-+} = S_{--} + q^j p_j \quad (\text{I.1.10f})$$

os quais corresponden aos diversos meios em que podemos escolher uma antiga e uma nova variável como as quantidades independentes.

Vamos agora examinar os processos dinâmicos. De início consideremos as transformações canônicas quando as coordenadas no espaço das fases estão separadas por um intervalo de tempo infinitesimal δt , isto é, a transformação

$$q^j(t), p_j(t) \rightarrow q^j(t + \delta t), p_j(t + \delta t) \quad .$$

A forma do gerador desta transformação é

$$s = -H(q(t), p(t), t) \delta t \quad (\text{I.1.11})$$

onde H , a Hamiltoniana, é uma função das coordenadas e dos momentos especificando a trajetória do sistema. Suas propriedades serão oportunamente consideradas. As transformações canônicas finitas entre os tempos t'' e t' podem ser identificadas de tal modo que

$$Q^j \equiv q^j(t'') \quad (\text{I.1.12a})$$

$$P_j \equiv p_j(t'') \quad (\text{I.1.12b})$$

$$q^j = q^j(t') \quad (\text{I.1.12c})$$

$$p_j = p_j(t') \quad . \quad (\text{I.1.12d})$$

As relações (I.1.3a) - (I.1.6b) são agora reescritas como

$$\frac{\partial S}{\partial q^j} (q'', t'' | p', t') = p_j'' \quad (\text{I.1.13a})$$

$$\frac{\partial S}{\partial p_j'} (q'', t'' | p', t') = q_j' \quad (\text{I.1.13b})$$

$$\frac{\partial S}{\partial q''^j} (q'', t'' | q', t') = p_j'' \quad (\text{I.1.13c})$$

$$\frac{\partial S}{\partial q'^j} (q'', t'' | q', t') = - p_j' \quad (\text{I.1.13d})$$

$$\frac{\partial S}{\partial p_j''} (p'', t'' | p', t') = - q''^j \quad (\text{I.1.13e})$$

$$\frac{\partial S}{\partial p_j'} (p'', t'' | p', t') = q'^j \quad (\text{I.1.13f})$$

$$\frac{\partial S}{\partial p_j''} (p'', t'' | q', t') = - q''^j \quad (\text{I.1.13g})$$

$$\frac{\partial S}{\partial q''^j} (p'', t'' | q', t') = - p_j' \quad (\text{I.1.13h})$$

onde fizemos as seguintes modificações na nomenclatura:

$$S_{++} (Q | p) = S_{++} (q(t'') | p(t')) = S(q'', t'' | p', t')$$

$$S_{+-} (Q | q) = S_{+-} (q(t'') | q(t')) = S(q'', t'' | q', t')$$

$$S_{-+} (P | p) = S_{-+} (p(t'') | p(t')) = S(p'', t'' | p', t')$$

$$S_{--} (P | q) = S_{--} (p(t'') | q(t')) = S(p'', t'' | q', t')$$

e

$$q(t'') \equiv q'', \quad p(t'') \equiv p'', \quad q(t') \equiv q', \quad p(t') \equiv p'.$$

A fim de determinar como os geradores de uma transformação canônica finita estão relacionados com a Hamiltoniana devemos retornar à equação (I.1.1) e considerar as modificações induzidas pelas transformações canônicas infinitesimais

$$Q^j = q^j + \delta q^j \quad (\text{I.1.14a})$$

$$P_j = p_j + \delta p_j \quad (\text{I.1.14b})$$

De modo geral

$$x_j^\alpha + \delta x_j^\alpha = X_j^\alpha \quad (\text{I.1.15})$$

onde o índice α assume os valores 1 e 2 de tal modo que

$$x_j^1 \equiv q^j, \quad x_j^2 \equiv p_j \quad (\text{I.1.16a})$$

$$x_j^1 \equiv Q^j, \quad x_j^2 \equiv P_j \quad (\text{I.1.16b})$$

Escrita em termo dos X's a expressão (I.1.1) pode ser sintetizada na forma

$$dU = \epsilon_{\alpha\beta} (x_j^\alpha dx_j^\beta - X_j^\alpha dX_j^\beta) \quad (\text{I.1.17})$$

onde o símbolo $\epsilon_{\alpha\beta}$ denota

$$\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = 0 \quad \text{e} \quad \epsilon_{12} = -\epsilon_{21} = 1 \quad .$$

Usando (I.1.15) podemos reescrever a igualdade (I.1.17) como

$$\begin{aligned} dU &= \epsilon_{\alpha\beta} \left[x_j^\alpha dx_j^\beta - (x_j^\alpha + \delta x_j^\alpha) (dx_j^\beta + d\delta x_j^\beta) \right] \\ &= -\epsilon_{\alpha\beta} \left[\delta x_j^\alpha dx_j^\beta + x_j^\alpha d\delta x_j^\beta \right] \end{aligned} \quad (\text{I.1.18})$$

onde desprezamos o termo de ordem superior $(\delta x_j^\alpha d\delta x_j^\beta)$.

Um gerador para a transformação canônica infinitesimal caracterizada por (I.1.15) pode ser escrito como

$$S = \frac{1}{2} (U + \epsilon_{\alpha\beta} x_j^\alpha \delta x_j^\beta) \quad (\text{I.1.19})$$

Realmente, a função geratriz difere somente por uma quantidade infinitesimal da função geratriz para a transformação identidade

$$S_{++} = p_j Q^j \quad .$$

Assim, de

$$S_{++} = \frac{1}{2} (U + Q^j P_j + q^j p_j)$$

e usando (I.1.14a,b) temos

$$\begin{aligned}
S_{++} &= \frac{1}{2} [U + Q^j (p_j + \delta p_j) + Q^j p_j + q^j p_j - (q^j + \delta q^j) p_j] \\
&= p_j Q^j + \frac{1}{2} (U + q^j \delta p_j - \delta q^j p_j) \\
&= p_j Q^j + \frac{1}{2} (U + \epsilon_{\alpha\beta} x_j^\alpha \delta x_j^\beta)
\end{aligned}$$

onde, novamente, desprezamos contribuições de segunda ordem.

A rigor o termo "função geratriz" é restrito às quantidades $S_{\pm\pm}$ porém é costume designar-se desta maneira, uma prática que adotamos.

Usando os resultados (I.1.18) e (I.1.19) obtemos:

$$ds = \epsilon_{\alpha\beta} dx_j^\alpha \delta x_j^\beta \quad (\text{I.1.20})$$

e, conseqüentemente,

$$\frac{\partial s}{\partial x_j^\alpha} = \epsilon_{\alpha\beta} \delta x_j^\beta \quad (\text{I.1.21})$$

Usando o resultado

$$\epsilon_{\beta\alpha} \epsilon_{\gamma\alpha} = \delta_{\gamma\beta}$$

obtemos

$$\delta x_j^\alpha = -\epsilon_{\alpha\beta} \frac{\partial s}{\partial x_j^\beta} \quad (\text{I.1.22})$$

Em termos das coordenadas q^j 's e dos momentos p_j 's a igualdade (I.1.22) torna-se

$$\delta q^j = - \frac{\partial s}{\partial p_j} \quad (\text{I.1.23a})$$

$$\delta p_j = \frac{\partial s}{\partial q^j} \quad (\text{I.1.23b})$$

Usando (I.1.11) e estas duas últimas relações juntamente com as igualdades $\delta q^j = \dot{q}^j \delta t$ e $\delta p_j = \dot{p}_j \delta t$ somos levados às equações de Hamilton

$$\dot{q}^j = \frac{\partial H}{\partial p_j} \quad (\text{I.1.24a})$$

$$\dot{p}_j = - \frac{\partial H}{\partial q^j} \quad (\text{I.1.24b})$$

Podemos mostrar que a definição de uma transformação canônica via (I.1.1) realmente mantém a forma das equações (I.1.24a) e (I.1.24b).

Consideramos as antigas variáveis como função das novas

$$p_j = p_j(Q^j, P_j) \quad \text{e} \quad q^j = q^j(Q^j, P_j)$$

temos

$$\dot{p}_j = \frac{\partial p_j}{\partial P_k} \dot{P}_k + \frac{\partial p_j}{\partial Q^k} \dot{Q}^k, \quad \dot{q}^j = \frac{\partial q^j}{\partial P_k} \dot{P}_k + \frac{\partial q^j}{\partial Q^k} \dot{Q}^k$$

e

$$\frac{\partial H}{\partial q^j} = \frac{\partial K}{\partial P_k} \frac{\partial P_k}{\partial q^j} + \frac{\partial K}{\partial Q^k} \frac{\partial Q^k}{\partial q^j}, \quad \frac{\partial H}{\partial p_j} = \frac{\partial K}{\partial P_k} \frac{\partial P_k}{\partial p_j} + \frac{\partial K}{\partial Q^k} \frac{\partial Q^k}{\partial p_j}$$

onde

$$K \equiv K(Q^k, P_k) \equiv H(q^j(Q^k, P_k), p_j(Q^k, P_k)).$$

Usando (I.1.24a.b) e os dois conjuntos de relações acima, obtemos

$$\frac{\partial p_j}{\partial P_k} \dot{P}_k + \frac{\partial p_j}{\partial Q^k} \dot{Q}^k = - \frac{\partial K}{\partial P_k} \frac{\partial P_k}{\partial q^j} - \frac{\partial K}{\partial Q^k} \frac{\partial Q^k}{\partial q^j},$$

$$\frac{\partial q^j}{\partial P_k} \dot{P}_k + \frac{\partial q^j}{\partial Q^k} \dot{Q}^k = \frac{\partial K}{\partial P_k} \frac{\partial P_k}{\partial p_j} + \frac{\partial K}{\partial Q^k} \frac{\partial Q^k}{\partial p_j}$$

e utilizando os resultados (I.1.7) podemos reescrever as últimas igualdades como

$$\frac{\partial p_j}{\partial P_k} \dot{P}_k + \frac{\partial p_j}{\partial Q^k} \dot{Q}^k = \frac{\partial K}{\partial P_k} \frac{\partial p_j}{\partial Q^k} - \frac{\partial K}{\partial Q^k} \frac{\partial p_j}{\partial P_k}$$

$$\frac{\partial q^j}{\partial P_k} \dot{P}_k + \frac{\partial q^j}{\partial Q^k} \dot{Q}^k = \frac{\partial K}{\partial P_k} \frac{\partial q^j}{\partial Q^k} - \frac{\partial K}{\partial Q^k} \frac{\partial q^j}{\partial P_k} .$$

Multiplicando a primeira das equações acima por $\partial P_\ell / \partial p_j$, a segunda por $\partial P_\ell / \partial q^j$ e somando obtemos

$$\dot{P}_\ell = - \frac{\partial K}{\partial Q^\ell} .$$

Multiplicando agora a primeira por $\partial Q^\ell / \partial p_j$ e a segunda por $\partial Q^\ell / \partial q^j$ e novamente somando, temos

$$\dot{Q}_\ell = \frac{\partial K}{\partial P_\ell} .$$

A fim de obtermos as equações de Hamilton-Jacobi para os diversos geradores e explorarmos um deles o qual será de importância fundamental no desenvolvimento futuro retornamos à equação....

(I.1.1) considerando uma transformação canônica finita de um conjunto de variáveis $x_j^\alpha(1)$ para um outro conjunto $x_j^\alpha(2)$

$$dU = \varepsilon_{\alpha\beta} [x_j^\alpha(1) dx_j^\beta(1) - x_j^\alpha(2) dx_j^\beta(2)] . \quad (I.1.25)$$

Vamos supor que as variáveis caracterizadas pelos argumentos (1) e (2) são sujeitas a transformações canônicas infinitesimais independentes

$$x_j^\alpha(\gamma) = x_j^\alpha(\gamma) + \delta x_j^\alpha(\gamma) \quad , \quad \gamma = 1, 2. \quad (I.1.26)$$

com

$$\delta x_j^\alpha(\gamma) = -\varepsilon_{\alpha\beta} \frac{\partial s(\gamma)}{\partial x_j^\beta(\gamma)} \quad , \quad \gamma = 1, 2 . \quad (I.1.27)$$

Então, obviamente, deve existir uma nova função $\bar{U}$ que difere infinitesimalmente de U tal que

$$d\bar{U} = \varepsilon_{\alpha\beta} [x_j^\alpha(1) dx_j^\beta(1) - x_j^\alpha(2) dx_j^\beta(2)] . \quad (I.1.28)$$

Substituindo (I.1.26), (I.1.27) em (I.1.28) obtemos

$$d\bar{U} = dU + \varepsilon_{\alpha\beta} [\delta x_j^\alpha(1) dx_j^\beta(1) + x_j^\alpha(1) d\delta x_j^\beta(1) - \delta x_j^\alpha(2) dx_j^\beta(2) - x_j^\alpha(2) d\delta x_j^\beta(2)]$$

onde desprezamos os termos $\delta x_j(1)d\delta x_j(1)$ e $\delta x_j(2)d\delta x_j(2)$ os quais são de ordem superior.

Usando

$$d[x_j^\alpha(\gamma) \delta x_j^\beta(\gamma)] = x_j^\alpha(\gamma) d\delta x_j^\beta(\gamma) + dx_j^\alpha(\gamma) \delta x_j^\beta(\gamma), \quad \gamma=1,2 \quad (I.1.29)$$

substituindo para $x_j^\alpha(\gamma) d\delta x_j^\beta(\gamma)$ e usando a equação (I.1.20) podemos escrever

$$d\bar{U} = dU + d\bar{\delta}U + d\delta U$$

ou

$$\bar{U} = U + \delta U + \bar{\delta}U \quad (I.1.30)$$

onde

$$\delta U = \varepsilon_{\alpha\beta} [x_j^\alpha(1) \delta x_j^\beta(1) - x_j^\alpha(2) \delta x_j^\beta(2)] \quad (I.1.31)$$

e

$$\bar{\delta}U = 2[s(2) - s(1)] \quad (I.1.32)$$

A quantidade infinitesimal $\bar{\delta}U$ representa uma mudança na forma funcional de U implicada pela transformação canônica $x_j^\alpha(1) \rightarrow x_j^\alpha(2)$ enquanto δU denota a mudança no valor de U devido as variações $\delta x_j^\alpha(1)$ e $\delta x_j^\alpha(2)$ no valor das variáveis.

Supondo que a transformação canônica $x_j^\alpha(1) \rightarrow x_j^\alpha(2)$ seja descrita por qualquer um dos geradores $S_{\pm\pm}$ podemos mostrar o importante resultado

$$\bar{\delta}S_{\pm\pm} = s(2) - s(1) \quad (I.1.33)$$

Realmente, de (I.1.2) e usando (I.1.14a.b) para as variáveis (1) e

e (2) façamos

$$\begin{aligned}\bar{f} &= \pm \bar{q}^{-j}(2) \bar{p}_j(2) \pm \bar{q}^{-j}(1) \bar{p}_j(1) \\ f &= \pm q^j(2) p_j(2) \pm q^j(1) p_j(1) \quad .\end{aligned}$$

Calculando $d\bar{f}$, usando as relações (I.1.29) com $\alpha \neq \beta$, ficamos com a igualdade

$$\begin{aligned}d\bar{f} &= d[\pm(q^j(2)p_j(2) \pm q^j(1)p_j(1))] + d[\pm(p_j(2)\delta q^j(2) + q^j(2)p_j(2)) + \\ &\quad \pm(p_j(1)\delta q^j(1) + q^j(1)p_j(1))]\end{aligned}$$

ou seja

$$d\bar{f} = df + d\delta f$$

implicando na igualdade

$$\bar{f} = f + \delta f \quad (\text{I.1.34})$$

onde δf representa a mudança na função f devido as variações $\delta x_j^\alpha(1)$, $\delta x_j^\alpha(2)$ no valor das variáveis.

Consequentemente,

$$\begin{aligned}\bar{S}_{\pm\pm} &= \frac{1}{2}(\bar{U} + \bar{f}) = \frac{1}{2}[(U + \delta U + \bar{\delta}U) + f + \delta f] \\ &= \frac{1}{2}[(U + f) + \delta(U + f) + \bar{\delta}U]\end{aligned}$$

e portanto usando (I.1.32) obtemos (I.1.33).

Retornemos à função $S(q'', t'' | q', t')$ e sejam $\delta q''^j$, $\delta t''$, $\delta q'^j$, $\delta t'$ variações infinitesimais arbitrárias nos seus argumentos. As mudanças $\delta t''$ e $\delta t'$ contribuirão para a variação na forma deste gerador cuja intensidade é, tendo em vista (I.1.11) e (I.1.33)

$$s'' - s' = -H'' \delta t'' + H' \delta t'$$

onde H'' e H' são os valores do Hamiltoniano nos tempos t'' e t' respectivamente.

Obviamente as variações $\delta q''^j$, $\delta q'^j$ são responsáveis pelas mudanças no valor do gerador. A variação total é

$$\begin{aligned}\delta S(q'', t'' | q', t') &= \frac{\partial S}{\partial q''^j} \delta q''^j + \frac{\partial S}{\partial q'^j} \delta q'^j - H'' \delta t'' + H' \delta t' \\ &= p_j'' \delta q''^j - H'' \delta t'' - p_j' \delta q'^j + H' \delta t'\end{aligned}\quad (\text{I.1.35})$$

onde usamos os resultados (I.1.13c,d).

Desenvolvendo o lado esquerdo de (I.1.35), ficamos com

$$\begin{aligned}\frac{\partial S}{\partial q''^j} \delta q''^j + \frac{\partial S}{\partial t''} \delta t'' + \frac{\partial S}{\partial q'^j} \delta q'^j + \frac{\partial S}{\partial t'} \delta t' &= \\ &= p_j'' \delta q''^j - H'' \delta t'' - p_j' \delta q'^j + H' \delta t'\end{aligned}$$

Mantendo alternadamente fixo um dos conjuntos (p', t') , (p'', t'') so mos conduzidos às equações de Hamilton-Jacobi

$$\frac{\partial S}{\partial t''} + H(q'', \frac{\partial S}{\partial q''}, t'') = 0 \quad (\text{I.1.36a})$$

$$- \frac{\partial S}{\partial t'} + H(q', - \frac{\partial S}{\partial q'}, t') = 0 \quad (\text{I.1.36b})$$

As equações para os outros geradores são obtidos utilizando-se de idênticos processos. Os resultados são

$$\begin{cases} \frac{\partial S}{\partial t''} + H(q'', \frac{\partial S}{\partial q''}, t'') = 0 \\ - \frac{\partial S}{\partial t'} + H(\frac{\partial S}{\partial p'}, p', t') = 0 \\ \frac{\partial S}{\partial t''} + H(- \frac{\partial S}{\partial p''}, p'', t'') = 0 \\ - \frac{\partial S}{\partial t'} + H(\frac{\partial S}{\partial p'}, p', t') = 0 \\ \frac{\partial S}{\partial t''} + H(- \frac{\partial S}{\partial p''}, p'', t'') = 0 \\ - \frac{\partial S}{\partial t'} + H(q', - \frac{\partial S}{\partial q'}, t') = 0 \end{cases}$$

A função $S(q'', t'' | q', t')$, de agora em diante denominada de Ação Clássica, será importante na obtenção dos propagadores como ficará demonstrado no desenvolvimento subsequente.

Propomos agora o chamado princípio de Hamilton, ou seja, de todas as possíveis trajetórias em que um sistema pode evoluir da posição q' no tempo t' para a posição q'' no tempo t'' ele realmente segue ao longo da trajetória para a qual $S(q'', t'' | q', t')$ é um extremo

$$\delta S(q'', t'' | q', t') = 0 \quad (\text{I.1.37})$$

Das equações de Hamilton-Jacobi (I.1.36a,b) e das condições (I.1.37) e (I.1.13c,d) devemos concluir que $S(q'', t'' | q', t')$ satisfaz as propriedades

$$S(q'', t'' | q', t') = - S(q', t' | q'', t'') \quad (\text{I.1.38})$$

e

$$S(q'', t'' | q', t') = [S(q'', t'' | q, t) + S(q, t | q', t')] \quad (\text{I.1.39})$$

A fim de que estas duas últimas condições sejam satisfeitas podemos propor que

$$S(q'', t'' | q', t') = \int_{q', t'}^{q'', t''} L(q, \dot{q}, t) dt \quad (\text{I.1.40})$$

onde L é uma função das coordenadas e de suas derivadas com relação ao tempo, denominada a Lagrangeana do sistema.

Usando (I.1.40) e executando a variação indicada em (I.1.37) na condição de extremos fixos, isto é, $\delta q' = \delta q'' = 0$ obtemos as equações de Lagrange do movimento

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}^j} - \frac{\partial L}{\partial q^j} = 0 \quad , \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (\text{I.1.41})$$

Ao encerrar esta seção pretendemos estabelecer a relação entre a Hamiltoniana H e a Lagrangeana L .

O valor de S_A para a trajetória A ligando os pontos $q(t')$ e $q(t'')$ é dada por

$$S_A = \int_{t'}^{t''} L[q^j(t), \dot{q}^j(t), t] dt$$

e para a trajetória B deslocada em relação a A por uma quantidade $\delta q^j(t)$, escrevemos

$$S_B = S_A + \Delta S = \int_{t' + \Delta t'}^{t'' + \Delta t''} L[q^j(t) + \delta q^j(t), \dot{q}^j(t) + \delta \dot{q}^j(t), t] dt$$

Se $\delta q^j(t)$ é considerado pequeno o integrando, nesta última relação, pode ser desenvolvido em série de Taylor onde somente os termos lineares são retidos.

Assim,

$$S_B = S_A + \Delta S = S_A + L\Delta t'' - L\Delta t' + \int_{t'}^{t''} \left[\delta q^j(t) \frac{\partial L}{\partial q^j} + \delta \dot{q}^j(t) \frac{\partial L}{\partial \dot{q}^j} \right] dt$$

onde $\Delta t'$ e $\Delta t''$ são supostos pequenos no sentido que variações de L sobre estes intervalos de tempos é pequeno comparado com L .

Este último resultado conduz (usando o fato que $\delta \dot{q}^j = \frac{d}{dt} \delta q^j$ e fazendo a integração por partes) à relação

$$\Delta S = \int_{t'}^{t''} \left[\frac{\partial L}{\partial q^j} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}^j} \right) \right] \delta q^j dt + \left[\frac{\partial L}{\partial \dot{q}^j} \delta q^j + L\Delta t \right]_{t'}^{t''}.$$

(I.1.42)

A integral desaparece em virtude de (I.1.41) desde que supomos que A é a trajetória clássica do sistema.

As quantidades $\delta q^j(t')$ e $\delta q^j(t'')$ podem ser expressas em termos dos $\Delta t'$ e $\Delta t''$ e as separações $\delta q^{''j}$ e $\delta q^{'j}$ dos pontos extremos das duas curvas.

Escrevemos

$$\begin{aligned}\delta q^{'j} &= q^j(t' + \Delta t') + \delta q^j(t' + \Delta t') - q^j(t') \\ &= \dot{q}^j(t') \Delta t' + \delta q^j(t')\end{aligned}$$

e, analogamente

$$\delta q^{''j} = \dot{q}^j(t'') \Delta t'' + \delta q^j(t'') \quad .$$

Substituindo para $\delta q^j(t')$ e $\delta q^j(t'')$ em (I.1.42) ficamos com

$$\begin{aligned}\Delta S &= \left[L - \frac{\partial L}{\partial \dot{q}^{''j}} \dot{q}^{''j} \right] \Delta t'' - \left[L - \frac{\partial L}{\partial \dot{q}^{'j}} \dot{q}^{'j} \right] \Delta t' + \\ &\quad + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}^{''j}} \delta q^{''j} - \frac{\partial L}{\partial \dot{q}^{'j}} \delta q^{'j} \quad .\end{aligned}\tag{I.1.43}$$

Comparando este resultado com (I.1.35) podemos escrever

$$p_j = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}^j} \quad , \quad j = 1, 2, \dots, n\tag{I.1.44}$$

e

$$H = p_j \dot{q}^j - L\tag{I.1.45}$$

I.2 - OS OPERADORES E AS AUTO FUNÇÕES

Nesta seção vamos desenvolver a forma dos operadores $\hat{q}$ e $\hat{p}$ na representação das coordenadas para espaços curvos e com o auxílio destes obtemos as auto funções de $\hat{p}$. A partir destas funções podemos generalizar o método de Miller¹² e obter (posteriormente), um propagador válido para intervalos de tempos pequenos e para espaços de métrica não necessariamente Euclidiana. O desen

volvimento aqui apresentado é baseado nos artigos originais de De Witt^{6,11}.

Partimos do fato que os operadores $\hat{q}$ e $\hat{p}$ devem satisfazer as relações de quantização canônica

$$[q^j, q^k] = 0 \quad (\text{I.2.1})$$

$$[\hat{q}^j, \hat{p}_k] = i\hbar \delta_k^j \quad (\text{I.2.2})$$

$$[\hat{p}_j, \hat{p}_k] = 0 \quad (\text{I.2.3})$$

com $j, k = 1, 2, \dots, n$ e o símbolo $[\hat{A}, \hat{B}]$ representando o comutador para os operadores $\hat{A}$ e $\hat{B}$ associados com as quantidades A e B , ou seja

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \quad (\text{I.2.4})$$

Desde que estamos usando a representação das coordenadas na qual as autofunções dos operadores q 's são escolhidos como vetores de base, temos que os elementos de matriz destes operadores, nesta representação, assumem a forma

$$\langle q' | \hat{q}^j | q'' \rangle = q'^j \delta(q', q'') = q''^j \delta(q', q'') \quad , \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (\text{I.2.5})$$

Na dedução desta última relação usamos

$$\hat{q}^j | q'' \rangle = q''^j | q'' \rangle \quad (\text{I.2.6})$$

e escolhemos a normalização de $| q'' \rangle$ tal que

$$\langle q'' | q' \rangle = \delta(q'', q') \quad (\text{I.2.7})$$

onde $\delta(q', q'')$ é a função delta generalizada definida como

$$\delta(q', q'') = 0 \quad (\text{I.2.8})$$

e

$$\int f(q') \delta(q', q'') g'^{1/2} \prod_{j=1}^n dq'^j = f(q'') \quad . \quad (I.2.9)$$

O termo $g'^{1/2} \prod_{j=1}^n dq'^j$ é o elemento de volume invariante e $g'(q')$ é o determinante do tensor métrico g'_{ij} .

De (I.2.9) segue-se que

$$\begin{aligned} \delta(q', q'') &= \frac{1}{g'^{1/2}(q')} \prod_{j=1}^n \delta(q'^j - q''^j) \equiv \frac{1}{g'^{1/2}(q')} \delta(q' - q'') = \\ &= \frac{1}{g'^{1/2}(q'')} \prod_{j=1}^n \delta(q'^j - q''^j) \equiv \frac{1}{g'^{1/2}(q'')} \delta(q' - q'') \end{aligned} \quad (I.2.10)$$

onde $\delta(q'' - q')$ é a função delta convencional.

Os elementos de matriz para as diversas componentes do operador momento na representação das coordenadas podem ser obtidas das relações (I.2.2) e (I.2.3).

Realmente, usando novamente o fato que as autofunções dos operadores q 's formam um conjunto completo escrevemos

$$\int |q\rangle \langle q| g^{1/2} \prod_{j=1}^n dq^j = I \quad . \quad (I.2.11)$$

Usando esta relação, a forma matricial de (I.2.2) torna-se

$$\int [\langle q' | q^k | q'' \rangle \langle q'' | p_j | q'' \rangle - \langle q' | p_j | q'' \rangle \langle q'' | q^k | q'' \rangle] .$$

$$. g^{1/2}(q'') \prod_{\ell=1}^{\ell} dq''^{\ell} = i\hbar \langle q' | q'' \rangle \delta_j^k$$

ou

$$i\hbar \delta(q', q'') \delta_j^k = (q'^k - q''^k) \langle q' | p_j | q'' \rangle . \quad (I.2.12)$$

Antes de continuarmos devemos demonstrar três identidades as quais serão de acentuada serventia no desenvolvimento ulte

rior . São elas:

$$a) (q''^j - q'^j) \delta(q'', q') = 0 \quad (I.2.13)$$

$$b) (q'^j - q''^j) \frac{\partial}{\partial q'^k} \delta(q', q'') = -\delta_k^j \delta(q', q'') \quad (I.2.14)$$

$$c) \frac{\partial}{\partial q'^j} \delta(q', q'') = -\frac{\partial}{\partial q''^j} \delta(q'', q') - \\ - \frac{\partial}{\partial q'^j} \ln g^{1/2}(q') \delta(q'', q') \quad . \quad (I.2.15)$$

A demonstração da primeira identidade é trivial

$$(q''^j - q'^j) \delta(q'', q') = q''^j g^{-1/2}(q'') \delta(q'' - q') - \\ - q'^j g^{-1/2}(q') \delta(q'' - q') = 0 \quad .$$

Para provar (I.2.14) escrevemos

$$(q'^j - q''^j) \frac{\partial}{\partial q'^k} \delta(q'', q') = (q'^j - q''^j) g^{-1/2}(q'') \frac{\partial}{\partial q'^k} \delta(q' - q'') \\ = -(q'^j - q''^j) g^{-1/2}(q'') \frac{\partial}{\partial q''^k} \delta(q' - q'') \\ = -(q'^j - q''^j) \left[\frac{\partial}{\partial q'^k} \left(g^{-1/2}(q'') \delta(q' - q'') \right) \right] - \\ - \left(\frac{\partial}{\partial q''^k} g^{-1/2}(q'') \right) \delta(q'' - q') \\ = -(q'^j - q''^j) \frac{\partial}{\partial q''^k} \delta(q', q'') \\ = -\delta_k^j \delta(q', q'') \quad .$$

Finalmente,

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial q'^j} \delta(q', q'') &= \frac{\partial}{\partial q'^j} g^{-1/2}(q') \delta(q' - q'') \\
 &= -\frac{1}{2} g^{-3/2}(q') \frac{\partial}{\partial q'^j} g(q') \delta(q' - q'') + g^{-1/2}(q') \frac{\partial}{\partial q'^j} \delta(q' - q'') \\
 &= -\frac{1}{2} g^{-1/2}(q') \frac{\partial}{\partial q'^j} \ln g(q') \delta(q' - q'') - \frac{\partial}{\partial q''^j} \left(g^{-1/2}(q') \delta(q' - q'') \right) \\
 &= -\frac{\partial}{\partial q''^j} \delta(q', q'') - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial q'^j} \ln g(q') \delta(q', q'') \quad .
 \end{aligned}$$

Usando (I.2.13) e (I.2.14) notamos que a solução mais geral de (I.2.12) é

$$\langle q' | p_j | q'' \rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q'^j} \delta(q', q'') + F_j \delta(q', q'') \quad . \quad (\text{I.2.16})$$

Uma forma alternativa para esta última expressão pode ser obtida escrevendo $\delta(q', q'')$ como $g^{-1/2}(q') \delta(q' - q'')$ e aplicando o operador $\frac{\partial}{\partial q'^j}$

$$\begin{aligned}
 \langle q' | p_j | q'' \rangle &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial q'^j} \left[g^{-1/2}(q') \delta(q' - q'') \right] + F_j(q') g^{-1/2}(q') \delta(q' - q'') \\
 &= g^{-1/2}(q') \left[-i\hbar \frac{\partial}{\partial q'^j} + \bar{F}_j \right] \delta(q' - q'') \quad (\text{I.2.17})
 \end{aligned}$$

onde

$$\bar{F}_j(q') = F_j(q') + \frac{i\hbar}{2} \frac{\partial}{\partial q'^j} \ln g(q') \quad . \quad (\text{I.2.18})$$

Estes resultados devem ser compatíveis com a lei de comutação (I.2.3) a qual pode ser escrita na forma matricial

$$\int \left[\langle q' | p_j | q''' \rangle \langle q''' | p_k | q'' \rangle - \langle q' | p_k | q''' \rangle \langle q''' | p_j | q'' \rangle \right] g^{1/2}(q''') \prod_{\ell=1}^n dq'''^{\ell} = 0$$

(I.2.19)

Fazendo as substituições e executando os cálculos somos deixados com

$$i\hbar \left[\frac{\partial}{\partial q',k} \bar{F}_j(q') - \frac{\partial}{\partial q',j} \bar{F}_k(q') \right] \delta(q',q'') = 0$$

e portanto

$$\bar{F}_j(q') = \frac{\partial}{\partial q',j} \bar{F}(q') \quad . \quad (I.2.20)$$

Consequentemente, retornando à equação (I.2.16) temos

$$\langle q' | \hat{p}_j | q'' \rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q',j} \delta(q',q'') + \frac{\partial F}{\partial q',j} \delta(q',q'') \quad (I.2.21)$$

onde $F = \bar{F} - i\hbar \ln g^{1/2}$.

A função F não é arbitrária uma vez que o operador $\hat{p}_j$ deve ser Hermiteano o que, em linguagem matricial, significa

$$\langle q' | \hat{p}_j | q'' \rangle = \langle q'' | \hat{p}_j | q' \rangle^* \quad . \quad (I.2.22)$$

Inserindo (I.2.16) em (I.2.22) e usando a identidade (I.2.15) ficamos com

$$F^* = F + i\hbar \ln g^{1/2} \quad (I.2.23)$$

ou seja

$$F = R - \frac{i\hbar}{2} \ln g^{1/2} \quad (I.2.24)$$

onde R é real.

A dependência do operador $\hat{p}_j$ sobre a função R pode ser removida executando-se uma transformação de fase unitária.

$$\begin{aligned}
\hat{p}_j &= e^{-\frac{i}{\hbar}R} \hat{p}_j e^{\frac{i}{\hbar}R} \\
&= \hat{p}_j + \left[-\frac{i}{\hbar}R, \hat{p}_j \right] + \frac{1}{2!} \left[-\frac{i}{\hbar}R, \left[-\frac{i}{\hbar}R, \hat{p}_j \right] \right] + \dots \\
&= \hat{p}_j + \frac{\partial R}{\partial q^j}
\end{aligned} \tag{I.2.25}$$

ou então redefinindo os vetores

$$|\bar{q}\rangle = e^{+\frac{i}{\hbar}R} |q\rangle .$$

A transformação acima simplesmente muda a fase do auto vetor por uma quantidade $R/\hbar$. Desde que a fase era arbitrária assumimos que o ajuste já de início tivesse sido feito e portanto de (I.2.24) e (I.2.21) temos

$$\langle q' | \hat{p}_j | q'' \rangle = \left[-i\hbar \frac{\partial}{\partial q'^j} - \frac{i\hbar}{4} \frac{\partial}{\partial q'^j} \ln g(q') \right] \delta(q', q'') \tag{I.2.26}$$

Os operadores $\hat{q}^j$, $\hat{p}_j$, na representação das coordenadas, atuam na função de onda, $\psi(q)$, de modo tal que

$$\langle q | \hat{q}^j | \psi \rangle = \hat{q}^j \psi(q) \quad \text{e} \quad \langle q | \hat{p}_j | \psi \rangle = \hat{p}_j \psi(q) . \tag{I.2.27}$$

Os q 's e os p 's assumem então as formas

$$\hat{q}^j = q^j \quad , \quad j = 1, 2, \dots, n \tag{I.2.28}$$

$$\hat{p}_j = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q^j} - \frac{i\hbar}{4} \frac{\partial}{\partial q^j} \ln g(q) \quad , \quad j = 1, 2, \dots, n . \tag{I.2.29}$$

As auto funções do operador momento,

$$\hat{p}_j \psi(q, t) = p_j \psi(q, t) \quad , \quad j = 1, 2, \dots, n$$

são agora facilmente calculados:

$$\psi(q,t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{n/2}} \frac{1}{g^{1/4}} e^{\frac{i}{\hbar} p_j q^j} . \quad (\text{I.2.30})$$

Estes resultados serão extensamente utilizados nas seções subseqüentes.

I.3 - O PROPAGADOR SEMI-CLÁSSICO

Nas duas primeiras partes deste capítulo elaboramos todo o material necessário à obtenção da função de transformação semi-clássica postulada inicialmente por De Witt⁶. Na dedução, objetivo desta seção, extendemos, para o espaço curvo e para os processos dinâmicos, o método de aproximação originalmente desenvolvido por Miller¹².

Consideramos um sistema clássico com n graus de liberdade e descrito por variáveis canônicas q^k e p_k ($x=1,2,\dots,n$).

A quantização destas variáveis correspondem aos operadores $\hat{p}_k$, $\hat{q}^k$ cuja forma explícita, previamente deduzida, têm as estruturas dadas por (I.2.28) e (I.2.29).

As auto funções dos operadores momentos, na representação das coordenadas, também obtidas, podem ser escritas na forma

$$\langle q|p\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{n/2}} \frac{1}{g^{1/4}(q)} \exp \frac{i}{\hbar} q^k p_k . \quad (\text{I.3.1})$$

Vamos considerar um intervalo de tempo $t \equiv t'' - t'$ no qual o sistema evolui de $q=q'$, no tempo t' para $q=q''$ no tempo t'' .

Seja agora um observável F e vamos supor que devido às transformações (I.1.22) seu valor sofre a variação

$$\delta F = \left(\frac{\partial F}{\partial x_j^\alpha} \right) \delta x_j^\alpha . \quad (\text{I.3.2})$$

Usando (I.1.23a) e (I.1.23b)

$$\begin{aligned}\delta F &= \frac{\partial F}{\partial q^j} \delta q^j + \frac{\partial F}{\partial p_j} \delta p_j \\ &= \frac{\partial F}{\partial q^j} \left(-\frac{\partial s}{\partial p_j} \right) + \frac{\partial F}{\partial p_j} \frac{\partial s}{\partial q^j} = -(F, s)\end{aligned}\quad (\text{I.3.3})$$

onde símbolo (A, B) representa uma quantidade canonicamente invariante denominada o parênteses de Poisson e definida como

$$(A, B) = \frac{\partial A}{\partial q^j} \frac{\partial B}{\partial p_j} - \frac{\partial A}{\partial p_j} \frac{\partial B}{\partial q^j} \quad . \quad (\text{I.3.4})$$

A passagem para a mecânica quântica é feita estabelecendo-se a identidade

$$(A, B) = -\frac{i}{\hbar} [\hat{A}, \hat{B}] \quad . \quad (\text{I.3.5})$$

Tendo em vista os resultados (I.3.3) e (I.3.5) temos

$$\bar{F} = F + \delta F = F + (F, s) = F - \frac{i}{\hbar} [\hat{F}, \hat{s}] = \hat{G} \hat{F} \hat{G}^{-1} \quad (*) \quad (\text{I.3.6})$$

onde a última igualdade provém do fato que, quanticamente, a evolução de um operador é dada por uma transformação unitária.

Ainda de (I.3.6) e mantendo primeira ordem em s concluímos que

$$\hat{G} = 1 + \frac{i}{\hbar} s \quad (\text{I.3.7})$$

$$\hat{G}^{-1} = 1 - \frac{i}{\hbar} s \quad . \quad (\text{I.3.8})$$

Usando (I.1.11) temos que o operador para a evolução dinâmica do sistema correspondente ao intervalo de tempo ϵ é dado por

$$\hat{G} = 1 - \frac{i}{\hbar} \hat{H} \epsilon \quad . \quad (\text{I.3.9})$$

(*) A mudança na forma funcional de F é tal que $\bar{\delta}F = -\delta F$

Para intervalos de tempos finitos o operador $\hat{G}$ pode ser considerado como o produto de um número muito grande de idênticos operadores (I.3.9)

$$\hat{G}(t) = \lim_{\substack{N \rightarrow 0 \\ \epsilon \rightarrow 0 \\ H\epsilon \rightarrow t}} (1 - \frac{i}{\hbar} \hat{H}\epsilon)^N = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}t} \quad (I.3.10)$$

De (I.3.10) resulta as principais propriedades do operador $\hat{G}(t)$

$$\hat{G}(t_1 + t_2) = \hat{G}(t_1) \hat{G}(t_2) \quad (I.3.11)$$

$$\hat{G}(t) \hat{G}^\dagger(t) = \hat{I} \quad (I.3.12)$$

O símbolo $\dagger$ significa tornar o Hermiteano conjugado, $\hat{I}$ é o operador identidade e, na última relação, usamos o fato que $\hat{H}$ é hermiteano.

Vamos usar (I.3.1) com o objetivo de determinar a "função de transformação" $\langle q'', t'' | q', t' \rangle$.

Temos

$$\langle q'', t'' | q', t' \rangle \equiv \langle q'' | e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t'' - t')} | q' \rangle \quad (I.3.13)$$

e da condição que as auto funções do operador $\hat{p}'$ formam um conjunto completo

$$\int |p'\rangle \langle p'| \prod_{j=1}^n dp'_j = I$$

segue-se a igualdade

$$\begin{aligned} \langle q'', t'' | q', t' \rangle &= \int \langle q'' | e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t'' - t')} | p' \rangle \langle p' | q' \rangle \prod_{j=1}^n dp'_j = \\ &= \int \langle q'', t'' | p', t' \rangle \langle p' | q' \rangle \prod_{j=1}^n dp'_j \end{aligned} \quad (I.3.14)$$

Vamos definir as seguintes relações

$$\langle q'', t'' | q', t' \rangle = A_1(q'', t'' | q', t') \exp \frac{i}{\hbar} f_1(q'', t'' | q', t') \quad (\text{I.3.15a})$$

$$\langle q'', t'' | p', t' \rangle = A_2(q'', t'' | p', t') \exp \frac{i}{\hbar} f_2(q'', t'' | p', t') \quad (\text{I.3.15b})$$

$$\langle p'', t'' | q', t' \rangle = A_3(p'', t'' | q', t') \exp \frac{i}{\hbar} f_3(p'', t'' | q', t') \quad (\text{I.3.15c})$$

$$\langle p'', t'' | p', t' \rangle = A_4(p'', t'' | p', t') \exp \frac{i}{\hbar} f_4(p'', t'' | p', t') \quad (\text{I.3.16d})$$

As diversas funções A's e f's serão oportunamente definidas.

Da condição

$$\langle p' | q' \rangle = \langle q' | p' \rangle^* \quad , \quad (\text{I.3.16})$$

onde o asterisco significa tomar o complexo conjugado, temos de (I.3.14), (I.3.1), (I.3.15b) e (I.1.16) a expressão

$$\begin{aligned} \langle q'', t'' | q', t' \rangle = & \frac{1}{(2\pi\hbar)^{n/2}} \frac{1}{g^{1/4}(q')} \int A_2(q'', t'' | p', t') \exp \frac{i}{\hbar} (f_2(q'', t'' | p', t') - \\ & - q'^j p'_j) \prod_{j=1}^n \pi dp'_j \end{aligned} \quad (\text{I.3.17})$$

A fim de se obter a forma semi-clássica da função de transformação devemos calcular a integral no lado direito de (I.3.17) na aproximação de fase estacionária a qual nos dá a principal contribuição para integrais do tipo oscilatório.

Assim, para uma extensa classe de funções¹³, temos em uma dimensão

$$\int f(x) e^{\frac{i}{\hbar} g(x)} dx \approx \sqrt{2\pi i \hbar} \frac{f(x_0)}{\left| \frac{\partial^2 g}{\partial x^2} \right|^{1/2}} \exp \frac{i}{\hbar} g(x_0) \quad (\text{I.3.18})$$

onde x_0 é o ponto tal que $\left. \frac{\partial g(x)}{\partial x} \right|_{x_0} = 0$

O resultado acima torna-se exato quando $\hbar \rightarrow 0$.

Aplicando então o método da fase estacionária em (I.3.17) e levando-se em consideração a dimensionalidade do espaço ficamos com

$$\langle q'', t'' | q', t' \rangle_c = \frac{i^{n/2} A_2(q'', t'' | p', t')}{g^{1/4}(q')} \frac{1}{\left| \frac{\partial^2 f_2}{\partial p'_j \partial p'_k} \right|^{1/2}} \exp \frac{i}{\hbar} \left[f_2(q'', t'' | p', t') - \right. \\ \left. - q'^j p'_j \right] \quad (I.3.19)$$

onde $\left| \frac{\partial^2 f_2}{\partial p'_j \partial p'_k} \right|$ significa o determinante com elementos $\frac{\partial^2 f_2}{\partial p'_j \partial p'_k}$.

As coordenadas e os momentos, em (I.3.19), satisfazem as equações

$$\frac{\partial}{\partial p'_j} \left[f_2(q'', t'' | p', t') - q'^k p'_k \right] = 0 \quad (I.3.20)$$

ou

$$q'^j = \frac{\partial f_2}{\partial p'_j}(q'', t'' | p', t') \quad , \quad j = 1, 2, \dots, n. \quad (I.3.21)$$

Idêntico resultado obtemos se reescrevemos (I.3.14) como

$$\langle q'', t'' | q', t' \rangle = \int \langle q'' | p'' \rangle \langle p'' | e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} \epsilon} | q' \rangle \prod_{j=1}^n dp''_j \\ = \int \langle q'', t'' | p'', t'' \rangle \langle p'', t'' | q', t' \rangle \prod_{j=1}^n dp''_j \quad (I.3.22)$$

Usando novamente (I.3.1) e (I.3.15c) obtemos

$$\langle q'', t'' | q', t' \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{n/2}} \frac{1}{g^{1/4}(q'')} \int A_3(p'', t'' | q', t') \exp \left(\frac{i}{\hbar} \left[f_3(p'', t'' | q', t') + \right. \right. \\ \left. \left. + p_j'' q_j'' \right] \right) \prod_{j=1}^n dp_j'' .$$

Aplicando uma vez mais (I.3.18) para o espaço de dimensão n temos

$$\langle q'', t'' | q', t' \rangle_c = i^{n/2} \frac{A_3(p'', t'' | q', t')}{g^{1/4}(q'')} \frac{1}{\left| \frac{\partial^2 f_3}{\partial p_j'' \partial p_k''} \right|^{1/2}} \exp \frac{i}{\hbar} \left(f_3(p'', t'' | q', t') + \right. \\ \left. + p_j'' q_j'' \right) \prod_{j=1}^n dp_j'' \quad (I.3.23)$$

e igualando, nesta relação, as amplitudes e as fases obtemos

$$A_1(q'', t'' | q', t') = i^{n/2} \frac{A_3(p'', t'' | q', t')}{g^{1/4}(q'')} \frac{1}{\left| \frac{\partial^2 f_3}{\partial p_j'' \partial p_k''} \right|^{1/2}} \quad (I.3.24)$$

e

$$f_1(q'', t'' | q', t') = f_3(p'', t'' | q', t') + q_j'' p_j'' \quad (I.3.25)$$

onde

$$q_j'' = - \frac{\partial f_3}{\partial p_j''} (p'', t'' | q', t') \quad j = 1, 2, \dots, n. \quad (I.3.26)$$

Com o objetivo de determinarmos a amplitude A_2 consideremos a identidade

$$\langle p'', t'' | q'', t'' \rangle = \int \langle p'', t'' | p', t' \rangle \langle p', t' | q'', t'' \rangle \prod_{j=1}^n dp_j' \quad (I.3.27)$$

ou

$$\frac{1}{(2\hbar)^{n/2}} \frac{1}{g^{1/4}(q'')} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} q''^j p_j''\right) = \int_{j=1}^n \pi dp_j' A_4(p'', t'' | p', t') A_2^*(q'', t'' | p', t') \cdot \exp \frac{i}{\hbar} f_4(p'', t'' | p', t') - f_2(q'', t'' | p', t')$$

(I.3.28)

onde usamos (I.3.15b) e (I.3.15d).

Calculando (I.3.28) na aproximação já citada obtemos

$$\frac{1}{(2\pi\hbar)^{n/2}} \frac{1}{g^{1/4}(q'')} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} q''^j p_j''\right) = \frac{(2\pi i\hbar)^{n/2} A_4(p'', t'' | p', t') A_2^*(q'', t'' | p', t')}{\left| \frac{\partial^2 f_4}{\partial p_j' \partial p_k'} - \frac{\partial^2 f_2}{\partial p_j' \partial p_k'} \right|^{1/2}} \cdot \exp \frac{i}{\hbar} \left| f_4(p'', t'' | p', t') - f_2(q'', t'' | p', t') \right|$$

(I.3.29)

e a relação

$$\frac{\partial}{\partial q_j'} f_4(p'', t'' | p', t') - \frac{\partial f_2}{\partial q_j'}(q'', t'' | p', t') = 0 \quad (I.3.30)$$

Ainda de (I.3.29) concluimos que

$$-q''^j p_j'' = f_4(p'', t'' | p', t') - f_2(q'', t'' | p', t') \quad (I.3.31)$$

e

$$\frac{1}{g^{1/4}(q'')} = (2\pi\hbar)^n i^{n/2} A_4(p'', t'' | p', t') A_2^*(q'', t'' | p', t') \cdot \left[\frac{\partial^2 f_4}{\partial p_j' \partial p_k'} - \frac{\partial^2 f_2}{\partial p_j' \partial p_k'} \right]^{-1/2} \quad (I.3.32)$$

Da condição

$$\int |q''\rangle \langle q''| g^{1/2}(q'') \prod_{j=1}^n dq''^j = I \quad (I.3.33)$$

podemos escrever

$$\langle p'', t'' | p', t' \rangle = \int \langle p'', t'' | q'', t'' \rangle \langle q'', t'' | p', t' \rangle g^{1/2}(q'') \prod_{j=1}^n dq''^j \quad (I.3.34)$$

ou

$$\begin{aligned} A_4(p'', t'' | p', t') \exp \frac{i}{\hbar} f_4(p'', t'' | p', t') &= \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{n/2}} \int \prod_{j=1}^n dq''^j g^{1/4}(q'') A_2(q'', t'' | p', t') \cdot \\ &\cdot \exp \frac{i}{\hbar} \left[f_2(q'', t'' | p', t') - q''^j p_j'' \right] \quad (I.3.35) \end{aligned}$$

Aplicando mais uma vez o método de aproximação semi clássica, ficamos com a igualdade

$$\begin{aligned} A_4(p'', t'' | p', t') \exp \frac{i}{\hbar} f_4(p'', t'' | p', t') &= \frac{i^{n/2} A_2(q'', t'' | p', t')}{\left| \frac{\partial^2 f_2}{\partial q''^j \partial q''^k} \right|^{1/2}} \cdot \\ &\cdot \exp \frac{i}{\hbar} \left[f_2(q'', t'' | p', t') - q''^j p_j'' \right] g^{1/4}(q'') \quad (I.3.36) \end{aligned}$$

na qual as variáveis satisfazem as relações

$$p_j'' = \frac{\partial f_2}{\partial q''^j}(q'', t'' | p', t') \quad , \quad j = 1, 2, \dots, n. \quad (I.3.37)$$

As amplitudes e fases em (I.3.34), satisfazem as igualdades

$$A_4(p'', t'' | p', t') = i^{n/2} A_2(q'', t'' | p', t') \left| \frac{\partial^2 f_2}{\partial q''^j \partial q''^k} \right|^{-1/2} g^{1/4}(q'') \quad (\text{I.3.38})$$

e

$$f_4(p'', t'' | p', t') = f_2(q'', t'' | p', t') - q''^j p_j' . \quad (\text{I.3.31})$$

Se ao invés de (I.3.33) usarmos

$$\int |q'\rangle \langle q'| g^{1/2}(q') \prod_{j=1}^n dq'^j = I \quad (\text{I.3.39})$$

formamos a igualdade

$$\langle p'', t'' | p', t' \rangle = \int \langle p'', t'' | q', t' \rangle \langle q', t' | p', t' \rangle g^{1/2}(q') \prod_{j=1}^n dq'^j$$

e, conseqüentemente, as equações

$$f_4(p'', t'' | p', t') = f_3(p'', t'' | q', t') + q'^j p_j' \quad (\text{I.3.40})$$

$$-p_j' = \frac{\partial f_3}{\partial q'^j}(p'', t'' | q', t') \quad , \quad j = 1, 2, \dots, n. \quad (\text{I.3.41})$$

De (I.3.38) e (I.3.32) resulta a expressão para o quadrado do módulo de A_2

$$|A_2(q'', t'' | q', t')|^2 = \frac{(2\pi i \hbar)^{-n}}{g^{1/2}(q'')} \left| \frac{\partial^2 f_2}{\partial q''^j \partial q''^k} \right|^{1/2} \left| \frac{\partial^2 f_4}{\partial p_j' \partial p_k'} - \frac{\partial^2 f_2}{\partial p_j' \partial p_k'} \right|^{1/2} \quad (\text{I.3.42})$$

O termo $f_4(p'', t'' | p', t')$ pode ser eliminado em (I.3.42) reescrevendo (I.3.31) na forma

$$f_4(p'', t'' | p', t') = f_2(q''(p'', p'), t'' | p', t') - p_j'' q''^j(p'', p') ,$$

derivando inicialmente com relação a p'_k e posteriormente com relação a p'_j finalizamos com

$$\frac{\partial^2 f_4}{\partial p'_j \partial p'_k} = \frac{\partial^2 f_2}{\partial p'_j \partial p'_k} + \frac{\partial^2 f_2}{\partial q''^l \partial p'_k} \frac{\partial q''^l}{\partial p'_j} \quad (I.3.43)$$

O fator $\frac{\partial q''^l}{\partial p'_j}$ pode ser simplificado derivando

$$p''_r = \frac{\partial f_2}{\partial q''^r} (q'', t'' | p', t')$$

com relação aos p' 's mantendo fixos os p'' 's.

Obtemos

$$0 = \frac{\partial^2 f_2}{\partial q''^l \partial q''^r} \frac{\partial q''^l}{\partial p'_j} + \frac{\partial^2 f_2}{\partial q''^r \partial p'_j}$$

ou

$$\frac{\partial q''^l}{\partial p'_j} = - \frac{\partial^2 f_2}{\partial q''^r \partial p'_j} / \frac{\partial^2 f_2}{\partial q''^l \partial q''^r}$$

Em vista deste resultado a expressão (I.3.43) torna-se

$$\frac{\partial^2 f_4}{\partial p'_j \partial p'_k} = \frac{\partial^2 f_2}{\partial p'_j \partial p'_k} + \frac{\partial^2 f_2}{\partial q''^l \partial p'_k} \left(- \frac{\partial^2 f_2}{\partial q''^r \partial p'_j} / \frac{\partial^2 f_2}{\partial q''^l \partial q''^r} \right)$$

Substituindo em (I.3.42) e escolhendo arbitrariamente o fator de fase ficamos com

$$A_2(q'', t'' | q', t') = \frac{(-i)^{n/2}}{(2\pi i h)^{n/2}} \left| - \frac{\partial^2 f_2}{\partial q''^j \partial p'_k} \right|^{1/2} \frac{1}{g^{1/4}(q'')}$$

(I.3.44)

Retornando à equação (I.3.19) e levando-se em consideração o resultado acima temos

$$\begin{aligned} \langle q'', t'' | q', t' \rangle_c &= \frac{1}{(2\pi i \hbar)^{n/2}} \frac{1}{g^{1/4}(q')} \frac{1}{g^{1/4}(q'')} \left[\left| -\frac{\partial^2 f_2}{\partial q''^j \partial p'_k} \right|^{1/2} / \left| \frac{\partial^2 f_2}{\partial p'_j \partial p'_k} \right|^{1/2} \right] \\ &\cdot \exp \frac{i}{\hbar} (q'', t'' | p', t') - q'^j p'_j \end{aligned} \quad (\text{I.3.45})$$

e desta igualdade, tendo em vista (I.3.15a), obtemos uma outra condição relacionando f_1 com f_2 , ou seja

$$f_1(q'', t'' | q', t') = f_2(q'', t'' | p', t') - q'^j p'_j \quad (\text{I.3.46})$$

Reescrevemos alguns resultados previamente deduzidos

$$q'^j = \frac{\partial f_2}{\partial p'_j} (q'', t'' | p', t') \quad , \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (\text{I.3.21})$$

$$p''_j = \frac{\partial f_2}{\partial q''^j} (q'', t'' | p', t'), \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (\text{I.3.37})$$

$$q''^j = - \frac{\partial f_3}{\partial p''_j} (p'', t'' | q', t'), \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (\text{I.3.26})$$

$$-p'_j = \frac{\partial f_3}{\partial q'^j} (p'', t'' | q', t'), \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (\text{I.3.41})$$

$$f_1(q'', t'' | p', t') = f_3(p'', t'' | q', t') + q''^j p''_j \quad (\text{I.3.25})$$

$$f_4(p'', t'' | p', t') = f_2(q'', t'' | p', t') - q''^j p''_j \quad (\text{I.3.31})$$

$$f_4(p'', t'' | p', t') = f_3(p'', t'' | q', t') + q'^j p'_j \quad (\text{I.3.40})$$

Estas relações juntamente com (I.3.46) nos permite deduzir as seguintes relações

$$\frac{\partial f_1}{\partial q''^j} (q'', t'' | p', t') = p_j'' \quad (\text{I.3.47})$$

$$\frac{\partial f_1}{\partial q'^j} (q'', t'' | p', t') = -p_j' \quad (\text{I.3.48})$$

$$\frac{\partial f_4}{\partial p_j''} (p'', t'' | p', t') = -q''^j \quad (\text{I.3.49})$$

$$\frac{\partial f_4}{\partial p_j'} (p'', t'' | p', t') = q'^j \quad (\text{I.3.50})$$

Se compararmos estas equações com as anteriormente obtidas e constantes dos conjuntos (I.1.10) e (I.1.13) somos conduzidos a identificar, na aproximação semi-clássica, as funções f 's com os geradores S 's. Reescrevemos então (I.3.46) na forma

$$S(q'', t'' | p', t') = S(q'', t'' | q' (q'', p'), t') + p' q' (q'', p')$$

onde, facilmente, mostramos

$$\frac{\partial^2 S}{\partial p_j' \partial q''^k} (q'', t'' | p', t') = \frac{\partial^2 S}{\partial q'^l \partial q''^k} (q'', t'' | q', t') \frac{\partial^2 S}{\partial p_j' \partial p_k'} (q'', t'' | p', t') \quad (\text{I.3.51})$$

Retornando à equação (I.3.45) escrevemos finalmente

$$\begin{aligned} \langle q'', t'' | q', t' \rangle_c &= \frac{1}{(2\pi i \hbar)^{n/2}} \frac{1}{g^{1/4}(q'')} \left| - \frac{\partial^2 S}{\partial q''^j \partial q'^k} (q'', t'' | q', t') \right|^{1/2} \\ &\cdot \frac{1}{g^{1/4}(q')} \exp \frac{i}{\hbar} S(q'', t'' | q', t') \end{aligned} \quad (\text{I.3.52})$$

Esta então é a expressão para a função de transformação calculada na aproximação semi clássica. Mostraremos no próximo capítulo ,

que a estrutura acima define a função de transformação quântica
exata no limite de intervalos de tempos pequenos.

CAPÍTULO II

A MECÂNICA QUÂNTICA

II.1 - O DETERMINANTE DE VAN VLECK E OS PROPAGADORES

Na última seção do capítulo anterior deduzimos a forma semi-clássica da função de transformação $\langle q'', t'' | q', t' \rangle_c$, ou seja

$$\langle q'', t'' | q', t' \rangle_c = \frac{1}{\sqrt{(2\pi i \hbar)^n}} \frac{1}{g^{1/4}(q'')} D^{1/2} \frac{1}{g^{1/4}(q')} \exp \frac{i}{\hbar} S(q'', t'' | q', t')$$
(II.1.1)

onde

$$D \equiv \left| - \frac{\partial^2 S}{\partial q''^j \partial q'^k} \right|$$
(II.1.2)

representa o jacobiano da transformação $(q', p') \rightarrow (q', q'')$.

Realmente, o elemento de volume no espaço das fases da dimensão $2n$ é:

$$dq'^1 dq'^2 \dots dq'^n dp'_1 dp'_2 \dots dp'_n$$

o qual pode ser reescrito como

$$\begin{aligned} dq'^1 dq'^2 \dots dq'^n \left| \frac{\partial p'_j}{\partial q''^k} \right| dq''^1 dq''^2 \dots dq''^n &= \\ &= \left| - \frac{\partial^2 S(q'', t'' | q', t')}{\partial q''^j \partial q'^k} \right| dq'^1 dq'^2 \dots dq'^n dq''^1 dq''^2 \dots dq''^n \end{aligned}$$
(II.1.3)

onde usamos (I.1.13d).

O determinante D foi originalmente introduzido por van vleck³ a fim de que a interpretação estatística da mecânica quântica convirja para as correspondentes expressões clássicas no limite de números quânticos grandes (ou $\hbar \rightarrow 0$),

isto é, que o princípio da correspondência seja satisfeita.

O fator, D , de Van Vleck satisfaz importantes relações e com o objetivo de demonstrá-las desenvolvemos algumas propriedades simples envolvendo determinantes. Consideramos a definição geral de um determinante $|a|$ de ordem n cujos elementos sejam a_k^j :

$$|a| = \varepsilon_{j_1 j_2 \dots j_n} a_1^{j_1} a_2^{j_2} a_3^{j_3} \dots a_n^{j_n} \quad (\text{II.1.4})$$

onde $\varepsilon_{j_1, j_2 \dots j_n}$ é a generalização, para dimensão n , do símbolo da permutação anteriormente definido, isto é, tem o valor zero, +1 ou -1 dependendo se, respectivamente, os índices contêm pelo menos dois valores idênticos, formam uma permutação par e uma permutação ímpar dos números naturais $1, 2, \dots, n$. Derivando (II.1.4) com relação a q^k ficamos com

$$\begin{aligned} \frac{\partial |a|}{\partial q^k} &= \varepsilon_{j_1 j_2 \dots j_n} \left(\frac{\partial a_1^{j_1}}{\partial q^k} a_2^{j_2} \dots a_n^{j_n} + \frac{\partial a_2^{j_2}}{\partial q^k} a_1^{j_1} a_3^{j_3} \dots a_n^{j_n} + \dots + \right. \\ &\quad \left. + a_1^{j_1} a_2^{j_2} \dots \frac{\partial a_n^{j_n}}{\partial q^k} \right) = \frac{\partial a_1^{j_1}}{\partial q^k} A_{j_1}^1 + \frac{\partial a_2^{j_2}}{\partial q^k} A_{j_2}^2 + \dots + \frac{\partial a_n^{j_n}}{\partial q^k} A_{j_n}^n \\ &= \frac{\partial a_\beta^\alpha}{\partial q^k} A_\alpha^\beta \end{aligned} \quad (\text{II.1.5})$$

onde $A_\beta^\alpha = \varepsilon_{\alpha j_1 \dots j_{\beta-1}, j_{\beta+1} \dots j_n} a_1^{j_1} \dots a_{\beta-1}^{\alpha-1} a_{\beta+1}^{\alpha+1} \dots a_n^{j_n}$ é o cofator do elemento a_α^β .

Temos, por outro lado, a conhecida relação

$$(a_\beta^\alpha)^{-1} = \frac{\text{cofator } a_\alpha^\beta}{|a|} = \frac{A_\beta^\alpha}{|a|} \quad (\text{II.1.6})$$

Resolvendo para A_β^α e substituindo em (II.1.5) ficamos com

$$\frac{1}{|a|} \frac{\partial |a|}{\partial q^k} = (a^\beta_\alpha)^{-1} \frac{\partial a^\alpha_\beta}{\partial q^k} = \text{tr}(a^{-1} \frac{\partial}{\partial q^k} a), \quad k=1,2,\dots,n$$

(II.1.7)

onde "a" é a matriz quadrada cujo determinante é |a| e tr() significa tomar o traço de (). De modo idêntico mostramos que

$$\frac{1}{|a|} \frac{\partial |a|}{\partial t} = \text{tr}(a^{-1} \frac{\partial}{\partial t} a) \quad .$$

(II.1.8)

Das relações (II.1.7) e (II.1.8) podemos, facilmente, provar a igualdade

$$|a| = e^{\text{tr} \ln a}$$

(II.1.9)

onde usamos o fato que em (II.1.8) a matriz "a" pode ser qualquer, inclusive a matriz identidade.

Consideremos a equação de Hamilton-Jacobi

$$\frac{\partial S}{\partial t''} + H(q'', \frac{\partial S}{\partial q''}, t'') = 0$$

(I.1.36a)

vamos nos restringir ao caso de uma partícula livre embora o resultado possa ser obtido a partir de um Hamiltoniano mais geral^{4,6}. Considerando a partícula como tendo massa unitária a equação anterior fica

$$\frac{\partial S}{\partial t''} + \frac{1}{2} g''^{jk} \frac{\partial S}{\partial q''^j} \frac{\partial S}{\partial q''^k} \quad .$$

(II.1.10)

Derivando a equação acima com relação a q'^n e q''^m e ordenando os termos, ficamos com

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t''} \frac{\partial^2 S}{\partial q''^m \partial q'^n} + \frac{\partial g''^{jk}}{\partial q''^m} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial q''^j \partial q'^n} \right) \frac{\partial S}{\partial q''^k} + g''^{jk} \left[\frac{\partial}{\partial q''^m} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial q''^j \partial q'^n} \right) \frac{\partial S}{\partial q''^k} + \right. \\ \left. + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial q''^j \partial q'^n} \right) \left(\frac{\partial^2 S}{\partial q''^k \partial q''^m} \right) \right] = 0 \end{aligned}$$

Fazendo a identificação

$$D_{mn}(q'', t'' | q', t') \equiv \frac{\partial^2 S}{\partial q''^m \partial q'^n} ,$$

multiplicando a equação acima por D_{mn}^{-1} e usando as relações (II.1.7) e (II.1.8), obtemos

$$\frac{1}{D} \frac{\partial D}{\partial t''} + \frac{\partial q''^{jk}}{\partial q''^j} \frac{\partial S}{\partial q''^k} + g''^{jk} \left[\frac{1}{D} \frac{\partial D}{\partial q''^j} \frac{\partial S}{\partial q''^k} + \frac{\partial^2 S}{\partial q''^j \partial q''^k} \right] = 0 .$$

Esta última equação pode ser reescrita como

$$\frac{1}{D} \frac{\partial D}{\partial t''} + \frac{1}{D} \frac{\partial}{\partial q''^j} (D g''^{jk} \frac{\partial S}{\partial q''^j}) = 0$$

ou

$$\frac{1}{D} \frac{\partial D}{\partial t''} + \frac{1}{D} \frac{\partial}{\partial q''^j} (D g''^{jk} p_k'') = 0 . \quad (\text{II.1.11})$$

Para uma partícula livre de massa unitária a Lagrangeana é dada por

$$L = \frac{1}{2} g_{jk} \dot{q}^j \dot{q}^k . \quad (\text{II.1.12})$$

Usando $p_k'' = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}^k}$ e a condição $g^{j\ell} g_{\ell k} = \delta_k^j$ resulta para (II.1.11) a equação

$$\frac{\partial D}{\partial t''} + \frac{\partial}{\partial q''^j} (\dot{q}^j D) = 0 , \quad (\text{II.1.13})$$

Se ao invés de iniciarmos com (I.1.36a) tivéssemos usado

$$- \frac{\partial S}{\partial t'} + H(q', - \frac{\partial S}{\partial q'}, t') = 0 \quad (\text{I.1.36b})$$

obteríamos, através do mesmo processo, a equação

$$\frac{\partial D}{\partial t'} + \frac{\partial}{\partial q'^j} (\dot{q}^j D) = 0 \quad (\text{II.1.14})$$

Uma outra dedução mostra que as equações (II.1.13) e (II.1.14) denotam, nas novas variáveis, a conservação do número total de sistemas no "ensemble".

Realmente, consideremos a função distribuição no espaço das fases, $f(\vec{q}, \vec{p}, t)$, tal que $f(\vec{q}, \vec{p}, t) dq^1 \dots dq^n dp_1 \dots dp_n$ representa o número de sistemas tendo coordenadas no domínio $dq^1 \dots dq^n$ em q e momentos no domínio $dp_1 \dots dp_n$ em p , no tempo t . Ao invés de trabalhar com a função $f(\vec{q}', \vec{p}', t')$ o que significa especificar as trajetórias dos sistemas no "ensemble" por meio das condições iniciais q^j , p_j podemos usar a função $F(q'', t'' | q', t')$ tal que $F(q'', t'' | q', t') d_{t''} q'' d_{t'} q'$ representa o número de sistemas tendo coordenadas no elemento de volume $d_{t'} q' (\equiv g'^{1/2} \prod_{j=1}^n dq'^j)$ em q', t' e no elemento de volume $d_{t''} q'' (\equiv g''^{1/2} \prod_{j=1}^n dq''^j)$ em q'', t'' .

Nestas condições

$$\begin{aligned} F(q'', t'' | q', t') d_{t''} q'' d_{t'} q' &= F(q'', t'' | q', t') g'^{1/2}(q'') dq''^1 \dots dq''^n g'^{1/2}(q') dq'^1 \dots dq'^n = \\ &= f(q', p', t') dq'^1 \dots dq'^n dp'_1 \dots dp'_n \end{aligned}$$

ou

$$F(q'', t'' | q', t') = g''^{-1/2} D(q'', t'' | q', t') g'^{-1/2} f(q', p' (q'', t'' | q', t'), t') \quad (\text{II.1.15})$$

onde usamos (II.1.2).

Derivando a equação de Hamilton-Jacobi

$$\frac{\partial S}{\partial t''} + \frac{1}{2} g''^{jk} \frac{\partial S}{\partial q''^j} \frac{\partial S}{\partial q''^k}$$

com relação à variável q'^{ℓ} obtemos a identidade

$$\frac{\partial}{\partial t''} p'_{\ell} + \dot{q}''^j \frac{\partial p'_{\ell}}{\partial q''^j} = 0 \quad . \quad (\text{II.1.16})$$

Considerando a equação da continuidade que descreve a conservação do número total de sistemas

$$\frac{\partial}{\partial t''}(F) + \frac{1}{g''^{1/2}} \frac{\partial}{\partial q''^j} (g''^{1/2} \dot{q}''^j F) = 0$$

e substituindo (II.1.15) ficamos com

$$\frac{\partial}{\partial t''} (Df) + \frac{\partial}{\partial q''^j} (\dot{q}''^j Df) = 0$$

ou

$$f \left(\frac{\partial D}{\partial t''} + \frac{\partial}{\partial q''^j} (\dot{q}''^j D) \right) + D \left(\frac{\partial f}{\partial t''} + \dot{q}''^j \frac{\partial f}{\partial q''^j} \right) = 0 \quad .$$

Porém

$$\frac{\partial f}{\partial t''} + \dot{q}''^j \frac{\partial f}{\partial q''^j} = \frac{\partial f}{\partial p'_j} \left(\frac{\partial p'_j}{\partial t''} + \dot{q}''^k \frac{\partial p'_j}{\partial q''^k} \right) = 0$$

em vista de (II.1.16) e portanto, obtemos novamente a equação (II.1.13).

Da definição do elemento D_{mn} dado acima e da condição que a ação S é antisimétrica com respeito a permutação de seus argumentos, temos a propriedade

$$D(q'', t'' | q', t') = (-1)^n D(q', t' | q'', t'') \quad . \quad (\text{II.1.17})$$

Passamos agora a calcular a forma explícita do determinante D . Para um sistema mecânico, descrito pelo conjunto de coordenadas $q^1 \dots q^n$, a Lagrangeana para a partícula livre é dada por

$$L(\dot{q}(t), q(t)) = \frac{1}{2} g_{jk}(q(t)) \dot{q}^j(t) \dot{q}^k(t)$$

o qual é resultante do fato que, no espaço Euclidiano,

$$(ds)^2 = dx^j dx^j = \frac{\partial x^j}{\partial q^\alpha} \frac{\partial x^j}{\partial q^\beta} dq^\alpha dq^\beta = g_{\alpha\beta} dq^\alpha dq^\beta$$

onde fizemos a identificação

$$g_{\alpha\beta} = \frac{\partial x^j}{\partial q^\alpha} \frac{\partial x^j}{\partial q^\beta} .$$

Então

$$L = \frac{1}{2} \left(\frac{ds}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} g_{jk} \frac{dq^j}{dt} \frac{dq^k}{dt} .$$

Para uma partícula livre a derivada intrínseca da velocidade é zero

$$\frac{\delta}{\delta t} \left(\frac{dq^j}{dt} \right) = \frac{d^2 q^j}{dt^2} + \left\{ \begin{matrix} j \\ \alpha \beta \end{matrix} \right\} \dot{q}^\alpha \dot{q}^\beta = 0$$

ou

$$\ddot{q}^j = - \left\{ \begin{matrix} j \\ \alpha \beta \end{matrix} \right\} \dot{q}^\alpha \dot{q}^\beta \quad (\text{II.1.18})$$

onde $\left\{ \begin{matrix} j \\ \alpha \beta \end{matrix} \right\}$ denota o símbolo de Christöffel de segunda espécie definido como

$$\left\{ \begin{matrix} j \\ \alpha \beta \end{matrix} \right\} = \frac{g^{jm}}{2} \left[\frac{\partial g_{m\alpha}}{\partial q^\beta} + \frac{\partial g_{m\beta}}{\partial q^\alpha} - \frac{\partial g_{\alpha\beta}}{\partial q^m} \right] .$$

De (II.1.18), usando a identidade acima e a condição $g_{nk} q^{mk} = \delta_n^m$, obtemos

$$g_{mj} \ddot{q}^j = - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial g_{m\beta}}{\partial q^\alpha} + \frac{\partial g_{m\alpha}}{\partial q^\beta} - \frac{\partial g_{\alpha\beta}}{\partial q^m} \right) \dot{q}^\alpha \dot{q}^\beta \quad (\text{II.1.19})$$

o que nos permite demonstrar diretamente que

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} g_{jk} \dot{q}^j \dot{q}^k \right) = 0 \quad . \quad (\text{II.1.20})$$

Realmente,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} g_{jk} \dot{q}^j \dot{q}^k \right) &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial g_{jk}}{\partial q^\ell} \dot{q}^j \dot{q}^k \dot{q}^\ell + g_{jk} \ddot{q}^j \dot{q}^k + g_{jk} \dot{q}^j \ddot{q}^k \right) \\ &= \frac{1}{2} \left(g_{\alpha k} \left\{ \begin{matrix} \alpha \\ j\ell \end{matrix} \right\} \dot{q}^j \dot{q}^k \dot{q}^\ell + g_{\alpha j} \left\{ \begin{matrix} \alpha \\ k\ell \end{matrix} \right\} \dot{q}^j \dot{q}^k \dot{q}^\ell - \right. \\ &\quad \left. - g_{jk} \left\{ \begin{matrix} k \\ mn \end{matrix} \right\} \dot{q}^j \dot{q}^m \dot{q}^n - g_{jk} \left\{ \begin{matrix} j \\ rs \end{matrix} \right\} \dot{q}^r \dot{q}^s \dot{q}^k \right) \equiv 0 \end{aligned}$$

onde usamos (II.1.19) e a conhecida identidade

$$\frac{\partial g_{jk}}{\partial q^\ell} = g_{\alpha k} \left\{ \begin{matrix} \alpha \\ j\ell \end{matrix} \right\} + g_{\alpha j} \left\{ \begin{matrix} \alpha \\ k\ell \end{matrix} \right\} \quad .$$

Assim, a Ação clássica pode ser escrita como

$$\begin{aligned} S(q'', t'' | q', t') &= \int_t^{t+\epsilon} L(\dot{q}^j(t), q^j(t)) dt = \\ &= \left(\frac{1}{2} g_{jk}(q(t+\epsilon)) \dot{q}^j(t+\epsilon) \dot{q}^k(t+\epsilon) \right) \epsilon \end{aligned} \quad (\text{II.1.21})$$

onde $t' \equiv t$ e $t'' \equiv t+\epsilon$.

Devemos agora calcular $\dot{q}^j(t+\epsilon)$ em função das coordenadas $q^\ell(t+\epsilon)$, $q^\ell(t)$ e para tal precisamos das expressões para $\ddot{q}^j(t)$, $\ddot{q}^j(t)$... etc.

De (II.1.18), temos

$$\begin{aligned}
\ddot{q}^{\ell} &= - \left\{ \begin{matrix} \ell \\ \alpha\beta \end{matrix} \right\} \dot{q}^{\alpha} \dot{q}^{\beta} - \left\{ \begin{matrix} \ell \\ \alpha\beta \end{matrix} \right\} \ddot{q}^{\alpha} \dot{q}^{\beta} - \left\{ \begin{matrix} \ell \\ \alpha\beta \end{matrix} \right\} \dot{q}^{\alpha} \ddot{q}^{\beta} \\
&= - \left[\frac{\partial}{\partial q^{\gamma}} \left\{ \begin{matrix} \ell \\ \alpha\beta \end{matrix} \right\} - 2 \left\{ \begin{matrix} \ell \\ m\beta \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} m \\ \alpha\gamma \end{matrix} \right\} \right] \dot{q}^{\alpha} \dot{q}^{\beta} \dot{q}^{\gamma} \quad (\text{II.1.22})
\end{aligned}$$

onde fizemos uso repetido de (II.1.18).

Vamos agora desenvolver $q^j(t') \equiv q^j(t)$ em torno de $t'' \equiv t + \epsilon$. Temos

$$q^j(t) = q^j(t + \epsilon) - \epsilon \dot{q}^j(t + \epsilon) + \frac{\epsilon^2}{2!} \ddot{q}^j(t + \epsilon) - \frac{\epsilon^3}{3!} \dddot{q}^j(t + \epsilon) + \dots$$

e substituindo $\ddot{q}^j(t + \epsilon)$, $\dddot{q}^j(t + \epsilon)$, ... pelos resultados obtidos a cima ficamos com

$$\begin{aligned}
q^j(t) &= q^j(t + \epsilon) - \epsilon \dot{q}^j(t + \epsilon) - \frac{\epsilon^2}{2!} \left\{ \begin{matrix} j \\ \alpha\beta \end{matrix} \right\} \dot{q}^{\alpha} \dot{q}^{\beta} + \frac{\epsilon^2}{3!} \left[\frac{\partial}{\partial q^{\gamma}} \left\{ \begin{matrix} j \\ \alpha\beta \end{matrix} \right\} - \right. \\
&\quad \left. - 2 \left\{ \begin{matrix} j \\ m\beta \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} m \\ \alpha\gamma \end{matrix} \right\} \right] \dot{q}^{\alpha} \dot{q}^{\beta} \dot{q}^{\gamma} \quad .
\end{aligned}$$

Revertendo esta série obtemos $\dot{q}^j(t + \epsilon)$ em função dos diversos valores $\Delta q^{\ell} \equiv q^{\ell}(t + \epsilon) - q^{\ell}(t)$, ou seja,

$$\begin{aligned}
\dot{q}^j(t + \epsilon) &= \frac{\Delta q^j}{\epsilon} - \frac{1}{2\epsilon} \left\{ \begin{matrix} j \\ mn \end{matrix} \right\} \Delta q^m \Delta q^n + \frac{1}{6\epsilon} \left[\frac{\partial}{\partial q^{\ell}} \left\{ \begin{matrix} j \\ mn \end{matrix} \right\} + \left\{ \begin{matrix} j \\ \alpha\ell \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} \alpha \\ mn \end{matrix} \right\} \right] \Delta q^m \Delta q^n \Delta q^{\ell} + \dots \\
&\quad (\text{II.1.23})
\end{aligned}$$

e substituindo em (II.1.21) chegamos ao resultado

$$\begin{aligned}
S(q'', t'' | q', t') &= \frac{1}{2\epsilon} g_{jk} \left[\Delta q^j \Delta q^k - \left\{ \begin{matrix} j \\ mn \end{matrix} \right\} \Delta q^k \Delta q^m \Delta q^n + \frac{1}{4} \left\{ \begin{matrix} j \\ mn \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} k \\ \alpha\beta \end{matrix} \right\} \Delta q^m \Delta q^n \Delta q^{\alpha} \Delta q^{\beta} + \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{3} \left[\frac{\partial}{\partial q^{\ell}} \left\{ \begin{matrix} j \\ mn \end{matrix} \right\} + \left\{ \begin{matrix} j \\ \alpha\ell \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} \alpha \\ mn \end{matrix} \right\} \right] \Delta q^k \Delta q^m \Delta q^n \Delta q^{\ell} + \dots \right] \\
&\quad (\text{II.1.24})
\end{aligned}$$

Os elementos D_{rs} podem agora ser obtidos. O cálculo, direto embora longo, conduz à expressão

$$\begin{aligned}
 D_{rs} - \frac{\partial^2 S}{\partial q^{r'} \partial q^{s'}} &= \frac{1}{\epsilon} \left[g'_{rs} + g'_{js} \left\langle \begin{matrix} j \\ rn \end{matrix} \right\rangle' \Delta q^n + \left[\frac{1}{3} g'_{js} \left(\frac{\partial}{\partial q^{m'}} \left\langle \begin{matrix} j \\ rn \end{matrix} \right\rangle' + \left\langle \begin{matrix} j \\ \alpha m \end{matrix} \right\rangle' \right) \left\langle \begin{matrix} \alpha \\ rn \end{matrix} \right\rangle' \right] - \right. \\
 &\quad - \frac{2}{3} g'_{jn} \left(\frac{\partial}{\partial q^{s'}} \left\langle \begin{matrix} j \\ mr \end{matrix} \right\rangle' + \left\langle \begin{matrix} j \\ \alpha s \end{matrix} \right\rangle' \left\langle \begin{matrix} \alpha \\ mr \end{matrix} \right\rangle' \right) + \\
 &\quad + \frac{1}{6} g'_{js} \left(\frac{\partial}{\partial q^{r'}} \left\langle \begin{matrix} j \\ mn \end{matrix} \right\rangle' + \left\langle \begin{matrix} j \\ \alpha r \end{matrix} \right\rangle' \left\langle \begin{matrix} \alpha \\ mn \end{matrix} \right\rangle' \right) - \\
 &\quad - \frac{1}{3} g'_{jr} \left(\frac{\partial}{\partial q^{s'}} \left\langle \begin{matrix} j \\ mn \end{matrix} \right\rangle' + \left\langle \begin{matrix} j \\ \alpha s \end{matrix} \right\rangle' \left\langle \begin{matrix} \alpha \\ mn \end{matrix} \right\rangle' \right) + \\
 &\quad + \frac{1}{3} g'_{jr} \left(\frac{\partial}{\partial q^{n'}} \left\langle \begin{matrix} j \\ ms \end{matrix} \right\rangle' + \left\langle \begin{matrix} j \\ \alpha n \end{matrix} \right\rangle' \left\langle \begin{matrix} \alpha \\ ms \end{matrix} \right\rangle' \right) + \\
 &\quad + \frac{1}{3} g'_{jm} \left(\frac{\partial}{\partial q^{n'}} \left\langle \begin{matrix} j \\ rs \end{matrix} \right\rangle' + \left\langle \begin{matrix} j \\ \alpha n \end{matrix} \right\rangle' \left\langle \begin{matrix} \alpha \\ rs \end{matrix} \right\rangle' \right) + \\
 &\quad + \frac{1}{3} g'_{jn} \left(\frac{\partial}{\partial q^{r'}} \left\langle \begin{matrix} j \\ ms \end{matrix} \right\rangle' + \left\langle \begin{matrix} j \\ \alpha r \end{matrix} \right\rangle' \left\langle \begin{matrix} \alpha \\ ms \end{matrix} \right\rangle' \right) \Big] \Delta q^m \Delta q^n \quad (\text{II.1.25})
 \end{aligned}$$

onde mantemos os termos até segunda ordem em q e introduzimos o índice $'$, significando que as quantidades são calculadas no tempo t' .

A fim de se obter o determinante cujos elementos têm a forma acima utilizamos o teorema (II.1.9) escrevendo

$$\begin{aligned}
 |A+B| &= |A| |I + A^{-1}B| = \\
 &= |A| \exp \text{tr} \ln (I + A^{-1}B) \\
 &= |A| \left[I + \text{tr}(A^{-1}B) - \frac{1}{2} \text{tr}(A^{-1}B)^2 + \frac{1}{2} (\text{tr}(A^{-1}B))^2 + \dots \right]
 \end{aligned}$$

(II.1.26)

onde desenvolvemos em série tanto o logaritmo quanto a exponencial e consideramos A e B as matrizes quadradas cujos determinantes são $|A|$ e $|B|$ respectivamente.

Usando (II.1.25) e (II.1.26) e executando um exaustivo e tedioso cálculo obtemos finalmente a forma para o determinante de Van Vleck

$$D = \frac{g'}{\epsilon^n} \left[1 + \frac{1}{g'^{1/2}} \frac{\partial}{\partial q'^r} g'^{1/2} \Delta q'^r + \frac{1}{2!} \frac{1}{g'^{1/2}} \frac{\partial^2}{\partial q'^r \partial q'^s} g'^{1/2} \Delta q'^r \Delta q'^s + \right. \\ \left. + \frac{1}{6} R'_{rs} \Delta q'^r \Delta q'^s + \dots \right] = \frac{g'^{1/2} g''^{1/2}}{\epsilon^n} \left[1 + \frac{1}{6} R'_{rs} \Delta q'^r \Delta q'^s \right] + O(\Delta q'^3) \quad (\text{II.1.27})$$

onde R_{rs} é o tensor de Ricci

$$R_{rs} = - \frac{\partial^2}{\partial q'^r \partial q'^s} \ln g'^{1/2} + \frac{\partial}{\partial q'^\alpha} \left\{ \begin{matrix} \alpha \\ rs \end{matrix} \right\} - \left\{ \begin{matrix} \alpha \\ \beta r \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} \beta \\ s \alpha \end{matrix} \right\} + \\ + \left\{ \begin{matrix} \beta \\ rs \end{matrix} \right\} \frac{\partial}{\partial q'^\beta} \ln g'^{1/2} .$$

A expressão para $\langle q'', t'' | q', t' \rangle_c$ satisfaz duas importantes relações:

$$a) \quad \langle q'', t'' | q', t' \rangle_c^* = \langle q', t' | q'', t'' \rangle_c \quad (\text{II.1.28})$$

$$b) \quad \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \langle q'', t'' | q', t' \rangle_c = \frac{1}{g''^{1/2}} \delta(q'' - q') \quad (\text{II.1.29})$$

A demonstração de a) é uma consequência imediata de (I.1.38), (II.1.1) e (II.1.17). Para provar b) fazemos uso de (II.1.1), (II.1.24) e (II.1.27). Assim

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \langle q'', t'' | q', t' \rangle_c = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{(2\pi i \hbar \epsilon)^{n/2}} \exp \frac{i}{\hbar} \frac{1}{2\epsilon} g_{jk} \Delta q^j \Delta q^k$$

e desde que a matriz cujos elementos são g_{jk} é real e simétrica

ela pode ser diagonalizada por uma transformação ortogonal U ¹⁴.

Então

$$\begin{aligned} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \langle q'', t'' | q', t' \rangle_c &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{(2\pi i \hbar \epsilon)^{n/2}} \exp \frac{i}{\hbar} \frac{\Delta Q^j}{2\epsilon} \lambda_j^{\delta} \delta_{jk} \Delta Q^k \\ &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{(2\pi i \hbar \epsilon)^{n/2}} \exp \frac{i}{2\hbar \epsilon} \lambda_j (Q''^j - Q'^j)^2 \end{aligned}$$

e fazendo

$$\eta_j \equiv \left(\frac{\lambda_j}{2i\hbar\epsilon} \right)^{1/2}, \quad j = 1, 2, \dots, n$$

temos

$$\begin{aligned} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \langle q'', t'' | q', t' \rangle_c &= \prod_{j=1}^n \lim_{\eta_j \rightarrow \infty} \frac{4}{\lambda_j^{1/2}} \frac{\eta_j}{\pi^{1/2}} \exp(-\eta_j^2 (Q''^j - Q'^j)^2) \\ &= \frac{1}{g^{1/2}} \prod_{j=1}^n \pi \delta(Q''^j - Q'^j) \\ &= \frac{1}{g^{1/2}} \prod_{j=1}^n \pi \delta(q''^j - q'^j) \end{aligned} \quad (\text{II.1.30})$$

onde o último passo provém do fato que a transformação $Q \rightarrow q$ é ortogonal.

Em face destes dois últimos resultados é razoável propor que $\langle q'', t'' | q', t' \rangle_c$ seja o propagador exato quando o intervalo $t'' - t'$ é pequeno, isto é, além de verificar os requisitos acima satisfaça a equação

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t''} \langle q'', t'' | q', t' \rangle_c - H'' \langle q'', t'' | q', t' \rangle_c = 0 \quad (\text{II.1.31})$$

onde H'' , definido por (II.1.31), tem sua forma explícita deduzida na próxima seção.

A fim de determinar a ordem com que $\langle q'', t'' | q', t' \rangle_c$ veri-

fica todas as propriedades consideramos o processo limite

$$\lim_{t'' \rightarrow t'} \frac{\left[H \langle q'', t'' | q', t' \rangle - H \langle q'', t'' | q', t' \rangle_c \right]}{(t'' - t')} =$$

$$= \lim_{t'' \rightarrow t'} \left[-\frac{i}{\hbar} H'' \right] \left[-\langle q'', t'' | q', t' \rangle + \langle q'', t'' | q', t' \rangle_c \right] = 0$$

onde usamos a regra de L'Hospital e consideramos $\langle q'', t'' | q', t' \rangle$ o propagador exato quaisquer que sejam os intervalos de tempos envolvidos. Do exposto concluímos que para $t'' - t'$ pequeno

$$\langle q'', t'' | q', t' \rangle_c = \langle q'', t'' | q', t' \rangle + O(t'' - t')^2 \quad (\text{II.1.32})$$

com o símbolo $O(t'' - t')^2$ indicando ordem igual ou superior a $(t'' - t')^2$

II.2 - A EQUAÇÃO DE SCHRODINGER

Em vista das considerações acima estamos agora em posição de obter a equação de Schrödinger para a partícula livre no espaço curvo. Temos

$$\psi(q(t''), t'') = \int \langle q'', t'' | q', t' \rangle_c \psi(q(t'), t') \sqrt{g(q(t'))} \prod_{\ell=1}^n dq^{\ell}(t') \quad (\text{II.2.1})$$

onde $\sqrt{g(q(t'))}$ é o jacobiano da transformação das coordenadas cartesianas para coordenadas curvilíneas. A fim de desenvolvermos o lado direito de (II.2.1) façamos a expansão de $\sqrt{g(q(t'))}$ e $\psi(q(t'), t')$ em torno de $t'' \equiv t + \epsilon$ usando (II.1.1), (II.1.24), mantendo $\frac{1}{2\epsilon} g_{jk} \Delta q^j \Delta q^k$ no expoente e desenvolvendo os termos de ordem mais elevada em série de potências.

Lembrando que $t'' \equiv t + \epsilon$ e $t' \equiv t$ obtemos

$$\begin{aligned}
 \psi(q(t+\epsilon), t+\epsilon) = & \int \exp \left(\frac{i}{2\hbar\epsilon} g_{jk} \Delta q^j \Delta q^k \right) \left(1 - \frac{i}{2\hbar\epsilon} g_{jk} \left\{ \begin{matrix} j \\ mn \end{matrix} \right\} \Delta q^k \Delta q^m \Delta q^n + \right. \\
 & + \frac{i}{8\hbar\epsilon} g_{jk} \left\{ \begin{matrix} j \\ mn \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} k \\ \alpha\beta \end{matrix} \right\} \Delta q^m \Delta q^n \Delta q^\alpha \Delta q^\beta + \frac{i}{6\hbar\epsilon} g_{jk} \left\{ \frac{\partial}{\partial q^\ell} \left\{ \begin{matrix} j \\ mn \end{matrix} \right\} + \right. \\
 & + \left. \left\{ \begin{matrix} j \\ \alpha\ell \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} \alpha \\ mn \end{matrix} \right\} \right\} \Delta q^k \Delta q^m \Delta q^n \Delta q^\ell - \frac{g_{jk} g_{st}}{8\hbar^2 \epsilon^2} \left\{ \begin{matrix} j \\ mn \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} s \\ \alpha\beta \end{matrix} \right\} \\
 & \left. \Delta q^k \Delta q^t \Delta q^m \Delta q^n \Delta q^\alpha \Delta q^\beta + \dots \right) \left(\sqrt{g(q(t+\epsilon))} - \Delta q^j \frac{\partial \sqrt{g}}{\partial q^j} + \right. \\
 & + \frac{1}{2} \Delta q^j \Delta q^k \frac{\partial^2 \sqrt{g}}{\partial q^j \partial q^k} + \dots \left. \right) \left(\psi(q(t+\epsilon), t) - \Delta q^j \frac{\partial \psi}{\partial q^j} + \right. \\
 & + \frac{1}{2} \Delta q^j \Delta q^k \frac{\partial^2 \psi}{\partial q^j \partial q^k} + \dots \left. \right) \left(1 + \frac{R'_{\mu\nu}}{12} \Delta q^\mu \Delta q^\nu + \dots \right) \\
 & \frac{1}{(2\pi i \hbar \epsilon)^{n/2}} d(\Delta q^1) d(\Delta q^2) \dots d(\Delta q^n) \quad . \quad (II.2.2)
 \end{aligned}$$

Nosso objetivo imediato é calcular (II.2.2) mantendo termos até primeira ordem em ϵ e, para tanto, desenvolvemos os coeficientes de ψ , $\frac{\partial \psi}{\partial q^n}$ e $\frac{\partial^2 \psi}{\partial q^m \partial q^n}$ na citada aproximação.

As seguintes integrais serão relevantes

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left(\frac{i}{2\hbar\epsilon} g_{jk} \Delta q^j \Delta q^k \right) d(\Delta q^1) d(\Delta q^2) \dots d(\Delta q^n) = (2\pi i \hbar \epsilon)^{n/2} g^{-1/2}$$

(II.2.3a)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left(\frac{i}{2\hbar\epsilon} g_{jk} \Delta q^j \Delta q^k \right) \Delta q^{\alpha_1} \Delta q^{\alpha_2} \dots \Delta q^{\alpha_p} d(\Delta q^1) d(\Delta q^2) \dots d(\Delta q^n) =$$

$$= \begin{cases} 0, & \text{se } p \text{ é ímpar} \\ (2\pi i \hbar \epsilon)^{n/2} g^{-1/2} (i \hbar \epsilon)^{p/2} \int g^{\alpha_1 \alpha_2} g^{\alpha_3 \alpha_4} \dots g^{\alpha_{p-1} \alpha_p}, & \text{se } p \text{ é par} \end{cases}$$

(II.2.3b)

onde g é o determinante com elementos g_{ij} e a soma estende-se sobre todas possíveis permutações dos índices α 's.

Com o auxílio destas integrais calculamos os diversos coeficientes (até primeira ordem em ϵ)

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial q^m \partial q^n} : \frac{1}{2} \frac{1}{(2\pi i \hbar \epsilon)^{n/2}} \int \exp \left(\frac{i}{2\hbar\epsilon} g_{jk} \Delta q^j \Delta q^k \right) \Delta q^m \Delta q^n \sqrt{g} d(\Delta q^1) \dots d(\Delta q^n) =$$

$$= (i \hbar \epsilon) \frac{g^{mn}}{2} \quad (II.2.4)$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial q^n} : \frac{1}{(2\pi i \hbar \epsilon)^{n/2}} \int \exp \left(\frac{i}{2\hbar\epsilon} g_{jk} \Delta q^j \Delta q^k \right) \left[\left(\frac{i}{2\hbar\epsilon} g_{jk} \left\{ \begin{matrix} j \\ \alpha \beta \end{matrix} \right\} \Delta q^n \Delta q^k \Delta q^\alpha \Delta q^\beta + \right. \right.$$

$$\left. \left. + \frac{\partial \sqrt{g}}{\partial q^\alpha} \Delta q^\alpha \Delta q^n \right] d(\Delta q^1) \dots d(\Delta q^n) =$$

$$= (i \hbar \epsilon) \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial q^m} (\sqrt{g} g^{mn}) \quad (II.2.5)$$

$$\psi : \frac{1}{(2\pi i \hbar \epsilon)^{n/2}} \int \exp \left(\frac{i}{2\hbar\epsilon} g_{jk} \Delta q^j \Delta q^k \right) \left[\sqrt{g} + \frac{i}{2\hbar\epsilon} g_{j\gamma} \left\{ \begin{matrix} j \\ \alpha \beta \end{matrix} \right\} \Delta q^\gamma \Delta q^\alpha \Delta q^\beta \Delta q^\delta \frac{\partial}{\partial q^\delta} \sqrt{g} + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{2} \Delta q^m \Delta q^n \frac{\partial^2 \sqrt{g}}{\partial q^m \partial q^n} + \sqrt{g} \left[\frac{i}{8\hbar\epsilon} g_{jk} \left\{ \begin{matrix} k \\ \alpha \beta \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j \\ \gamma \delta \end{matrix} \right\} + \right. \right.$$

$$\left. + \frac{i}{6\hbar\epsilon} g_{j\delta} \left(\frac{\partial}{\partial q^\gamma} \left\{ \begin{matrix} j \\ \alpha \beta \end{matrix} \right\} + \left\{ \begin{matrix} j \\ m \alpha \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} m \\ \beta \gamma \end{matrix} \right\} \right] \Delta q^\alpha \Delta q^\beta \Delta q^\gamma \Delta q^\delta - \right.$$

$$\left. - \sqrt{g} \frac{1}{8\hbar^2 \epsilon^2} g_{j\gamma} g_{k\delta} \left\{ \begin{matrix} j \\ \alpha \beta \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} k \\ m n \end{matrix} \right\} \Delta q^\alpha \Delta q^\beta \Delta q^\gamma \Delta q^\delta \right]$$

$$\begin{aligned}
& \left. \Delta q^m \Delta q^n + \sqrt{g} \frac{R_{\mu\nu}}{12} \Delta q^\mu \Delta q^\nu \right] d(\Delta q^1) d(\Delta q^2) \dots d(\Delta q^n) = \\
& = 1 + (i\hbar\epsilon) \left[-\frac{1}{2} g_{jk} \left\{ \begin{matrix} j \\ \alpha\beta \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} m \\ \delta n \end{matrix} \right\} (\alpha\beta\gamma\delta) + \frac{1}{2} \left\{ \begin{matrix} \beta \\ m\beta \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} \alpha \\ n\alpha \end{matrix} \right\} + \frac{\partial}{\partial q^n} \left\{ \begin{matrix} \beta \\ m\beta \end{matrix} \right\} \right] (mn) - \\
& - \left[\frac{1}{8} g_{jk} \left\{ \begin{matrix} j \\ \alpha\beta \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} k \\ \gamma\delta \end{matrix} \right\} + \frac{1}{6} g_{j\delta} \left\{ \frac{\partial}{\partial q^\gamma} \left\{ \begin{matrix} j \\ \alpha\beta \end{matrix} \right\} + \left\{ \begin{matrix} j \\ m\alpha \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} m \\ \beta\gamma \end{matrix} \right\} \right] (\alpha\beta\gamma\delta) + \right. \\
& \left. + \frac{1}{8} g_{j\gamma} g_{k\delta} \left\{ \begin{matrix} j \\ \alpha\beta \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} k \\ mn \end{matrix} \right\} (\alpha\beta\gamma\delta mn) + \frac{1}{12} R_{mn} (mn) \right] . \quad (II.2.6)
\end{aligned}$$

No desenvolvimento acima utilizamos os bem conhecidos resultados

$$g_{jk} g^{k\beta} = \delta_j^\beta, \quad \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial \sqrt{g}}{\partial q^j} = \left\{ \begin{matrix} \beta \\ j\beta \end{matrix} \right\}, \quad \frac{\partial g^{jk}}{\partial q^\ell} = -g^{\alpha j} \left\{ \begin{matrix} k \\ \alpha\ell \end{matrix} \right\} - g^{\alpha k} \left\{ \begin{matrix} j \\ \alpha\ell \end{matrix} \right\}$$

e o símbolo $(\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_p)$ para representar a quantidade $\sum g^{\alpha_1 \alpha_2} g^{\alpha_3 \alpha_4} \dots g^{\alpha_{p-1} \alpha_p}$ onde a soma estende-se sobre todas possíveis permutações dos índices. O penúltimo termo em (II.2.6) pode ser reescrito como

$$\begin{aligned}
\frac{1}{8} g_{j\gamma} g_{k\delta} \left\{ \begin{matrix} j \\ \alpha\beta \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} k \\ mn \end{matrix} \right\} (\alpha\beta\gamma\delta mn) &= \frac{1}{8} g_{j\gamma} g_{k\delta} \left\{ \begin{matrix} j \\ \alpha\beta \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} k \\ mn \end{matrix} \right\} \left[g^{m\delta} (\alpha\beta\gamma m) + g^{n\delta} (\alpha\beta\gamma n) \right. \\
&\quad \left. + g^{\alpha\delta} (mn\beta\gamma) + g^{\beta\delta} (mn\alpha\gamma) + g^{\gamma\delta} (\alpha\beta mn) \right] \\
&= \frac{1}{8} g_{j\gamma} \left\{ \begin{matrix} j \\ \alpha\beta \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} m \\ m\delta \end{matrix} \right\} (\alpha\beta\gamma\delta) + \frac{1}{8} g_{j\gamma} \left\{ \begin{matrix} j \\ \alpha\beta \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} m \\ m\delta \end{matrix} \right\} (\alpha\beta\gamma\delta) \\
&\quad + \frac{1}{8} g_{j\gamma} \left\{ \begin{matrix} j \\ m\beta \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} m \\ \alpha\delta \end{matrix} \right\} (\alpha\beta\gamma\delta) + \frac{1}{8} g_{j\gamma} \left\{ \begin{matrix} j \\ \alpha m \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} m \\ \beta\delta \end{matrix} \right\} (mn\alpha\gamma) \\
&\quad + \frac{1}{8} g_{jk} \left\{ \begin{matrix} j \\ \alpha\beta \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} k \\ \gamma\delta \end{matrix} \right\} (\alpha\beta\gamma\delta) .
\end{aligned}$$

Substituindo em (II.2.6) e reduzindo os termos semelhantes ficamos com

$$\psi: (i\hbar\epsilon) \left[\left[-\frac{1}{4} g_{j\gamma} \begin{Bmatrix} j \\ \alpha\beta \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} m \\ \delta m \end{Bmatrix} - \frac{1}{6} g_{j\delta} \frac{\partial}{\partial q^\gamma} \begin{Bmatrix} j \\ \alpha\beta \end{Bmatrix} + \frac{1}{12} g_{j\delta} \begin{Bmatrix} j \\ m\alpha \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} m \\ \beta\gamma \end{Bmatrix} \right] (\alpha\beta\gamma\delta) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \left[\begin{Bmatrix} \beta \\ m\beta \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \alpha \\ n\alpha \end{Bmatrix} + \frac{\partial}{\partial q^n} \begin{Bmatrix} \beta \\ m\beta \end{Bmatrix} + \frac{R_{mn}}{6} \right] (mn) \right].$$

Finalmente desenvolvendo as três primeiras parcelas e usando o fato que $R = g^{mn} R_{mn}$ obtemos

$$\psi: \left[-\frac{i\hbar\epsilon}{6} \left[\left(\frac{\partial}{\partial q^m} \begin{Bmatrix} m \\ \alpha\beta \end{Bmatrix} - \frac{\partial}{\partial q^\alpha} \begin{Bmatrix} m \\ \beta m \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} n \\ \alpha\beta \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} m \\ nm \end{Bmatrix} - \begin{Bmatrix} m \\ n\alpha \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} n \\ m\beta \end{Bmatrix} \right) g^{\alpha\beta} - \frac{R}{2} \right] \right. \\ \left. \left[-\frac{i\hbar\epsilon}{6} \left[R_{\alpha\beta} g^{\alpha\beta} - \frac{R}{2} \right] = \left[-\frac{i\hbar\epsilon}{6} \right] \frac{R}{2} \right] \right]. \quad (II.2.7)$$

Retornando à equação (II.2.2), substituindo os resultados calculados acima e desenvolvendo o lado esquerdo obtemos a igualdade

$$\psi(q(t+\epsilon), t) + \epsilon \frac{\partial \psi}{\partial t} + \dots = \psi(q(t+\epsilon), t) + \epsilon \left[-\frac{i\hbar}{12} R\psi + \frac{i\hbar}{2} \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial q^m} (\sqrt{g} g^{mn}) \frac{\partial \psi}{\partial q^n} \right. \\ \left. + \frac{i\hbar}{2} g^{mn} \frac{\partial^2 \psi}{\partial q^m \partial q^n} \right]$$

da qual resulta

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left[\frac{\hbar^2}{12} R\psi - \frac{\hbar^2}{2} g^{mn} \frac{\partial^2 \psi}{\partial q^m \partial q^n} - \frac{\hbar^2}{2} \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial q^m} (\sqrt{g} g^{mn}) \frac{\partial \psi}{\partial q^n} \right]$$

ou

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial q^m} (\sqrt{g} g^{mn}) \frac{\partial \psi}{\partial q^n} + \frac{\hbar^2}{12} R\psi \quad (II.2.8)$$

Assim o método de Feynman, aplicado ao espaço de métrica não trivial, contrariamente ao processo de quantização canônica, conduz de modo não ambíguo à equação de Schrödinger. Notamos a presença de uma energia potencial equivalente que aproxima-se de zero quando $\hbar \rightarrow 0$. Deste modo o termo adicional não influe no limite semi

clássico de (II.2.8). A equação (II.2.8) é covariante sobre transformações pontuais $q \rightarrow Q$.

II.3 - OS PROPAGADORES SEGUNDO CHENG E DE WITT

Nosso objetivo agora é mostrar que o propagador conforme Cheng⁵

$$\frac{1}{(2\pi i\hbar)^{n/2}} \exp \frac{i}{\hbar} S(q'', t'' | q', t') \quad (\text{II.3.1})$$

diferentemente de (II.2.1), com D dado corretamente por (II.1.27), não satisfaz as condições para um propagador exato na aproximação de ordem ϵ .

A proposta (II.3.1) conduz à equação⁵

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = - \frac{\hbar^2}{2} \frac{1}{g^{1/2}} \frac{\partial}{\partial q^m} (\sqrt{g} g^{mn} \frac{\partial \psi}{\partial q^n}) + \frac{\hbar^2}{6} R\psi \quad (\text{II.3.2})$$

Consideremos novamente as expressões

$$\frac{1}{(2\pi i\hbar)^{n/2}} \frac{1}{g^{1/4}(q'')} D^{1/2} \frac{1}{g^{1/4}(q')} \exp \frac{i}{\hbar} S(q'', t'' | q', t'), \quad (\text{II.1.1})$$

$$\frac{1}{(2\pi i\hbar\epsilon)^{n/2}} \exp \frac{i}{\hbar} S(q'', t'' | q', t') \quad (\text{II.3.1})$$

e definimos os operadores $\hat{O}$ e $\hat{O}'$ tais que

$$\hat{O} \equiv \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} - \frac{\hbar^2}{2} \frac{1}{g^{1/2}} \frac{\partial}{\partial q^j} (g^{1/2} g^{jk} \frac{\partial}{\partial q^k}) + \frac{\hbar^2 R}{12} \quad (\text{II.3.3})$$

e

$$\hat{O}' \equiv \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} - \frac{\hbar^2}{2} \frac{1}{g^{1/2}} \frac{\partial}{\partial q^j} (g^{1/2} g^{jk} \frac{\partial}{\partial q^k}) + \frac{\hbar^2 R}{6} \quad (\text{II.3.4})$$

Aplicando (II.3.3) em (I.3.52) e separando em potências de $\hbar$, finalizamos com

$$\begin{aligned} \hat{O} \langle q'', t'' | q', t' \rangle_c = & \left[\left(\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2} g^{jk} \frac{\partial S}{\partial q^j} \frac{\partial S}{\partial q^k} \right) + \frac{\hbar}{2i} \frac{1}{D} \left(\frac{\partial D}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial q^j} (\dot{q}^j D) \right) \right] - \\ & - \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{1}{D^{1/2}} \frac{1}{g^{1/2}} \frac{\partial}{\partial q^j} \left(g^{1/2} g^{jk} \frac{\partial D^{1/2}}{\partial q^k} \right) - \frac{1}{g} \frac{\partial}{\partial q^j} \left(g^{1/2} g^{jk} \frac{\partial}{\partial q^k} g^{1/4} \right) \right. \\ & \left. - g^{jk} \frac{\partial}{\partial q^j} \ln g^{1/2} \frac{\partial}{\partial q^k} \ln \frac{D^{1/2}}{g^{1/4}} - \frac{R}{12} \right] \langle q'', t'' | q', t' \rangle_c \end{aligned}$$

onde as variáveis q e t podem ser identificadas com os pares q', t' ou q'', t'' . A primeira parcela do lado direito é a equação de Hamilton-Jacobi e portanto é zero e a segunda também é nula em virtude das equações (II.1.13) e (II.1.14). Resulta

$$\begin{aligned} 0 \langle q'', t'' | q', t' \rangle_c = & - \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{1}{D^{1/2}} \frac{1}{g^{1/2}} \frac{\partial}{\partial q^j} \left(g^{1/2} g^{jk} \frac{\partial D^{1/2}}{\partial q^k} \right) - \right. \\ & - \frac{1}{g} \frac{\partial}{\partial q^j} \left(g^{1/2} g^{jk} \frac{\partial}{\partial q^k} g^{1/4} \right) - g^{jk} \frac{\partial}{\partial q^j} \ln g^{1/2} \frac{\partial}{\partial q^k} \ln \frac{D^{1/2}}{g^{1/4}} - \\ & \left. - \frac{R}{12} \right] \langle q'', t'' | q', t' \rangle_c \quad (\text{II.3.5}) \end{aligned}$$

Com D dado por (II.1.27) o lado direito da igualdade acima desaparece identicamente no limite $\epsilon \rightarrow 0$ e, além disso, as equações (II.1.13) ou (II.1.14) são satisfeitas exatamente na aproximação de ordem ϵ .

Realmente,

$$\begin{aligned} \frac{D}{\partial t''} + \frac{\partial}{\partial q''^j} (\dot{q}''^j D) = & - \frac{g^{1/2}(q'') g^{1/2}(q')}{\epsilon^{n+1}} n \left(1 + \frac{1}{6} R_{rs}(q') \Delta q^r \Delta q^s \right) + \\ & + \frac{\partial}{\partial q''^j} \left[\frac{g^{1/2}(q'') g^{1/2}(q')}{\epsilon^{n+1}} \left(1 + \frac{1}{6} R_{rs}(q') \Delta q^r \Delta q^s \right) \left(\Delta q^j - \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{1}{2} \left\{ \begin{matrix} j \\ rs \end{matrix} \right\} \Delta q^r \Delta q^s + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial}{\partial q^\ell} \left\{ \begin{matrix} j \\ rs \end{matrix} \right\} + \left\{ \begin{matrix} j \\ \beta \ell \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} \beta \\ rs \end{matrix} \right\} \right) \Delta q^r \Delta q^s \Delta q^\ell + \dots \right) \right] = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{g^{1/2}(q'') g^{1/2}(q')}{\epsilon^{n+1}} \left(-n + n + \left\{ \begin{matrix} \gamma \\ \gamma r \end{matrix} \right\} - \left\{ \begin{matrix} \gamma \\ \gamma r \end{matrix} \right\} \right) \Delta q^r + \\
&+ \left(-\frac{n}{6} R_{rs}(q') + \frac{n}{6} R_{rs}(q') - \frac{1}{3} R_{rs}(q') + \right. \\
&\left. + \frac{1}{3} R_{rs}(q') \right) \Delta q^r \Delta q^s \Big| \equiv 0
\end{aligned}$$

onde fizemos uso de (II.1.23) e (II.1.27).

Desde que os critérios de Van Vleck sejam satisfeitos , ou seja, que a função de transformação tenha a forma (II.1.1) a expressão para o propagador como postulado por Cheng⁵ corresponde ao determinante

$$D' = \frac{g^{1/2}(q'') g^{1/2}(q')}{\epsilon^n} . \quad (\text{II.3.6})$$

A aplicação de (II.3.4) em (II.3.1) conduz, já para coeficiente de ordem $\hbar$, o resultado

$$\frac{\partial D}{\partial t''} + \frac{\partial}{\partial q''^j} (\dot{q}''^j D) = \frac{g^{1/2}(q'') g^{1/2}(q')}{\epsilon^{n+1}} \left(-\frac{1}{3} R_{rs}(q') \Delta q^r \Delta q^s \right) \quad (\text{II.3.7})$$

Chegamos então a conclusão que o propagador segundo Cheng não satisfaz, em ordem ϵ , a equação (II.3.2) obtida a partir deste mesmo propagador e supondo expansões até ordem ϵ . A inconsistência provém do fato de que a proposta de Chang é incompatível com os critérios baseados nos argumentos de Van Vleck.

Antes de finalizar vamos esboçar, brevemente, o elegante procedimento proposto por Pauli⁴ afim de se obter, a partir da função de transformação semi clássica, (II.1.1) o propagador exato válido qualquer que seja o intervalo de tempo considerado.

O procedimento consiste na utilização do resultado

$$\langle q'', t'' | q', t' \rangle - \langle q'', t'' | q', t' \rangle_c = 0 (t - t')^2 \quad (\text{II.1.32})$$

e a propriedade de grupo

$$\langle q'', t'' | q', t' \rangle = \lim_{\substack{\Delta t \rightarrow 0 \\ M \rightarrow \infty}} \int \prod_{j=0}^M \frac{1}{\pi} \langle q^{(j+1)}, t^{(j+1)} | q^{(j)}, t^{(j)} \rangle \prod_{k=1}^M g^{1/2(k)} \prod_{\ell=1}^n dq^{(k)\ell} \quad (\text{II.3.8})$$

tal que $q^{(0)} \equiv q'$, $q^{(M+1)} \equiv q''$ e $\Delta t \equiv \max(t'' - t^{(M)}, \dots, t^{(2)} - t^{(1)}, t^{(1)} - t')$ onde a ordenação $t'' > t^{(M)} > \dots > t^{(2)} > t^{(1)} > t'$ é respeitada.

Desde que as componentes em (II.3.8) estão separadas por intervalos de tempos extremamente pequenos podemos, no integrando, substituir $\langle \rangle$ por $\langle \rangle_c$ e escrever

$$\langle q'', t'' | q', t' \rangle = \lim_{\substack{\Delta t \rightarrow 0 \\ M \rightarrow \infty}} \int \prod_{j=0}^M \frac{1}{\pi} \langle q^{(j+1)}, t^{(j+1)} | q^{(j)}, t^{(j)} \rangle_c \prod_{k=1}^M g^{1/2(k)} \prod_{\ell=1}^n dq^{(k)\ell} \quad (\text{II.3.9})$$

onde $q^{(j)}$ especifica os valores das coordenadas na hipersuperfície (j) de dimensão n .

CAPÍTULO III

QUANTIZAÇÃO COM VÍNCULOS

III.1 - O MÉTODO DE FADDEEV

O objetivo principal deste capítulo é elaborar um método de quantização para sistemas sujeitos a vínculos e para este fim apresentamos, nesta primeira sessão, os passos essenciais do procedimento de Faddeev⁸ para a generalização da integral de Feynman de modo a estendê-la para sistemas descritos por Lagrangianas singulares, isto é, sistemas tais que a equação

$$p_j = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}^j} (q, \dot{q})$$

não pode ser resolvida para $\dot{q}$.

Este problema foi amplamente investigado por Dirac¹⁰, que desenvolveu uma formulação hamiltoniana generalizada tendo como finalidade a quantização de tais sistemas. No entanto os processos de quantização canônica usando estes hamiltonianos introduzem uma grande dificuldade, ou seja, a ordenação dos operadores. A grande vantagem da generalização introduzida por Faddeev é que este problema de ordenação é evitado uma vez que a integral de Feynman é construída em termos de quantidades clássicas.

Retornemos à (I.3.10) e escrevemos

$$\hat{G}(t'' - t') = \lim_{\substack{M \rightarrow \infty \\ \Delta t \rightarrow 0}} \prod_{k=0}^M G(t^{(k+1)} - t^{(k)}), \quad (\text{III.1.1})$$

onde $\Delta t = \max(t'' - t^{(M)}, \dots, t^{(2)} - t^{(1)}, t^{(1)} - t^{(0)})$ tal que $t'' > t^{(M)} > \dots > t^{(2)} > t^{(1)} > t'$ e $t^{(M+1)} \equiv t'', t^{(0)} \equiv t'$.

Assim,

$$\begin{aligned}
 \langle q'', t'' | q', t' \rangle &\equiv \langle q'' | \lim_{\substack{M \rightarrow \infty \\ \Delta t \rightarrow 0}} \prod_{k=0}^M G(t^{(k+1)} - t^{(k)}) | q' \rangle \\
 \lim_{\substack{M \rightarrow \infty \\ \Delta t \rightarrow 0}} \int &\langle q'' | p^{(M)} \rangle \langle p^{(M)} | G(t'' - t^{(M)}) | q^{(M)} \rangle \langle q^{(M)} | p^{(M-1)} \rangle \dots \\
 &\dots \langle q^{(1)} | p^{(0)} \rangle \langle p^{(0)} | G(t^{(1)} - t') | q' \rangle \prod_{j=1}^n dp_{(M)j} \dots dp_{(0)j} dq_j^{(M)} \dots \\
 \dots dq_j^{(1)} &= \lim_{\substack{M \rightarrow \infty \\ \Delta t \rightarrow 0}} \int \prod_{k=1}^M \langle q^{(k+1)} | p_{(k)} \rangle \langle p_{(k)} | G(t^{(k+1)} - t^{(k)}) | q^{(k)} \rangle \prod_{j=1}^n dp_{(0)j} dq_j^{(k)}
 \end{aligned}
 \tag{III.1.2}$$

onde $q^{(M+1)} \equiv q''$, $q^{(0)} \equiv q'$ e, para sermos compatíveis com a normalização empregada por Faddeev, devemos usar

$$\int |q\rangle \langle q| \prod_{j=1}^n dq_j = I
 \tag{III.1.3a}$$

e

$$\int |p\rangle \langle p| \prod_{j=1}^n dp_j = I
 \tag{III.1.3b}$$

com $|p\rangle$ e $|q\rangle$ significando, respectivamente $|p_1 \dots p_n\rangle$ e $|q^1 \dots q^n\rangle$.

Para o espaço chato

$$\langle q^{(k+1)} | p_{(k)} \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{n/2}} \exp \frac{i}{\hbar} p_{(k)} q^{(k+1)}.
 \tag{III.1.4}$$

Fazendo $\Delta q^{(k)} = q^{(k+1)} - q^{(k)}$, $\epsilon = t^{(k+1)} - t^{(k)}$ e usando a forma explícita do operador de evolução temporal podemos reescrever (III.1.2)

$$\langle q'', t'' | q', t' \rangle = \lim_{\substack{M \rightarrow \infty \\ \Delta t \rightarrow 0}} \int \prod_{k=1}^M \frac{1}{\pi} e^{\frac{i}{\hbar} (p_{(k)} \Delta q^{(k)} - H \Delta t^{(k)})} \frac{dp_0}{(2\pi\hbar)} \prod_{j=1}^n \frac{dp_{(k)}^j dq^{(k)j}}{(2\pi\hbar)^n} \quad (\text{III.1.5})$$

A integral acima é sobre todas as trajetórias no espaço das fases de dimensão $2n$ e que finaliza sobre as hipersuperfícies caracterizadas por q'' e q' . Levando em consideração o processo de limite em (III.1.5) podemos escrever

$$\langle q'', t'' | q', t' \rangle = \int \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_{t'}^{t''} \sum_{j=0} (p_j \dot{q}^j - H) dt\right) \prod_{j,t} \frac{dq^j(t) dp_j(t)}{(2\pi\hbar)^n} \quad (\text{III.1.6})$$

onde agora a partição é caracterizada por t .

Vamos agora desenvolver o método de Faddeev para adaptar a integral de Feynman à circunstância em que os momentos definidos por $p_r = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}^r}$ não admitem solução para $\dot{q}$. A demonstração com algumas modificações é semelhante ao da referência (8).

Se a equação $p_r = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}^r}$ não pode ser resolvida para $\dot{q}$ existem relações ligando as coordenadas e os momentos, $\phi(q, p) = 0$.

Se existem várias relações deste tipo distinguimos uma da outra pelo índice j

$$\phi^j(q, p) = 0, \quad j = 1, 2, \dots, m \quad (\text{III.1.7})$$

As equações (III.1.7) definem uma superfície A de dimensão $2n-m$ no espaço original Γ , de dimensão $2n$.

Consideremos os casos nos quais os vínculos ϕ^j e a Hamiltoniana H satisfazem as relações

$$[\phi^j, \phi^k] = \sum_{\ell} \alpha_{\ell}^{jk} \phi^{\ell} \quad (\text{III.1.8})$$

$$[H, \phi^j] = \sum_k \beta^j_k \phi^k \quad (\text{III.1.9})$$

onde o símbolo $[\quad]$ denota o parênteses de Poisson e os coeficientes α_{ℓ}^{jk} e β^j são funções das coordenadas e dos momentos. As relações (III.1.8) e (III.1.9) significam que os parênteses de Poisson dos vínculos com eles mesmos e com o Hamiltoniano desapareçam sobre a superfície A.

Como é usual, dada a presença dos vínculos, obtemos as equações do movimento através do método geral do cálculo das variações, calculando

$$\delta S = \delta \int (\sum p_j \dot{q}^j - H - \sum \lambda_j \phi^j) dt \quad (\text{III.1.10})$$

onde os λ_j são os multiplicadores de Lagrange. Obtemos

$$\dot{q}^j = \frac{\partial H}{\partial p_j} + \sum_k \lambda_k \frac{\partial \phi^k}{\partial p_j} \quad ; \quad \dot{p}_j = - \frac{\partial H}{\partial q^j} - \sum_k \lambda_k \frac{\partial \phi^k}{\partial q^j} \quad (\text{III.1.11})$$

onde as coordenadas q^j , p_j não variam independentemente pois estão relacionadas através das relações (III.1.7).

As equações (III.1.7) mantêm-se para todos os tempos se elas acontecem inicialmente quaisquer que sejam as funções $\lambda_k(t)$. Realmente, usando (III.1.11) temos

$$\phi^j(q + \Delta q, p + \Delta p) = \phi^j(q, p) + \Delta t ([\phi^j, H] + \sum_k \lambda_k [\phi^j, \phi^k])$$

e consequentemente sobre a superfície A

$$\phi^j(q + \Delta q, p + \Delta q) = \phi^j(q, p) = 0 \quad (\text{III.1.12})$$

ou seja, as trajetórias iniciando-se em A não deixam a superfície. Consideremos quantidades fisicamente mensuráveis f , definidas em A:

Variações temporais destas funções não devem depender dos valores de λ , e a fim de que isto seja satisfeito devemos im

por a condição

$$[f, \phi^j] = \sum_k r_k^j \phi^k \quad (\text{III.1.13})$$

Realmente, se esta última for satisfeita temos, usando (III.1.11), que

$$\dot{f} = [f, H] + \sum_k \lambda_k [f, \phi^k] \quad (\text{III.1.14})$$

e portanto na superfície A

$$\dot{f} = [f, H] \quad . \quad (\text{III.1.15})$$

A função f definida em A e satisfazendo (III.1.13) não depende da totalidade das $2n-m$ variáveis justamente devido as relações (III.1.13) as quais podem ser consideradas como um conjunto de equações diferenciais de primeira ordem com (III.1.8) servindo como condições de integrabilidade. Assim, como enfatizado por Faddeev⁸, o observável f é univocamente determinado por seus valores na subvariedade das condições iniciais das equações a qual é de dimensão $(2n-m)-m$. Estas $2n-2m$ variáveis independentes definem uma nova superfície Γ^* a qual é caracterizada por m equações

$$\chi_k(q, p) = 0 \quad , \quad k = 1, \dots, m \quad . \quad (\text{III.1.16})$$

Vamos impor as condições

$$\det([\chi_j, \phi^k]) \neq 0 \quad (\text{III.1.17a})$$

e

$$[\chi_j, \chi_k] = 0 \quad (\text{III.1.17b})$$

as quais, como veremos, ensejam a passagem do conjunto (χ_j, ϕ^k) para o conjunto de simples variáveis canônicas q^k, p_k .

Retornamos ao espaço das variáveis independentes q^j, p_j de dimensão $2n-2m$. Neste espaço a expressão para o propagador torna-se

$$\langle q'', t'' | q', t' \rangle = \int \exp \left(\frac{i}{\hbar} \int_{t'}^{t''} L(q(t), p(t), t) dt \right) \prod_{j,t} \frac{dq_j^j(t) dp_j(t)}{(2\pi\hbar)^{n-m}} \quad (\text{III.1.18})$$

o qual pode ser reescrito como

$$\langle q'', t'' | q', t' \rangle = \int \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_{t'}^{t''} L dt \right] \prod_{t,k}^m \delta(\chi_k(t)) \delta(\phi^k(t)) d\chi^k(t) d\phi^k(t) \prod_{j,t}^{n-m} \frac{dq_j^j(t) dp_j(t)}{(2\pi\hbar)^{n-m}} \quad (\text{III.1.19})$$

Porém

$$\prod_k d\chi_k(t) d\phi^k(t) = \prod_k |J| dq^k(t) dp_k(t) \quad (\text{III.1.20})$$

onde J é o Jacobiano da transformação $\xi_\mu \equiv (\chi_j, \phi^j) \rightarrow q^k, p_k$.

Podemos mostrar que

$$\det([\xi_\mu, \xi_\nu]) = J^2 \quad (\text{III.1.21})$$

Realmente, o parênteses de Poisson das funções ξ_μ, ξ_ν pode ser definido como

$$[\xi_\mu, \xi_\nu] = \epsilon_{\alpha\beta} \frac{\partial \xi_\mu}{\partial \chi_i^\alpha} \frac{\partial \xi_\nu}{\partial \chi_i^\beta} \quad (\text{III.1.22})$$

onde $\epsilon_{\alpha\beta}$ é o símbolo de permutação antisimétrico bidimensional com os índices α e β tomando os valores 1 e 2.

Fazendo a identificação

$$\chi_j^1 \equiv q^j, \quad \chi_j^2 \equiv p_j$$

e tendo em vista a definição (III.1.22), a matriz cujos elementos são $[\xi_\mu, \xi_\nu]$ pode ser escrita como

$$\begin{pmatrix} [\xi_1, \xi_1] [\xi_1, \xi_2] \dots [\xi_1, \xi_{2m}] \\ [\xi_2, \xi_1] [\xi_2, \xi_2] \dots [\xi_2, \xi_{2m}] \\ \vdots \\ [\xi_{2m}, \xi_1] [\xi_{2m}, \xi_2] \dots [\xi_{2m}, \xi_{2m}] \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial \xi_1}{\partial q^1} \frac{\partial \xi_1}{\partial q^2} \dots \frac{\partial \xi_1}{\partial q^m} \frac{\partial \xi_1}{\partial p_1} \frac{\partial \xi_1}{\partial p_2} \dots \frac{\partial \xi_1}{\partial p_m} \\ \vdots \\ \frac{\partial \xi_{2m}}{\partial q^1} \frac{\partial \xi_{2m}}{\partial q^2} \dots \frac{\partial \xi_{2m}}{\partial q^m} \frac{\partial \xi_{2m}}{\partial p_1} \frac{\partial \xi_{2m}}{\partial p_2} \dots \frac{\partial \xi_{2m}}{\partial p_m} \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} 0 & \dots & 0 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & 0 & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & & & & & & \\ 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & \dots & 1 \\ -1 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -1 & \dots & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & & & & & & \\ 0 & 0 & \dots & -1 & 0 & 0 & \dots & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial \xi_1}{\partial q^1} \frac{\partial \xi_2}{\partial q^1} \dots \frac{\partial \xi_{2m}}{\partial q^1} \\ \vdots \\ \frac{\partial \xi_1}{\partial q^m} \frac{\partial \xi_2}{\partial q^m} \dots \frac{\partial \xi_{2m}}{\partial q^m} \\ \frac{\partial \xi_1}{\partial p_1} \frac{\partial \xi_2}{\partial p_1} \dots \frac{\partial \xi_{2m}}{\partial p_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial \xi_1}{\partial p_m} \frac{\partial \xi_2}{\partial p_m} \dots \frac{\partial \xi_{2m}}{\partial p_m} \end{pmatrix}$$

(III.1.23)

Usando então a propriedade que o determinante de um produto de matrizes é igual ao produto dos determinantes das matrizes, resulta a igualdade (III.1.21).

Identificamos,

$$\xi_\mu \equiv \begin{cases} \phi^\mu & , \quad 1 \leq \mu \leq m \\ \chi_\mu & , \quad m+1 \leq \mu \leq 2m \end{cases} . \quad (\text{III.1.24})$$

Então, retornando à (III.1.19) temos

$$\begin{aligned} \delta(\chi_k(t)) \delta(\phi^k(t)) d\chi_k(t) d\phi^k(t) &= \delta(\chi_k(t)) \delta(\phi^k(t)) |J| d\alpha^k(t) dp_k(t) \\ &= \delta(\chi_k(t)) \delta(\phi^k(t)) \left[\begin{vmatrix} ([\phi^\mu, \phi^\nu]) & ([\phi^\mu, \chi_\nu]) \\ ([\chi_\nu, \phi^\mu]) & 0 \end{vmatrix} \right]^{1/2} d\alpha^k(t) dp_k(t) \end{aligned}$$

$$= \delta(\chi_k(t)) \delta(\phi^k(t)) \det([\chi_\nu, \phi^\mu]) dp_k(t) dq^k(t) .$$

Como resultado a expressão (III.1.19) pode ser reescrita como

$$\langle q'', t'' | q', t' \rangle = \int_t^{\exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_{t'}^{t''} L dt \right]} \pi d\mu(q(t), p(t)) \quad (\text{III.1.25})$$

onde

$$d\mu(q, p) = \pi \delta(\chi_k) \delta(\phi^k) \det([\chi_k, \phi^k]) \frac{\pi dp_j(t) dq^j(t)}{(2\pi\hbar)^{n-m}} \quad (\text{III.1.26})$$

Assim, a métrica não trivial dada por (III.1.26) enseja a extensão para a integral de Feynman quando se tem Lagrangeanas singulares.

III.2 - A HAMILTONIANA CLÁSSICA VINCULADA

Vamos agora desenvolver um procedimento para a quantização de uma partícula vinculada a mover-se em uma superfície de dimensão n .

Supomos inicialmente uma partícula de massa unitária em um espaço Euclidiano de dimensão $n+m$. A Lagrangeana é escrito como

$$L = \frac{1}{2} \dot{q}^i \dot{q}^i, \quad i = 1, 2, \dots, n+m. \quad (\text{III.2.1})$$

Vamos supor m vínculos ortogonais

$$\phi^j(\vec{q}) = 0, \quad j = 1, 2, \dots, m \quad (\text{III.2.2})$$

com

$$|\nabla \phi^j| \neq 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial \phi^j}{\partial q^i} \frac{\partial \phi^k}{\partial q^i} = |\nabla \phi^j|^2 \delta_{jk} \quad (\text{III.2.3})$$

onde na última expressão do lado direito, não somamos sobre o índice j . Em fase da existência dos vínculos (III.2.2) a Lagrangeana assume a forma

$$L = \frac{1}{2} \dot{q}^j \dot{q}^j + \alpha_k \phi^k, \quad j=1,2,\dots,n+m, k=1,2,\dots,m \quad (\text{III.2.4})$$

Os termos α_k são os usuais multiplicadores de Lagrange, os quais devem ser considerados como novas variáveis dinâmicas no mesmo nível que as outras. Temos então construído um espaço coordenado de dimensão $n+2m$. Desde que os $\dot{\alpha}_k$ estão ausentes da Lagrangeana, os momentos β^k , canonicamente conjugado aos α_k devem desaparecer identicamente

$$\beta^k = \frac{\partial L}{\partial \dot{\alpha}_k} \equiv 0, \quad j=1,2,\dots,m. \quad (\text{III.2.5})$$

A Hamiltoniana de Dirac¹⁰ para tais sistemas é escrita como

$$H_D = \frac{1}{2} p_j p_j - \alpha_k \phi^k - \mu_k \beta^k \quad (\text{III.2.6})$$

A partícula move-se agora em um espaço de fases de dimensão $2n+4m$.

Da condição (III.2.5) temos que $\beta^k \equiv 0$. Isto significa que todas as derivadas com relação ao tempo de β^k devem desaparecer, gerando novos conjuntos de vínculos e, finalmente, reduzindo o sistema para um espaço de dimensão $2n$. Todos os vínculos os quais estamos tratando são de segunda classe no sentido de Dirac, e cada vínculo de segunda classe reduz o espaço das fases em uma dimensão. Um vínculo de segunda classe χ significa que o parêntese de Poisson de χ com H_D não desaparece identicamente, ou seja

$$[\chi, H_D] \neq 0.$$

As equações de vínculos são, $j=1,2,\dots,m$

$$\chi^j = \beta^j = 0$$

$$\chi^{j+m} = \dot{\beta}^j = [\beta^j, H_D] = - \frac{\partial H_D}{\partial \alpha_j} = \phi_j = 0$$

$$\chi^{j+2m} = \ddot{\beta}^j = \dot{\phi}^j = \frac{\partial \phi^j}{\partial q^k} \dot{q}^k = \frac{\partial \phi^j}{\partial q^k} p_k = 0$$

$$\begin{aligned} \chi^{j+3m} = \ddot{\beta}^j &= \left(\frac{\partial \phi^j}{\partial q^k} p_k + \frac{\partial^2 \phi^j}{\partial q^\ell \partial q^k} \dot{q}^\ell p_k \right) = \left(\frac{\partial \phi^j}{\partial q^k} \left(- \frac{\partial H}{\partial q^k} \right) + \frac{\partial^2 \phi^j}{\partial q^\ell \partial q^k} p_\ell p_k \right) = \\ &= \left(\frac{\partial \phi^j}{\partial q^\ell} \frac{\partial \phi^k}{\partial q^\ell} \alpha_k + \frac{\partial^2 \phi^j}{\partial q^\ell \partial q^k} p_\ell p_k \right) = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \chi^{j+4m} = \ddot{\beta}^j &= \left[\frac{\partial \phi^j}{\partial q^\ell} \frac{\partial \phi^k}{\partial q^\ell} \alpha_k + \frac{\partial^2 \phi^j}{\partial q^\ell \partial q^k} p_\ell p_k, \frac{1}{2} p_r p_r - \alpha_s \phi^s - \mu_t \beta^t \right] \\ &= \left[\frac{\partial \phi^j}{\partial q^\ell} \frac{\partial \phi^k}{\partial q^\ell} \alpha_k, \frac{1}{2} p_r p_r \right] + \left[\frac{\partial \phi^j}{\partial q^\ell} \frac{\partial \phi^k}{\partial q^\ell} \alpha_k, -\mu_t \beta^t \right] + \left[\frac{\partial^2 \phi^j}{\partial q^\ell \partial q^k} p_\ell p_k, \frac{1}{2} p_r p_r \right] + \\ &+ \left[\frac{\partial^2 \phi^j}{\partial q^\ell \partial q^k} p_\ell p_k, -\alpha_r \phi^r \right] = p_r \frac{\partial}{\partial q^r} \left[\frac{\partial \phi^j}{\partial q^\ell} \frac{\partial \phi^k}{\partial q^\ell} \alpha_k + \frac{\partial^2 \phi^j}{\partial q^\ell \partial q^k} p_\ell p_k \right] + \\ &+ 2 \alpha_r \frac{\partial \phi^r}{\partial q^\ell} \frac{\partial^2 \phi^j}{\partial q^\ell \partial q^k} p_k - \mu_k \frac{\partial \phi^k}{\partial q^\ell} \frac{\partial \phi^j}{\partial q^\ell} = 0 \quad . \quad (III.2.7) \end{aligned}$$

Desde que, por hipótese,

$$\text{Det} \left(\frac{\partial \phi^k}{\partial q^\ell} \frac{\partial \phi^j}{\partial q^\ell} \right) = \text{Det} |\nabla \phi^j|^2 \neq 0$$

o último conjunto de equações pode ser resolvido para μ_k .

As equações $\chi^{j+3m} = \chi^j = 0$ podem, do mesmo modo, ser resolvida para os α_k, β^k . Isto elimina $2m$ dimensões associadas com as variáveis conjugadas α_k e β^k . Ficamos então com um espaço das fases de dimensão $2m + 2n$. Isto é a essência do método de Dirac: a redução da dimensionalidade do sistema através das equações de vínculos.

Temos ainda $2m$ vínculos de segunda classe χ^{m+j} e χ^{2m+j} .

Estes devem reduzir ainda mais a dimensionalidade do espaço das fases.

Para chegar a esta redução de uma maneira ainda mais evidente executamos a transformação canônica gerada por

$$F_2 = f^j p_j \quad (\text{III.2.8})$$

onde f^j são funções das velhas coordenadas e p_j são os novos momentos. Definimos f^j como se segue:

$$f^j(\vec{q}) = Q^j(\vec{q}) \quad , \quad j = 1, 2, \dots, n \quad ,$$

são as coordenadas definidas sobre a variedade inicial de dimensão n ,

$$f^j(\vec{q}) = \phi^{j-n} \quad , \quad j = n+1, \dots, n+m \quad ,$$

são os n vínculos.

Os velhos momentos são dados por

$$p_j = \frac{\partial F_2}{\partial q^j} = \frac{\partial f^k}{\partial q^j} p_k \quad . \quad (\text{III.2.9})$$

Multiplicando (III.2.9) por $\frac{\partial \phi^\ell}{\partial q^j}$, para $m+n \geq k \geq n+1$ temos

$$p_j \frac{\partial \phi^\ell}{\partial q^j} = \frac{\partial \phi^\ell}{\partial q^j} \frac{\partial \phi^{k-n}}{\partial q^j} p_k = |\nabla \phi^{k-n}|^2 \delta_{\ell, k-n} p_k \quad ,$$

ou seja,

$$p_k = \frac{1}{|\nabla \phi^{k-n}|^2} p_j \frac{\partial \phi^{k-n}}{\partial q^j} = 0 \quad , \quad k = n+1, \dots, n+m \quad . \quad (\text{III.2.10})$$

Nesta última expressão não somamos na variável k .

As novas coordenadas são, para $j = n+1, \dots, n+m$

$$Q^j = \frac{\partial F_2}{\partial p_j} = \phi^{j-n} = 0 \quad .$$

Consequentemente. $p_{n+1}, \dots, p_{n+m}, Q^{n+1}, \dots, Q^{n+m}$ podem também

ser eliminados de H_D e reduzem o sistema para o espaço de dimensão $2n$. A Hamiltoniana de Dirac é obtida diretamente como

$$H_D = \frac{1}{2} g^{ij}(Q) P_i P_j + \frac{1}{2} G^{kl} P_k P_l - \alpha_s \phi^s - \mu_s \beta^s \quad (\text{III.2.11})$$

onde

$$g^{ij} = \frac{\partial f^i}{\partial q^k} \frac{\partial f^j}{\partial q^k}$$

é o tensor métrico contravariante para a variedade original de dimensão n , $1 \leq i, j \leq n$, G^{kl} é diagonal com $n+1 \leq l, k \leq n+m$ e $1 \leq s \leq m$.

III.3 - A TÉCNICA DE QUANTIZAÇÃO

Iniciamos agora o processo de quantização. A fim de obtermos a função de Green para o sistema adaptamos o método de Faddeev-Fradkin⁹ desenvolvido na primeira seção deste capítulo.

O propagador elementar é escrito no espaço das fases como a quantidade canonicamente invariante

$$\delta G_F = \exp \left(\frac{i}{\hbar} \int_t^{t+\epsilon} (P_i \dot{Q}^i + \beta_j^{\dot{\alpha}} - H_D) dt \right) d\mu_t \quad (\text{III.3.1})$$

onde $d\mu_t$ é a métrica não trivial

$$d\mu_t = \prod_{s=1}^{4m} \delta(\chi^s) \Delta^{1/2} \prod_{j=1}^m d\alpha_j(t) d\beta_j(t) \prod_{k=1}^{n+m} \frac{dQ^k(t) dP_k(t)}{(2\pi\hbar)^n} \quad (\text{III.3.2})$$

o termo Δ surge do determinante em (III.1.26) e é igual a

$$\Delta = \text{Det}([X^r, X^s]) =$$

$$\Delta = \text{Det}(| \chi^r, \chi^s |) =$$

$$= \begin{vmatrix} [\beta^1, \beta^1] \dots [\beta^1, \beta^m] [\beta^1, \phi^1] \dots [\beta^1, \phi^m] \left[\beta^1, \frac{\partial \phi^1}{\partial q^k} p_k \right] \dots \left[\beta^1, \frac{\partial \phi^m}{\partial q^k} p_k \right] \left[\beta^1, |\nabla \phi^1|^2 \alpha_1 + \frac{\partial^2 \phi^1}{\partial q^i \partial q^k} p_i p_k \right] \dots \left[\beta^1, |\nabla \phi^m|^2 \alpha_m + \frac{\partial^2 \phi^m}{\partial q^i \partial q^k} p_i p_k \right] \\ \vdots \\ [\beta^m, \beta^1] \dots [\beta^m, \beta^m] [\beta^m, \phi^1] \dots [\beta^m, \phi^m] \left[\beta^m, \frac{\partial \phi^1}{\partial q^k} p_k \right] \dots \left[\beta^m, \frac{\partial \phi^m}{\partial q^k} p_k \right] \left[\beta^m, |\nabla \phi^1|^2 \alpha_1 + \frac{\partial^2 \phi^1}{\partial q^i \partial q^k} p_i p_k \right] \dots \left[\beta^m, |\nabla \phi^m|^2 \alpha_m + \frac{\partial^2 \phi^m}{\partial q^i \partial q^k} p_i p_k \right] \\ [\phi^1, \beta^1] \dots [\phi^1, \beta^m] [\phi^1, \phi^1] \dots [\phi^1, \phi^m] \left[\phi^1, \frac{\partial \phi^1}{\partial q^k} p_k \right] \dots \left[\phi^1, \frac{\partial \phi^m}{\partial q^k} p_k \right] \left[\phi^1, |\nabla \phi^1|^2 \alpha_1 + \frac{\partial^2 \phi^1}{\partial q^i \partial q^k} p_i p_k \right] \dots \left[\phi^1, |\nabla \phi^m|^2 \alpha_m + \frac{\partial^2 \phi^m}{\partial q^i \partial q^k} p_i p_k \right] \\ \vdots \\ [\phi^m, \beta^1] \dots [\phi^m, \beta^m] [\phi^m, \phi^1] \dots [\phi^m, \phi^m] \left[\phi^m, \frac{\partial \phi^1}{\partial q^k} p_k \right] \dots \left[\phi^m, \frac{\partial \phi^m}{\partial q^k} p_k \right] \left[\phi^m, |\nabla \phi^1|^2 \alpha_1 + \frac{\partial^2 \phi^1}{\partial q^i \partial q^k} p_i p_k \right] \dots \left[\phi^m, |\nabla \phi^m|^2 \alpha_m + \frac{\partial^2 \phi^m}{\partial q^i \partial q^k} p_i p_k \right] \\ \left[\frac{\partial \phi^1}{\partial q^k} p_k, \beta^1 \right] \dots \left[\frac{\partial \phi^1}{\partial q^k} p_k, \beta^m \right] \left[\frac{\partial \phi^1}{\partial q^k} p_k, \phi^1 \right] \dots \left[\frac{\partial \phi^1}{\partial q^k} p_k, \phi^m \right] \left[\frac{\partial \phi^1}{\partial q^k} p_k, \frac{\partial \phi^1}{\partial q^\ell} p_\ell \right] \dots \left[\frac{\partial \phi^1}{\partial q^k} p_k, \frac{\partial \phi^m}{\partial q^\ell} p_\ell \right] \left[\frac{\partial \phi^1}{\partial q^k} p_k, |\nabla \phi^1|^2 \alpha_1 + \frac{\partial^2 \phi^1}{\partial q^i \partial q^k} p_i p_k \right] \\ \vdots \\ \left[\frac{\partial \phi^m}{\partial q^k} p_k, \beta^1 \right] \dots \left[\frac{\partial \phi^m}{\partial q^k} p_k, \beta^m \right] \left[\frac{\partial \phi^m}{\partial q^k} p_k, \phi^1 \right] \dots \left[\frac{\partial \phi^m}{\partial q^k} p_k, \phi^m \right] \left[\frac{\partial \phi^m}{\partial q^k} p_k, \frac{\partial \phi^1}{\partial q^\ell} p_\ell \right] \dots \left[\frac{\partial \phi^m}{\partial q^k} p_k, \frac{\partial \phi^m}{\partial q^\ell} p_\ell \right] \left[\frac{\partial \phi^m}{\partial q^k} p_k, |\nabla \phi^1|^2 \alpha_1 + \frac{\partial^2 \phi^1}{\partial q^i \partial q^k} p_i p_k \right] \\ \left[|\nabla \phi^1|^2 \alpha_1 + \frac{\partial^2 \phi^1}{\partial q^i \partial q^k} p_i p_k, \beta^1 \right] \dots \left[|\nabla \phi^1|^2 \alpha_1 + \frac{\partial^2 \phi^1}{\partial q^i \partial q^k} p_i p_k, \phi^1 \right] \dots \left[|\nabla \phi^1|^2 \alpha_1 + \frac{\partial^2 \phi^1}{\partial q^i \partial q^k} p_i p_k, \frac{\partial \phi^1}{\partial q^k} p_k \right] \dots \left[|\nabla \phi^1|^2 \alpha_1 + \frac{\partial^2 \phi^1}{\partial q^i \partial q^k} p_i p_k, |\nabla \phi^1|^2 \alpha_1 + \dots \right] \\ \vdots \\ \left[|\nabla \phi^m|^2 \alpha_m + \frac{\partial^2 \phi^m}{\partial q^i \partial q^k} p_i p_k, \beta^1 \right] \dots \left[|\nabla \phi^m|^2 \alpha_m + \frac{\partial^2 \phi^m}{\partial q^i \partial q^k} p_i p_k, \phi^1 \right] \dots \left[|\nabla \phi^m|^2 \alpha_m + \frac{\partial^2 \phi^m}{\partial q^i \partial q^k} p_i p_k, \frac{\partial \phi^1}{\partial q^k} p_k \right] \dots \left[|\nabla \phi^m|^2 \alpha_m + \frac{\partial^2 \phi^m}{\partial q^i \partial q^k} p_i p_k, |\nabla \phi^1|^2 \alpha_1 + \dots \right] \end{vmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & -|\nabla\phi^1|^2 & \dots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & -|\nabla\phi^m|^2 \\ 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & \dots & |\nabla\phi^1|^2 & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & \dots & |\nabla\phi^m|^2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & \dots & -|\nabla\phi^1|^2 & \dots & 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & \dots & -|\nabla\phi^m|^2 & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 \\ |\nabla\phi^1| & \dots & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \dots & |\nabla\phi^m| & \dots & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 \end{pmatrix}$$

ou

$$\Delta = \pi |\nabla\phi^1|^8.$$

Explicitamente a expressão para $\delta(\chi^S)$ toma a forma

$$\begin{aligned} \pi \delta(\chi^S) &= \frac{m}{j} \delta(\beta^j) \delta(\phi^j) \delta\left(\frac{\partial\phi^j}{\partial q^k} p_k\right) \delta\left(|\nabla\phi^j|^2 \alpha_j + \frac{\partial^2\phi^j}{\partial q^k \partial q^\ell} p_k p_\ell\right) \\ &= \frac{m}{j} \delta(\beta^j) \delta(\phi^j) \delta(p_{j+n}) \delta\left(\alpha + \frac{p_k p_\ell}{|\nabla\phi^j|^2} \frac{\partial^2\phi^j}{\partial q^k \partial q^\ell}\right) \frac{1}{|\nabla\phi^j|^4} \end{aligned} \quad (\text{III.3.3})$$

Em face deste resultado e da Hamiltoniana dada por (III.2.11) ficamos com

$$\begin{aligned} \delta G_F &= \exp \frac{i}{\hbar} \int_t^{t+\varepsilon} (p_r \dot{Q}^r + \beta^j \dot{\alpha}_j - \frac{1}{2} g^{rs} p_r p_s - \frac{1}{2} G^{kl} p_k p_l - \alpha_s \phi^s - \mu_s \beta^s) \\ &\quad \frac{m}{j=1} \delta(\beta^j) \delta(\phi^j) \delta(p_{j+n}) \delta\left(\alpha + \frac{p_k p_\ell}{|\nabla\phi^j|^2} \frac{\partial^2\phi^j}{\partial q^k \partial q^\ell}\right) \frac{1}{|\nabla\phi^j|^4} |\nabla\phi^j|^4 d\alpha_{jt} d\beta_t^j \\ &\quad \frac{n+m}{k=1} \frac{dQ^k(t) dP(t)_k}{(2\pi\hbar)^n} \end{aligned}$$

integrando, sobre as 4m variáveis a fim de eliminar as funções δ , finalizamos com

$$\delta G_F = \prod_{j=1}^n \left(\exp \frac{i}{\hbar} \int_t^{t+\epsilon} \left[P_r \dot{Q}^r - \frac{g^{rs}}{2} P_r P_s \right] dt \right) \frac{dP_j(t) dQ^j(t)}{(2\pi\hbar)^n} \quad (\text{III.3.4})$$

onde agora $1 \leq r, s \leq n$.

Para obter o propagador no espaço coordenado fazemos uso da aproximação semi clássica. Isto significa que o termo exponencial, função explícita de $Q(\xi)$ e $P(\xi)$, é calculado ao longo da geodésica deixando $Q(t)$ e atingindo $Q(t+\epsilon)$. Neste sentido, dado $Q(t)$ e $Q(t+\epsilon)$, o valor clássico para $P(\xi)$ é fixado e a integral sobre $dP_j(t)$, o momento inicial, é calculada na aproximação de fase estacionária.

A fim de executar os cálculos acima aludidos devemos, em (III.3.4), identificar localmente

$$\int_t^{t+\epsilon} [P_r \dot{Q}^r - H] dt = P(t)Q(t+\epsilon) - P(t)Q(t) - H\epsilon, \quad ,$$

$$\exp \frac{i}{\hbar} (P(t)Q(t+\epsilon) - H\epsilon) = \langle Q(t+\epsilon), t+\epsilon | P(t), t \rangle_F, \quad ,$$

$$\frac{1}{(2\pi\hbar)^{n/2}} \exp \left(- \frac{i}{\hbar} Q^k(t) P_k(t) \right) = \langle P(t), t | Q(t), t \rangle_F, \quad ,$$

e

$$\int |q\rangle \langle q| \prod_{j=1}^n \frac{1}{\pi} dq^j = I$$

onde os dois últimos resultados atentam para o fato que a normalização proposta por Faddeev é tal que

$$\int \psi_F^* \psi_F \prod_{j=1}^n \frac{1}{\pi} dQ^j = I \quad (\text{III.3.5})$$

enquanto De Witt usa a métrica natural, ou seja

$$\int \psi_{DW}^* \psi_{DW} \sqrt{g(Q)} \prod_{j=1}^n dq^j = I \quad . \quad (III.3.6)$$

Portanto executando os passos exatamente como na seção III do primeiro capítulo, obtemos

$$\psi_F(Q') = \int \delta G_F(Q', Q) \psi_F(Q) = \int \frac{\pi dq_t^j}{(2\pi i \hbar)^{n/2}} \left[\det \left(- \frac{S}{\partial Q'^k \partial Q^j} \right) \right]^{1/2} \exp \left(\frac{i}{\hbar} S(Q', Q) \right) \psi_F(Q) \quad (III.3.7)$$

e

$$\begin{aligned} \psi_{DW}(Q') &= \int \delta G_{DW}(Q', Q) g^{1/2}(Q) \psi_{DW}(Q) = \\ &= \int \frac{\pi dq_t^j}{(2\pi i \hbar)^{n/2}} \left[\det \left(- \frac{\partial^2 S}{\partial Q'^k \partial Q^j} \right) \right]^{1/2} \\ &\quad \exp \frac{i}{\hbar} S(Q', Q) g^{-1/4}(Q') g^{1/4}(Q) \psi_{DW}(Q) \quad . \quad (III.3.8) \end{aligned}$$

Comparando as equações (III.3.7) e (III.3.8) verificamos que

$$\delta G_F(Q', Q) = g^{1/4}(Q') g^{1/4}(Q) \delta G_{DW}(Q', Q) \quad (III.3.9)$$

porém, a menos da normalização da função de onda, as duas teorias são idênticas. Elas têm portanto o mesmo conteúdo físico.

A utilização tanto de δG_F quanto de δG_{DW} implica na mesma equação de Schrödinger* sobre a variedade. O procedimento é idêntico àquela da seção II do capítulo II e conduz, novamente, à equação

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = - \frac{\hbar^2}{2} \frac{1}{g^{1/2}} \frac{\partial}{\partial q^j} \left(g^{1/2} g^{jk} \frac{\partial}{\partial q^k} \psi \right) + \frac{\hbar^2}{12} R \psi \quad . \quad (III.3.10)$$

Antes de finalizar a parte desta tese relacionada com o

(*) Para a função ψ_{DW}

processo de quantização abordamos o fato de que a discrepância existente entre as quantidades

$$\hat{O} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} - \frac{\hbar^2}{2} \frac{1}{g^{1/2}} \frac{\partial}{\partial q^j} \left(g^{1/2} g^{jk} \frac{\partial}{\partial q^k} \right) + \frac{\hbar^2 R}{12} \quad (\text{II.3.3})$$

$$\hat{O}' = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} - \frac{\hbar^2}{2} \frac{1}{g^{1/2}} \frac{\partial}{\partial q^j} \left(g^{1/2} g^{jk} \frac{\partial}{\partial q^k} \right) + \frac{\hbar^2 R}{6} \quad (\text{II.3.4})$$

obtidos, respectivamente, a partir dos propagadores

$$\frac{1}{(2\pi i \hbar \epsilon)^{n/2}} \left(1 + \frac{R'_{jk}}{12} \Delta q^j \Delta q^k \right) \exp \frac{i}{\hbar} S(q'', t'' | q', t')$$

e

$$\frac{1}{(2\pi i \hbar \epsilon)^{n/2}} \exp \frac{i}{\hbar} S(q'', t'' | q', t')$$

não é motivado pela ordenação dos operadores no Hamiltoniano.

A fim de provarmos esta afirmação partimos de um Hamiltoniano cuja forma diferencial é o operador Laplaciano. Considerando espaços com curvatura diferente de zero e executando todas as permutações possíveis dos operadores, jamais obtemos um outro que difira do Hamiltoniano inicial por um termo proporcional à curvatura R .

Realmente, o segundo termo do lado direito das relações (II.3.3) e (II.3.4) é a estrutura diferencial correspondente ao operador

$$\hat{H} = \frac{1}{2} g^{-1/4} \hat{p}_j g^{1/2} g^{jk} \hat{p}_k g^{-1/4} \quad (\text{III.3.11})$$

onde $\hat{p}_j$ é a forma previamente deduzida

$$\hat{p}_j = -i\hbar \left[\frac{\partial}{\partial q^j} + \frac{1}{4} \frac{\partial}{\partial q^j} \ln g \right] \quad (\text{I.2.27})$$

ou

$$g^{1/4} \hat{p}_j g^{-1/4} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q^j} \quad (\text{III.3.12})$$

O Hamiltoniano (III.3.11) pode ser reescrito como

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \hat{\pi}_j g^{jk} \hat{\pi}_k \quad (\text{III.3.13})$$

onde $\hat{\pi}_j$ é o operador hermiteano

$$\hat{\pi}_j = g^{-1/4} \hat{p}_j g^{-1/4} = -\frac{i\hbar}{g^{1/2}} \frac{\partial}{\partial q^j} \quad (\text{III.3.14})$$

Considerando todas as permutações possíveis na ordenação dos operadores em (III.3.13) obtemos, ao todo, oito possibilidades,

$$\hat{\pi}_j \hat{\pi}_k g^{jk}, g g^{jk} \hat{\pi}_j \hat{\pi}_k, g \hat{\pi}_j g^{jk} \hat{\pi}_k, \hat{\pi}_j g^{jk} \hat{\pi}_k g, g^{jk} \hat{\pi}_j g \hat{\pi}_k, \hat{\pi}_j g \hat{\pi}_k g^{jk}, g \hat{\pi}_j \hat{\pi}_k g^{jk} \text{ e } g^{jk} \hat{\pi}_j \hat{\pi}_k g^{1/2}.$$

Juntando termos que são hermiteanos e considerando pesos diferentes em cada grupo formamos um novo Hamiltoniano

$$\begin{aligned} & \frac{\alpha}{2} \left(\hat{\pi}_j \hat{\pi}_k g^{jk} + g^{jk} g \hat{\pi}_j \hat{\pi}_k \right) + \frac{\beta}{2} \left(g \hat{\pi}_j g^{jk} \hat{\pi}_k + \hat{\pi}_j g^{jk} \hat{\pi}_k g \right) + \\ & + \frac{\gamma}{2} \left(g^{jk} \hat{\pi}_j g \hat{\pi}_k + \hat{\pi}_j g \hat{\pi}_k g^{jk} \right) + \frac{\delta}{2} \left(g \hat{\pi}_j \hat{\pi}_k g^{jk} + g^{jk} \hat{\pi}_j \hat{\pi}_k g \right) + \\ & + (1 - \alpha - \beta - \gamma - \delta) \hat{\pi}_j g^{jk} \hat{\pi}_k \quad (\text{III.3.15}) \end{aligned}$$

Desenvolvendo o primeiro termo em (III.3.15) ficamos com

$$\begin{aligned} \hat{\pi}_j \hat{\pi}_k g^{jk} + g^{jk} g \hat{\pi}_j \hat{\pi}_k &= \hat{\pi}_j \left(g \hat{\pi}_k g^{jk} + [\hat{\pi}_k, g] g^{jk} \right) + g^{jk} \left(\hat{\pi}_j g + \right. \\ &+ \left. [g, \hat{\pi}_j] \right) \hat{\pi}_k = \hat{\pi}_j \left(g g^{jk} \hat{\pi}_k + g [\hat{\pi}_k, g^{jk}] + [\hat{\pi}_k, g] g^{jk} \right) + \left(\hat{\pi}_j g^{jk} g + \right. \\ &+ \left. [g^{jk}, \hat{\pi}_j] g + g^{jk} [g, \hat{\pi}_j] \right) \hat{\pi}_k = 2 \hat{\pi}_j g g^{jk} \hat{\pi}_k + \hat{\pi}_j g [\hat{\pi}_k, g^{jk}] + \end{aligned}$$

$$+ \hat{\pi}_j [\hat{\pi}_k, g] g^{jk} + [g^{jk}, \hat{\pi}_j] g \pi_k + g^{jk} [g, \hat{\pi}_j] \hat{\pi}_k \quad .$$

Porém

$$[\hat{\pi}_j, g] = - i\hbar \frac{1}{g^{1/2}} \frac{\partial}{\partial q^j} g \quad ,$$

$$[\hat{\pi}_k, g^{jk}] = - i\hbar \frac{1}{g^{1/2}} \frac{\partial}{\partial q^k} g^{jk}$$

e consequentemente

$$\begin{aligned} \hat{\pi}_j \hat{\pi}_k g g^{jk} + g^{jk} g \hat{\pi}_j \hat{\pi}_k &= 2 \hat{\pi}_j g g^{jk} \hat{\pi}_k - i\hbar \left(\hat{\pi}_j \left(g^{1/2} \frac{\partial}{\partial q^k} g^{jk} \right) + \right. \\ &+ \hat{\pi}_j \left(2 \frac{\partial}{\partial q^k} g^{1/2} g^{jk} \right) - g^{1/2} \frac{\partial}{\partial q^j} g^{jk} \hat{\pi}_k - 2 g^{jk} \frac{\partial}{\partial q^j} g^{1/2} \hat{\pi}_k \Big) = \\ &= 2 \hat{\pi}_j g g^{jk} \hat{\pi}_k - i\hbar \left(\hat{\pi}_j \frac{\partial}{\partial q^k} \left(g^{1/2} g^{jk} \right) + \hat{\pi}_j g^{jk} \frac{\partial}{\partial q^k} g^{1/2} - \frac{\partial}{\partial q^j} \left(g^{1/2} g^{jk} \right) \hat{\pi}_k - \right. \\ &- \left. g^{jk} \frac{\partial}{\partial q^j} g^{1/2} \hat{\pi}_k \right) = 2 \hat{\pi}_j g g^{jk} \hat{\pi}_k - i\hbar \left(\left[\hat{\pi}_j, \frac{\partial}{\partial q^k} (g^{1/2} g^{jk}) \right] + \left[\hat{\pi}_j, g^{jk} \frac{\partial}{\partial q^k} g^{1/2} \right] \right) \\ &= 2 \hat{\pi}_j g g^{jk} \hat{\pi}_k - i\hbar (-i\hbar) \left[\frac{1}{g^{1/2}} \frac{\partial^2}{\partial q^j \partial q^k} (g^{1/2} g^{jk}) + \frac{1}{g^{1/2}} \frac{\partial}{\partial q^j} \left(g^{jk} \frac{\partial}{\partial q^k} g^{1/2} \right) \right] \end{aligned}$$

(III.3.16)

O segundo membro

$$\hat{g} \hat{\pi}_j g^{jk} \hat{\pi}_k + \hat{\pi}_j g^{jk} \hat{\pi}_k g$$

pode ser reescrito como

$$\begin{aligned} &\left(+ \hat{\pi}_j g - [\hat{\pi}_j, g] \right) g^{jk} \hat{\pi}_k + \hat{\pi}_j g^{jk} \left(+ g \hat{\pi}_k + [\hat{\pi}_k, g] \right) = \\ &= 2 \hat{\pi}_j g g^{jk} \hat{\pi}_k + i\hbar \frac{1}{g^{1/2}} \frac{\partial}{\partial q^j} g g^{jk} \hat{\pi}_k - i\hbar \hat{\pi}_j g^{jk} \frac{1}{g^{1/2}} \frac{\partial}{\partial q^k} g = \\ &= 2 \hat{\pi}_j g g^{jk} \hat{\pi}_k - i\hbar 2 \left[\hat{\pi}_j, g^{jk} \frac{\partial}{\partial q^k} g^{1/2} \right] \\ &= 2 \hat{\pi}_j g g^{jk} \hat{\pi}_k - \hbar^2 \frac{2}{g^{1/2}} \frac{\partial}{\partial q^j} \left(g^{jk} \frac{\partial}{\partial q^k} g^{1/2} \right) \end{aligned} \quad \text{(III.3.17)}$$

enquanto o terceiro,

$$g^{jk} \hat{\pi}_j g \hat{\pi}_k + \hat{\pi}_j g \hat{\pi}_k g^{jk} ,$$

torna-se

$$\begin{aligned} & \left(\hat{\pi}_j g^{jk} - [\pi_j, g^{jk}] \right) g \hat{\pi}_k + \hat{\pi}_j g \left(g^{jk} \hat{\pi}_k + [\pi_k, g^{jk}] \right) \\ &= 2 \hat{\pi}_j g^{jk} g \hat{\pi}_k + i\hbar \frac{1}{g^{1/2}} \frac{\partial}{\partial q^j} g^{jk} g \hat{\pi}_k - i\hbar \hat{\pi}_j g \frac{1}{g^{1/2}} \frac{\partial}{\partial q^k} g^{jk} \\ &= 2 \hat{\pi}_j g^{jk} g \hat{\pi}_k - i\hbar \left[\pi_j, g^{1/2} \frac{\partial}{\partial q^k} g^{jk} \right] = \\ &= 2 \hat{\pi}_j g^{jk} g \hat{\pi}_k - \hbar^2 \frac{1}{g^{1/2}} \frac{\partial}{\partial q^j} \left(g^{1/2} \frac{\partial}{\partial q^k} g^{jk} \right) . \end{aligned}$$

(III.3.18)

Finalmente o penúltimo termo

$$g \hat{\pi}_j \hat{\pi}_k g^{jk} + g^{jk} \hat{\pi}_j \hat{\pi}_k g$$

assume

$$\begin{aligned} & \left(\hat{\pi}_j g - [\hat{\pi}_j, g] \right) \hat{\pi}_k g^{jk} + \left(\hat{\pi}_j g^{jk} - [\hat{\pi}_j, g^{jk}] \right) \hat{\pi}_k g \\ &= \hat{\pi}_j g \hat{\pi}_k g^{jk} + i\hbar \frac{1}{g^{1/2}} \frac{\partial}{\partial q^j} g \hat{\pi}_k g^{jk} + \hat{\pi}_j g^{jk} \hat{\pi}_k g + \\ &+ i\hbar \frac{1}{g^{1/2}} \frac{\partial}{\partial q^j} g^{jk} \hat{\pi}_k g = \\ &= \hat{\pi}_j g \left(g^{jk} \hat{\pi}_k + [\hat{\pi}_k, g^{jk}] \right) + i\hbar 2 \frac{\partial}{\partial q^j} g^{1/2} \left(g^{jk} \hat{\pi}_k + \right. \\ &+ \left. [\hat{\pi}_k, g^{jk}] \right) + \hat{\pi}_j g^{jk} \left(g \hat{\pi}_k + [\hat{\pi}_k, g] \right) + i\hbar \frac{1}{g^{1/2}} \frac{\partial g^{jk}}{\partial q^j} \left(g \hat{\pi}_k + \right. \\ &+ \left. [\hat{\pi}_k, g] \right) = 2 \hat{\pi}_j g^{jk} g \hat{\pi}_k - \hbar^2 \frac{1}{g^{1/2}} \frac{\partial^2}{\partial q^j \partial q^k} (g^{1/2} g^{jk}) - \end{aligned}$$

$$- \hbar^2 \frac{1}{g^{1/2}} \frac{\partial}{\partial q^j} \left(g^{jk} \frac{\partial}{\partial q^k} g^{1/2} \right) + \hbar^2 4 \frac{\partial}{\partial q^k} \ln g^{1/2} \frac{\partial}{\partial q^k} g^{jk}$$

(III.3.19)

Substituindo estes resultados em (III.3.15) ficamos com o Hamiltoniano

$$\begin{aligned} \hat{\pi}_j g^{jk} \hat{\pi}_k - \hbar^2 \left(\left(\frac{\alpha}{2} + \frac{\delta}{2} \right) \frac{1}{g^{1/2}} \frac{\partial^2}{\partial q^j \partial q^k} (g^{1/2} g^{jk}) + \left(\frac{\alpha}{2} + \beta + \frac{\delta}{2} \right) \frac{1}{g^{1/2}} \frac{\partial}{\partial q^j} \left(g^{jk} \frac{\partial}{\partial q^k} g^{1/2} \right) \right. \\ \left. + \frac{\gamma}{2} \frac{1}{g^{1/2}} \frac{\partial}{\partial q^j} g^{1/2} \frac{\partial}{\partial q^k} g^{jk} - \frac{\delta}{2} \frac{4}{g^{1/2}} \frac{\partial}{\partial q^j} g^{1/2} \frac{\partial}{\partial q^k} g^{jk} \right) = \\ = \hat{\pi}_j g^{jk} \hat{\pi}_k + \left(-\frac{\hbar^2}{2} \right) g^{jk} \left((\alpha + \delta) \left(2 \begin{Bmatrix} r \\ s j \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} s \\ r k \end{Bmatrix} - \frac{\partial}{\partial q^r} \begin{Bmatrix} r \\ j k \end{Bmatrix} - \right. \right. \\ \left. \left. - \begin{Bmatrix} r \\ j k \end{Bmatrix} \frac{\partial}{\partial q^r} \ln g^{1/2} \right) + (\alpha + 2\beta + \delta) \left(- \begin{Bmatrix} r \\ j k \end{Bmatrix} \frac{\partial}{\partial q^r} \ln g^{1/2} + \frac{\partial^2}{\partial q^j \partial q^k} \ln g^{1/2} \right) + \right. \\ \left. + \gamma \left(2 \begin{Bmatrix} s \\ j r \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} r \\ k s \end{Bmatrix} - \frac{\partial^2}{\partial q^r} \begin{Bmatrix} r \\ j k \end{Bmatrix} - \frac{\partial^2}{\partial q^j \partial q^k} \ln g^{1/2} \right) + \delta \left(4 \frac{\partial}{\partial q^j} \ln g^{1/2} \frac{\partial}{\partial q^k} \ln g^{1/2} + \right. \\ \left. + \begin{Bmatrix} r \\ j k \end{Bmatrix} \frac{\partial}{\partial q^r} \ln g^{1/2} \right) \quad . \end{aligned} \quad \text{(III.3.20)}$$

A fim de que a expressão acima seja idêntica a

$$\hat{\pi}_j g^{jk} \hat{\pi}_k + \hbar^2 p R \quad \text{(III.3.21)}$$

onde p é um número real diferente de zero e R a curvatura, devemos impor

$$\alpha + 2\beta + \delta - \gamma = +p$$

$$\alpha + \delta + \gamma = +p$$

$$2\alpha + 2\delta + 2\gamma = +p$$

$$(\alpha + \delta) + (\alpha + \beta + \delta) - \delta = +p$$

$$\delta = 0$$

ou

$$\alpha + 2\beta - \gamma = +p$$

$$\alpha + \gamma = +p$$

$$2\alpha + 2\gamma = +p$$

$$2\alpha + 2\beta = +p \quad . \quad (III.3.22)$$

A matriz dos coeficientes e a matriz aumentada relativa à equação acima são respectivamente

$$M = \begin{pmatrix} 1 & 2 & -1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 2 & 0 & 2 \\ 2 & 2 & 0 \end{pmatrix} \quad e \quad A = \begin{pmatrix} 1 & 2 & -1 & +p \\ 1 & 0 & 1 & +p \\ 2 & 0 & 2 & +p \\ 2 & 2 & 0 & +p \end{pmatrix} .$$

Todas as quatro matrizes 3×3 obtidas de M suprimindo uma linha de cada vez

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 2 & 0 & 2 \\ 2 & 2 & 0 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 1 & 2 & -1 \\ 2 & 0 & 2 \\ 2 & 2 & 0 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 1 & 2 & -1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 2 & 2 & 0 \end{pmatrix} \quad e \quad \begin{pmatrix} 1 & 2 & -1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 2 & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

têm determinante zero, porém pelo menos um dos determinantes de ordem dois (por exemplo $\begin{vmatrix} 2 & 0 \\ 2 & 2 \end{vmatrix}$) é diferente de zero e portanto

Característica de $M = 2$.

O determinante da matriz A é zero, porém pelo menos um dos determinantes 3×3 obtidos de A eliminando-se uma linha e uma coluna é diferente de zero (por exemplo eliminando-se a primeira linha e primeira coluna). Assim,

Característica A > Característica M

e o sistema (III.3.22) não tem solução.

Concluimos então que é impossível obtermos (III.3.21) a partir de (III.3.13) através de permutações dos operadores $\hat{\pi}$'s

Dos resultados deste capítulo podemos concluir que a

quantização de sistemas movendo-se em variedades Riemannianas é executada mergulhando inicialmente o sistema em um espaço Euclidiano de dimensão maior. A redução para a variedade original é feita usando o tratamento de Dirac para Lagrangeanas degeneradas e o método de quantização de Faddeev-Fradkin para sistemas Hamiltonianos vinculados.

A integração sobre os momentos feita sobre trajetórias semi clássicas conduz à quantização segundo De Witt para partículas movendo-se no espaço curvo.

O propagador formal de Faddeev deve ser compreendido como uma integral funcional do propagador elementar sobre trajetórias semi clássicas no espaço das fases. Para eliminar os momentos e obter um propagador elementar no espaço coordenado, adequado a um intervalo de tempo ϵ , os momentos são integrados ao longo da trajetória correspondendo à geodésica entre os dados os pontos iniciais e finais.

A equação de onda obtida a partir do propagador preconizado por Cheng⁵ somente coincide com a equação deduzida via o propagador sugerido por De Witt⁶ no caso de espaços isométricos com o espaço Euclidiano.

CAPÍTULO IV

OS PROCESSOS ESTOCÁSTICOS SEM VÍNCULOS

IV.1 - A EQUAÇÃO DE FOKKER PLANCK

Iniciamos a segunda parte deste trabalho abordando a mecânica estatística dos processos estocásticos em espaços curvos. Especificamente, neste capítulo, deduzimos a equação de Fokker-Planck e da difusão usando o método desenvolvido originalmente por R. Lobo e L.C. Gomes^{*}.

No espaço das fases a equação de Fokker-Planck relata a evolução no tempo da função

$$P(\vec{q}, \vec{p}, t | \vec{q}_0, \vec{p}_0, t_0) \quad (\text{IV.1.1})$$

que descreve a probabilidade de que a posição de uma partícula, em movimento Browniano, esteja entre $\vec{q}$, $\vec{q} + d\vec{q}$ e $\vec{p}$, $\vec{p} + d\vec{p}$ no tempo t se é sabido que no tempo anterior, t_0 , sua posição era $\vec{q}_0$, $\vec{p}_0$. Definida deste modo a probabilidade condicional (IV.1.1) caracteriza o chamado processo markofiano.

É óbvio que, neste problema, nenhum resultado deve depender da origem no qual o tempo é medido e, portanto, $P(\vec{q}, t | \vec{q}_0, t_0)$ é função somente das diferenças dos tempos $\Delta t = t - t_0$, ou seja

$$P(\vec{q}, \vec{p}, t | \vec{q}_0, \vec{p}_0, t_0) = P(\vec{q}, \vec{p}, \Delta t | \vec{q}_0, \vec{p}_0) \quad .$$

Consideremos a integral

$$\int \prod_{\ell=1}^n d\vec{q}''^{\ell} d\vec{p}''^{\ell} R(\vec{q}'', \vec{p}'') \frac{\partial P}{\partial t}(\vec{q}'', \vec{p}'', t | \vec{q}', \vec{p}') \quad (\text{IV.1.2})$$

(*) R. Lobo e L.C. Gomes - Notas de Física CBPF

onde $R(\vec{q}, \vec{p})$ é uma função arbitrária das coordenadas e dos momentos indo a zero, juntamente com suas derivadas nos contornos da região em consideração.

Evidentemente,

$$\begin{aligned} & \int_{\ell}^n \pi d\vec{q}''^{\ell} d\vec{p}''_{\ell} R(\vec{q}'', \vec{p}'') \frac{\partial P}{\partial t}(\vec{q}'', \vec{p}'', t | \vec{q}', \vec{p}') = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int_{\ell}^n \pi d\vec{q}''^{\ell} d\vec{p}''_{\ell} R(\vec{q}'', \vec{p}'') \times \\ & \times \left[P(\vec{q}'', \vec{p}'', t + \Delta t | \vec{q}', \vec{p}') - P(\vec{q}'', \vec{p}'', t | \vec{q}', \vec{p}') \right] = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int_{\ell=1}^n \pi d\vec{q}''^{\ell} d\vec{p}''_{\ell} R(\vec{q}'', \vec{p}'') \times \\ & \times \left[\int_S \pi d\vec{q}^S d\vec{p}_S P(\vec{q}'', \vec{p}'', \Delta t | \vec{q}, \vec{p}) P(\vec{q}, \vec{p}, t | \vec{q}', \vec{p}') - P(\vec{q}'', \vec{p}'', t | \vec{q}', \vec{p}') \right] \quad (\text{IV.1.3}) \end{aligned}$$

onde usamos a relação de Smoluchowski

$$P(\vec{q}'', \vec{p}'', t + \Delta t | \vec{q}', \vec{p}') = \int_{\ell}^n \pi d\vec{q}^{\ell} d\vec{p}_{\ell} P(\vec{q}'', \vec{p}'', t + \Delta t | \vec{q}, \vec{p}, t) P(\vec{q}, \vec{p}, t | \vec{q}', \vec{p}')$$

ou

$$P(\vec{q}'', \vec{p}'', t + \Delta t | \vec{q}', \vec{p}') = \int_{\ell}^n \pi d\vec{q}^{\ell} d\vec{p}_{\ell} P(\vec{q}'', \vec{p}'', \Delta t | \vec{q}, \vec{p}) P(\vec{q}, \vec{p}, t | \vec{q}', \vec{p}')$$

Invertendo a ordem de integração no primeiro termo do segundo membro de (IV.1.3) ficamos com

$$\begin{aligned} & \int_{\ell}^n \pi d\vec{q}''^{\ell} d\vec{p}''_{\ell} R(\vec{q}'', \vec{p}'') \int_{\ell}^n \pi d\vec{q}^{\ell} d\vec{p}_{\ell} P(\vec{q}'', \vec{p}'', \Delta t | \vec{q}, \vec{p}) P(\vec{q}, \vec{p}, t | \vec{q}', \vec{p}') = \\ & = \int_{\ell}^n \pi d\vec{q}^{\ell} d\vec{p}_{\ell} P(\vec{q}, \vec{p}, t | \vec{q}', \vec{p}') \int_{\ell}^n \pi d\vec{q}''^{\ell} d\vec{p}''_{\ell} R(\vec{q}'', \vec{p}'') P(\vec{q}'', \vec{p}'', \Delta t | \vec{q}, \vec{p}) \quad (\text{IV.1.4}) \end{aligned}$$

Vamos desenvolver $R(\vec{q}'', \vec{p}'')$ em série de potências em torno da posição $\vec{q}, \vec{p}$,

$$\begin{aligned} R(\vec{q}'', \vec{p}'') &= R(\vec{q}, \vec{p}) + \frac{\partial R}{\partial q^j} (q''^j - q^j) + \frac{\partial R}{\partial p_j} (p_j'' - p_j) + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 R}{\partial q^j \partial q^k} (q''^j - q^j) (q''^k - q^k) \\ &+ \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 R}{\partial p_j \partial p_k} (p_j'' - p_j) (p_k'' - p_k) + \frac{\partial^2 R}{\partial q^j \partial p_k} (q''^j - q^j) (p_k'' - p_k) + \dots \end{aligned}$$

e definir os momentos

$$\langle \Delta q^j \rangle = \int \prod_{\ell=1}^n \pi \, dq''^\ell dp''_\ell (q''^j - q^j) P(\vec{q}'', \vec{p}'', \Delta t | \vec{q}, \vec{p}) \quad (\text{IV.1.5a})$$

$$\langle \Delta q^j \Delta q^k \rangle = \int \prod_{\ell=1}^n \pi \, dq''^\ell dp''_\ell (q''^j - q^j) (q''^k - q^k) P(\vec{q}'', \vec{p}'', \Delta t | \vec{q}, \vec{p}) \quad (\text{IV.1.5b})$$

$$\langle \Delta p_j \rangle = \int \prod_{\ell=1}^n \pi \, dq''^\ell dp''_\ell (p''_j - p_j) P(\vec{q}'', \vec{p}'', \Delta t | \vec{q}, \vec{p}) \quad (\text{IV.1.5c})$$

$$\langle \Delta p_j \Delta p_k \rangle = \int \prod_{\ell=1}^n \pi \, dq''^\ell dp''_\ell (p''_j - p_j) (p''_k - p_k) P(\vec{q}'', \vec{p}'', \Delta t | \vec{q}, \vec{p}) \quad (\text{IV.1.5d})$$

$$\langle \Delta q^j \Delta p_k \rangle = \int \prod_{\ell=1}^n \pi \, dq''^\ell dp''_\ell (q''^j - q^j) (p''_k - p_k) P(\vec{q}'', \vec{p}'', \Delta t | \vec{q}, \vec{p}) \quad (\text{IV.1.5e})$$

Retornando à igualdade (IV.1.3) e usando (IV.1.4) podemos escrever

$$\begin{aligned} & \int \prod_{\ell=1}^n \pi \, dq''^\ell dp''_\ell R(\vec{q}'', \vec{p}'') \frac{\partial P}{\partial t}(\vec{q}'', \vec{p}'', t | \vec{q}', \vec{p}') = \\ & = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \left\{ \int \prod_{\ell=1}^n \pi \, dp_\ell dq^\ell P(\vec{q}, \vec{p}, t | \vec{q}', \vec{p}') \left[R(\vec{q}, \vec{p}) \int \prod_{\ell=1}^n \pi \, dq''^\ell dp''_\ell P(\vec{q}'', \vec{p}'', \Delta t | \vec{q}, \vec{p}) + \right. \right. \\ & + \frac{\partial R}{\partial q^j} \int \prod_{\ell=1}^n \pi \, dq''^\ell dp''_\ell (q''^j - q^j) P(\vec{q}'', \vec{p}'', \Delta t | \vec{q}, \vec{p}) + \frac{\partial R}{\partial p_j} \int \prod_{\ell=1}^n \pi \, dq''^\ell dp''_\ell (p''_j - p_j) P(\vec{q}'', \vec{p}'', \Delta t | \vec{q}, \vec{p}) + \\ & + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 R}{\partial q^j \partial q^k} \int \prod_{\ell=1}^n \pi \, dq''^\ell dp''_\ell (q''^j - q^j) (q''^k - q^k) P(\vec{q}'', \vec{p}'', \Delta t | \vec{q}, \vec{p}) + \\ & + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 R}{\partial p_j \partial p_k} \int \prod_{\ell=1}^n \pi \, dq''^\ell dp''_\ell (p''_j - p_j) (p''_k - p_k) P(\vec{q}'', \vec{p}'', \Delta t | \vec{q}, \vec{p}) + \\ & + \left. \frac{\partial^2 R}{\partial q^j \partial p_k} \int \prod_{\ell=1}^n \pi \, dq''^\ell dp''_\ell (q''^j - q^j) (p''_k - p_k) P(\vec{q}'', \vec{p}'', \Delta t | \vec{q}, \vec{p}) + \dots \right] - \\ & - \left. \int \prod_{\ell=1}^n \pi \, dq''^\ell dp''_\ell R(\vec{q}'', \vec{p}'') P(\vec{q}'', \vec{p}'', t | \vec{q}', \vec{p}') \right\} = \\ & = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int \prod_{\ell=1}^n \pi \, dq^\ell dp_\ell P(\vec{q}, \vec{p}, t | \vec{q}', \vec{p}') \left[\frac{\partial R}{\partial q^j} \langle \Delta q^j \rangle + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 R}{\partial q^j \partial q^k} \langle \Delta q^j \Delta q^k \rangle + \right. \end{aligned}$$

$$\left. + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 R}{\partial p_j \partial p_k} \langle \Delta p_j \Delta p_k \rangle + \frac{\partial R}{\partial p_j} \langle \Delta p_j \rangle + \frac{\partial^2 R}{\partial p_j \partial q^k} \langle \Delta p_j \Delta q^k \rangle \right]$$

onde fizemos uso das igualdades (IV.1.5).

Integrando por partes este último resultado finalizamos com

$$\int_{\ell=1}^n \pi \, dq^\ell dp_\ell \, R(\vec{q}, \vec{p}) \left\{ - \frac{\partial P}{\partial t} (\vec{q}, \vec{p}, t | q', p') + \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \left[- \frac{\partial}{\partial q^j} \langle \Delta q^j \rangle_P - \frac{\partial}{\partial p_j} \langle \Delta p_j \rangle_P + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2}{\partial q^j \partial q^k} \langle \Delta q^j \Delta q^k \rangle_P + \frac{\partial^2}{\partial q^j \partial p_k} \langle \Delta q^j \Delta p_k \rangle_P + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2}{\partial p_j \partial p_k} \langle \Delta p_j \Delta p_k \rangle_P \right] \right\} = 0$$

Tendo em vista a arbitrariedade na escolha da função R podemos concluir que

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \left[\frac{\partial}{\partial q^j} \langle \Delta q^j \rangle_P + \frac{\partial}{\partial p_j} \langle \Delta p_j \rangle_P - \frac{1}{2!} \frac{\partial^2}{\partial q^j \partial q^k} \langle \Delta q^j \Delta q^k \rangle_P - \frac{\partial^2}{\partial q^j \partial p_k} \langle \Delta q^j \Delta p_k \rangle_P - \frac{\partial^2}{\partial p_j \partial p_k} \langle \Delta p_j \Delta p_k \rangle_P \right] = 0 \quad (\text{IV.1.6})$$

A expressão acima é a equação de Fokker-Planck escrita no espaço das fases.

IV.2 - A EQUAÇÃO DE FOKKER-PLANCK E A EQUAÇÃO DA DIFUSÃO

Nosso objetivo agora é obter a equação da difusão^{19,20} partindo de (IV.1.6) onde, de início, supomos a não existência de vínculos.

Consideremos uma partícula imersa em um líquido. A fim de se calcular as diversas funções de correlação, construímos um "ensemble" constituído de um número muito grande de sistemas idênticos composto da partícula e o líquido. Valores médios e correlações são calculados sobre o "ensemble" usando a equação de Lan-

gevin a qual contém uma força de atrito proporcional à velocidade e outra que flutua rapidamente tal que seu valor médio é zero,

$$\langle F_j(t) \rangle = 0 \quad . \quad (\text{IV.2.1})$$

Vamos supor que

$$\langle F_j(t) F_k(t') \rangle = 2k g_{jk} \delta(t-t') \quad . \quad (\text{IV.2.2})$$

Considerando termos até primeira ordem em Δt e levando-se em consideração as equações canônicas do movimento, obtemos

$$\begin{aligned} \langle \Delta q^j \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \Delta q^{j(k)} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N (q^{j(k)}(t+\Delta t) - q^{j(k)}(t)) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \dot{q}^{j(k)} \Delta t = \\ &= \frac{\Delta t}{N} \sum_{j=1}^N \frac{\partial H}{\partial p_j(k)} = \Delta t \frac{\partial H}{\partial p_j} \end{aligned} \quad (\text{IV.2.3})$$

onde o sufixo (k) refere-se ao elemento de ordem (k) no "ensemble" de N componentes.

De modo idêntico

$$\begin{aligned} \langle \Delta q^j \Delta q^k \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N \Delta q^{j(\alpha)} \Delta q^{k(\alpha)} = \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N (q^{j(\alpha)}(t+\Delta t) - q^{j(\alpha)}(t)) (q^{k(\alpha)}(t+\Delta t) - \\ &\quad - q^{k(\alpha)}(t)) = \frac{(\Delta t)^2}{N} \sum_{\alpha=1}^N \dot{q}^{j(\alpha)} \dot{q}^{k(\alpha)} \end{aligned} \quad (\text{IV.2.4})$$

e

$$\begin{aligned} \langle \Delta p_j \Delta q^k \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N (p_j^{(\alpha)}(t+\Delta t) - p_j^{(\alpha)}(t)) (q^{k(\alpha)}(t+\Delta t) - q^{k(\alpha)}(t)) \\ &= \frac{\Delta t^2}{N} \sum_{\alpha=1}^N \dot{p}_j^{(\alpha)} \dot{q}^{k(\alpha)} \quad . \end{aligned} \quad (\text{IV.2.5})$$

Usando agora a equação de Langevin obtemos

$$\begin{aligned} \langle \Delta p_j \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N (p_j^{(\alpha)}(t+\Delta t) - p_j^{(\alpha)}(t)) = \frac{\Delta t}{N} \sum_{\alpha=1}^N \dot{p}_j^{(\alpha)} = \frac{\Delta t}{N} \sum_{\alpha=1}^N \left(-\frac{\partial H}{\partial q_j} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{\gamma}{m^2} g_{j\ell} \dot{q}^\ell + F_j \right)^{(\alpha)} = \Delta t \left(-\frac{\partial H}{\partial q_j} - \frac{\gamma}{m^2} g_{j\ell} \dot{q}^\ell \right) \end{aligned} \quad (\text{IV.2.6})$$

onde $-\frac{\gamma}{m} g_{j\ell} \dot{q}^\ell$ é o termo de atrito e F_j é parcela que flutua rapidamente e portanto de valor médio zero.

Finalmente,

$$\begin{aligned} \langle \Delta p_j \Delta p_k \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N \Delta p_j^{(\alpha)} \Delta p_k^{(\alpha)} = \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N \left[\int_t^{t+\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} F_j(t'') F_k(t') dt'' dt' \right]^{(\alpha)} = \\ &= \int_t^{t+\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} \langle F_j(t'') F_k(t') \rangle dt'' dt' = \int_t^{t+\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} 2K g_{jk} \delta(t''-t') dt'' dt' \\ &= 2K g_{jk} \Delta t \end{aligned} \quad (\text{IV.2.7})$$

Substituindo estes resultados em (IV.1.6) ficamos com

$$\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial q^j} \left(\frac{\partial H}{\partial p_j} P \right) - \frac{\partial}{\partial p_j} \left(\left(-\frac{\partial H}{\partial q^j} - \frac{\gamma}{m} g_{j\ell} \dot{q}^\ell \right) P \right) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial p_j \partial p_k} (2K g_{jk} P) = \\ &= -\frac{\partial H}{\partial p_j} \frac{\partial P}{\partial q^j} + \frac{\partial H}{\partial q^j} \frac{\partial P}{\partial p_j} + \frac{\gamma}{m} \frac{\partial}{\partial p_j} \left(\frac{\partial H}{\partial p_\ell} g_{j\ell} P \right) + K g_{jk} \frac{\partial^2 P}{\partial p_j \partial p_k} \end{aligned} \quad (\text{IV.2.8})$$

O termo

$$-\frac{\partial H}{\partial p_j} \frac{\partial P}{\partial q^j} + \frac{\partial H}{\partial q^j} \frac{\partial P}{\partial p_j}$$

no lado direito de (IV.2.8) descreve o movimento mecânico

$$\left(\frac{\partial P}{\partial t} + [P, H] \right) = 0$$

enquanto que os outros são de natureza estocástica. Os dois conjuntos cancelam-se independentemente se fizermos $P = P_0$ onde

$$P_0 = \frac{1}{Z} \exp \left(-\frac{\beta}{2m} g^{jk} p_j p_k \right) \quad (\text{IV.2.9})$$

com $\beta \equiv \frac{1}{K_B T}$ e Z é a função partição. A demonstração é totalmente simples

$$\begin{aligned}
 \text{a)} \quad & -\frac{\partial H}{\partial p_j} \frac{\partial P_O}{\partial q^j} + \frac{\partial H}{\partial q^j} \frac{\partial P_O}{\partial p_j} = -\frac{g^{jk} p_k}{m} \left(-\frac{\beta}{2m} \frac{\partial g^{rs}}{\partial q^j} p_r p_s P_O \right) + \frac{1}{2m} \frac{\partial g^{rs}}{\partial q^j} p_r p_s \left(-\frac{\beta}{m} g^{jk} p_k P_O \right) \equiv 0 \\
 \text{b)} \quad & \frac{\gamma}{m} \frac{\partial}{\partial p_j} \left(\frac{\partial H}{\partial p_\ell} g_{j\ell} P_O \right) + K g_{jk} \frac{\partial^2 P_O}{\partial p_j \partial p_k} = \frac{\gamma}{m^2} \frac{\partial}{\partial p_j} (p_j P_O) - K g_{jk} \left(\frac{\beta}{m} g^{jk} P_O - \frac{\beta^2}{m^2} g^{jr} g^{ks} p_r p_s P_O \right) \\
 & = \frac{\gamma}{m^2} \delta_j^j P_O - \frac{\gamma}{m^2} \frac{\beta}{m} g^{jk} p_j p_k P_O - \frac{k\beta}{m} \delta_j^j P_O + \\
 & \quad + \frac{K\beta^2}{m^2} g^{jk} p_j p_k P_O \equiv 0
 \end{aligned}$$

uma vez que $\frac{\gamma}{m} = K\beta$ pois a temperatura do banho é dada por $K_B T = \frac{Km}{\gamma}$ (*).

Dado P_O a distribuição nas coordenadas é expressa por

$$\begin{aligned}
 \rho_O &= \frac{1}{g^{1/2}} \int \pi dp_j P_O = \frac{1}{g^{1/2}} \int \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{\beta}{2m} g^{jk} p_j p_k\right) \pi \frac{1}{\ell} dp_\ell = \\
 &= \frac{1}{Z} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{n/2} \quad (\text{IV.2.10})
 \end{aligned}$$

onde $g = \det |g_{ij}|$.

Para obter a equação da difusão usamos a técnica dos projetores¹⁵. Definimos um operador "A" tal que

$$A\psi(\vec{q}, \vec{p}) = \frac{P_O(\vec{q}, \vec{p})}{C g^{1/2}} \int \pi dp_j \psi(\vec{q}, \vec{p}) \quad (\text{IV.2.11})$$

onde

$$C = Z^{-1} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{n/2} .$$

(*) Apêndice A

O operador definido acima é um projetor, pois

$$\begin{aligned} A^2 \psi &= \frac{P_0(\vec{q}, \vec{p})}{C g^{1/2}} \int_{j=1}^n \pi dp_j A \psi(\vec{q}, \vec{p}) = \frac{P_0(\vec{q}, \vec{p})}{C g^{1/2}} \int_{j=1}^n \pi dp_j \frac{P_0(\vec{q}, \vec{p})}{C g^{1/2}} \int_{k=1}^n \pi dp_k \psi = \\ &= \frac{P_0(\vec{q}, \vec{p})}{C^2 g} \int_{j=1}^n \pi dp_j P_0(\vec{q}, \vec{p}) \int_{k=1}^n \pi dp_k \psi = \frac{P_0(\vec{q}, \vec{p})}{C g^{1/2}} \int_{k=1}^n \pi dp_k \psi = A \psi \end{aligned}$$

É evidente de (IV.2.11) que A projeta sobre os estados termalizados da partícula.

Definimos o projetor B como o complemento de A,

$$A + B = I \quad (\text{IV.2.12})$$

e a distribuição nas coordenadas $\rho(\vec{q}, t)$ como

$$\rho(\vec{q}, t) = \frac{1}{C g^{1/2}} \int_j^n \pi dp_j P(\vec{q}, \vec{p}, t) \quad (\text{IV.2.13})$$

onde $P(\vec{q}, \vec{p}, t)$ é a função definida no início deste capítulo, ou seja, a função distribuição no espaço das fases.

Assim, em vista de (IV.2.11) e (IV.2.13)

$$AP(\vec{q}, \vec{p}, t) = P_0(\vec{q}, \vec{p}) \rho(\vec{q}, t) \quad (\text{IV.2.14})$$

Reescrevemos a equação de Fokker-Planck na forma

$$\frac{\partial P}{\partial t} = (\Gamma_0 + \Gamma_1) P$$

onde

$$\Gamma_1 = - \frac{g^{jk}}{m} p_k \frac{\partial}{\partial q^j} + \frac{1}{2m} \frac{\partial g^{rs}}{\partial q^j} p_r p_s \frac{\partial}{\partial p_j} \quad (\text{IV.2.15})$$

e

$$\Gamma_0 = \frac{\gamma}{m^2} \frac{\partial}{\partial p_j} (g^{kl} p_l g_{jk}) + K g_{jk} \frac{\partial^2}{\partial p_j \partial p_k} \quad (\text{IV.2.16})$$

Os dois operadores acima satisfazem as seguintes relações:

$$a) (\Gamma_0 + \Gamma_1) P_0 = 0 \quad (\text{IV.2.17a})$$

$$b) P_0 A = A \Gamma_0 = 0 \quad (\text{IV.2.17b})$$

$$c) A \Gamma_1 A = 0 \quad (\text{IV.2.17c})$$

$$d) \Gamma_0 \Gamma_1 P_0 \rho = - \frac{\gamma}{m^2} P_0 \Gamma_1 \rho \quad (\text{IV.2.17d})$$

A primeira relação já foi provada enquanto que para demonstrar as outras reescrevemos:

$$\begin{aligned} b) \Gamma_0 A \psi &= \left(\frac{\gamma}{m^2} \frac{\partial}{\partial p_j} (g^{kl} p_l g_{jk}) + K g_{jk} \frac{\partial^2}{\partial p_j \partial p_k} \right) \frac{P_0}{C g^{1/2}} \int \frac{n}{j} dp_j \psi \\ &= \left(\frac{1}{C g^{1/2}} \int \frac{n}{j} dp_j \psi \right) \Gamma_0 P_0 = 0, \\ A \Gamma_0 \psi &= \frac{P_0}{C g^{1/2}} \int \frac{n}{j} dp_j \Gamma_0 \psi = \frac{P_0}{C g^{1/2}} \int \frac{n}{j} dp_j \left[\frac{\gamma}{m^2} \frac{\partial}{\partial p_j} (p_j \psi) + K g_{jk} \frac{\partial^2 \psi}{\partial p_j \partial p_k} \right] = 0 \end{aligned}$$

uma vez que ψ e suas derivadas devem desaparecer quando p tende para $\pm \infty$.

$$\begin{aligned} c) A \Gamma_1 A \psi &= A \Gamma_1 \frac{P_0(q, p)}{C g^{1/2}} \int \frac{n}{j} dp_j \psi(\vec{q}, \vec{p}) \\ &= A P_0(\vec{q}, \vec{p}) \Gamma_1 \frac{1}{C g^{1/2}} \int \frac{n}{j} dp_j \psi(\vec{q}, \vec{p}) \\ &= A P_0(\vec{q}, \vec{p}) \left[- \frac{g^{jk}}{m} p_k \frac{\partial}{\partial q^j} \left(\frac{1}{C g^{1/2}} \int \frac{n}{\ell=1} dp_\ell \psi(\vec{q}, \vec{p}) \right) \right] \\ &= - \frac{P_0(\vec{q}, \vec{p})}{C g^{1/2}} \int \frac{n}{r=1} dp_r p_k P_0(\vec{q}, \vec{p}) \left[\frac{g^{jk}}{m} \frac{\partial}{\partial q^j} \left(\frac{1}{C g^{1/2}} \int \frac{n}{\ell=1} dp_\ell \psi(\vec{q}, \vec{p}) \right) \right] = 0 \end{aligned}$$

visto que $p_k P_0$ é uma função ímpar e a primeira das integrais acima é feita em um intervalo simétrico com relação a origem.

$$\begin{aligned}
 d) \quad \Gamma_0 \Gamma_1 P_0 \rho &= \Gamma_0 P_0 \Gamma_1 \rho = \Gamma_0 P_0 \left(-\frac{g^{jk}}{m} p_k \frac{\partial \rho}{\partial q^j} \right) = \\
 &= \left[\frac{\gamma}{m^2} \frac{\partial}{\partial p_\ell} (p_\ell) + K g_{rs} \frac{\partial^2}{\partial p_r \partial p_s} \right] \frac{1}{Z} e^{-\frac{\beta}{2m} g^{jk} p_j p_k} \left(-\frac{g^{jk}}{m} p_k \frac{\partial \rho}{\partial q^j} \right) \\
 &= -\frac{\gamma n}{m^2} \frac{g^{jk}}{m} p_k \frac{\partial \rho}{\partial q^j} P_0 - \frac{\gamma}{m^2} \frac{p_\ell}{m} g^{j\ell} \frac{\partial \rho}{\partial q^j} P_0 + \frac{\gamma}{m^2} \beta \frac{p_\ell}{m} g^{\ell r} p_r \frac{g^{jk}}{m} p_k \frac{\partial \rho}{\partial q^j} P_0 \\
 &\quad + \frac{\gamma}{m^3} n g^{jk} p_k \frac{\partial \rho}{\partial q^j} P_0 + \frac{\gamma}{m^3} p_\ell g^{j\ell} \frac{\partial \rho}{\partial q^j} P_0 - \frac{\gamma \beta}{m^4} p_\ell g^{\ell r} p_r g^{jk} p_k \frac{\partial \rho}{\partial q^j} P_0 \\
 &\quad + \frac{\gamma}{m^3} p_j g^{jk} \frac{\partial \rho}{\partial q^k} P_0 = -\frac{\gamma}{m^2} P_0 \Gamma_1 \rho .
 \end{aligned}$$

onde usamos a definição de Γ_0, Γ_1 e o fato que $K\beta = \frac{\gamma}{m}$.

Com as propriedades de Γ_0, Γ_1 deduzidas acima procedemos ao desenvolvimento da equação satisfeita por $\rho(\vec{q}, t)$. Reescrevemos

$$\frac{\partial P}{\partial t} = (\Gamma_0 + \Gamma_1) P$$

ou

$$\frac{\partial}{\partial t} AP = (A\Gamma_0 + A\Gamma_1) (AP + BP) \quad (\text{IV.2.18})$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial t} BP &= (B\Gamma_0 + B\Gamma_1) (AP + BP) = B\Gamma_1 (AP + BP) + B\Gamma_0 AP + B\Gamma_0 BP \\
 &= B\Gamma_1 (AP + BP) + B\Gamma_0 BP \quad (\text{IV.2.19})
 \end{aligned}$$

e supondo que, de início, temos equilíbrio térmico,

$$BP(q, p, 0) = 0 ,$$

a solução da equação (IV.2.19) é

$$BP = \int_0^t dt' \exp B(\Gamma_0 + \Gamma_1)(t - t') B\Gamma_1 AP(t') \quad (\text{IV.2.20})$$

Realmente, usando a regra de Leibnitz

$$\begin{aligned} \frac{\partial BP}{\partial t} &= \int_0^t dt' \exp[B(\Gamma_0 + \Gamma_1)(t - t')] (B(\Gamma_0 + \Gamma_1)) B\Gamma_1 AP(t') + B\Gamma_1 AP(t) \\ &= B(\Gamma_0 + \Gamma_1)BP + B\Gamma_1 AP = B\Gamma_1 (AP + BP) + B\Gamma_0 BP \end{aligned}$$

Retornemos à equação

$$\frac{\partial (AP)}{\partial t} = (A\Gamma_0 + A\Gamma_1)(AP + BP) = A\Gamma_1 BP$$

onde o último passo provém das propriedades (IV.2.17b) e (IV.2.17c). Substituindo BP e novamente utilizando (IV.2.17c) e o fato que $A + B = I$ ficamos com

$$\frac{\partial (AP)}{\partial t} = A\Gamma_1 \int_0^t \exp[B(\Gamma_0 + \Gamma_1)(t - t')] \Gamma_1 AP dt' \quad (\text{IV.2.21})$$

onde

$$\exp[B(\Gamma_0 + \Gamma_1)(t - t')] = I + B(\Gamma_0 + \Gamma_1)(t - t') + \dots$$

Levando em consideração o resultado (IV.2.14) e (IV.2.17d)

$$\begin{aligned} \exp[B(\Gamma_0 + \Gamma_1)(t - t')] \Gamma_1 AP &= [I + (I - A)(\Gamma_0 + \Gamma_1)(t - t') + \dots] \Gamma_1 P_0 \rho \\ &= \Gamma_1 P_0 \rho + (t - t') \Gamma_0 \Gamma_1 P_0 \rho \\ &\approx \Gamma_1 P_0 \rho - \frac{\gamma}{m^2} (t - t') P_0 \Gamma_1 \rho \\ &\approx (1 - (t - t') \frac{\gamma}{m^2}) \Gamma_1 P_0 \rho \end{aligned}$$

onde mantemos termos até primeira ordem em Γ_1 visto que supomos

$\rho(\vec{q}, t)$ variando lentamente, ou seja, mudando muito pouco para distâncias iguais ao livre caminho médio. Assim,

$$\frac{\partial}{\partial t}(\Delta P) = P_0 \frac{\partial \rho}{\partial t} = A \Gamma_1 \int_0^t \exp\left[-\frac{\gamma}{m^2} t-t'\right] \Gamma_1 P_0 \rho dt'$$

ou

$$P_0 \frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{m^2}{\gamma} A \Gamma_1^2 P_0 \rho . \quad (\text{IV.2.22})$$

onde o fator $\frac{\gamma}{m^2}$ é interpretado como o inverso do tempo necessário para termalizar o sistema localmente. Este tempo é esperado ser muito menor que o tempo de relaxação para ρ .

Usando a expressão para Γ_1 podemos reescrever (IV.2.22) na forma

$$\begin{aligned} P_0 \frac{\partial \rho}{\partial t} &= \frac{P_0}{C g^{1/2}} \frac{1}{\gamma} \int_{\ell} \pi dp_{\ell} \left[-g^{jk} p_k \frac{\partial}{\partial q^j} + \frac{1}{2} \frac{\partial g^{rs}}{\partial q^j} p_r p_s \frac{\partial}{\partial p_j} \right] \left[-g^{rs} p_r \frac{\partial \rho}{\partial q^s} \right] P_0 \\ &= \frac{P_0}{C g^{1/2}} \frac{1}{\gamma} \int_{\ell} \pi dp_{\ell} \left[-\frac{\partial}{\partial q^j} (g^{jk} p_k) + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial p_j} \left(\frac{\partial g^{rs}}{\partial q^j} p_r p_s \right) \right] \left[-g^{rs} p_r \frac{\partial \rho}{\partial q^s} P_0 \right] \end{aligned} \quad (\text{IV.2.23})$$

onde usamos a identidade

$$-g^{jk} p_k \frac{\partial}{\partial q^j} + \frac{1}{2} \frac{\partial g^{rs}}{\partial q^j} p_r p_s \frac{\partial}{\partial p_j} \equiv -\frac{\partial}{\partial q^j} (g^{jk} p_k) + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial p_j} \left(\frac{\partial g^{rs}}{\partial q^j} p_r p_s \right) .$$

A integral do segundo termo do lado direito em (IV.2.23) é zero e portanto,

$$P_0 \frac{\partial}{\partial t} = \frac{P_0}{C g^{1/2}} \frac{1}{\gamma} \int_{\ell} \pi dp_{\ell} \frac{\partial}{\partial q^j} \left[g^{jk} g^{rs} \frac{\partial \rho}{\partial q^s} p_r p_k \frac{1}{z} \exp - \frac{\beta}{2m} g^{uv} p_u p_v \right]$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{P_0}{C g^{1/2}} \frac{1}{\gamma} \frac{\partial}{\partial q^j} \left[g^{jk} g^{rs} \frac{\partial \rho}{\partial q^s} \frac{1}{Z} \int_{\mathbb{R}^n} dp_{\ell} p_{\ell} p_k \exp\left(-\frac{\beta}{2m} g^{uv} p_u p_v\right) \right] \\
&= \frac{P_0}{C g^{1/2}} \frac{1}{\gamma} \frac{\partial}{\partial q^j} \left[g^{jk} g^{rs} \frac{\partial \rho}{\partial q^s} \frac{1}{Z} g_{rk} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{n/2} g^{1/2} \frac{m}{\beta} \right].
\end{aligned}$$

Finalmente

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \frac{1}{g^{1/2}} \frac{\partial}{\partial q^j} \left(g^{1/2} g^{jk} \frac{\partial \rho}{\partial q^k} \right) \quad (\text{IV.2.24})$$

onde $D = \frac{mk_B T}{\gamma}$ (*) é a expressão usual para o coeficiente da difusão. A expressão (IV.2.24) representa a equação da difusão para um espaço curvo de dimensão n , na suposição da inexistência de vínculos, os quais serão considerados no próximo capítulo.

(*) Apêndice B

CAPÍTULO V

OS PROCESSOS ESTOCÁSTICOS VINCULADOS-I

V.1 - A EQUAÇÃO DE EVOLUÇÃO

Nosso objetivo agora é obter a equação da difusão, no espaço curvo, a partir das leis do movimento de Newton.

Vamos supor um gás de partículas as quais interagem somente quando colidem e considerar a probabilidade que uma partícula sofra uma colisão no intervalo de tempo entre t e $t + \Delta t$. Se τ é o tempo médio entre choques, ou seja, o "tempo de relaxação" resulta que $1/\tau$ é a probabilidade por unidade de tempo, que a partícula sofra uma colisão. Consequentemente a probabilidade entre t e $t + \Delta t$ é evidentemente dada por $\Delta t/\tau$. Vamos supor que a partícula, logo após o choque, tem uma distribuição de velocidades dada pela função de equilíbrio térmico.

Consideremos uma região do espaço das fases envolvendo o ponto $(\vec{q}, \vec{p})$ de volume $\Delta q \Delta p$. Seja uma partícula atingindo esta região no tempo t partindo, no tempo $t = 0$, de outra região de dimensão $\Delta q_0 \Delta p_0$ envolvendo o ponto $(\vec{q}_0, \vec{p}_0)$. A partícula em seu trajeto, de uma região para outra, pode ou não sofrer colisões e caso a primeira hipótese se verifique a evolução é tal que sua trajetória é definida somente pelas condições finais e pelo tempo t . Na suposição de um choque na posição (q', p') no tempo t' tal que $t > t' > 0$ o ponto (q', p') também ficará perfeitamente determinado como função de $(\vec{q}, \vec{p})$ e t como consequência das equações do movimento.

Seja $P(\vec{q}, \vec{p}, t)$ a função distribuição, ou seja $P(\vec{q}, \vec{p}, t) \Delta q \Delta p$ representa a probabilidade que a partícula, no tempo t , esteja na região do espaço das fases com coordenadas entre $\vec{q}$ e $\vec{q} + \Delta \vec{q}$ e momentos entre $\vec{p}$ e $\vec{p} + \Delta \vec{p}$.

Seja $P(\vec{q}, \vec{p}, 0)$ a função distribuição inicial. Dividamos o

o tempo em pequenos intervalos τ_0 e vamos supor que logo após a colisão a partícula seja termalizada. Então,

$$\begin{aligned}
 P(\vec{q}, \vec{p}, \tau_0) &= \left(1 - \frac{\tau_0}{\tau}\right) P(\vec{q} - \Delta\vec{q}^{(1)}, \vec{p} - \Delta\vec{p}^{(1)}) + \\
 &+ \frac{\tau_0}{\tau} \rho(\vec{q} - \Delta\vec{q}^{(1)}, 0) P_0(\vec{q} - \Delta\vec{q}^{(1)}, \vec{p} - \Delta\vec{p}^{(1)})
 \end{aligned}
 \tag{V.1.1}$$

onde P_0 é a função distribuição de equilíbrio térmico e ρ é dado por (IV.2.9).

Evidentemente,

$$\begin{aligned}
 P(\vec{q}, \vec{p}, 2\tau_0) &= \left(1 - \frac{\tau_0}{\tau}\right) P(\vec{q} - \Delta\vec{q}^{(2)}, \vec{p} - \Delta\vec{p}^{(2)}, \tau_0) + \\
 &+ \frac{\tau_0}{\tau} \rho(\vec{q} - \Delta\vec{q}^{(2)}, \tau) P_0(\vec{q} - \Delta\vec{q}^{(2)}, \vec{p} - \Delta\vec{p}^{(2)})
 \end{aligned}$$

e usando (V.1.1) reescrevemos a expressão acima como

$$\begin{aligned}
 P(\vec{q}, \vec{p}, 2\tau_0) &= \left(1 - \frac{\tau_0}{\tau}\right) \left[\left(1 - \frac{\tau_0}{\tau}\right) P(\vec{q} - \Delta\vec{q}^{(1)} - \Delta\vec{q}^{(2)}, \vec{p} - \Delta\vec{p}^{(1)} - \Delta\vec{p}^{(2)}, 0) + \right. \\
 &+ \frac{\tau_0}{\tau} \rho(\vec{q} - \Delta\vec{q}^{(1)} - \Delta\vec{q}^{(2)}, 0) P_0(\vec{p} - \Delta\vec{p}^{(1)} - \Delta\vec{p}^{(2)}, \vec{q} - \Delta\vec{q}^{(1)} - \Delta\vec{q}^{(2)}) \left. \right] \\
 &+ \frac{\tau_0}{\tau} \rho(\vec{q} - \Delta\vec{q}^{(2)}, \tau) P_0(\vec{p} - \Delta\vec{p}^{(2)}, \vec{q} - \Delta\vec{q}^{(2)})
 \end{aligned}$$

ou

$$\begin{aligned}
 P(\vec{q}, \vec{p}, 2\tau_0) &= \left(1 - \frac{\tau_0}{\tau}\right)^2 P\left(\vec{q} - \sum_{\alpha=1}^2 \Delta\vec{q}^{(\alpha)}, \vec{p} - \sum_{\alpha=1}^2 \Delta\vec{p}^{(\alpha)}, 0\right) + \frac{\tau_0}{\tau} \sum_{k=0}^1 \left(1 - \frac{\tau_0}{\tau}\right)^{1-k} \times \\
 &\rho\left(\vec{q} - \left(\sum_{\alpha=1}^2 \Delta\vec{q}^{(\alpha)} - \sum_{\alpha=1}^k \Delta\vec{q}^{(\alpha)}\right), k\tau_0\right) \\
 &P_0\left(\vec{q} - \left(\sum_{\alpha=1}^2 \Delta\vec{q}^{(\alpha)} - \sum_{\alpha=1}^k \Delta\vec{q}^{(\alpha)}\right), \vec{p} - \left(\sum_{\alpha=1}^2 \Delta\vec{p}^{(\alpha)} - \sum_{\alpha=1}^k \Delta\vec{p}^{(\alpha)}\right)\right) .
 \end{aligned}$$

Repetindo o mesmo processo N vezes chegamos à expressão

$$P(\vec{q}, \vec{p}, N\tau_0) = \left(1 - \frac{\tau_0}{\tau}\right)^N P\left(\vec{q} - \sum_{\alpha=1}^N \Delta\vec{q}^{(\alpha)}, \vec{p} - \sum_{\alpha=1}^N \Delta\vec{p}^{(\alpha)}, 0\right) + \frac{\tau_0}{\tau} \sum_{k=0}^{N-1} \left(1 - \frac{\tau_0}{\tau}\right)^{N-k-1} \rho\left(\vec{q} - \sum_{\alpha=k+1}^N \Delta\vec{q}^{(\alpha)}, k\tau_0\right) P_0\left(\vec{q} - \sum_{\alpha=k+1}^N \Delta\vec{q}^{(\alpha)}, \vec{p} - \sum_{\alpha=k+1}^N \Delta\vec{p}^{(\alpha)}\right) \quad (V.1.2)$$

onde

$$\Delta\vec{q}^j = \frac{\tau_0}{m} g^{jk} p_k - \frac{\tau_0^2}{2m^2} \left\{ \begin{matrix} j \\ k\ell \end{matrix} \right\} g^{kr} g^{\ell s} p_r p_s + O(\tau^3) \quad .$$

O resultado (V.1.2) pode também ser provado por indução.

Calculamos o limite de (V.1.2) quando $N \rightarrow \infty$, $\tau_0 \rightarrow 0$ na hipótese que $N\tau_0 = t$, $k\tau_0 = t'$, $\vec{q} - \sum_{\alpha=1}^N \Delta\vec{q}^{(\alpha)} = \vec{q}_0$, $\vec{p} - \sum_{\alpha=1}^N \Delta\vec{p}^{(\alpha)} = \vec{p}_0$, $\vec{q} - \sum_{\alpha=k+1}^N \Delta\vec{q}^{(\alpha)} = \vec{q}'$ e $\vec{p} - \sum_{\alpha=k+1}^N \Delta\vec{p}^{(\alpha)} = \vec{p}'$. Assim,

$$\begin{aligned} P(\vec{q}, \vec{p}, t) &= \lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ \tau_0 \rightarrow 0}} \left[\left(1 - \frac{\tau_0}{\tau}\right)^N P(\vec{q}_0, \vec{p}_0, 0) + \frac{\tau_0}{\tau} \sum_{k=0}^{N-1} \left(1 - \frac{\tau_0}{\tau}\right)^{N-k-1} \rho(\vec{q}', t') P_0(\vec{q}', \vec{p}') \right] \\ &= e^{-\frac{t}{\tau}} P(\vec{q}_0, \vec{p}_0, 0) + \frac{1}{\tau} \int_0^t \exp \left[-\frac{(t-t')}{\tau} \right] \rho(\vec{q}', t') P_0(\vec{q}', \vec{p}') dt' \end{aligned} \quad (V.1.3)$$

onde usamos as propriedades

$$\begin{aligned} \lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ \tau_0 \rightarrow 0}} \left(1 - \frac{\tau_0 N}{\tau}\right)^N &= \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{t}{\tau N}\right)^N = e^{-\frac{t}{\tau}} \quad , \\ \lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ \tau_0 \rightarrow 0}} \left(1 - \frac{\tau_0}{\tau}\right)^{N-k-1} &= \lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ k \rightarrow 0}} \left(1 - \frac{\tau_0}{\tau}\right)^N \lim_{\tau_0 \rightarrow 0} \left(1 - \frac{\tau_0}{\tau}\right)^{-k} = e^{-\frac{t}{\tau}} e^{+\frac{t'}{\tau}} \end{aligned}$$

é a definição da integral de Riemann como o limite de uma soma.

O termo do lado esquerdo, em (V.1.3), representa a chance que haja uma partícula no tempo t na posição $(\vec{q}, \vec{p})$. A quantidade

de $e^{-t/\tau}$ é a probabilidade que a partícula não sofra colisões por um tempo t enquanto $P(\vec{q}_0, \vec{p}_0, 0)$ é a função distribuição inicial. Consequentemente, o primeiro termo do lado direito é a probabilidade que a partícula evolua, sem sofrer choques, da posição inicial no tempo $t=0$ para a posição $(\vec{q}, \vec{p})$ no tempo t . A quantidade $\frac{dt'}{\tau} \exp(-\frac{(t-t')}{\tau})$ é a chance que a partícula depois de um tempo $t-t'$ sem colisões sofra um choque no intervalo de tempo entre $t-t'$ e $t-t' + d(t-t')$ enquanto que $\rho(\vec{q}', t') P_0(\vec{q}', \vec{p}')$ é a probabilidade de existência na posição $(\vec{q}', \vec{p}')$ no tempo t' . Portanto, o segundo termo do lado direito é a probabilidade que a partícula inicialmente em (q_0, p_0) no tempo $t=0$ seja obtida em $(\vec{q}, \vec{p})$ no tempo t levando-se em consideração a possibilidade de pelo menos um choque no intervalo de tempo t . Vamos utilizar agora (V.1.3) com o objetivo de obter a equação da difusão supondo, inicialmente, a inexistência de vínculos e tempo de relaxação muito pequeno.

V.2 - A EQUAÇÃO DE EVOLUÇÃO E DA DIFUSÃO

No capítulo anterior deduzimos a equação da difusão, para o espaço curvo a partir da equação de Fokker-Planck. Pretendemos agora obter estes mesmos resultados utilizando as equações do movimento de Newton.

Considerando, por enquanto, a inexistência de vínculos e tempo de relaxação muito pequeno obtemos, de (V.1.3), a relação

$$\int R(\vec{q}) P(\vec{q}, \vec{p}, t) \prod_{\ell=1}^n dq_{\ell} dp_{\ell} = \frac{1}{\tau} \int_0^t e^{-\sigma/\tau} \rho(\vec{q}', t') P_0(\vec{q}', \vec{p}') R(\vec{q}) d\sigma \prod_{\ell=1}^n dq'_{\ell} dp'_{\ell} \quad (V.2.1)$$

onde $R(\vec{q})$ é uma função arbitrária que desaparece juntamente com suas derivadas nos contornos da região sobre consideração, fizemos $t-t' = \sigma$ e utilizamos os fatos que o elemento de volume no es

paço das fases é canonicamente invariante.

A igualdade (V.2.1) pode ser reescrita como

$$\begin{aligned}
 \int R(\vec{q}) P(\vec{q}, \vec{p}, t) \prod_{\ell=1}^n d\vec{q}'_{\ell} d\vec{p}'_{\ell} &= \frac{1}{\tau} \int_0^t e^{-\sigma/\tau} \rho(\vec{q}', t-\sigma) R(\vec{q}' + \Delta\vec{q}') P_0(\vec{q}', \vec{p}') d\sigma \prod_{\ell=1}^n d\vec{q}'_{\ell} d\vec{p}'_{\ell} \\
 &= \frac{1}{\tau} \int_0^t e^{-\sigma/\tau} \left[\rho(\vec{q}', t) - \sigma \frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{q}', t) + \dots \right] \\
 &\quad \left[R(\vec{q}') + \Delta q'^j \frac{\partial}{\partial q'^j} R + \frac{\Delta q'^j \Delta q'^k}{2!} \frac{\partial^2}{\partial q'^j \partial q'^k} R + \dots \right] \\
 &\quad P_0(\vec{q}', \vec{p}') d\sigma \prod_{\ell=1}^n d\vec{p}'_{\ell} d\vec{q}'_{\ell} \quad (V.2.2)
 \end{aligned}$$

onde fizemos $\Delta\vec{q}' = \vec{q} - \vec{q}'$ com

$$\Delta\vec{q}'^j = \frac{\sigma}{m} g'^{jk} p'_k - \frac{\sigma^2}{2m^2} \left\{ \begin{matrix} j \\ kl \end{matrix} \right\}' g'^{kr} g'^{ls} p'_r p'_s + \dots \quad (V.2.3)$$

Substituindo (V.2.3) em (V.2.2) e separando o integrando em potências de σ ficamos com

$$\begin{aligned}
 \int R(\vec{q}) P(\vec{q}, \vec{p}, t) \prod_{\ell=1}^n d\vec{q}'_{\ell} d\vec{p}'_{\ell} &= \frac{1}{\tau} \int_0^t e^{-\sigma/\tau} \left[\rho(\vec{q}', t) R(\vec{q}') + \sigma \left(\frac{\rho(\vec{q}', t)}{m} \frac{\partial R}{\partial q'^j} g'^{jk} p'_k - \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. - \frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{q}', t) R(\vec{q}') \right) + \sigma^2 \left(- \frac{\rho(\vec{q}', t)}{2m^2} \frac{\partial R}{\partial q'^j} \left\{ \begin{matrix} j \\ kl \end{matrix} \right\}' g'^{kr} g'^{ls} p'_r p'_s + \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \frac{\rho(\vec{q}', t)}{2m^2} \frac{\partial^2 R}{\partial q'^j \partial q'^k} g'^{jr} g'^{ks} p'_r p'_s - \frac{1}{m} \frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{q}', t) \frac{\partial R}{\partial q'^j} g'^{jk} p'_k \right) + \right. \\
 &\quad \left. + \dots \right] P_0(\vec{q}', \vec{p}') d\sigma \prod_{\ell=1}^n d\vec{q}'_{\ell} d\vec{p}'_{\ell} \quad (V.2.4)
 \end{aligned}$$

Vamos agora integrar (V.2.4) em relação a σ usando

$$\int_0^t e^{-\sigma/\tau} \sigma^n d\sigma = n! \tau^{n+1} \quad (V.2.5)$$

o qual é válido para τ extremamente pequeno. Obtemos

$$\begin{aligned} \int R(\vec{q}) P(\vec{q}, \vec{p}, t) \prod_{\ell=1}^n d\vec{q}'_{\ell} d\vec{p}'_{\ell} = & \int \left[\rho(\vec{q}', t) R(\vec{q}') + \tau \left(\frac{\rho(\vec{q}', t)}{m} \frac{\partial R}{\partial q'^j} g'^{jk} p'_k - \right. \right. \\ & - \frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{q}', t) R(\vec{q}') \left. \right) + \tau^2 \left(- \frac{\rho(\vec{q}', t)}{m^2} \frac{\partial R}{\partial q'^j} \left\{ \begin{matrix} j \\ k\ell \end{matrix} \right\}' g'^{kr} g'^{\ell s} p'_r p'_s + \right. \\ & + \frac{\rho(\vec{q}', t)}{m^2} \frac{\partial^2 R}{\partial q'^j \partial q'^k} g'^{jr} g'^{ks} p'_r p'_s - \\ & \left. \left. - \frac{1}{m} \frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{q}', t) \frac{\partial R}{\partial q'^j} g'^{jk} p'_k \right] \frac{1}{(2\pi k_B T)^{n/2}} \right. \\ & \left. \exp \left(- \frac{g'^{rs}}{2mk_B T} p'_r p'_s \right) \prod_{\ell=1}^n d\vec{q}'_{\ell} d\vec{p}'_{\ell} \right. \end{aligned} \quad (V.2.6)$$

Integrando nos momentos, usando os resultados semelhante aos apresentados em (V.3.23a) e (V.3.23b), temos

$$\begin{aligned} 0 = & - \int \frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{q}', t) R(\vec{q}') g'^{1/2} \prod_{\ell=1}^n d\vec{q}'_{\ell} + D \int \left[- \rho(\vec{q}', t) \frac{\partial R}{\partial q'^j} \left\{ \begin{matrix} j \\ k\ell \end{matrix} \right\}' g'^{k\ell} + \right. \\ & \left. + \rho(\vec{q}', t) \frac{\partial^2 R}{\partial q'^j \partial q'^k} g'^{jk} \right] g'^{1/2} \prod_{\ell=1}^n d\vec{q}'_{\ell} \end{aligned} \quad (V.2.7)$$

onde, novamente, $D = \frac{\tau k_B T}{m}$.

Usando a igualdade

$$-g'^{k\ell} \left\{ \begin{matrix} j \\ k\ell \end{matrix} \right\}' = \frac{\partial g'^{j\alpha}}{\partial q'^{\alpha}} + \frac{g'^{\alpha j}}{g'^{1/2}} \frac{\partial}{\partial q'^{\alpha}} g'^{1/2} \quad (V.2.8)$$

em (V.2.7), ficamos com

$$0 = - \int \frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{q}', t) R(\vec{q}') g'^{1/2} \prod_{\ell=1}^n dq'^{\ell} + D \left[\left[\rho(\vec{q}', t) \frac{1}{g'^{1/2}} \frac{\partial}{\partial q'^j} \left(g'^{1/2} g'^{jk} \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. \cdot \frac{\partial R}{\partial q'^j} \right) \right] g'^{1/2} \prod_{\ell=1}^n dq'^{\ell} \right]$$

ou

$$- \int \frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{q}', t) R(\vec{q}', t) dv' + D \left[\rho(\vec{q}', t) \nabla^2 R \right] dv' = 0 \quad (V.2.9)$$

onde

$$\nabla'^2 R = \frac{1}{g'^{1/2}} \frac{\partial}{\partial q'^j} \left(g'^{1/2} g'^{jk} \frac{\partial R}{\partial q'^j} \right)$$

e

$$dv' = g'^{1/2} \prod_{\ell=1}^n dq'^{\ell}.$$

Fazendo uso da propriedade

$$\nabla \cdot (\rho \nabla R) = \rho \nabla^2 R + \nabla \rho \cdot \nabla R,$$

do teorema da divergência e da hipótese que a função R e suas derivadas desaparecem na superfície de contorno da região que estamos considerando, podemos reescrever (V.2.9) na forma

$$- \int \frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{q}', t) R(\vec{q}') g'^{1/2} \prod_{\ell=1}^n dq'^{\ell} + D \left[R(\vec{q}') \frac{1}{g'^{1/2}} \frac{\partial}{\partial q'^j} \left(g'^{1/2} g'^{jk} \frac{\partial \rho}{\partial q'^j} \right) \right. \\ \left. \cdot g'^{1/2} \prod_{\ell=1}^n dq'^{\ell} \right] = 0$$

e portanto

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{q}, t) = D \frac{1}{g^{1/2}} \frac{\partial}{\partial q^j} \left(g^{1/2} g^{jk} \frac{\partial \rho}{\partial q^k} \right) \quad (V.2.10)$$

onde levamos em consideração a arbitrariedade na definição de R.

V.3 - OS OPERADORES DE PROJEÇÃO

Nesta seção pretendemos obter uma expressão para a equação da difusão projetada sobre uma superfície. A fim de atingir este objetivo apresentamos, uma vez mais, o método de Dirac para sistemas vinculados considerando uma partícula livre sujeita ao vínculo

$$a_j \dot{q}^j = 0 \quad (V.3.1)$$

onde a_j são as componentes de um vetor unitário, $\vec{a}$.

Como a partícula tem seu movimento vinculado sua lagrangeana tem a forma

$$L = \frac{m}{2} g_{jk} \dot{q}^j \dot{q}^k - \lambda a_j \dot{q}^j \quad (V.3.2)$$

onde λ é o multiplicador de Lagrange considerado como uma coordenada adicional.

De (V.3.2), temos

$$p_j = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}^j} = m g_{jk} \dot{q}^k - \lambda a_j \quad (V.3.3)$$

e usando o fato que

$$g^{jk} g_{kl} = \delta_l^j$$

obtemos

$$\dot{q}^j = \frac{g^{jk}}{m} (p_k + \lambda a_k) \quad (V.3.4)$$

Com os resultados (V.3.2) e (V.3.4) podemos construir a Hamiltoniana

$$H = \dot{q}^j p_j - L \quad (V.3.5)$$

ou

$$H = \frac{g^{jk}}{m} \left[\frac{p_j p_k}{2} + \lambda a_j p_k + \frac{\lambda^2 a_j a_k}{2} \right] . \quad (V.3.6)$$

A Lagrangeana dado por (V.3.2) é singular porque é independente de $\dot{\lambda}$, e assim o momento canonicamente conjugado a λ deve desaparecer identicamente

$$\pi \equiv \frac{\partial L}{\partial \dot{\lambda}} = 0 \quad . \quad (V.3.7)$$

A relação acima, de acordo com a conceituação de Dirac, constitui um vínculo primário e, como consequência, o Hamiltoniano (V.3.6) não é unívocamente determinado pois podemos, de modo igualmente válido, escrever

$$H_D = H - \mu H \quad (V.3.8)$$

ou, usando (V.3.6),

$$H_D = g^{jk} \left[\frac{p_j p_k}{2m} + \frac{\lambda^2 a_j a_k}{2m} + \frac{\lambda a_j p_k}{m} \right] - \mu \pi \quad . \quad (V.3.9)$$

Devemos agora, de acordo com a teoria, verificar as chamadas "condições de consistência", ou seja, a quantidade π deve ser zero para todos os tempos. Consequentemente

$$\dot{\pi} = [\pi, H_D] = \left[\pi, g^{jk} \left(\frac{p_j p_k}{2m} + \frac{\lambda^2 a_j a_k}{2m} + \frac{\lambda a_j p_k}{m} \right) \right] = 0 \quad (V.3.10)$$

o que implica na relação

$$g^{jk} a_j a_k \lambda + g^{jk} a_j p_k = 0 \quad . \quad (V.3.11)$$

Esta equação determina um novo vínculo o qual foi denominado por Dirac de vínculo secundário.

Novamente as condições de consistência devem ser satisfeitas e portanto

$$[H_D, g^{jk} a_j a_k^\lambda + g^{jk} a_j p_k] = 0 \quad . \quad (V.3.12)$$

Substituindo a forma explícita de H_D dada por (V.3.9) e executando todos os cálculos necessários, temos finalmente,

$$\mu = - \frac{1}{2m} g^{jk} a_j \frac{\partial g^{rs}}{\partial q^k} p_r p_s + \frac{1}{m} g^{rs} \frac{\partial}{\partial q^s} (g^{jk} a_j) p_r p_k \quad . \quad (V.3.13)$$

Agora todas as quantidades em (V.3.9) estão determinadas. Como $\vec{a}$, com componentes a_j , é um vetor de módulo 1 obtemos de (V.3.11)

$$\lambda = -g^{jk} a_j p_k \quad . \quad (V.3.14)$$

Com este último resultado e com μ dado por (V.3.13) a Hamiltoniana H_D fica consistentemente determinada

$$H_D = \frac{1}{2m} Q^{jk} p_j p_k \quad (V.3.15)$$

onde

$$Q^{jk} = g^{jk} - g^{j\alpha} g^{k\beta} a_\alpha a_\beta \quad (V.3.16)$$

e a expressão para o projetor sobre uma superfície perpendicular ao vetor $\vec{a}$ tal que $|\vec{a}| = 1$.

Com os resultados deduzidos acima estamos em posição de obter a equação da difusão levando-se em consideração a vinculação dada por (V.3.1). Realmente, de (V.3.4) e (V.3.14) obtemos

$$\dot{q}^j = \frac{Q^{jk} p_k}{m} \quad (\text{V.3.17})$$

e a expressão (V.3.3) torna-se agora

$$\Delta q^{,j} = \frac{\sigma}{m} Q^{,jk} p_k - \frac{\sigma^2}{2m^2} \left\{ \begin{matrix} j \\ k\ell \end{matrix} \right\} Q^{,kr} Q^{,rs} p_r p_s + \dots \quad (\text{V.3.18})$$

A equação (V.1.3), na hipótese de tempos de relaxação pequenos, pode ser reescrita como

$$P(\vec{q}, \vec{p}, t) = \frac{1}{\tau} \int_0^t \exp\left[-\frac{(t-t')}{\tau}\right] \rho(\vec{q}', t') P_0(\vec{q}, \vec{p}) dt' \quad (\text{V.3.19})$$

onde usamos a condição que $P_0(\vec{q}, \vec{p}) = P_0(\vec{q}', \vec{p}')$ válido na hipótese de inexistência de choques entre os pontos $\vec{q}, \vec{p}$ e $\vec{q}', \vec{p}'$.

A expressão (V.3.19) conduz ao resultado

$$\begin{aligned} \rho(\vec{q}, t) &= \frac{1}{\tau} \int_0^t \int \int e^{-\sigma/\tau} \rho(\vec{q} + \Delta\vec{q}, t - \sigma) P_0(\vec{q}, \vec{p}) \prod_{\ell=1}^n \frac{dp_\ell d\sigma}{g^{1/2}} \\ &= \int \prod_{\ell=1}^n dp_\ell P_0(\vec{q}, \vec{p}) \frac{1}{g^{1/2}} \left[\rho(\vec{q}, t) - \tau \left(\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{q}, t) - \frac{1}{m} Q^{jk} p_k \frac{\partial}{\partial q^j} \rho(\vec{q}, t) \right) + \right. \\ &\quad + 2\tau^2 \left(\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \rho(\vec{q}, t) - \frac{Q^{jk} p_k}{m} \frac{\partial^2}{\partial q^j \partial t} \rho(\vec{q}, t) - \right. \\ &\quad - \frac{1}{2m^2} \left\{ \begin{matrix} j \\ r s \end{matrix} \right\} Q^{r\alpha} Q^{s\beta} p_\alpha p_\beta \frac{\partial}{\partial q^j} \rho(\vec{q}, t) + \\ &\quad \left. \left. + \frac{1}{2m^2} Q^{j\ell} Q^{kr} p_\ell p_r \frac{\partial^2 \rho}{\partial q^j \partial q^k} \right) + \dots \right] \quad (\text{V.3.20}) \end{aligned}$$

onde novamente fizemos $t-t' = \sigma$, $\vec{q}' = \vec{q} + \Delta\vec{q}$ e integramos com relação a σ . $P_0(\vec{q}, \vec{p})$ é a função distribuição de Boltzmann que no caso presente escrevemos como

$$P_0(\vec{q}, \vec{p}) = \frac{1}{(2\pi m k_B T)^{n/2}} (gQ)^{1/2} \exp \left[- \frac{1}{2m k_B T} Q^{jk} p_j p_k \right] \quad (V.3.21)$$

onde g e Q são, respectivamente, os determinantes com elementos g_{jk} e Q^{jk} . Substituindo (V.3.21) em (V.3.20) e executando a integral na hipótese de τ pequeno, obtemos

$$\frac{1}{D} \frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{q}, t) = - \left\{ \begin{matrix} j \\ r s \end{matrix} \right\} Q^{rs} \frac{\partial}{\partial q^j} \rho(\vec{q}, t) + Q^{jk} \frac{\partial^2 \rho}{\partial q^j \partial q^k} \quad (V.3.22)$$

onde

$$D = \frac{\tau k_B T}{m}$$

é o coeficiente de difusão usual.

Na obtenção de (V.3.22) usamos as integrais

$$\int \exp \left[- \frac{1}{2m k_B T} Q^{jk} p_j p_k \right] \frac{dp_1 dp_2 \dots dp_n}{g^{1/2}} = (2\pi m k_B T)^{n/2} (Qg)^{-1/2} \quad (V.3.23a)$$

$$\exp \left[- \frac{1}{2m k_B T} Q^{jk} p_j p_k \right] p_{\alpha_1} p_{\alpha_2} \dots p_{\alpha_m} \frac{dp_1 dp_2 \dots dp_n}{g^{1/2}} =$$

$$= \begin{cases} 0, & \text{se } m \text{ for ímpar} \\ (2\pi m k_B T)^{n/2} \frac{(m k_B T)^{n/2}}{(gQ)^{1/2}} \int (Q_{\alpha_1 \alpha_2} Q_{\alpha_3 \alpha_4} \dots Q_{\alpha_{m-1} \alpha_m}), & m \text{ par} \end{cases}$$

(V.3.23b)

onde a somatória em (V.3.23b) estende-se sobre todas possíveis permutações dos índices $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m$.

Consideremos a igualdade

$$\begin{aligned} \frac{1}{g^{1/2}} \frac{\partial}{\partial q^j} (g^{1/2} Q^{jk} \frac{\partial \rho}{\partial q^k}) &= Q^{jk} \frac{\partial^2 \rho}{\partial q^j \partial q^k} + \frac{\partial Q^{jk}}{\partial q^j} \frac{\partial \rho}{\partial q^k} + \\ &+ \frac{1}{g^{1/2}} \frac{\partial g^{1/2}}{\partial q^j} Q^{jk} \frac{\partial \rho}{\partial q^k} \end{aligned} \quad (V.3.24)$$

com

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q^{jk}}{\partial q^j} &= \frac{\partial g^{jk}}{\partial q^j} - \frac{\partial g^{k\beta}}{\partial q^j} a^j a_\beta - g^{k\beta} \frac{\partial a^j}{\partial q^j} a_\beta - g^{k\beta} a^j \frac{\partial a_\beta}{\partial q^j} \\ &= - \left\{ \begin{matrix} k \\ \alpha j \end{matrix} \right\} Q^{\alpha j} - Q^{k\alpha} \frac{1}{g^{1/2}} \frac{\partial}{\partial q^\alpha} g^{1/2} \end{aligned} \quad (V.3.25)$$

onde usamos os resultados

$$\frac{\partial a_j}{\partial q^k} = \left\{ \begin{matrix} \alpha \\ j k \end{matrix} \right\} a_\alpha, \quad \frac{\partial a^j}{\partial q^k} = - \left\{ \begin{matrix} j \\ k \alpha \end{matrix} \right\} a^\alpha$$

os quais resultam do fato que o vetor a é transportado paralela - mente ao longo da superfície, e

$$\frac{1}{g^{1/2}} \frac{\partial}{\partial q^j} g^{1/2} = \left\{ \begin{matrix} \alpha \\ j \alpha \end{matrix} \right\}.$$

A substituição de (V.3.25) em (V.3.24) conduz à igualda
de

$$\frac{1}{g^{1/2}} \frac{\partial}{\partial q^j} \left(g^{1/2} Q^{jk} \frac{\partial \rho}{\partial q^k} \right) = - \left\{ \begin{matrix} j \\ r s \end{matrix} \right\} Q^{rs} \frac{\partial \rho}{\partial q^j} + Q^{jk} \frac{\partial^2 \rho}{\partial q^j \partial q^k}. \quad (V.3.26)$$

Comparando (V.3.26) com (V.3.22) obtemos finalmente

$$\frac{1}{D} \frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{g^{1/2}} \frac{\partial}{\partial q^j} \left(g^{1/2} Q^{jk} \frac{\partial \rho}{\partial q^k} \right) \quad . \quad (\text{V.3.27})$$

Observemos inicialmente que (V.3.21) deve ser considerada de uma maneira formal uma vez que sendo Q^{jk} um projetor seu determinante é necessariamente zero. No entanto a substituição de (V.3.21) em (V.3.20) conduz a um resultado diferente de zero, pois, como consequência da integração, o fator $Q^{1/2}$ é cancelado. Além disso constatamos que a equação (V.3.27) não é, de modo geral, correta. O determinante do tensor métrico, g , é calculado em todo o espaço e nem sempre os extras graus de liberdade, constantes deste determinante, são cancelados com aqueles provenientes do termo Q^{jk} de modo a fazer (V.3.27) a equação da difusão sobre a superfície caracterizada por (V.3.1).

A fim de ilustrar esta última afirmação consideremos Q^{jk} o projetor sobre um elipsóide com todos os eixos desiguais.

Vamos usar um sistema de coordenadas bastantes geral¹⁶, ou seja, o sistema elipsoidal com focal (ξ_1, ξ_2, ξ_3) , cujas equações de transformação são

$$\begin{aligned} x^2 &= \frac{(a^2 - \xi_1)(a^2 - \xi_2)(a^2 - \xi_3)}{(a^2 - b^2)(a^2 - c^2)} \\ y^2 &= \frac{(b^2 - \xi_1)(b^2 - \xi_2)(\xi_3 - b^2)}{(a^2 - b^2)(b^2 - c^2)} \\ z^2 &= \frac{(c^2 - \xi_1)(\xi_2 - c^2)(\xi_3 - c^2)}{(a^2 - c^2)(b^2 - c^2)} \quad . \end{aligned} \quad (\text{V.3.28})$$

Estabelecendo

$$\xi_1 = \text{constante}$$

temos o elipsóide

$$\frac{x^2}{a^2 - \xi_1} + \frac{y^2}{b^2 - \xi_1} + \frac{z^2}{c^2 - \xi_1} = 1$$

e o operador projetando sobre esta superfície é tal que $Q^{11} = 0$,
 $Q^{22} = g^{22} = 1/g_{22}$, $Q^{33} = g^{33} = 1/g_{33}$.

Com estes resultados a equação (V.3.27) nos dá

$$\frac{1}{D} \frac{\partial}{\partial t} = \frac{1}{h_1 h_2 h_3} \left[\frac{\partial}{\partial \xi_2} \left(\frac{h_1 h_3}{h_2} \frac{\partial \rho}{\partial \xi_2} \right) + \frac{\partial}{\partial \xi_3} \left(\frac{h_1 h_2}{h_3} \frac{\partial \rho}{\partial \xi_3} \right) \right] \quad (\text{V.3.29})$$

onde

$$h_1 = h_{\xi_1} = g_{11}^{1/2} = \frac{1}{2} \left[\frac{(\xi_2 - \xi_1)(\xi_3 - \xi_1)}{(a^2 - \xi_1)(b^2 - \xi_1)(c^2 - \xi_1)} \right]^{1/2}$$

$$h_2 = h_{\xi_2} = g_{22}^{1/2} = \frac{1}{2} \left[\frac{(\xi_3 - \xi_2)(\xi_2 - \xi_1)}{(a^2 - \xi_1)(b^2 - \xi_2)(c^2 - \xi_2)} \right]^{1/2}$$

$$h_3 = h_{\xi_3} = g_{33}^{1/2} = \frac{1}{2} \left[\frac{(\xi_3 - \xi_1)(\xi_3 - \xi_2)}{(a^2 - \xi_3)(b^2 - \xi_3)(c^2 - \xi_3)} \right]^{1/2}$$

(V.3.30)

Vemos então que (V.3.29) não conduz, neste caso, ao resultado cor
reto já que

$$\frac{\partial}{\partial \xi_2} \left(\frac{h_1 h_3}{h_2} \frac{\partial \rho}{\partial \xi_2} \right) \neq h_1 \frac{\partial}{\partial \xi_2} \left(\frac{h_3}{h_2} \frac{\partial \rho}{\partial \xi_2} \right)$$

e

$$\frac{\partial}{\partial \xi_3} \left(\frac{h_1 h_2}{h_3} \frac{\partial \rho}{\partial \xi_3} \right) \neq h_1 \frac{\partial}{\partial \xi_2} \left(\frac{h_2}{h_3} \frac{\partial \rho}{\partial \xi_3} \right)$$

como se nota da primeira das equações (V.3.30).

CAPÍTULO VI

PROCESSOS ESTOCÁSTICOS VINCULADOS II

VI.1 - A MÉTRICA DE FADDEEV E A EQUAÇÃO DA DIFUSÃO

Como ficou enfatizado na seção anterior a generalização para o espaço curvo do método originalmente desenvolvido por R. Lobo e L.C. Gomes¹⁷ não conduz, de modo geral, ao resultado correto quando consideramos a existência de vínculos.

Propomos então um procedimento que ao nosso ver é a maneira acertada de se obter a equação da difusão nas citadas condições. O processo é semelhante ao elaborado nas seções II e III do Capítulo III e, conseqüentemente, apresentamos aqui somente os passos essenciais.

Consideremos novamente os vínculos

$$\phi^j(\vec{q}) = 0, \quad j = 1, 2, \dots, m \quad (\text{III.2.2})$$

e reescrevemos a equação (V.2.1) na forma

$$\int R(\vec{q}) P(\vec{q}, \vec{p}, t) d\nu = \frac{1}{\tau} \int_0^t e^{-\frac{\sigma}{\tau}} \rho(\vec{q}', t-\sigma) P_0(\vec{q}', \vec{p}') R(\vec{q}) d\sigma d\nu \quad (\text{VI.1.1})$$

onde agora R é uma função arbitrária definida no espaço das fases de dimensão $2n + 4m$ e $d\nu$ é a métrica não trivial introduzida por Faddeev e anteriormente considerada

$$d\nu = \prod_{s=1}^{4m} \delta(\chi^s) \Delta^{1/2} \prod_{j=1}^m d\alpha_j d\beta_j \prod_{k=1}^{n+m} dQ^k dP_k \quad (\text{III.3.2})$$

onde

$$\Delta = (\det[\chi^r, \chi^s])^{1/2} = \left[\prod_{j=1}^m |\nabla \phi^j|^2 \right]^{1/2}.$$

Reescrevendo (VI.1.1) em uma forma mais explícita usando

$$P_0 \sim e^{-\beta H}$$

e os resultados (III.2.11) e (III.3.2), ficamos com

$$\begin{aligned} & \int R(\vec{q}) P(\vec{q}, \vec{p}, t) \prod_{j=1}^m \delta(\beta^j) \delta(\phi^j) \delta(\alpha_j + \frac{p_k p_\ell}{|\nabla \phi|^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial q^k \partial q^\ell}) \prod_{\ell=n+1}^{n+m} \delta(P_\ell) \cdot \\ & \cdot d\alpha_j d\beta^j \prod_{k=1}^{n+m} dQ^k dP_k = \frac{1}{\tau} \int_0^t e^{-\frac{\sigma}{\tau}} \rho(q', t-\sigma) \frac{1}{(2\pi m k_B T)^{n/2}} \\ & \cdot \exp(-\frac{1}{2m k_B T} [g^{jk} p'_j p'_k + G^{rs} p'_r p'_s - \alpha'_u \phi'^u - \mu'_u \beta'^u]) \\ & R(\vec{q}) d\sigma \prod_{j=1}^m \delta(\beta'^j) \delta(\phi'^j) \delta(\alpha'_j + \frac{p'_k p'_\ell}{|\nabla \phi|^2} \frac{\partial^2 \phi'}{\partial q'^k \partial q'^\ell}) \\ & \prod_{\ell=n+1}^m \delta(P'_\ell) d\alpha'_j d\beta'^j \prod_{k=1}^{n+m} dQ'^k dP'_k \quad . \end{aligned} \quad (VI.i.2)$$

onde $1 \leq j, k \leq n$, G^{rs} é diagonal, $n+1 \leq r, s \leq n+m$ e $1 \leq u \leq m$.

Integrando, como antes, (VII.1.2) sobre as apropriadas $4m$ variáveis, obtemos

$$\begin{aligned} \int_{RP} \prod_{j=1}^n d\alpha^j dp_j &= \frac{1}{\tau} \int_0^t R e^{-\frac{\sigma}{\tau}} \rho(q', t-\sigma) \frac{1}{(2\pi m k_B T)^{n/2}} \cdot \\ & \cdot \exp(-\frac{g^{jk}}{2m k_B T} p'_j p'_k) \prod_{\ell} d\alpha'^\ell dp'_\ell \end{aligned} \quad (VI.1.3)$$

que é exatamente a forma da relação (V.2.1). Os extras graus de liberdade são eliminados e o sistema fica reduzido ao espaço das fases consistente com os vínculos (III.2.2).

O procedimento agora é idêntico ao desenvolvido na seção II do capítulo precedente e conduz à equação da difusão

$$\frac{1}{D} \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{1}{g^{1/2}} \frac{\partial}{\partial q^j} (g^{1/2} g^{jk} \frac{\partial p}{\partial q^k}) \quad (\text{VI.1.4})$$

onde g em (VI.1.4) depende somente das coordenadas no subespaço ca racterizado pelas equações (III.2.2).

VI.2 - A AUTO CORRELAÇÃO DE ROTORES PLANOS

Vamos agora fazer uma aplicação da equação (V.1.3) a um sistema muito simples, ou seja, um rotor planar sujeito a colisões. A resposta de tais sistemas às perturbações lineares externas depende essencialmente da função de correlação (*)

$$\langle \dot{\vec{\mu}}(t) \cdot \vec{\mu}(0) \rangle \quad (\text{VI.2.1})$$

onde $\mu(t)$ representa o vetor planar de intensidade constante definindo o ângulo do rotor, obtemos também a transformada de Laplace da correlação acima e mostramos que ela obedece todas as "regras da soma" requerida pela mecânica estatística. Em particular, o comportamento para tempos pequenos é adequadamente descrito, conduzindo à resposta correta em altas frequências. O comportamento para tempos pequenos é também descrito corretamente por uma resposta do tipo difusivo.

Uma extensão deste método é o estudo da auto correlação de dipolos rígidos, isto é, o movimento browniano de partículas movendo-se sobre a superfície de uma esfera.

A matéria aqui apresentada é relevante como subsídio na discussão das funções dielétricas de líquidos polares²¹.

Vamos então aplicar a relação (V.1.3) ao movimento de uma partícula de massa m , movendo-se sobre um círculo de raio " a ".

(*) Ver apêndice C

Como $\dot{\theta}$ é uma constante do movimento a equação (V.1.3) pode ser reescrita como

$$P(\theta, \dot{\theta}, t) = e^{-\frac{t}{\tau}} P(\theta - \dot{\theta}t, \dot{\theta}, 0) + \frac{1}{\tau} \int_0^t \exp\left[-\frac{(t-t')}{\tau}\right] \rho(\theta - \dot{\theta}(t-t'), t') P_0(\dot{\theta}) dt' \quad (\text{VI.2.2})$$

onde, novamente

$$\rho(\theta, t) = \int P(\theta, \dot{\theta}, t) d\dot{\theta} \quad (\text{VI.2.3})$$

Integrando a equação (VI.2.2) com relação a $\dot{\theta}$ e usando (VI.2.3) obtemos

$$\rho(\theta, t) = e^{-\frac{t}{\tau}} \int_{-\infty}^{+\infty} P(\theta - \dot{\theta}t, \dot{\theta}, 0) d\dot{\theta} + \frac{1}{\tau} \int_0^t dt' \int_{-\infty}^{+\infty} d\dot{\theta} \exp\left[-\frac{(t-t')}{\tau}\right] \cdot \rho(\theta - \dot{\theta}(t-t'), t') P_0(\dot{\theta}) \quad (\text{VI.2.4})$$

É conveniente supor o equilíbrio térmico da função distribuição inicial

$$P(\theta, \dot{\theta}, 0) = \rho(\theta, 0) P_0(\dot{\theta}) = \rho(\theta, 0) \left(\frac{I}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{I\dot{\theta}^2}{2kT}\right] \quad (\text{VI.2.5})$$

Como o movimento é periódico desenvolvemos $\rho(\theta, t)$ em série de Fourier

$$\rho(\theta, t) = \sum_n f_n(t) e^{in\theta} \quad (\text{VI.2.6})$$

A equação (VI.2.2) torna-se, após a integração sobre $\dot{\theta}$ e uso da (VI.2.6), uma equação para $f_n(t)$

$$f_n(t) = e^{-\frac{t}{\tau}} f_n(0) \exp\left(-\frac{n^2 kT t^2}{2I}\right) + \frac{1}{\tau} \int_0^t dt' \exp\left(-\frac{(t-t')}{\tau}\right) f_n(t') \exp\left(-\frac{n^2 kT}{2I} (t-t')^2\right) \quad (\text{VI.2.7})$$

Chamemos

$$A_n(t) = e^{-\frac{t}{\tau}} e^{-\frac{n^2 k_B T t^2}{2I}}$$

Pela relação de correlação

$$L^{-1}(f_1(s) \cdot f_2(s)) = \int_0^t F_1(t-t') F_2(t') dt' \quad (\text{VI.2.8})$$

(onde $L^{-1}(\quad)$ significa a transformada inversa de Laplace de $(\quad)$ e $f_1(s)$, $f_2(s)$ são, respectivamente, as transformadas de $F_1(t)$, $F_2(t)$ respectivamente) temos a transformada de Laplace de $f_n(t)$

$$L(f_n(t)) = \frac{f_n(0) L(A_n(t))}{1 - \frac{1}{\tau} L(A_n(t))} \quad (\text{VI.2.9})$$

com

$$L(A_n(t)) = \left(\frac{\pi I}{2n^2 k_B T} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{(s+1/\tau)^2 I}{2n^2 k_B T} \right) \text{erfc} \left[(s+1/\tau) \left(\frac{I}{2n^2 k_B T} \right)^{1/2} \right], \quad n \neq 0 \quad (\text{VI.2.10a})$$

e

$$L(A_0(t)) = \frac{1}{s + 1/\tau} \quad (\text{VI.2.10b})$$

A fim de calcular a auto função de correlação

$$\langle \dot{\vec{\mu}}(t) \cdot \dot{\vec{\mu}}(0) \rangle$$

necessitamos de $\dot{f}_n(t)$.

Usando

$$L \left(\frac{d}{dt} F(t) \right) = sL(F(t)) - F(+0)$$

obtemos

$$L \frac{(\dot{f}_n(t))}{f_n(0)} = \frac{(s+1/\tau)L(A_n(t)) - 1}{1 - 1/\tau L(A_n(t))} \quad (\text{VI.2.11})$$

Vamos examinar alguns dos limites das equações (VI.2.10a) e (VI.2.10b). Quando $\tau \rightarrow 0$, podemos desenvolver a função erro complementar assintoticamente,

$$\text{erfc } x = \frac{e^{-x^2}}{\sqrt{\pi}} \left[1 + \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \frac{(2m-1)!!}{(2x^2)^m} \right]$$

e obter

$$\frac{1}{\tau} L(A_n(t)) \approx \frac{1}{s\tau + 1} \left[1 - \frac{\tau^2 n^2 kT}{I(1+\tau s)^2} + \dots \right]$$

implicando em

$$\frac{L(f_n(t))}{f_n(0)} = \frac{1}{s + n^2 \frac{\tau k_B T}{I}} \quad (\text{VI.2.12})$$

ou

$$\rho = \int f_n(0) e^{-\frac{n^2 D t}{a^2}} e^{in\theta} \quad (\text{VI.2.13})$$

Este é o usual comportamento difusivo uma vez que identificamos $\frac{\tau kT}{m} = D$.

Por outro lado quando $\tau \rightarrow \infty$

$$\frac{L(f_n(t))}{f_n(0)} = L(A_n(t)) \quad (\text{VI.2.14})$$

o qual é o movimento sem colisões como pode ser visto do primeiro termo do lado direito de (VI.2.7).

Podemos também mostrar de (VI.2.11) que quando $s \rightarrow \infty$

$$\frac{L(f_n(t))}{f_n(0)} \approx -\frac{n^2 kT}{Is^2} \quad (\text{VI.2.15})$$

Um resultado que obedece uma das relações de dispersão, ou seja, a auto correlação de um sistema causal deve cair pelo menos tão rápido quanto ω^2 para frequências muito altas.^(*)

Para concluir esta seção calculamos a função de correlação

$$\langle \dot{\vec{\mu}}(t) \cdot \vec{\mu}(0) \rangle = \mu^2 \langle \dot{\rho}(\theta, t) \cos \theta \rangle \quad (\text{VI.2.16})$$

ou

$$\langle \dot{\vec{\mu}}(t) \cdot \vec{\mu}(0) \rangle = \mu^2 \int \sum_n \dot{f}_n(t) e^{in\theta} \cos \theta \, d\theta = \mu^2 \left(\frac{\dot{f}_1(t)}{2} + \frac{\dot{f}_{-1}(t)}{2} \right) = \mu^2 \dot{f}_1(t) \quad (\text{VI.2.17})$$

O último termo é obtido da simetria $\dot{f}_n = \dot{f}_{-n}$.

Para o rotor planar, portanto

$$L \langle \dot{\vec{\mu}}(t) \cdot \vec{\mu}(0) \rangle = \frac{(s+1/\tau) L(A_1(t)) - 1}{1 - 1/\tau L(A_1(t_1))} f_1(0) \mu^2. \quad (\text{VI.2.18})$$

É fácil de verificar usando o bem conhecido teorema

$$\lim_{t \rightarrow 0} F(t) = \lim_{s \rightarrow \infty} s f(s) \quad (\text{VI.2.19})$$

que a condição (correspondente ao fato que as correlações independem da origem do tempo)

$$\lim_{t \rightarrow 0} \langle \dot{\vec{\mu}}(t) \cdot \vec{\mu}(0) \rangle = 0 \quad (\text{VI.2.20})$$

é também obedecida.

(*) Apêndice C

VI.3 - OS PROCESSOS ESTOCÁSTICOS E A EQUAÇÃO DE SCHRODINGER

Ao encerrar este trabalho esboçamos algumas considerações a respeito de como obter a equação de Schrödinger a partir de processos estocásticos.

Partimos da relação (V.1.3)

$$\rho(\vec{q}, t) = \int \rho(\vec{q}', t-\tau) \frac{1}{A} \exp(-\beta H) g^{1/2}(\vec{q}') \prod_{\ell=1}^n d^{\ell} q' \quad (\text{VI.3.1})$$

onde

$$\beta = 1/k_B T$$

e

$$\begin{aligned} N &= \int \rho(\vec{q}, t) g^{1/2}(\vec{q}) \prod_{j=1}^n dq^j \\ &= \iint \rho(\vec{q}', t-\tau) \frac{1}{A} \exp(-\beta \frac{1}{2} g_{jk} \dot{q}^j \dot{q}^k) g^{1/2}(\vec{q}') g'^{1/2}(\vec{q}) \prod_{j,\ell}^n dq^j dq'^{\ell} \end{aligned} \quad (\text{VI.3.2})$$

O parâmetro A é determinado pela condição

$$\frac{1}{A} \int \exp(-\frac{\beta}{2} g_{jk} \dot{q}^j \dot{q}^k) g^{1/2} \prod_{r=1}^n d^r q = 1 \quad . \quad (\text{VI.3.3})$$

A equação de Schrödinger é obtida a partir da (VI.3.1) e (VI.3.3), fazendo a identificação

$$\rho(\vec{q}, t) \rightarrow \psi(\vec{q}, t+\epsilon) \quad (\text{VI.3.4})$$

$$\begin{aligned} -\beta &\rightarrow \frac{1}{\hbar} \epsilon \\ \epsilon &\rightarrow 2\tau \end{aligned} \quad . \quad (\text{VI.3.5})$$

Assim,

$$\psi(\vec{q}, t+\epsilon) = \frac{1}{A} \int \exp(\frac{1}{2\hbar} \epsilon g_{jk} \dot{q}^j \dot{q}^k) \psi(\vec{q}', t) g^{1/2}(\vec{q}') \prod_{s=1}^n d^s q' \quad (\text{VI.3.6})$$

e

$$\frac{1}{A} \int \exp\left(\frac{i\epsilon}{2\hbar} g_{jk} \dot{q}^j \dot{q}^k\right) g^{1/2} \prod_{r=1}^n \pi dq^r = \frac{(2\pi i\hbar\epsilon)^{n/2}}{A} \left[1 - \frac{(i\hbar\epsilon)}{6} R + O(\epsilon^2)\right] = 1$$

(VI.3.7)

onde no cálculo desta última integral fizemos, como antes, a mudança de variáveis

$$q^j - q'^j \equiv q^j(t+\epsilon) - q^j(t) = \Delta q^j, \quad j = 1, 2, \dots, n$$

e escrevemos os g 's e os q 's como função dos Δq 's.

Procedemos agora ao desenvolvimento de VI.3.6) exata - mente como no Capítulo II. Encontramos

$$\psi(\vec{q}, t) + \epsilon \frac{\partial \psi}{\partial t} + \dots = \frac{(2\pi i\hbar\epsilon)^{n/2}}{A} \left[\psi(\vec{q}, t) + i\hbar\epsilon \left(\frac{1}{2} \frac{1}{g^{1/2}} \frac{\partial}{\partial q^m} \left(g^{1/2} g^{mn} \frac{\partial \psi}{\partial q^n} \right) \right) - \frac{R}{6} \psi(\vec{q}, t) \right]$$

e usando (VI.3.7) obtemos finalmente

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{1}{g^{1/2}} \frac{\partial}{\partial q^j} \left(g^{1/2} g^{jk} \frac{\partial \psi}{\partial q^k} \right). \quad (\text{VI.3.8})$$

A equação (VI.3.8) não coincide portanto com o resultado (II.2.8). Assim, tendo em vista nossa proposta para o propagador, a equação de Schrödinger não deve, no espaço curvo, ser obtida como uma extensão analítica de um processo estocástico.

APÊNDICE A

No Capítulo IV consideramos o movimento Browniano de uma partícula imersa em um líquido. No cálculo do movimento e das funções da correlação para a partícula fizemos a afirmação que a temperatura do banho era dada pela relação $k_B T = \frac{\kappa m}{\gamma}$. Neste apêndice pretendemos provar esta relação^(*).

Focalizemos nossa atenção sobre um "ensemble" de sistemas identicamente preparados onde cada um dos componentes satisfaz a equação de Langevin na ausência de um campo externo

$$\frac{dp_j}{dt} = f_j(t), \quad j = 1, 2, \dots, n \quad . \quad (A.1)$$

A força $f(t)$ contém o efeito do meio no qual a partícula está contida bem como uma componente de natureza estocástica.

Considerando (A.1) em sua forma integrada e tomando a média no "ensemble" de ambos os lados, podemos escrever

$$\langle \Delta p_j \rangle = \int_t^{t+\Delta t} \langle f_j(t') \rangle dt' \quad (A.2)$$

onde Δt é um intervalo de tempo macroscopicamente pequeno porém é grande sobre escala microscópica de modo que

$$\Delta t > \tau$$

onde τ é o tempo de correlação da ordem de meio período das flutuações da força $f(t)$.

Vamos nos deter sobre um pequeno sistema A composto de partícula e as moléculas do líquido na vizinhança imediata da par

(*) Parte da matéria aqui apresentada compõe a seção 15-2 da referência (18).

tícula. Todo o resto do líquido constitui um grande banho térmico, B. Supomos que em um intervalo de tempo arbitrário a velocidade da partícula, considerada como um parâmetro, seja $v(t)$. Em uma primeira aproximação o sistema A pode ser considerado em uma situação de equilíbrio tal que $\langle f \rangle = 0$ e onde a probabilidade de um estado de energia E_r é denotada por $P_r^{(0)}$. Em uma aproximação de ordem superior devemos investigar como $\langle f \rangle$ é afetado pelo movimento da partícula. Consideremos então a situação em um tempo posterior $t' = t + \Delta t$ quando a partícula tem a velocidade $v(t + \Delta t')$. Este movimento afeta o equilíbrio do meio e o valor de f , nestas circunstâncias, deve conter uma parte de variação lenta responsável pela posterior condição de equilíbrio para a partícula. No entanto após um intervalo de tempo da ordem de τ as interações entre as moléculas do líquido têm novamente restabelecido o equilíbrio o qual é consistente com o novo valor do parâmetro $v(t + \Delta t')$.

Assim, em vista do equilíbrio, o meio B será encontrado, com igual probabilidade, em qualquer um de seus estados acessíveis.

Vamos supor que no intervalo de tempo $\Delta t' > \tau$ a velocidade da partícula muda por $\Delta v(\Delta t')$ e correspondentemente a energia de B muda de E' para $E' + \Delta E'(\Delta t')$. O número de estados acessíveis a B muda de $\Omega(E')$ para $\Omega(E' + \Delta E')$.

No equilíbrio a probabilidade de ocorrência de um dado estado E_r de A é proporcional ao correspondente número de estados $\Omega(E)$, acessíveis ao banho térmico B

$$P = C \Omega'(E_r) \Omega(E') .$$

A probabilidade de ocorrência da mesma configuração r nos tempos t e $t + \Delta t'$ é dada por

$$\frac{P_r(t + \Delta t')}{P_r^{(0)}(t)} = \frac{\Omega(E' + \Delta E')}{\Omega(E')} = 1 + \frac{\Delta E' \partial}{\partial E'} \ln \Omega = 1 + \beta \Delta E'$$

Assim, .

$$P(t + \Delta t') = P_r^{(o)} (1 + \beta \Delta E') .$$

No tempo $t + \Delta t'$ o valor médio de f_k é dado por

$$\langle f_k \rangle = \sum_r P_r(t + \Delta t') f_{k(r)} = \sum_r P_r^{(o)} (1 + \beta \Delta E') f_{k(r)} = \langle (1 + \beta \Delta E') f_k \rangle_o$$

onde o índice (o) significa equilíbrio.

Desde que $\langle f \rangle_o = 0$, temos

$$\langle f_k \rangle = \beta \langle f_k \Delta E' \rangle_o . \quad (A.3)$$

Em (A.2) t é tal que $\Delta t \gg \tau$ e $\Delta t'$ também é suficientemente grande que $\Delta t' = t' - t \gg \tau$.

O aumento da energia de B no tempo $t' - t$ é simplesmente o negativo do trabalho feito por f sobre a partícula. Assim,

$$\Delta E' = - \int_t^{t'} f_j dq^j \approx - \dot{q}^j \int_t^{t'} f_j(t'') dt''$$

onde temos feito a estimativa que $q^j(t)$ não varia tão acentuada - mente quanto f para tempos da ordem $\Delta t'$.

Portanto de (A.3)

$$\begin{aligned} \langle f_k(t') \rangle &= - \beta \langle f_k(t') \dot{q}^j(t) \int_t^{t'} f(t'') dt'' \rangle \\ &= - \beta \dot{q}^j(t) \int_t^{t'} dt'' \langle f_k(t') f_j(t'') \rangle_o \end{aligned} \quad (A.4)$$

onde $\dot{q}^j(t)$ neste último resultado já é o valor médio da componente j da velocidade.

Retornando à equação (A.2) escrevemos

$$\begin{aligned}
\langle \Delta p_k \rangle &= -\beta \dot{q}^j(t) \int_t^{t+\Delta t} dt' \int_t^{t'} dt'' \langle f_k(t') f_j(t'') \rangle_0 \\
&= -\beta \dot{q}^j(t) \int_t^{t+\Delta t} dt' \int_{t-t'}^0 ds \langle f_k(t') f_j(t'+s) \rangle_0
\end{aligned}$$

(A.5)

onde fizemos a mudança de variáveis $s = t'' - t'$.

As integrais em (A.5) podem ser reescritas de modo que

$$\begin{aligned}
\int_t^{t+\Delta t} dt' \int_{t-t'}^0 ds \langle f_k(t') f_j(t'+s) \rangle_0 &= \int_{-\Delta t}^0 ds \int_{t-s}^{t+\Delta t} dt' \langle f_k(t') f_j(t'+s) \rangle_0 \\
&= \int_{-\Delta t}^0 ds \langle f_k(t') f_j(t'+s) \rangle (s+\Delta t) = \\
&= \Delta t \int_{-\Delta t}^0 ds 2kg_{jk} \delta(s) = \Delta t k g_{jk} .
\end{aligned}$$

onde usamos (IV.2.2) e o fato que, no equilíbrio, $\langle f_k(t') f_j(t'+s) \rangle_0$ é independente de t' .

Usando (IV.2.6) e (A.5) ficamos com

$$\langle \Delta p_k \rangle = -\Delta t \frac{\gamma}{m} g_{kj} \dot{q}^j = -\beta \dot{q}^j \Delta t k g_{jk}$$

ou

$$\Delta t \dot{q}^j g_{jk} \left| \frac{\gamma}{m} - \beta k \right| = 0$$

$$\text{portanto } \frac{\gamma}{m} = \beta k .$$

APÊNDICE B

Nosso objetivo é deduzir a expressão para o coeficiente de difusão como aparece no Capítulo IV desta dissertação.

Começemos com a conservação do número total de partículas

$$\int_V \rho(\vec{q}, t) dV = N \quad (B.1)$$

onde $\rho(\vec{q}, t)$ é a função distribuição nas coordenadas e a integral estende-se sobre todo o espaço.

Por definição

$$\langle r^2 \rangle = \frac{1}{N} \int_V r^2 \rho(\vec{q}, t) dV \quad (B.2)$$

onde $r^2 = g_{jk} q^j q^k$ e para encontrar como $\langle r^2 \rangle$ depende de t , multiplicamos a equação da difusão por r^2 e integramos sobre r

$$\int_V r^2 \frac{\partial \rho}{\partial t} dV = D \int_V r^2 \nabla^2 \rho dV \quad (B.3)$$

O lado esquerdo nos dá

$$\int_V r^2 \frac{\partial \rho}{\partial t} dV = \frac{\partial}{\partial t} \int_V r^2 \rho dV = N \frac{\partial}{\partial t} \langle r^2 \rangle \quad (B.4)$$

o lado direito da (B.3) pode ser simplificado após o uso sucessivo do teorema da divergência

$$\begin{aligned} \int_V r^2 \nabla \cdot \nabla \rho dV &= \int_V \left[\nabla \cdot (r^2 \nabla \rho) - \nabla(r^2) \cdot \nabla \rho \right] dV = \int_S r^2 \nabla \rho \cdot d\vec{s} - \int_V \nabla(r^2) \cdot \nabla \rho dV = \\ &= - \int_V \nabla(r^2) \cdot \nabla \rho dV = - \int_V \left[\nabla \cdot (\rho \nabla r^2) - \rho \nabla^2 r^2 \right] dV = - \int_S \rho \nabla r^2 \cdot d\vec{s} + \int_V \rho \nabla^2 r^2 dV = \\ &= \int_V \rho \nabla^2 r^2 dV = 2n \int_V \rho dV = 2nN \end{aligned} \quad (B.5)$$

onde n é a dimensão do espaço. A função ρ deve desaparecer, quando $|\vec{r}| \rightarrow \infty$, mais rapidamente que $1/r^3$ a fim de que a normalização (B.1) seja possível. Assim, de (B.3), (B.4) e (B.5) resulta,

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle r^2 \rangle = 2 n D \quad . \quad (B.6)$$

Integrando com relação a t e levando-se em consideração que todas as partículas estão inicialmente em $\vec{r} = 0$, obtemos

$$\langle r^2 \rangle = 2 n D t \quad . \quad (B.7)$$

A equação de Langevin, na ausência de forças externas, tem a forma

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = - \frac{\gamma}{m} \vec{v} + \vec{F}'(t) \quad .$$

Multiplicando escalarmente ambos os lados por $\vec{r}$, obtemos

$$m \vec{r} \cdot \frac{d\vec{v}}{dt} = - \frac{\gamma}{m} \vec{r} \cdot \vec{v} + \vec{r} \cdot \vec{F}'(t) = m \left[\frac{d}{dt} (\vec{r} \cdot \dot{\vec{r}}) - \dot{r}^2 \right] \quad . \quad (B.8)$$

Vamos tomar a média no "ensemble" tendo em vista que $\langle \vec{r} \cdot \vec{F}' \rangle = \langle r \rangle \langle F' \rangle$ dado o caráter rapidamente flutuante da força F . Assim,

$$m \left\langle \frac{d}{dt} (\vec{r} \cdot \dot{\vec{r}}) \right\rangle = n k_B T - \frac{\gamma}{m} \langle \vec{r} \cdot \dot{\vec{r}} \rangle \quad (B.9)$$

onde usamos o teorema da equipartição

$$\frac{1}{2} m \langle \dot{\vec{r}}^2 \rangle = \frac{n}{2} k_B T \quad .$$

A relação (B.9) é uma equação diferencial bastante simples cuja solução tal que $r = 0$ quando $t = 0$ é

$$\langle \vec{r} \cdot \dot{\vec{r}} \rangle = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \langle r^2 \rangle = \frac{m}{\gamma} n k_B T \left(1 - e^{-\frac{\gamma}{m^2} t} \right) \quad (B.10)$$

Integrando uma vez mais, obtemos

$$\langle r^2 \rangle = \frac{2mnk_B T}{\gamma} \left[t - \frac{m^2}{\gamma} \left(1 - e^{-\frac{\gamma}{m^2} t} \right) \right] . \quad (B.11)$$

Efeitos de difusão ocorrem na hipótese de $t \gg m^2/\gamma$ e neste caso (B.11) torna-se

$$\langle r^2 \rangle = \frac{2mnk_B T t}{\gamma} . \quad (B.12)$$

Comparando (B.7) com (B.12) temos finalmente $D = mk_B T/\gamma$.

APÊNDICE C²²

Vamos supor que um sistema clássico, caracterizado pela Hamiltoniana H , é perturbado por uma força externa $F(t)$ atuando através da variável dinâmica A , isto é, a Hamiltoniana total do sistema é dada por

$$H_T = H + H' \quad (C.1)$$

com

$$H' = -A F(t) \quad (C.2)$$

Consideremos efeitos lineares produzidos por $F(t)$. Para tais efeitos o princípio da superposição é válido e, assim, apreciamos uma componente de Fourier particular da força externa

$$F(t) = F_0 e^{-i\omega t + \delta t} \quad (C.3)$$

$\delta \rightarrow 0^+$ correspondendo ao estabelecimento do processo adiabático da perturbação.

A equação de Liouville fornece a evolução da função distribuição ρ_T ,

$$\frac{\partial \rho_T}{\partial t} = \{H_T, \rho_T\} \quad (C.4)$$

onde o símbolo $\{ \}$ denota o parêntese de Poisson.

Vamos decompor ρ_T em duas partes: a função distribuição não perturbada ρ_0 e a parte perturbada ρ . Mantendo somente termos em F_0 temos para a equação (C.4) obtemos

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \{H, \rho\} - F(t) \{A, \rho_0\} \quad (C.5)$$

Se supomos que o sistema esteja em equilíbrio térmico antes que a perturbação seja efetivada a solução de (C.5) é dada por

$$\rho = - \int_{-\infty}^t \left[\exp i L(t-t') \{A, \rho_0\} \right] F(t') dt' \quad (C.6)$$

onde L é o operador de Liouville, que operando sobre uma variável dinâmica significa

$$L.B = -i\{H, B\} \quad (C.7)$$

Se estamos interessado em calcular as variações do valor médio da variável dinâmica B devido a ação do campo externo devemos calcular

$$\Delta B = \langle B \rangle - \langle B \rangle_0 = \int d\Omega \rho_T B - \int d\Omega \rho_0 B \quad (C.8)$$

onde $\int d\Omega$ é a integral no espaço das fases.

Substituindo eq. (C.6) em (C.8) e rearranjando a expressão por uma integração por partes obtemos

$$\Delta B = \int d\Omega \int_{-\infty}^t \{A, \rho_0\} F(t') B(t-t') dt' \quad (C.9)$$

onde

$$B(t-t') = \left[\exp -iL(t-t') \right] B \quad (C.10)$$

Integrando uma vez mais por partes e fazendo a mudança de variáveis $t-t' = \tau$ temos

$$\Delta B = F_0 e^{-i\omega t + \delta t} \int d\Omega \int_0^{\infty} \rho_0 \{A, B(\tau)\} e^{i\omega \tau - \delta \tau} d\tau \quad (C.11)$$

A razão $\Delta B / F_0 e^{-i\omega t + \delta t}$ é chamada a susceptibilidade χ_{AB} , onde B é a variável dinâmica medida e A é a variável dinâmica associa-

da ao campo externo,

$$\chi_{AB} = \left\langle \int_0^{\infty} \dot{A}(0) B(\tau) e^{i\omega\tau - \delta\tau} d\tau \right\rangle \quad (C.12)$$

Integrando (C.12) por partes retornamos à eq. (C.9), ou

$$\chi_{AB} = -\beta \int_0^{\infty} \dot{A}(0) B(\tau) e^{i\omega\tau - \delta\tau} d\tau, \quad (C.13)$$

onde usamos o fato que $\rho_0 \approx \exp(-\beta H)$ e assim

$$\{A, \rho_0\} = -\beta \rho_0 \{A, H\}. \quad (C.14)$$

A susceptibilidade χ_{AA} tem a propriedade de desaparecer tão rapidamente quanto ω^{-2} para $\omega \gg$

Para provar esta afirmação vamos desenvolver χ_{AA} em ω^{-n} ,

$$\chi_{AA} = \frac{\beta}{i\omega - \delta} \langle \dot{A}(0) A(0) \rangle - \frac{\beta}{(i\omega - \delta)^2} \langle \dot{A}(0) \dot{A}(0) \rangle + o(\omega^{-3}) \quad (C.15)$$

O fato que $\langle \dot{A}(0) A(0) \rangle = 0$ é fácil de provar por integração por partes e reflete a invariância da média estatística sobre translações no tempo.

BIBLIOGRAFIA

1. FEYNMAN, R.P., Rev. Mod. Phys. 20, 367 (1948)
2. DIRAC, P.A.M., The Principles of Quantum Mechanics (the Clarendon Press, Oxford, 1958).
3. VAN VLECK, J.H., Proc. Natl. Acad. Sci. 14, 178 (1928)
4. PAULI, W., Feld quantisierung Lecture notes, Zurich (1950 - 1951).
5. CHENG, K.S., J. Math. Phys. 13, 1723 (1972)
6. DE WITT, B.S., Rev. Mod. Phys. 29, 377 (1957)
7. MARINOV, M.S., Phys. Rep. 60, n^o 1, 1 (1980)
8. FADDEEV, L.D., Theor. and Math. Phys. 1, 1 (1970)
9. FRADKIN, E.S. and VILKOVISKY, G.A., Quantization of relativistic systems with constraints, CERN preprint (1977)
10. DIRAC, P.A.M., Lectures on Quantum Mechanics (Yeshiva University New York, 1964).
11. DE WITT, B.S., Phys. Rev. 85, 653 (1952)
12. MILLER, W.H., Advances in Chemical Physics 25, 69 (1974)
13. WILF, H.S., Mathematics for the Physical Science (John Wiley and Sons, New York, 1914)
14. SOKOLNIKOFF, I.S., Tensor Analysis (John Wiley and Sons, New York, 1964).
15. KUBO, R., Response, Relaxation and Fluctuations, lectures notes in Physics, Vol. 31, Ed. J. Ehlers et al., Springer Verlag, Berlin (1974).
16. ARFKEN, G., Mathematical Methods for Physicists (Academic Press New York, 1970)
17. LOBO, R e GOMES, L.C., Rev. Bras. Fís. 9, 797 (1979)
18. REIF, F., Fundamentals of Statistical and thermal Physics (McGraw-Hill, Inc., New York, 1965).
19. CHANDRASEKHAR, S., Rev. Mod. Phys., 15, 3 (1943)

20. WANG, M.C. and UHLENBECK, G.E., Rev. Mod. Phys. 17, 113 (1945)
21. LOBO, R; ROBINSON, J.E. and RODRIGUES, S., J. Chem. Phys., 59
5992 (1973)
22. KUBO, R., J. Phys. Soc. Japan 12, 570 (1957)