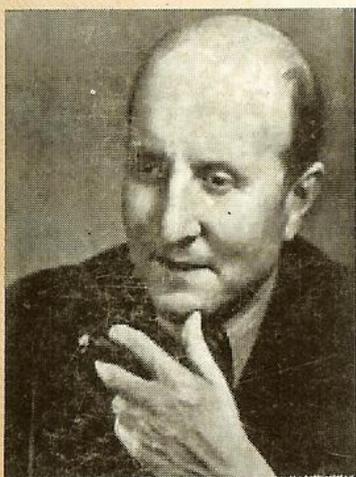


Instituto de Física Universidade de São Paulo

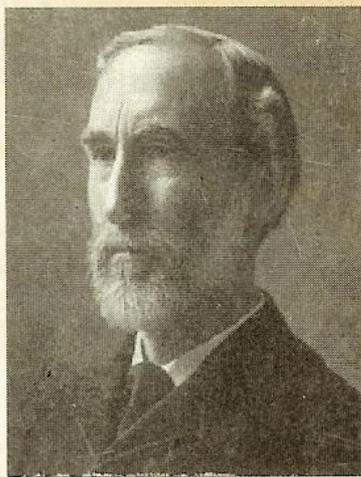
*Instituto de Física, Universidade de São Paulo, CP 66.318
05315-970, São Paulo, SP, Brasil*

Publicação IF – 1657/2010

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Física
Cidade Universitária
Caixa Postal 66.318
05315-970 - São Paulo - Brasil



Carathéodory

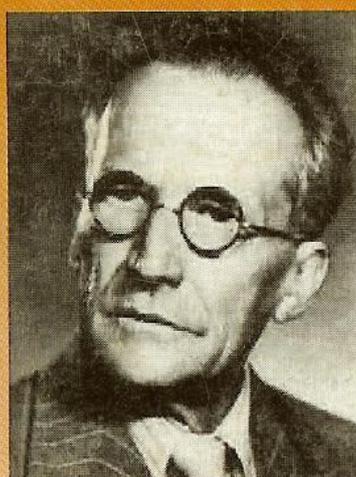


Gibbs

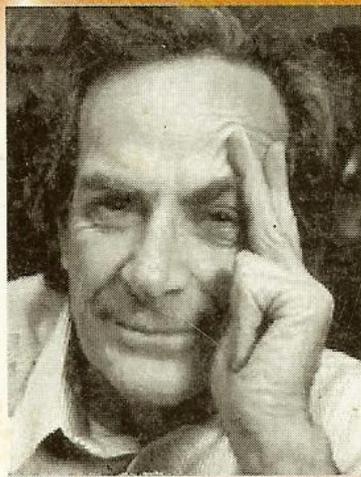


Boltzmann

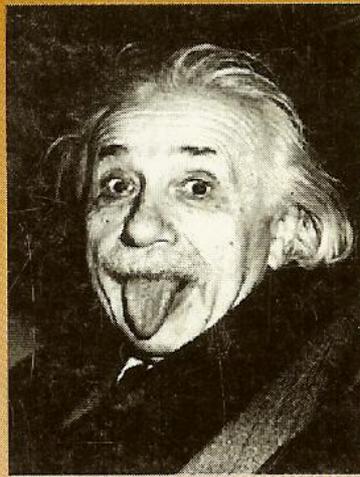
ASPECTOS CONTEMPORÂNEOS DA FÍSICA



Schrödinger



Feynman



Einstein

*José Maria Filardo Bassalo
Mauro Sérgio Dorsa Cattani
Antônio Boulhosa Nassar*

**Aspectos Contemporâneos
da Física**

José Maria Filardo Bassalo
Mauro Sérgio Dorsa Cattani
Antonio Boulhosa Nassar

Aspectos Contemporâneos da Física



EDITORA
UNIVERSITÁRIA
U F P A

Belém – 2000

Para:

Célia, Maria Luiza, Isabela

Trabalho de
Física
de
Célia, Maria Luiza e Isabela
para o curso de Física
do Departamento de Física
da Universidade Federal do Paraná
em 2014.
Prof. Dr. Paulo de Tarso Santos
EM FÍSICA, do Departamento
de Física do Paraná. A edição dos

CAPÍTULO 1

ASPECTOS CONTEMPORÂNEOS DA

TERMODINÂMICA¹

1.1 INTRODUÇÃO

Via de regra, os livros textos que estudam a **Termodinâmica**^[1–3] apresentam a troca de calor elementar que ocorre numa transformação realizada por um sistema termodinâmico, com uma notação diferente do Cálculo Elementar, isto é, usam, por exemplo, δQ , ao invés de dQ . Essa notação é usada para chamar a atenção do leitor de que a troca de calor elementar não é uma **diferencial exata** e, portanto, sua integral ao longo de um caminho fechado não é nula: $\oint_C \delta Q \neq 0$. Essa diferença, aparentemente insignificante, entre dQ e δQ , decorre do fato de que δQ é uma **forma diferencial exterior** que não é exata. Assim, nesse artigo, vamos desenvolver as **Leis da Termodinâmica** usando apenas o aspecto operacional do Cálculo (Diferenciação e Integração) Exterior envolvendo esse tipo de forma, sem contudo, apresentar um estudo mais profundo da relação conceitual entre as formas diferenciais e as variáveis termodinâmicas. Esse estudo pode ser visto, por exemplo, no volume 2 do excelente livro **A Course in Mathematics for Students of Physics**, de P. Bamberg e S. Sternberg,^[4] cuja leitura, aliás, nos inspirou a escrever este artigo. Para que o leitor possa acompanhar as operações do **Cálculo Exterior**, cujos primeiros estudos foram feitos pelo matemático francês Élie Cartan (1869-1951),

¹A primeira versão desse artigo foi publicada na *ContactoS* 32: 27-44 (1999) e assinada por *José Maria Filardo Bassalo* e *Mauro Sérgio Dorsa Cattani*.

na década de 1920, os seus principais resultados são apresentados no Apêndice, encontrado no final do livro.

1.2 LEIS DA TERMODINÂMICA

1.2.1 Lei Zero da Termodinâmica

Definição 1.2.1: Um **sistema termodinâmico**, uma parte isolada do Universo que é objeto de estudo, é caracterizado por **parâmetros termodinâmicos** que são quantidades macroscópicas (\mathbf{X}_i) medidas experimentalmente. Um conjunto desses parâmetros define um **estado termodinâmico** representado por uma função \mathbf{f} , satisfazendo a equação:

$$f(\mathbf{X}_i) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (\text{Equação de Estado})$$

Observações

1. A menos que seja especificado ao contrário, um estado termodinâmico representa sempre um **estado de equilíbrio**, ou seja, um estado que não muda com o tempo. Na descrição de cada um desses estados há certas funções que representam um papel importante e que se denominam **variáveis de configuração**. O conjunto de estados de equilíbrio de um sistema tem a estrutura de uma variedade diferenciável \mathbf{M} de um espaço vetorial de dimensão finita, e as variáveis de configuração representam um sistema de coordenadas locais desse espaço. Essas variáveis são de dois tipos: **extensivas** e **intensivas** ($\mathbf{X}_k, \mathbf{Y}_k$; $k = 1, 2, \dots, m$) e sempre aparecem aos pares. As primeiras dependem ou são proporcionais a um fator de escala global do sistema; as segundas não dependem, e são do tipo mecânico, ou seja, não estão associadas a trocas de temperatura e nem de calor.

1.1. No caso de um gás, as variáveis de configuração são: **pressão** \mathbf{P} (intensiva), **volume** \mathbf{V} (extensiva), e **temperatura** \mathbf{T} (intensiva).

1.2. Costuma-se representar a equação de estado termodinâmico de um gás - a função $\mathbf{f}(\mathbf{P}, \mathbf{V}, \mathbf{T})$ - por uma

superfície (variedade) no espaço tridimensional: **P-V-T**. A projeção dessa superfície nos planos coordenados (**P-V**), (**P-T**) e (**V-T**) dão, respectivamente, os seguintes diagramas: **diagrama P-V**, **diagrama P-T** e **diagrama V-T**.

1.3. Para um **gás ideal**, a equação de estado foi obtida pelo físico francês Emile Clapeyron (1799-1864), em 1834, conhecida como a **equação de Clapeyron**:

$$P V = n R T, \quad (1.2.1.1)$$

onde **R** = 8,315 joule/(mol Kelvin) é a **constante universal dos gases** e **n** é o **número de moles**.

2. Quando há mudanças nas condições externas de um estado termodinâmico, devido à **interação** do sistema com o resto do Universo, diz-se que o mesmo sofreu uma **transformação**. Esta é dita **quasi-estática** quando ela ocorre lentamente de modo que em qualquer instante o sistema pode ser considerado aproximadamente em equilíbrio. Ela é dita **reversível** se o sistema retrocede quando as condições externas também retrocederem. Enquanto toda transformação reversível é quasi-estática, a situação inversa nem sempre é verdadeira. As trajetórias $\Gamma(t)$ seguidas pelo estado termodinâmico numa transformação (quasi) reversível recebem nomes específicos, como **isotérmicas** ($T = \text{constante}$), **isobáricas** ($P = \text{constante}$), **isovolumétricas** ou **isométricas** ($V = \text{constante}$), **adiabáticas** (troca de calor constante) etc.

Lei Zero da Termodinâmica

Existe uma forma especial de interação entre dois sistemas, chamada **contacto térmico**, na qual os estados de equilíbrio do sistema combinado deles constituem um subconjunto de um conjunto de pares de estados de equilíbrio dos sistemas iniciais. Por exemplo, se \mathbf{p}_1 é o estado de equilíbrio do primeiro sistema e \mathbf{p}_2 o do segundo, quando os dois sistemas

são levados a um contacto térmico os mesmos tenderão a um estado de equilíbrio $(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)$, onde \mathbf{q}_1 é um novo estado de equilíbrio do primeiro sistema e \mathbf{q}_2 do segundo. Desse modo, diz-se que os dois sistemas estão em **equilíbrio térmico**. Em 1909, o matemático alemão Constantin Carathéodory (1873-1950) apresentou um conceito matemático para a temperatura ao desenvolver o seguinte raciocínio. É um fato experimental que se dois corpos estão em equilíbrio térmico deve existir uma relação entre seus parâmetros termodinâmicos. Portanto, se os corpos 1 e 2 estão em equilíbrio térmico, assim como os corpos 2 e 3, então 1 e 3 também deverão estar em equilíbrio térmico. Desse fato, Carathéodory concluiu que existe uma temperatura empírica que é a mesma para todos os corpos em equilíbrio térmico. Em outras palavras, isso significa dizer que a classe de equivalência de todos os sistemas em equilíbrio térmico é chamada **temperatura abstrata**, e o sistema escolhido que dá o valor numérico da mesma é chamado **termômetro**. Esse postulado de Carathéodory foi mais tarde reconhecido como a **Lei Zero da Termodinâmica**:

Dois sistemas em equilíbrio térmico com um terceiro estão em equilíbrio térmico entre si.

Observação

A **Lei Zero da Termodinâmica** propõe a temperatura como uma variável intensiva ($\mathbf{Y}_0 = \mathbf{T}$), porém de caráter não mecânico, isto é, não está associada *a priori* com outra variável extensiva.

1.2.2 Primeira Lei da Termodinâmica

É oportuno chamar a atenção do leitor que, conforme dissemos na Introdução, usaremos apenas o aspecto operacional das formas diferenciais definidas a seguir. Um estudo mais detalhado sobre as relações conceituais entre as mesmas e as variáveis termodinâmicas pode ser visto em Bamberg e

Sternberg,^[4] conforme já dissemos.

Definição 1.2.2: Define-se o **trabalho elementar** ω realizado por um sistema termodinâmico como a 1-forma diferencial linear, dada por:

$$\omega = Y_1 dX_1 + \dots + Y_m dX_m, \quad (1.2.2.1a)$$

onde $(\mathbf{Y}_i, \mathbf{X}_i)$ forma o par associado entre variáveis intensivas e extensivas. Registre-se que não incluímos na expressão acima o termo $\mathbf{Y}_0 dX_0$, uma vez que a temperatura (\mathbf{Y}_0) não está associada a nenhum trabalho mecânico e, portanto, conforme dissemos anteriormente, não existe nenhuma variável extensiva *a priori* a ela associada.

O **trabalho total** \mathbf{W} realizado por um sistema ao longo de qualquer curva γ (quasi) reversível é dado, aproximadamente, por:

$$W(\gamma) = \int_{\gamma} \omega. \quad (1.2.2.1b)$$

Observações

1. No caso de o sistema termodinâmico ser um **gás**, teremos:

$$\omega = \pm P dV, \quad (1.2.2.1c,d)$$

onde o sinal mais (+) refere-se ao trabalho realizado pelo gás, e o sinal menos (-), sobre o gás.

2. Experimentalmente, observa-se que o trabalho realizado por (ou sobre) um sistema termodinâmico depende do tipo de transformação. Portanto, para um ciclo, teremos:

$$\oint \omega \neq 0.$$

Por outro lado, usando-se o **Teorema de Stokes Generalizado** (T.1.1) na expressão acima, teremos:

$$\oint \omega = \int d\omega \neq 0 \quad \rightarrow \quad d\omega \neq 0.$$

Definição 1.2.3: Define-se a **quantidade de calor elementar**, ou simplesmente **calor elementar** α adicionado ou retirado a um sistema termodinâmico, como a 1-forma diferencial linear, dada por:

$$\alpha = \Lambda dX + C dY, \quad (1.2.2.1a)$$

onde Λ e C são funções definidas na variedade \mathbf{M} dos estados de equilíbrio e \mathbf{X} , \mathbf{Y} são as variáveis (extensiva e intensiva) de configuração. O **calor total** Q adicionado ou retirado por um sistema, que está isolado termicamente (adiabático), ao longo de qualquer curva γ (quasi) reversível (processo quasi-estático) é dado, aproximadamente, por:

$$Q(\gamma) = \int_{\gamma} \alpha. \quad (1.2.2.1b)$$

Observações

1. Para um gás, considerando-se as variáveis de configuração \mathbf{V} , \mathbf{T} ou \mathbf{P} , \mathbf{T} , teremos, respectivamente:

$$\alpha = \Lambda_V dV + C_V dT, \quad (1.2.2.1c)$$

$$\alpha = \Lambda_P dP + C_P dT. \quad (1.2.2.1d)$$

1.1. Até a metade do Século XIX, pensava-se que o calor fosse uma forma fechada, isto é, acreditava-se que existia uma função C , chamada **calórico**, representando o “total de calor em um sistema” tal que:

$$\alpha = dC. \quad \left(\begin{array}{l} ddC = 0 \text{ [Lema de Poincaré (A.3.1c)]} \\ \rightarrow d\alpha = 0 \end{array} \right)$$

Acreditava-se, portanto, que o “calórico” em um sistema seria alterado pela quantidade de calor adicionada ao mesmo. Tal crença levou a uma confusão entre os conceitos de “calor” e “temperatura”. Assim, os partidários da teoria do “calórico” supunham que a temperatura de um corpo “refletia o total de calor que ele continha”. Essa mesma crença levou-os a apresentar o conceito de “calor latente”. Com efeito, de um modo geral, quando se adiciona calor a um corpo ele aumenta a sua temperatura. No entanto, existem situações em que o calor adicionado apenas aumenta o volume ou altera a pressão do sistema considerado, mantendo a temperatura constante, como acontece, por exemplo, na fusão do gelo e na vaporização da água. Parecia, portanto, que o calor estava “latente” ou “escondido”. Em vista disso, historicamente, as funções Λ_V e Λ_P representam, respectivamente, o **calor latente de dilatação** (relativo ao volume) e o **calor latente de compressão** (relativo à pressão). Registre-se que o **calórico** foi proposto pelo químico francês Antoine Laurent Lavoisier (1743-1794), em 1777.

1.2. As funções C_V e C_P representam, respectivamente, a **capacidade calorífica a volume constante** e a **capacidade calorífica à pressão constante**. Quando a capacidade calorífica é referida à unidade de massa ou à de mol, ela se denomina **calor específico c**. Essas funções são ligadas por uma expressão obtida pelo médico alemão Julius Robert Mayer (1814-1878), em 1842, conhecida como **Relação de Mayer**, válida para um gás perfeito:

$$C_P - C_V = n R. \quad (1.2.2.2)$$

1.3. Experimentalmente, observa-se que o calor total de um sistema depende do tipo de transformação. Portanto, para um ciclo, teremos:

$$Q(\gamma) = \oint_{\gamma} \alpha \neq 0 \quad \iff \quad d\alpha \neq 0.$$

Esse resultado mostra que α é uma forma não fechada.

2. Um **reservatório de calor**, ou simplesmente **reservatório**, é um sistema tão grande que o ganho ou a perda de uma certa quantidade de calor não muda sua temperatura.

3. Um sistema é dito **isolado termicamente** se não há nenhuma troca de calor entre ele e o ambiente externo. O **isolamento térmico** de um sistema pode ser conseguido envolvendo-o por uma **parede adiabática**. Assim, qualquer transformação sofrida por um sistema isolado termicamente é dita **transformação adiabática**. Em nosso mundo cotidiano, o isolamento térmico é aproximadamente conseguido por uma **garrafa de Dewar** ou **garrafa térmica** e, também, pelo isopor.

Primeira Lei da Termodinâmica

Até aqui, vimos que as 1-formas ω e α não são fechadas. Contudo, experimentalmente, observou-se que a sua soma é fechada, isto é:

$$d(\omega + \alpha) = 0.$$

Em vista do **Lema de Poincaré** [(A.3.1c)], a expressão acima pode ser escrita na forma [usando-se a expressão (1.2.2.1a)]:

$$\omega + \alpha = dU \rightarrow$$

$$dU - Y_1 dX_1 - \dots - Y_m dX_m - \alpha = 0, \quad (1.2.2.4a)$$

onde \mathbf{U} é uma função bem definida sobre um sistema termodinâmico (determinada a menos de uma constante aditiva) conhecida como **energia interna**. Assim, a **Primeira Lei da Termodinâmica** estabelece a existência de uma variável extensiva de estado e, portanto, o estado termodinâmico fica totalmente determinado pelas variáveis $(\mathbf{X}_k, \mathbf{Y}_k, \mathbf{T}, \mathbf{U})$.

Agora, consideremos um sistema termodinâmico que sofre um determinado processo de transformação que o leva de um estado (1) a um outro estado (2). Então, as expressões (1.2.2.1b), (1.2.2.2b), (1.2.2.4a) e o **Teorema Fundamental do Cálculo** nos mostram que:

$$\int \omega + \int \alpha = \int_1^2 dU \rightarrow$$

$$U(2) - U(1) - W = Q, \quad (1.2.2.4b)$$

onde **Q** representa o **calor total** fornecido ao sistema pelo processo e **W** o **trabalho total** realizado pelo sistema em decorrência desse mesmo processo. Contudo, enquanto **Q** e **W** dependem do mecanismo como o sistema é levado do estado (1) ao estado (2), a expressão (1.2.2.4b) mostra que a variável de estado **U** não depende daquele mecanismo. Esse resultado traduz a **Primeira Lei da Termodinâmica**:

**O conteúdo de calor de um sistema termodinâmico
pode ser mudado.**

Observações

1. A expressão (1.2.2.4b) mostra que o calor **Q** é uma grandeza física **derivada** e não **fundamental**, conforme salienta Bamberg e Sternberg,^[4] uma vez que ela é calculada pela diferença entre a energia interna (**U**) e o trabalho (**W**). Contudo, historicamente, o calor **Q** foi estudado como uma grandeza fundamental nas célebres experiências realizadas por Mayer, pelo físico inglês James Prescott Joule (1818-1889) e pelo físico e fisiologista alemão Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz (1821-1894), na década de 1840, para a determinação do **equivalente mecânico do calor J**. Com efeito, nessas experiências, eles estudaram o comportamento adiabático ($Q = 0$) de um sistema quando recebe uma quantidade externa de trabalho. Assim, tomando-se $Q = 0$ na expressão (1.2.2.4b), resultará:

$$W = U(2) - U(1).$$

Esse resultado significa dizer que se um sistema isolado termicamente é levado de um estado (1) a um outro estado (2) por aplicação de um trabalho externo, o total desse trabalho é sempre o mesmo não importa como esse trabalho foi aplicado. Recordemos que Joule estudou a produção de calor pela passagem da corrente elétrica em um fio condutor, assim como pela agitação da água colocada em um recipiente, por intermédio de pás acionadas por um peso suspenso em uma corda que passava por uma polia. Como resultado de suas pesquisas, Joule constatou que:

A quantidade de calor capaz de aumentar a temperatura de uma libra de água de 1°F é equivalente à força mecânica representada pela queda de 772 libras pelo espaço de um pé.

2. Quando um gás recebe uma certa quantidade de calor ($\alpha > 0$), é realizado um certo trabalho ω sobre o mesmo, provocando uma variação de sua energia interna U . Portanto, de acordo com as expressões (1.2.2.1d) e (1.2.2.4a), para esse sistema termodinâmico, a **Primeira Lei da Termodinâmica** é escrita na forma:

$$\alpha = P dV + dU. \quad (1.2.2.4c)$$

A expressão acima pode ser interpretada como uma relação entre várias 1-formas em uma variedade bidimensional cujas coordenadas são (V, U) , sobre a qual a **equação de estado**, função $P = P(V, U)$, é definida.

2.1. Uma **equação de estado** se representa por um sistema de equações:

$$f_j(X_k, Y_0, Y_k) = 0. \quad (1.2.2.4d)$$

onde $k = 1, 2, \dots, m$; $j = 1, 2, \dots, r < 2m$.

3. Sabemos, experimentalmente, que a 1-forma α não é fechada, ou seja: $d\alpha \neq 0$. Contudo, vejamos a condição para que a mesma fosse fechada. Para isso, procuremos uma 1-forma \mathbf{Q} , dada pela expressão:

$$\mathbf{Q} = P dV + dU,$$

tal que: $d\mathbf{Q} = 0$. Portanto, usando-se a expressão acima, o fato de que $P = P(V, U)$ e a Definição A.3, teremos:

$$\begin{aligned} d\mathbf{Q} = 0 &= dP \wedge dV + ddU = \\ &= \left[\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_U dV + \left(\frac{\partial P}{\partial U} \right)_V dU \right] \wedge dV \rightarrow \\ 0 &= \left(\frac{\partial P}{\partial U} \right)_V dU \wedge dV \rightarrow \underline{\left(\frac{\partial P}{\partial U} \right)_V = 0}. \end{aligned}$$

Portanto, para que \mathbf{Q} fosse fechada é necessário que $\left(\frac{\partial P}{\partial U} \right)_V$ seja sempre nulo, o que, contudo, ainda não foi observado para nenhum gás.^[4]

3.1. A notação $\left(\frac{\partial P}{\partial U} \right)_V$ usada acima para representar uma derivada parcial pode parecer redundante, uma vez que as demais variáveis permanecem constantes. Desse modo, ela deve ser interpretada da seguinte maneira. Seja uma forma diferencial exata no \mathbf{R}^n , ou seja:

$$df = \sum_{i=1}^n A_i dx_i, \quad (A_i = \frac{\partial f}{\partial x_i}).$$

Agora, considere uma superfície \mathbf{N} (variedade) descrita pela equação $h(x_i) = 0$ ($i = 1, 2, \dots$) tal que $\nabla h \neq 0$ para todo ponto \mathbf{p} que satisfaça $h(p) = 0$. Então $df|_{\mathbf{N}}$ é uma forma diferencial em \mathbf{N} , e também exata. O sistema linear não-homogêneo:

$$\sum_{i=1}^n A_i dx_i = df, \quad \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial h}{\partial x_i}\right) dx_i = 0,$$

pode resolver-se para, por exemplo, dx_i :

$$df|_N = \sum_{i=2}^n B_i dx_i, \quad B_i = \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)_{x_2, \dots, \hat{x}_i, \dots, x_n},$$

onde \hat{x}_i significa que tal variável se omite. O argumento se generaliza para r equações.^[5]

1.2.2.1 Aplicações da 1ª Lei da Termodinâmica

1. Capacidades Caloríficas: C_V , C_P . Para definir essas grandezas usando-se os resultados anteriores, consideremos a energia interna U definida em uma variedade bidimensional cujas coordenadas são (\mathbf{V}, \mathbf{T}) . Então:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT.$$

Levando-se a expressão acima na expressão (2.2.4c), teremos:

$$\begin{aligned} \alpha &= P dV + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV. \end{aligned}$$

Para o caso de uma transformação em que o volume V permaneça constante, virá:

$$(\alpha)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT.$$

Comparando-se a expressão acima com a expressão (1.2.2.2c) e usando-se a expressão (1.2.2.4c), verifica-se que:

$$(\alpha)_V = C_V dT = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \rightarrow$$

$$\underline{C_V} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (1.2.2.5a)$$

$$(\alpha)_V = dU \rightarrow \underline{dU = C_V dT} \quad (1.2.2.5b)$$

Consideremos, agora, a energia interna \mathbf{U} definida em uma variedade bidimensional cujas coordenadas são (\mathbf{P}, \mathbf{T}) . Então:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT.$$

Levando-se a expressão acima na expressão (1.2.2.4c), teremos:

$$\alpha = P dV + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT.$$

Para o caso de uma transformação em que a pressão \mathbf{P} permaneça constante, virá:

$$(\alpha)_P = P dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT.$$

Diferenciando-se a expressão (1.2.1.1), no caso em que a pressão \mathbf{P} é constante, substituindo-se na expressão acima e usando-se a **transformada de Legendre**:

$$P dV = n R dT - V dP,$$

virá:

$$(\alpha)_P = n R dT + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT = [n R + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P] dT.$$

Comparando-se a expressão acima com a expressão (1.2.2.2d) e usando-se a expressão (1.2.2.3), verifica-se que:

$$(\alpha)_P = C_P dT = (n R + C_V) dT = [n R + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P] dT \rightarrow$$

$$\underline{C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P} \quad (1.2.2.6a)$$

Usando-se a expressão (1.2.2.5a) obtém-se:

$$\underline{C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P} \quad (1.2.2.6b)$$

É oportuno registrar que esse resultado indica que a energia interna \mathbf{U} de um gás ideal só depende da temperatura: $U = U(T)$. Ele foi obtido experimentalmente por Joule, em uma das experiências que realizou para a determinação do equivalente mecânico da caloria, conhecida como a **expansão livre de um gás**. Nessa experiência, ele mergulhou dois recipientes, ligados por uma válvula, um evacuado e o outro contendo ar a uma pressão de ~ 20 atm, num calorímetro pequeno, contendo o mínimo possível de água e isolado termicamente. Após medir a temperatura inicial (\mathbf{T}_i) da água, Joule abriu a válvula, produzindo a expansão livre do ar, e tornou a medir a temperatura final (\mathbf{T}_f) da água. Ele observou que não houve nenhuma variação da temperatura, ou seja:

$$\Delta T = T_f - T_i = 0.$$

Ora, como a expansão do ar foi livre, ele não realizou nenhum trabalho externo, ou seja: $P dV = 0$. Portanto, considerando-se que o calorímetro estava isolado adiabaticamente ($\alpha = 0$), a expressão (1.2.2.4c) nos mostra que:

$$dU = 0 \quad \rightarrow$$

$U = \text{constante}$, nas transformações isotérmicas.

Essa mesma conclusão sobre a dependência $U(T)$ foi obtida por Joule e pelo físico inglês William Thomson (1824-1907), posteriormente Lord Kelvin (1892), em uma experiência que realizaram, em 1862, conhecida como **experiência do**

tampão poroso. Nessa experiência, a expansão livre usada por Joule é substituída por uma expansão de um gás, também adiabática, através de uma parede porosa (tampão), que reduz a pressão do gás. Assim, inicialmente, o gás tem um volume V_i e uma pressão P_i ; depois da expansão ele passa a ter um volume V_f e uma pressão P_f . Desse modo, o trabalho total (W) realizado nessa expansão será:

$$W = P_i (0 - V_i) + P_f (V_f - 0) = P_f V_f - P_i V_i.$$

Desse modo, considerando-se que a expansão é adiabática ($\alpha = 0$), a expressão (1.2.2.4c) nos mostra que a variação da energia interna ocorrida na expansão porosa é dada por:

$$U_f - U_i = -W = P_i V_i - P_f V_f \rightarrow$$

$$U_i + P_i V_i = U_f + P_f V_f = \text{constante.}$$

Essa função foi definida pelo físico-químico norte-americano Josiah Williard Gibbs (1839-1903), em 1875, e denominada “função calor sob pressão constante”, e representa a troca de calor nas reações químicas. Seu conceito como uma função de estado foi introduzido pelo físico-químico alemão Richard Mollier (1863-1935), em 1902, e o nome **entalpia** H para essa função foi cunhado pelo físico holandês Heike Kamerlingh-Onnes (1853-1926; PNF, 1913). Assim:

$$H = U + P V. \quad (1.2.2.7a)$$

Diferenciando-se a expressão acima e usando-se as expressões (1.2.1.1), (1.2.2.3) e (1.2.2.5b), resultará:

$$dH = dU + d(PV) = dU + d(n R T) = C_V dT + n R dT =$$

$$= (C_V + n R) dT \quad \rightarrow \quad \underline{dH = C_P dT}. \quad (1.2.2.7b)$$

2. **Calores Latentes:** Λ_V, Λ_P . Consideremos a energia interna \mathbf{U} definida em uma variedade bidimensional cujas coordenadas são (V, T) . Então:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT.$$

Levando-se a expressão acima na expressão (1.2.2.4c), teremos:

$$\begin{aligned} \alpha &= P dV + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV. \end{aligned}$$

Para o caso de uma transformação em que a temperatura \mathbf{T} permaneça constante, virá:

$$(\alpha)_T = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV.$$

Comparando-se a expressão acima com a expressão (1.2.2.2c), teremos:

$$(\alpha)_T = \Lambda_V dV = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV \rightarrow$$

$$\underline{\Lambda_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P} \quad (1.2.2.8a)$$

Consideremos, agora, a energia interna \mathbf{U} definida em uma variedade bidimensional cujas coordenadas são (P, T) . Então:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT.$$

Levando-se a expressão acima na expressão (1.2.2.4c), teremos:

$$\alpha = P dV + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT.$$

Diferenciando-se a expressão (1.2.1.1) e substituindo-se na expressão acima, virá:

$$\begin{aligned}\alpha &= n R dT - V dP + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT = \\ &= [n R + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P] dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T - V\right] dP.\end{aligned}$$

Para o caso de uma transformação em que a temperatura \mathbf{T} permaneça constante, virá:

$$(\alpha)_T = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T - V\right] dP.$$

Comparando-se a expressão acima com a expressão (1.2.2.2d), teremos:

$$(\alpha)_T = \Lambda_P dP = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T - V\right] dP \rightarrow$$

$$\underline{\Lambda_P = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T - V} \quad (1.2.2.8b)$$

3. Teorema de Reech: $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$. Diferenciando-se a expressão (1.2.1.1), virá:

$$P dV + V dP = n R dT = \frac{P V}{T} dT \rightarrow$$

$$\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = \frac{dT}{T}. \quad (1.2.2.9a)$$

Para uma transformação isotérmica ($T = \text{constante}$), teremos:

$$\left(\frac{dP}{dV}\right)_T = -\frac{P}{V}, \quad (1.2.2.9b)$$

Essa equação diferencial representa a transformação isotérmica. Para uma transformação adiabática ($\alpha = 0$), as expressões (1.2.1.1), (1.2.2.3), (1.2.2.4c) e (1.2.2.5b) nos mostram que:

$$\begin{aligned}
0 &= dU + P dV = C_V dT + n R T \frac{dV}{V} = \\
&= C_V dT + (C_P - C_V) T \frac{dV}{V} \rightarrow \\
\frac{dT}{T} &= - \left(\frac{C_P - C_V}{C_V} \right) \frac{dV}{V} = - (\gamma - 1) \frac{dV}{V}
\end{aligned}$$

Usando-se a expressão (1.2.2.9a), virá:

$$\begin{aligned}
\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} &= - (\gamma - 1) \frac{dV}{V} \rightarrow \\
\left(\frac{dP}{dV} \right)_\alpha &= - \gamma \frac{P}{V}. \quad (1.2.2.9c)
\end{aligned}$$

Essa equação diferencial representa a transformação adiabática. Dividindo-se as equações (1.2.2.9c) e (1.2.2.9b), teremos o teorema demonstrado pelo engenheiro naval francês Ferdinand Reech (1805-1884), em 1844, conhecido como **Teorema de Reech**:

$$\gamma = \frac{\left(\frac{dP}{dV} \right)_\alpha}{\left(\frac{dP}{dV} \right)_T}. \quad (1.2.2.10)$$

Esse teorema significa que γ é obtido pela relação entre os coeficientes angulares das transformações adiabática e isotérmica que passam em um mesmo ponto, no diagrama (P-V).

3.1. Esse teorema resolveu uma questão que ficou polêmica por muito tempo, qual seja, a do cálculo da velocidade do som no ar. O físico e matemático inglês Sir Isaac Newton (1642-1727), em 1687, havia afirmado que a velocidade do som \mathbf{c} era dada por:

$$\mathbf{c}^2 = \left(\frac{dP}{d\rho} \right)_T, \quad \rho = \frac{m}{V}, \quad \frac{P}{\rho} = P V = \text{constante}.$$

No entanto, durante mais de 100 anos, o valor experimental calculado para \mathbf{c} era cerca de 15% maior que o dado

pela **fórmula de Newton**. Foi o matemático francês Pierre Simon, Marquês de Laplace (1749-1827) quem, em 1816, corrigiu esse erro ao mostrar que a propagação do som no ar é um processo adiabático e não isotérmico, como considerou Newton e, portanto, o valor de c^2 que ele encontrara deveria ser multiplicado por γ , ou seja:

$$c^2 = \left(\frac{dP}{d\rho}\right)_\alpha = \gamma \left(\frac{dP}{d\rho}\right)_T.$$

Esse resultado concordou com a experiência, pois para o ar temos: $\sqrt{\gamma} = \sqrt{1,4} \simeq 1,18$.

1.2.3 Segunda Lei da Termodinâmica

Em 1824, o físico francês Nicolas Sadi Carnot (1796-1832) propôs uma **máquina de calor** (máquina ideal, sem atrito), que realiza um ciclo completo, de modo que a substância usada - vapor, gás ou outra qualquer - é levada de volta a seu estado inicial. Esse ciclo completo, **reversível**,^[6] mais tarde denominado de **ciclo de Carnot**, é composto de duas transformações isotérmicas e duas adiabáticas, da seguinte maneira. Inicialmente, o gás (ideal) encontra-se em um estado caracterizado por $(\mathbf{P}_1, \mathbf{V}_1, \mathbf{T}_1)$. Ele então é expandido isotermicamente até o estado $(\mathbf{P}_2, \mathbf{V}_2, \mathbf{T}_1)$, ao receber a quantidade de calor ($Q_1 > 0$) do exterior. Em seguida, ele é expandido adiabaticamente até o estado $(\mathbf{P}_3, \mathbf{V}_3, \mathbf{T}_2)$, sem troca de calor com o exterior. A partir daí, ele é comprimido. Primeiro, isotermicamente, levando-o ao estado $(\mathbf{P}_4, \mathbf{V}_4, \mathbf{T}_2)$, ocasião em que ele fornece a quantidade de calor ($Q_2 < 0$) ao exterior e, finalmente, o ciclo é completado com uma compressão adiabática que o leva ao estado inicial $(\mathbf{P}_1, \mathbf{V}_1, \mathbf{T}_1)$, sem troca de calor. Ora, como nas transformações isotérmicas a energia interna é conservada, segundo as expressões (1.2.1.1), (1.2.2.2b) e (1.2.2.4c), teremos:

$$\begin{aligned} Q_1 &= \int_1^2 P_1 dV = \\ &= n R T_1 \int_1^2 \frac{dV}{V} = n R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1.2.3.1a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Q_2 &= \int_3^4 P_3 dV = \\
&= n R T_2 \int_3^4 \frac{dV}{V} = n R T_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (1.2.3.1b)
\end{aligned}$$

Como as transformações (2 \rightarrow 3) e (4 \rightarrow 1) são adiabáticas, usando-se as expressões (1.2.1.1) e (1.2.2.9b), virá:

$$\frac{dP}{dV} = -\gamma \frac{P}{V} \rightarrow \ln(P V^\gamma) = \text{constante} \rightarrow$$

$$T V^{\gamma-1} = \text{constante}$$

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}; \quad T_2 V_4^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$$

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1} \rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad (1.2.3.2)$$

O rendimento η de uma máquina ideal que realiza esse ciclo reversível será (lembrar que $Q_2 < 0$):

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1}. \quad (1.2.3.4a)$$

Assim, usando-se as expressões (1.2.3.1a), (1.2.3.1b) e (1.2.3.2), a expressão (1.2.3.4a) ficará:

$$\eta = \frac{n R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - n R T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{n R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} \rightarrow$$

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \rightarrow \eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (1.2.3.4b)$$

Por outro lado, temos:

$$\eta = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} \rightarrow \eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}. \quad (1.2.3.4c)$$

Comparando-se as expressões (1.2.3.4b) e (1.2.3.4c), virá:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (1.2.3.5)$$

É oportuno observar que esse rendimento identifica-se com a **potência motriz do fogo** referida por Carnot, conforme pode-se concluir de suas palavras:

A potência motriz do fogo (calor) é independente dos agentes empregados para produzi-la; sua quantidade é determinada somente pelas temperaturas dos corpos entre os quais, no resultado final, ocorre a transferência do calórico.

O estudo do **ciclo de Carnot** visto acima mostra que para uma certa quantidade de calor ser convertida em trabalho há necessidade de haver duas fontes: uma quente e uma fria. Para que esse calor fosse convertido integralmente em trabalho, a fonte fria não deveria existir, ou seja, sua temperatura deveria ser nula. Foi isso que Kelvin afirmou em 1851:

É impossível realizar um processo (cíclico) cujo único efeito seja remover calor de um reservatório térmico e produzir uma quantidade equivalente de trabalho.

As conseqüências imediatas desse enunciado de Kelvin são as seguintes:

a) **A geração de calor por atrito a partir de trabalho mecânico é irreversível.**

b) **A expansão livre de um gás é um processo irreversível.**

Um outro tipo de processo irreversível foi estudado pelo físico alemão Rudolf Julius Emmanuel Clausius (1822-1888). Assim, em 1850, ele afirmou que:

É impossível realizar um processo (cíclico) cujo único efeito seja transferir calor de um corpo mais frio para um corpo mais quente.

Observe-se que, mais tarde, com o desenvolvimento da Termodinâmica, mostrou-se que os enunciados de Clausius e de Kelvin são equivalentes e, hoje, são traduzidos pelo **Teorema de Carnot**:

a) Nenhuma máquina térmica que opere entre uma dada fonte quente e uma dada fonte fria pode ter rendimento superior ao de uma máquina de Carnot:

$$\eta_I \leq \eta_R.$$

b) Todas as máquinas de Carnot que operem entre duas fontes (quente e fria) terão o mesmo rendimento:

$$\eta_R = \eta_{R'}.$$

Em 1854, Clausius começou a pensar que a transformação de calor em trabalho e a transformação de calor em alta temperatura para calor em baixa temperatura poderiam ser equivalentes. Desse modo, Clausius introduziu o conceito de **valor de equivalência** de uma transformação térmica, que era medido pela relação entre a quantidade de calor (ΔQ) e a temperatura (T) na qual ocorre a transformação. Por intermédio desse conceito físico, Clausius pôde então fazer a distinção entre processos reversíveis e irreversíveis. Assim, assumindo arbitrariamente que a transformação de calor de um corpo quente para um frio tenha um valor de equivalência positivo, apresentou uma nova versão para o seu enunciado de 1850:

A soma algébrica de todas as transformações ocorrendo em um processo circular somente pode ser positiva.

Em 1865, Clausius propôs o termo **entropia** (do grego, que significa **transformação**), denotando-o por **S**, em lugar do termo **valor de equivalência**, que havia usado em 1854. Portanto, retomando suas idéias sobre esse novo conceito físico, considerou um ciclo qualquer como constituído de uma sucessão de ciclos infinitesimais de Carnot e chegou ao célebre **Teorema de Clausius**. Em notação atual, usando-se a expressão (1.2.3.1), esse teorema é escrito na forma:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} + \dots + \frac{\Delta Q_i}{T_i} + \dots = \\ = \oint \frac{\delta Q}{T} = \oint dS \leq 0, \quad (1.2.3.6) \end{aligned}$$

onde o sinal de menor (<) ocorre para as transformações irreversíveis e o de igualdade (=), para as reversíveis.

Segunda Lei da Termodinâmica

Até aqui, apresentamos o desenvolvimento histórico-empírico da **Segunda Lei da Termodinâmica**. Agora, vejamos como essa lei foi tratada formalmente, via formas diferenciais exteriores, graças aos trabalhos pioneiros de Carathéodory, referido anteriormente, e do físico alemão Max Born (1882-1970; PNF, 1954), em 1921.

Em 1909, Carathéodory demonstrou o seguinte teorema:

Seja α uma forma diferencial linear com a propriedade de que para qualquer ponto arbitrário P existem pontos Q, arbitrariamente próximos de P, que não podem ser ligados a P por intermédio de curvas nulas de α .^[7] Então, localmente, existem funções f e g, tais que:

$$\alpha = f dg. \quad (1.2.3.7)$$

Essa expressão, contudo, não determina \mathbf{f} e \mathbf{g} completamente.

Esse teorema permitiu ao próprio Carathéodory, assim como, mais tarde, a Born, apresentarem uma formulação axiomática da **Termodinâmica**, considerando-se os enunciados de Clausius e de Kelvin sobre a segunda lei dessa parte da **Física**. Por exemplo, segundo esses enunciados, há certos tipos de trabalho realizados sobre um sistema termodinâmico isolado adiabaticamente, tal como um violento movimento, que não pode ser recuperado por intermédio de uma transformação adiabática reversível. Essa afirmação significa que essa situação pode ocorrer em pontos próximos do estado de equilíbrio, que é, exatamente, a situação descrita pelo **Teorema de Carathéodory**. Ou seja, existem estados termodinâmicos vizinhos que não podem ser ligados por uma curva reversível nula para a 1-forma α (calor elementar), curva essa denominada **curva adiabática reversível**.

Por outro lado, segundo vimos anteriormente, usando o conceito de **entropia S**, Clausius havia mostrado que a variação líquida de **S** em torno de qualquer ciclo é zero. Como ele definiu $\Delta\mathbf{S}$ como a relação entre a troca de calor (ΔQ) e a temperatura absoluta (**T**) numa transformação isotérmica [vide expressão (1.2.3.6)], Carathéodory identificou \mathbf{f} com **T**, a **temperatura absoluta** (variável intensiva), que é sempre positiva, e \mathbf{g} com **S** (variável extensiva), que é determinada a menos de uma constante. Assim, na formulação de Carathéodory-Born, a **Segunda Lei da Termodinâmica** tem o seguinte enunciado:

Na vizinhança de qualquer estado de equilíbrio de um sistema existem estados de equilíbrio próximos que não podem ser ligados por curvas adiabáticas reversíveis nulas da 1-forma α - calor elementar:

$$\alpha = T dS. \quad (1.2.3.8)$$

1.2.3.1 Aplicações das Leis da Termodinâmica

1. **Funções (Potenciais) Termodinâmicas.** O uso combinado das **Primeira e Segunda Leis da Termodinâmica**, dadas pelas expressões (1.2.2.4c) e (1.2.3.8), isto é:

$$T dS = P dV + dU, \quad (1.2.3.9)$$

permite estudar as transformações do estado de um sistema termodinâmico como função de duas variáveis independentes, por intermédio das chamadas **Funções (Potenciais) Termodinâmicas: U, H, F, G.**

1.1. Variáveis Volume (V) e Entropia (S): Energia Interna - U. Usando-se a expressão (1.2.3.9) e considerando-se que $U = U(V, S)$, teremos:

$$dU = - P dV + T dS = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS \quad \rightarrow$$

$$\underline{P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S}; \quad \underline{T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V}. \quad (1.2.3.10a,b)$$

1.2. Variáveis Pressão (P) e Entropia (S): Entalpia - H. Diferenciando-se a expressão (1.2.2.7a) e usando-se a expressão (1.2.3.9), teremos:

$$dH = dU + d(P V) = dU + P dV + V dP \quad \rightarrow$$

$$dH = V dP + T dS \quad (1.2.3.11a)$$

Considerando-se $H = H(P, S)$, virá:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP + \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS \quad \rightarrow$$

$$\underline{V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S}; \quad \underline{T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P}. \quad (1.2.3.11b,c)$$

1.3. Variáveis Volume (V) e Temperatura (T): **Energia Livre (Função de Helmholtz) - F**. Em 1877, Helmholtz desenvolveu o conceito de **energia livre F**, definida por:

$$F = U - T S. \quad (1.2.3.12a)$$

Diferenciando-se a expressão acima, usando-se a expressão (1.2.3.9) e considerando-se que $F = F(V, T)$, resultará:

$$dF = dU - d(T S) = dU - T dS - S dT = -P dV - S dT =$$

$$= \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT \quad \rightarrow$$

$$\underline{P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T}; \quad \underline{S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V}. \quad (1.2.3.12b,c)$$

1.4. Variáveis Pressão (P) e Temperatura (T): **Entalpia Livre (Função de Gibbs) - G**. Em 1875, Gibbs desenvolveu o conceito de **entalpia livre G**, definida por:

$$G = H - T S. \quad (1.2.3.13a)$$

Diferenciando-se a expressão (1.2.3.13a), usando-se as expressões (1.2.3.9) e (1.2.3.11a), e sendo $G = G(P, T)$, teremos:

$$dG = dH - d(T S) = dH - T dS - S dT = V dP - S dT =$$

$$= \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT \quad \rightarrow$$

$$\underline{V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T}; \quad \underline{S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P}. \quad (1.2.3.13b,c)$$

2. **Relações de Maxwell.** Em 1870, o físico e matemático escocês James Clerk Maxwell (1831-1879) deduziu relações entre as variáveis termodinâmicas (\mathbf{P} , \mathbf{V} , \mathbf{T} , \mathbf{S}) e suas derivadas parciais. Vejamos algumas dessas relações. Vamos partir da expressão (1.2.3.9) e calcular a sua diferenciação exterior. Usando-se as Definições A.1 e A.3, teremos:

$$d(T dS) = d(P dV) + d(dU) \rightarrow$$

$$dT \wedge dS = dP \wedge dV. \quad (1.2.3.14)$$

Supondo-se $S = S(P, T)$ e $V = V(P, T)$, a expressão (1.2.3.14) ficará:

$$\begin{aligned} dT \wedge [(\frac{\partial S}{\partial P})_T dP + (\frac{\partial S}{\partial T})_P dT] &= \\ = dP \wedge [(\frac{\partial V}{\partial P})_T dP + (\frac{\partial V}{\partial T})_P dT] &\rightarrow \\ (\frac{\partial S}{\partial P})_T dT \wedge dP = (\frac{\partial V}{\partial T})_P dP \wedge dT &\rightarrow \\ [(\frac{\partial S}{\partial P})_T + (\frac{\partial V}{\partial T})_P] dP \wedge dT = 0 &\rightarrow \\ \underline{(\frac{\partial S}{\partial P})_T = -(\frac{\partial V}{\partial T})_P}, &\quad (1.2.3.15a) \end{aligned}$$

que representa uma **Relação de Maxwell**.

Agora, considerando-se $S = S(T, V)$ e $P = P(T, V)$, a expressão (1.2.3.14) ficará:

$$\begin{aligned} dT \wedge [(\frac{\partial S}{\partial T})_V dT + (\frac{\partial S}{\partial V})_T dV] &= \\ = [(\frac{\partial P}{\partial T})_V dT + (\frac{\partial P}{\partial V})_T dV] \wedge dV &\rightarrow \\ (\frac{\partial S}{\partial V})_T dT \wedge dV = (\frac{\partial P}{\partial T})_V dT \wedge dV &\rightarrow \end{aligned}$$

$$[(\frac{\partial S}{\partial V})_T - (\frac{\partial P}{\partial T})_V] dT \wedge dV = 0 \rightarrow$$

$$\underline{(\frac{\partial S}{\partial V})_T = (\frac{\partial P}{\partial T})_V}, \quad (1.2.3.15b)$$

que representa outra **Relação de Maxwell**.

Agora, considerando-se $T = T(P, S)$ e $V = V(P, S)$, a expressão (1.2.3.14) ficará:

$$[(\frac{\partial T}{\partial P})_S dP + (\frac{\partial T}{\partial S})_P dS] \wedge dS =$$

$$= dP \wedge [(\frac{\partial V}{\partial P})_S dP + (\frac{\partial V}{\partial S})_P dS] \rightarrow$$

$$(\frac{\partial T}{\partial P})_S dP \wedge dS = (\frac{\partial V}{\partial S})_P dP \wedge dS \rightarrow$$

$$[(\frac{\partial T}{\partial P})_S - (\frac{\partial V}{\partial S})_P] dP \wedge dS = 0 \rightarrow$$

$$\underline{(\frac{\partial T}{\partial P})_S = (\frac{\partial V}{\partial S})_P}, \quad (1.2.3.15c)$$

que representa, também, uma **Relação de Maxwell**. Para a dedução de outras **Relações de Maxwell** usando-se as formas diferenciais, ver a Referência [8].

É interessante destacar que, em 1929, Born apresentou um diagrama mnemônico para obter algumas relações de Maxwell. Esse diagrama consiste de um quadrado com flechas apontando para cima ao longo das duas diagonais. Os lados são denominados com os quatro potenciais termodinâmicos (**F**, **G**, **H**, **U**), nessa ordem, partindo de **F** colocado na parte de cima do quadrado e seguindo a direção dos ponteiros do relógio. Os dois vértices à esquerda são denominados **V** e **S**, de cima para baixo, e os dois da direita, **T** e **P**, também de cima para baixo. Para usar esse diagrama, consultar a Referência [1].

3. Outras Relações Termodinâmicas. Tomando-se a expressão (1.2.3.9), dividindo-a por T e calculando a sua diferenciação exterior (vide Definições A.1; A.3), obteremos:

$$d\left(\frac{P}{T}\right) dV + d\left(\frac{1}{T}\right) dU \rightarrow$$

$$0 = \frac{T dP - P dT}{T^2} \wedge dV - \frac{1}{T^2} dT \wedge dU.$$

Considerando-se $U = U(T, V)$ e $P = P(T, V)$, virá:

$$\frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV \right] \wedge dV - \frac{P}{T^2} dT \wedge dV -$$

$$- \frac{1}{T^2} dT \wedge \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \right] = 0 \rightarrow$$

$$\frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \frac{P}{T} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] dT \wedge dV = 0 \rightarrow$$

$$\underline{T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T.} \quad (1.2.3.16)$$

Agora, vamos obter uma outra relação termodinâmica. Assim, tomando-se a expressão (1.2.3.9), dividindo-a por P e calculando a sua diferenciação exterior (vide Definições A.1; A.3), resultará:

$$d\left(\frac{T}{P}\right) dS = d(dV) + d\left(\frac{1}{P}\right) dU \rightarrow$$

$$\frac{P dT - T dP}{P^2} \wedge dS = 0 - \frac{1}{P^2} dP \wedge dU \rightarrow$$

$$\frac{1}{P} dT \wedge dS = \frac{1}{P^2} dP \wedge (T dS - dU).$$

Considerando-se $U = U(T, S)$ e $P = P(T, S)$, resultará:

$$\frac{1}{P} dT \wedge dS = \frac{1}{P^2} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S dT + \right.$$

$$\begin{aligned}
& + \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T dS] \wedge [T dS - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_S dT - \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_T dS] = \\
& = \frac{1}{P^2} [T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S dT \wedge dS - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_T dT \wedge dS - \\
& \quad - \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_S dS \wedge dT] \rightarrow \frac{1}{P} dT \wedge dS = \\
& = \frac{1}{P^2} [T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_T + \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_S] dT \wedge dS \rightarrow \\
& \underline{T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S - P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_T - \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_S.} \quad (1.2.3.17)
\end{aligned}$$

Por fim, uma outra relação termodinâmica será obtida partindo-se do produto exterior $dT \wedge dS$ e considerando-se $T = T(P, S)$, $S = S(T, P)$ e $P = P(T, S)$. Desse modo, teremos:

$$\begin{aligned}
dT \wedge dS & = \left[\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S dP + \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P dS\right] \wedge dS = \\
= \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S dP \wedge dS & = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S dP \wedge \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP\right] = \\
& = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dP \wedge dT = \\
= \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S dT + \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T dS\right] \wedge dT & = \\
= \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T dS \wedge dT & \rightarrow \\
[1 + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T] dT \wedge dS & \rightarrow \\
\underline{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T = -1.} & \quad (1.2.3.18)
\end{aligned}$$

1.2.4 Terceira Lei da Termodinâmica

Vimos que a **Segunda Lei da Termodinâmica** nos permite determinar a entropia (**S**) do estado de um sistema

termodinâmico a menos de uma constante aditiva. Em vista disso, sua definição depende da existência de uma transformação reversível ligando um estado de referência escolhido arbitrariamente ao estado em estudo. Esses dois estados, contudo, devem pertencer à mesma superfície (variedade diferenciável) da equação de estado. No entanto, se considerarmos dois sistemas termodinâmicos, ou estados meta-estáveis de um único sistema termodinâmico, a equação de estado correspondente pode não ser representada pela mesma superfície. Desse modo, a **Segunda Lei da Termodinâmica** não permite determinar, de maneira unívoca, a variação de entropia entre dois estados desses sistemas, pois não existe uma transformação reversível ligando esses estados. Essa univocidade só poderá ser garantida se houver uma temperatura na qual a entropia seja uma constante universal. Vejamos como se chegou a essa temperatura.

Em 1819, os franceses, o químico Pierre Louis Dulong (1785-1838) e o físico Alexis Thérèse Petit (1791-1820), descobriram que:

Os átomos de todos os corpos simples têm exatamente a mesma capacidade para o calor.

Essa descoberta, que significa dizer que a capacidade calorífica dos corpos (C_P ou C_V) é uma constante, ficou conhecida como a **Lei de Dulong-Petit**. Porém, com o desenvolvimento da **Criogenia**, com a qual foram obtidas temperaturas cada vez mais baixas, verificou-se que C_P (C_V) diminuía à medida que a temperatura também diminuía.

Terceira Lei da Termodinâmica

Em 1905, o físico e químico alemão Walther Hermann Nernst (1864-1941; PNQ, 1920) demonstrou o hoje famoso **Teorema do Calor de Nernst**, segundo o qual a variação de energia total de um gás com a temperatura tende a zero na medida em que a temperatura também tende para zero:

$$\frac{dU}{dT} \rightarrow 0 \rightarrow C_V \propto T \quad (T \rightarrow 0)$$

A demonstraçãõ desse teorema levou Nernst a apresentar a **Terceira Lei da Termodinâmica**:

A entropia de um sistema termodinâmico no zero absoluto ($T = 0$) é uma constante universal, a qual pode ser considerada como nula: $S(0) = 0$.

Observações

1. Em 1910, o físico alemão Max Karl Ernst Planck (1858-1947; PNF, 1918) afirmou que a capacidade calorífica dos sólidos e líquidos tende a zero quando $T \rightarrow 0$.

2. Em 1914, Nernst apresentou a hipótese de que a capacidade calorífica a volume constante (C_V) dos gases tende a zero quando a sua temperatura tende ao zero absoluto. Isso significava dizer que a **Terceira Lei da Termodinâmica** também se aplicava aos gases.

3. O coeficiente de expansão térmica β de qualquer substância se anula no zero absoluto. Com efeito, tomemos a definição de β :

$$\beta \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (1.2.4.1)$$

Usando-se as expressões (1.2.2.2d) e (1.2.3.8), e considerando-se $P = \text{cte}$, teremos:

$$T dS = \Lambda_P dP + C_P dT \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{C_P}{T} \rightarrow$$

$$S = \int C_P \left(\frac{dT}{T} \right)_P. \quad (1.2.4.2a,b)$$

Usando-se as expressões (1.2.3.15a) e (1.2.4.2a), virá:

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_T = T \left(\frac{\partial}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \rightarrow$$

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P = -T \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (1.2.4.2c)$$

Agora, usando-se as expressões (1.2.3.15a), (1.2.4.1) e (1.2.4.2b,c), teremos:

$$\begin{aligned} V \beta &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial}{\partial P}\right)_T \int_0^T C_P \frac{dT}{T} = \\ &= -\int_0^T \left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T \frac{dT}{T} = \int_0^T \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT \quad \rightarrow \\ \underline{V \beta} &= \underline{\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]_T - \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]_{T=0}}. \quad (1.2.4.3) \end{aligned}$$

A expressão (1.2.4.3) nos mostra que:

$$\beta \rightarrow 0, \quad \text{se} \quad T \rightarrow 0.$$

NOTAS E REFERÊNCIAS

1. CALLEN, H. B. **Thermodynamics**. John Wiley and Sons, Inc. (1960).
2. NUSSENZVEIG, H. M. **Curso de Física Básica - 2**. Editora Edgard Blücher Ltda. (1983).
3. ZEMANSKY, M. W. **Heat and Thermodynamics**. McGraw-Hill Book Company, Inc. (1957).
4. BAMBERG, P. and STERNBERG, S. **A Course in Mathematics for Students of Physics 1, 2**. Cambridge University Press (1992).
5. WEINHOLD, F. **Metric Geometry of Equilibrium Thermodynamics**. *Journal of Chemical Physics*, **63** (6): 2479-2501 (1975).

6. Para Carnot, **processo reversível** significa uma idealização de um processo real e pode ser considerado como limite deste último.[CAMPOS, I. y DE LA PEÑA, L. IN: **Ciencias de la Materia: Génesis y Evolución de sus Conceptos Fundamentales**. Siglo Veintiuno Editores y Centro de Investigaciones Interdisciplinarias en Ciencias y Humanidades (UNAM), (1998).]
7. Sobre esse tipo de curva, veja-se a Definição A.4.
8. VALENTE, Z. A. **Relações de Maxwell da Termodinâmica Através de Formas Diferenciais**. *Tese de Mestrado*, DFUFPA (1999).

CAPÍTULO 2

ASPECTOS CONTEMPORÂNEOS DA MECÂNICA ESTATÍSTICA¹

2.1 INTRODUÇÃO

Os livros textos que estudam os fundamentos da **Mecânica Estatística** usam o formalismo da **Mecânica Quântica de Schrödinger** e/ou o da **Mecânica Quântica de Feynman**.^[1-4] Neste artigo, vamos usar este último formalismo, porém, ao invés de referirmos aos cálculos dos **propagadores de Feynman** realizados por intermédio da técnica das **integrais de caminho**,^[5] referiremos aos obtidos por intermédio da interpretação hidrodinâmica da **equação de Schrödinger**.^[6-10] Além de essa escolha ser a motivação principal deste artigo, apresentaremos, como motivação adicional ao mesmo, o tratamento quanto-mecânico-estatístico dos sistemas dissipativos, representados pelo **hamiltoniano de Bateman-Caldirola-Kanai**,^[11-13] assunto que, em nosso entendimento, é pouco tratado em cursos de graduação de **Mecânica Estatística**.^[14]

2.2 HISTÓRICO^[1-4]

2.2.1 Entropia e Probabilidade

A **Segunda Lei da Termodinâmica**, expressa em termos da entropia **S**, é traduzida pelo famoso teorema enunciado pelo físico alemão Rudolf Clausius (1822-1888), em 1865:

¹A primeira versão desse artigo foi aceito para publicação na *ContactoS*, e assinado por *José Maria Filardo Bassalo*, *Antonio Boulhosa Nassar* e *Mauro Sérgio Dorsa Cattani*.

$$\Delta S \geq 0, \quad (2.2.1.1)$$

onde o sinal (=) indica processos reversíveis e (>), processos irreversíveis. Contudo, enquanto os processos reversíveis são explicados pela **Mecânica** (lembrar que a **equação de Newton** é reversível no tempo), os processos irreversíveis até então conhecidos não podem ser explicados mecanicamente. Por exemplo, consideremos a seguinte experiência idealizada. Tomemos um recipiente fechado e dividido em duas partes iguais por uma parede. Num determinado instante, é feito o vácuo à direita da parede enquanto há um gás em equilíbrio térmico à esquerda. Ao ser retirada a parede, o gás começa a se difundir para a direita e, após um tempo razoável, será atingido novo estado de equilíbrio, com o gás difundido uniformemente por todo o recipiente.

O processo visto acima é irreversível, pois, conforme se sabe experimentalmente, ainda não foi observada a situação em que o gás, nesse tipo de experiência, volta espontaneamente à situação inicial. (Se fosse possível uma reversão desse tipo, poderíamos nos sufocar, pois, de repente e espontaneamente, poderia ocorrer o vácuo próximo de nós.)

Do ponto de vista microscópico, a difusão gasosa analisada acima ocorre devido a um processo de colisões entre as moléculas do gás, promovendo uma dada configuração de posições e velocidades das moléculas numa determinada situação, como a posição final do processo acima. Ora, como as colisões são regidas pela **Mecânica**, poderia então ocorrer a inversão das velocidades de todas as moléculas naquela posição e, conseqüentemente, o gás voltaria à situação inicial. Embora mecanicamente possível em princípio, esta é uma situação **altamente improvável** de acontecer. Desse modo, um novo tipo de raciocínio - o **probabilístico** - deveria ser usado para descrever os processos irreversíveis. [É oportuno esclarecer que esse tipo de paradoxo, conhecido como **paradoxo da irreversibilidade**, foi apresentado pelo físico e químico aus-

tríaco Johann Loschmidt (1821-1895), em 1876.]

Foi o físico e matemático escocês James Clerk Maxwell (1831-1879) quem apresentou, em 1867, uma primeira idéia probabilística da **Segunda Lei da Termodinâmica**, através do seguinte exemplo: seja um recipiente contendo um gás a uma temperatura fixa; suponhamos que no meio desse recipiente exista uma parede contendo uma janela que poderá ser manejada por um “porteiro muito inteligente e que tem olhos microscópicos e extremamente rápidos”. Este porteiro [denominado de **demônio de Maxwell** pelo físico e matemático escocês William Thomson, Lord Kelvin (1824-1907)] deixava passar, através dessa janela, partículas que tivessem velocidades altas e impediria a passagem das que tivessem velocidades baixas, já que, segundo a **lei de distribuição de velocidades** que havia apresentado em 1860, num gás em equilíbrio, as partículas se distribuem com as mais variadas velocidades. Assim, depois de um certo tempo, um lado do recipiente estaria mais quente que o outro, mostrando, assim, que o fluxo de calor poderia ser em dois sentidos, à escolha do “demônio”, e não em apenas um, conforme indicava a **Segunda Lei da Termodinâmica**.

O raciocínio probabilístico ou estatístico foi introduzido formalmente na **Termodinâmica**, em 1877, por intermédio do físico austríaco Ludwig Edward Boltzmann (1844-1906), ao responder ao paradoxo apresentado por Loschmidt, em 1876, conforme veremos mais adiante. Contudo, antes de usar esse tipo de raciocínio, Boltzmann havia tentado explicar a entropia por intermédio da **Mecânica**. Por exemplo, em 1866, Boltzmann havia considerado que as partículas de um gás se moviam em órbitas periódicas e, com isso, deduziu uma expressão analítica para a entropia que dependia do período das partículas em suas órbitas, e que aumentava com o tempo.

Um novo tratamento para a entropia (ainda mecânico) foi apresentado por Boltzmann, em 1868, ao admitir que em um gás ideal, composto de um grande número N de moléculas,

as interações entre elas podem ser negligenciadas. Isso significava considerar que as colisões entre as moléculas são binárias e supor que suas velocidades são não-correlacionadas [hipótese essa conhecida como **caos molecular** (**Stosszahlansatz**) e que já havia sido admitida por Maxwell e Clausius]. Assim, para Boltzmann, a energia total \mathbf{E} das \mathbf{N} moléculas é constante e pode ser distribuída de diversas maneiras. Por outro lado, usando o teorema demonstrado pelo matemático francês Joseph Liouville (1809-1882), em 1838, segundo o qual, em qualquer região do espaço de fase (\mathbf{p}, \mathbf{q}) ocupado por um sistema de partículas, este não muda seu volume quando se movimenta, Boltzmann assumiu que esse volume poderia ser dividido em pequenas regiões de volume típico ω_r , no qual cada partícula poderia ter uma energia ϵ_r . Portanto, se \mathbf{n}_r representa o número de partículas ocupando o r -ésimo volume, então o sistema como um todo ocupará o volume, no espaço de fase, dado por:

$$V = \omega_1^{n_1} \omega_2^{n_2} \dots \omega_r^{n_r}. \quad (2.2.1.2)$$

Como esse modelo não respondia ao **paradoxo de Loschmidt** (1876), Boltzmann passou então a considerar o raciocínio probabilístico, em 1877, da seguinte maneira. Nesse modelo, conforme vimos, ele havia considerado que a energia total \mathbf{E} das \mathbf{N} moléculas que compõem um gás ideal é constante e que pode ser distribuída de diversas maneiras, nos chamados **microestados**. A partir daí, introduziu uma hipótese nova, qual seja, a de que todos os microestados [aos quais denominou de ‘complexions’ (configurações)] têm a mesma probabilidade \mathbf{P} . Além disso, chamou de **macroestado** ao estado no qual uma molécula específica tem energia ϵ_r . Desse modo, concluiu que a probabilidade \mathbf{P}_r de um macroestado é proporcional ao número de microestados nos quais a energia remanescente $\mathbf{E} - \epsilon_r$ é distribuída entre as $(\mathbf{N} - 1)$ moléculas restantes, isto é:

$$P_r \propto \exp\left(-\frac{\epsilon_r}{kT}\right). \quad (2.2.1.3)$$

Para calcular o número de configurações distintas (Ω) envolvendo as \mathbf{N} partículas ($N = n_0 + n_1 + \dots$), onde \mathbf{n}_0 representa o número de partículas com energia 0ϵ , \mathbf{n}_1 representa o número de partículas com energia 1ϵ , \mathbf{n}_2 representa o número de partículas com energia 2ϵ etc, Boltzmann usou um simples raciocínio combinatório, ou seja:

$$\Omega (n_0, n_1, n_2, \dots) = \frac{N!}{n_0! n_1! \dots} \quad (2.2.1.4)$$

Assim, usando a hipótese das probabilidades iguais, Boltzmann escreveu que:

$$P (n_0, n_1, n_2, \dots) = C \Omega (n_0, n_1, n_2, \dots), \quad (2.2.1.5)$$

onde $P (n_0, n_1, n_2, \dots)$ representa a probabilidade de ocorrência de uma configuração pertencente ao conjunto definido pelos “números de ocupação” (n_0, n_1, n_2, \dots), e \mathbf{C} é uma constante. Com essa hipótese, Boltzmann apresentou então a sua célebre interpretação probabilística da entropia \mathbf{S} , qual seja:

$$S = k \ln \Omega, \quad (2.2.1.6)$$

onde \mathbf{k} é uma constante e Ω , conforme já vimos, é o “número de ‘complexions’ de um macroestado (sistema)”. [É oportuno observar que, embora a expressão acima esteja gravada no túmulo de Boltzmann, ela foi escrita dessa maneira e pela primeira vez, em 1900, pelo físico alemão Max Karl Ernst Planck (1858-1947; PNF, 1918), ocasião em que denominou \mathbf{k} de **constante de Boltzmann**.]

Observações

I. A interpretação probabilística da entropia apresentada por Boltzmann nos mostra que o **estado** de um sistema termodinâmico é definido como uma **medida de probabilidade** de uma certa espécie e que sua entropia representa:

O total de desordem no estado.

II. A linguagem básica da **Teoria das Probabilidades** é a **Teoria da Medida**, cujos primeiros conceitos foram desenvolvidos nos trabalhos dos matemáticos, os alemães Carl Friedrich Gauss (1777-1855) e Georg Friedrich Riemann (1826-1866), e o franco-holandês Thomas Jan Stieltjes (1856-1894), e sistematizada pelo francês Henri Lebesgue (1875-1941). Vejamos algumas definições importantes da **Teoria da Medida**, necessárias para o desenvolvimento da **Mecânica Estatística**.^[15]

III. **Definição 2.2.1.1:** Um **espaço de medida** é um conjunto M junto com uma coleção α de subconjuntos de M e uma medida μ que assinala um número não-negativo $\mu(A)$ a cada elemento $A \in \alpha$: (M, α, μ) .

Exemplos

a) Se $M = \mathbf{R}$, e α contém todos os intervalos do tipo $[a, b] = \{ x \mid a \leq x \leq b \}$, a medida usual (**medida de Lebesgue-Riemann**) é dada por:

$$\mu([a, b]) = b - a. \quad (2.2.1.7)$$

Se f é uma função seccionalmente contínua que se anula no infinito, então:

$$\int f \, \mu = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \, dx. \quad (2.2.1.8)$$

b) Se $M = \mathbf{R}$, e α contém todos os intervalos $[a, b]$, a **medida de Gauss** é dada por:

$$\mu([a, b]) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_a^b e^{-x^2/2} \, dx. \quad (2.2.1.9)$$

c) Se $M = \mathbf{R}$, e α contém todos os intervalos $[a, b]$, a **medida de Stieltjes** é dada por:

$$\mu([a, b]) = \int_a^b f(x) d[g(x)]. \quad (2.2.1.10)$$

Destaque-se que quando $g(x) = x$, a **medida de Stieltjes** se reduz à de **Lebesgue-Riemann**.

d) Se \mathbf{M} é o **espaço de fase** das coordenadas generalizadas (lagrangeanas) - (q, p) - a **medida de Liouville** é dada por:

$$\mu = dq dp. \quad (2.2.1.11)$$

IV. **Definição 2.2.1.2:** Para qualquer intervalo $[a, b] \in \mathbb{R}$, uma **medida de probabilidade** - $\mathbf{P}([a, b])$ é definida por:

$$\mathbf{P}([a, b]) = \int_a^b \rho(x) dx, \quad (2.2.1.12)$$

com:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x) dx = 1, \quad (2.2.1.13)$$

onde $\rho(x)$ é a **densidade de probabilidade**.

V. **Definição 2.2.1.3:** Seja $(\mathbf{M}, \alpha, \mu)$ um espaço de medida. Um estado (estatístico) desse espaço é uma medida de probabilidade sobre \mathbf{M} dada por:

$$\rho \left(\mu(A) \right) = \int_A \rho \mu. \quad [A \in \alpha \subset \mathbf{M}] \quad (2.2.1.14)$$

2.2.2 'Ensembles' Estatísticos

Em 1902, o físico norte-americano Josiah Williard Gibbs (1839-1903) publicou o livro intitulado **Princípios Elementares da Mecânica Estatística** no qual retomou o trabalho de Boltzmann de 1877, porém ao invés de tratar um gás como constituído de moléculas em constante colisão, como fizera Boltzmann, ele partiu do espaço Γ - **espaço de**

fase -, ocupado pelo gás, e trabalhou com uma função ρ de distribuição de pontos nesse espaço. Assim, num certo instante de tempo \mathbf{t} , cada ponto no espaço Γ corresponde a uma cópia fiel do sistema estudado, que está sujeito a determinadas condições macroscópicas. Esta é a idéia de **ensemble** que, de certa forma, já havia sido considerada por Boltzmann: Ω . Desse modo, para Gibbs, essa função ρ satisfazia ao teorema demonstrado por Liouville, em 1838, ou seja:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \{H, \rho\}, \quad (2.2.2.1)$$

onde \mathbf{H} é o hamiltoniano (energia) do sistema, e o símbolo $\{ \}$ indica o **parêntese de Poisson**. De posse dessa função ρ , o valor macroscópico observável de qualquer quantidade \mathbf{Q} - $\langle Q \rangle$ - é dado por:

$$\langle Q \rangle \equiv \frac{\int \rho Q d\Gamma}{\int \rho d\Gamma}, \quad (2.2.2.2a)$$

onde:

$$\begin{aligned} d\Gamma &= dp_1 \dots dp_N dq_1 \dots dq_N \equiv \\ &\equiv \text{Medida de Liouville.} \end{aligned} \quad (2.2.2.2b)$$

Usando essas equações, Gibbs analisou alguns tipos de **ensembles**. Por exemplo, no caso estacionário em que ρ não depende explicitamente do tempo ($\frac{\partial\rho}{\partial t} = 0$) e \mathbf{H} é mantido fixo, teremos $\{H, \rho\} = 0$ e, portanto, $\frac{d\rho}{dt} = 0$, o que significa que ρ é constante. A esse **ensemble**, Gibbs deu o nome de **micro-canônico**, que é um **ensemble** constituído por sistemas isolados. Por outro lado, no caso em que a energia pode variar, mantendo no entanto a temperatura \mathbf{T} fixa (termostato), Gibbs denominou de **ensemble canônico**. Além desses dois **ensembles**, Gibbs introduziu o **ensemble grande-canônico** que corresponde à situação física em que

um sistema de partículas constituído de moléculas de várias espécies ($\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_r$), e com potencial químico (μ_i) constante, está em contacto com um reservatório térmico de temperatura constante (termostato).

Observações

I. O **ensemble micro-canônico** é um ‘ensemble’ constituído por sistemas isolados. É o mais básico dos ensembles pois nele se formula o postulado fundamental da **Mecânica Estatística de Equilíbrio**. Entretanto, não é o mais prático, pois requer a investigação do espectro de energia do hamiltoniano, que é, em geral, um problema muito complicado.

II. O **ensemble canônico** é um ‘ensemble’ constituído por sistemas em contato com termostato. Ele é de grande importância prática pois é muito mais conveniente para cálculos do que os realizados pelo micro-canônico.

III. O **ensemble grande-canônico** é um ‘ensemble’ constituído por sistemas em contato difuso com termostato que serve como reservatório tanto de energia quanto de partículas. Mesmo quando estamos interessados num sistema com um número fixo de partículas, como elétrons num metal, esse ‘ensemble’ é de grande importância pois torna os cálculos mais simples que os do canônico. Por outro lado, esse ‘ensemble’ grande-canônico também se aplica a sistemas em que é impossível fixar o número de partículas, como no caso de gases formados de quase-partículas como fônons e magnons, que são continuamente criados e absorvidos pela matéria.

2.2.3 ‘Ensembles’ Quanto-Estatísticos

As expressões envolvendo os ‘ensembles’ estatísticos vistas anteriormente mostram que a função densidade ρ envolve o hamiltoniano (energia) do sistema termodinâmico considerado. Na **Mecânica Estatística Clássica**, o cálculo dessa função é feito usando a **Mecânica Clássica**. Contudo, com o advento da **Mecânica Quântica (MQ)**, a par-

tir de 1925, observou-se que todos os sistemas na Natureza obedecem a esse tipo de **Mecânica**. Desse modo, aquele cálculo passou a ser feito por intermédio da **MQ**, e se constituiu no principal tema da chamada **Mecânica Estatística Quântica**. Vejamos alguns resultados importantes da **MQ**.

Em **Mecânica Quântica** um observável de um sistema é associado a um operador hermitiano de um **espaço de Hilbert**. Por sua vez, o estado de um sistema é representado por um vetor $|\Psi\rangle$ nesse mesmo espaço. Se $|x\rangle$ é um autovetor do operador posição de todas as partículas no sistema, então $\langle x|\Psi\rangle \equiv \Psi(x)$ é a função de onda do sistema no estado $|\Psi\rangle$, e ela fornece uma completa descrição desse estado. Quando um sistema isolado evolui no tempo, sua função de onda é dada pela expressão:

$$\Psi(x, t) = \sum_n c_n(t) \Phi_n(x), \quad (2.2.3.1)$$

onde $\Phi_n(x)$ são autofunções ortonormadas de um dado operador dinâmico do sistema, e $|c_n|^2$ indica a probabilidade de encontrar o sistema isolado na posição \mathbf{x} .

Ainda de acordo com a MQ, se \hat{O} é um operador correspondente a um dado observável de um sistema, então o valor esperado de um grande número de medidas instantâneas desse observável é dado por:

$$O_{ve} = \frac{(\Psi, \hat{O} \Psi)}{(\Psi, \Psi)} = \frac{\sum_{n,m} (c_n, c_m) (\Phi_n, \hat{O} \Phi_m)}{\sum_n (c_n, c_n)}, \quad (2.2.3.2)$$

onde $(,)$ representa o produto escalar. Em laboratório, as várias medidas dos observáveis não são feitas instantaneamente, e sim, durante um certo tempo. Então, o valor final de um observável é obtido pelo valor médio dado por:

$$\langle O \rangle = \frac{\overline{(\Psi, \hat{O} \Psi)}}{\overline{(\Psi, \Psi)}} = \frac{\sum_{n,m} \overline{(c_n, c_m)} (\Phi_n, \hat{O} \Phi_m)}{\sum_n \overline{(c_n, c_n)}}, \quad (2.2.3.3)$$

onde $\overline{(c_n, c_m)}$ é uma média sobre um intervalo de tempo que é pequeno comparado com o tempo de resolução dos aparelhos de medida, mas longo comparado com o tempo das colisões moleculares.

A **Mecânica Estatística Quântica** sempre trata com sistemas que interagem com o mundo exterior. Então, sob o ponto de vista da **Mecânica Quântica**, o sistema mais o mundo exterior são considerados como o **verdadeiro sistema isolado**. Assim, a função de onda Ψ que representa esse sistema isolado envolve coordenadas (\mathbf{x}) tanto do sistema propriamente dito, como as coordenadas (\mathbf{y}) do mundo exterior. Desse modo, se $\{ \Phi(\mathbf{x}) \}$ representa um conjunto completo de funções ortonormadas e estacionárias do sistema, então, de acordo com a expressão (2.2.3.1), $c_n(\mathbf{y}, t)$ representará a função de onda do mundo exterior e, portanto, a função de onda $\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t)$ do sistema isolado será dada por:

$$\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t) = \sum_n c_n(\mathbf{y}, t) \Phi_n(\mathbf{x}). \quad (2.2.3.4)$$

Observações

I. Os postulados da **Mecânica Estatística Quântica (MEQ)** são postulados relacionados com os coeficientes (c_n, c_m) , quando (2.2.3.3) refere-se a um sistema macroscópico, em equilíbrio termodinâmico. Esse sistema, composto de \mathbf{N} partículas e ocupando o volume \mathbf{V} , interage tão fracamente com o meio exterior, de modo que sua energia (E_n) pode ser considerada aproximadamente constante, isto é, ela se encontra entre \mathbf{E} e $\mathbf{E} + \Delta$ ($\Delta \ll \mathbf{E}$). Assim, se \mathbf{H} for a hamiltoniana desse sistema, a energia (E_n) do sistema será obtida por intermédio da seguinte equação:

$$\mathbf{H} \Phi_n = E_n \Phi_n, \quad (\langle \Phi_n | \Phi_m \rangle = \delta_{nm}) \quad (2.2.3.5)$$

onde Φ_n é a função de onda do sistema considerado. Desse modo, os postulados da **MEQ** são os seguintes:

1. Igual Probabilidade a Priori:

$$\overline{(c_n, c_n)} = 1 \quad \text{ou} \quad 0. \quad (1, \text{ para } E \leq E_n \leq E + \Delta)$$

2. Fases Randômicas:

$$\overline{(c_n, c_m)} = 0 \quad (n \neq m)$$

Com esses postulados, as expressões (2.2.3.1) e (2.2.3.3) são escritas da seguinte maneira:

$$\Psi(x, t) = \sum_n b_n(t) \Phi_n(x), \quad (2.2.3.6)$$

$$\langle O \rangle = \frac{\sum_n |b_n|^2 (\Phi_n, \hat{O} \Phi_n)}{\sum_n |b_n|^2}, \quad (2.2.3.7)$$

onde:

$$|b_n|^2 = 1 \quad \text{ou} \quad 0$$

$$(1, \text{ para } E \leq E_n \leq E + \Delta). \quad (2.2.3.8)$$

II. O postulado das fases randômicas implica que o estado de um sistema em equilíbrio pode ser tomado como uma superposição incoerente de auto-estados do sistema, caracterizando um ‘ensemble’. Ora, segundo a expressão (2.2.3.7), o valor médio de um observável depende do termo $|b_n|^2$, que está ligado a esse postulado. No entanto, podemos descrever um ‘ensemble’ sem mencionar as fases randômicas de seus estados, através do **operador densidade** $\hat{\rho}$, definido por:

$$\hat{\rho} = \sum_k |\Phi_k\rangle |b_k|^2 \langle \Phi_k|, \quad (\sum_k |\Phi_k\rangle \langle \Phi_k| = 1) \quad (2.2.3.9)$$

cujos elementos de matriz ρ_{mn} , segundo a **Mecânica Quântica** são dados por:

$$\begin{aligned} \rho_{mn} &\equiv (\Phi_m, \rho \Phi_n) \equiv \langle \Phi_m | \rho | \Phi_n \rangle = \\ &= \sum_k \langle \Psi_m | \Phi_k \rangle |b_k|^2 \langle \Phi_k | \Psi_n \rangle = \\ &= |b_k|^2 \langle \Phi_m | \Phi_n \rangle \rightarrow \rho_{mn} = \delta_{mn} |b_k|^2. \end{aligned} \quad (2.2.3.10)$$

Usando-se as expressões (2.2.3.9) e (2.2.3.10), a expressão (2.2.3.7) será dada por:

$$\langle O \rangle = \frac{\sum_n (\Phi_n, \hat{O} \hat{\rho} \Phi_n)}{\sum_n (\Phi_n, \hat{\rho} \Phi_n)} = \frac{Tr(\hat{O} \hat{\rho})}{Tr \hat{\rho}}, \quad (2.2.3.11)$$

onde **Tr** significa o traço do operador correspondente.

III. O ‘Ensemble’ Micro-Canônico Quântico é um ‘ensemble’ para o qual tem-se:

$$\rho_{mn} = \delta_{mn} |b_k|^2, \quad (2.2.3.12)$$

onde:

$$|b_n|^2 = 1 \text{ ou } 0 \text{ (1, para } E \leq E_n \leq E + \Delta), \quad (2.2.3.13)$$

$$\hat{\rho} = \sum_{E \leq E_n \leq E + \Delta} |\Phi_n \rangle \langle \Phi_n|, \quad (2.2.3.14)$$

$$Tr \hat{\rho} = \sum_n \rho_{nn} \equiv \Omega(E), \quad (2.2.3.15a)$$

$$S(E, V) = k \ln \Omega(E). \quad (2.2.3.15b)$$

IV. O **‘Ensemble’ Canônico Quântico** é um ‘ensemble’ para o qual tem-se:

$$\rho_{mn} = \delta_{mn} e^{-\beta E_n}, \quad (2.2.3.16)$$

$$\begin{aligned} \hat{\rho} &= \sum_n |\Phi_n\rangle e^{-\beta E_n} \langle \Phi_n| = \\ &= e^{-\beta \hat{H}} \sum_n |\Phi_n\rangle \langle \Phi_n| \rightarrow \hat{\rho} = e^{-\beta \hat{H}}, \quad (2.2.3.17) \end{aligned}$$

$$Z = \text{Tr } \hat{\rho} = \sum_n e^{-\beta E_n} = \text{Tr } e^{-\beta \hat{H}}, \quad (2.2.3.18)$$

$$\langle O \rangle = \frac{\text{Tr} (\hat{O} e^{-\beta \hat{H}})}{Z}, \quad (2.2.3.19)$$

onde **Z** é a **função partição** e, geralmente, a energia associada é a **energia livre de Helmholtz F**. Registre-se que o **Tr** é calculado sobre todos os estados do sistema que têm **N** partículas no volume **V**.

V. O **‘Ensemble’ Grande-Canônico Quântico** é um ‘ensemble’ para o qual o operador densidade $\hat{\rho}$ atua sobre um **espaço de Hilbert** com um número indefinido de partículas. Para esse ‘ensemble’, a **função grande-partição** - Ξ é dada por:

$$\Xi(z, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(V, T), \quad (2.2.3.20)$$

onde Z_N é a função partição para **N** partículas, $z = e^{\beta\mu}$ é a chamada **fugacidade**, e μ é o **potencial químico**.

2.3 Cálculo da Matriz Densidade - ρ

Segundo vimos acima, para um ‘ensemble’ quântico-canônico, o operador densidade é dado pela expressão (2.2.3.17):

$$\hat{\rho} = \sum_i |\Phi_i\rangle e^{-\beta E_i} \langle \Phi_i|$$

Vamos calcular esse operador na representação de posição. Assim, se $|x'\rangle$ e $|x\rangle$ são autovetores do operador posição de todas as partículas no sistema, então:

$$\rho(x', x) = \langle x' | \hat{\rho} | x \rangle = \sum_i \langle x' | \Phi_i \rangle e^{-\beta E_i} \langle \Phi_i | x \rangle \rightarrow$$

$$\rho(x', x) = \sum_i \Phi_i(x') \Phi_i^*(x) e^{-\beta E_i}. \quad (2.3.1)$$

Agora, vejamos a equação diferencial satisfeita por esse elemento de matriz. Tomemos a expressão (2.2.3.17) e derivemos a mesma em relação a β :

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial \beta} = -\hat{H} e^{-\beta \hat{H}} \rightarrow \hat{H} \hat{\rho} = -\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial \beta}.$$

Na representação posição, a equação acima pode ser escrita na seguinte forma, conhecida na literatura como **equação de Bloch**:^[15]

$$\hat{H}_x \rho(x', x; \beta) = -\frac{\partial \rho(x', x; \beta)}{\partial \beta}, \quad (2.3.2)$$

onde \hat{H}_x indica que o operador hamiltoniano atua na variável x e:

$$\rho(x', x; 0) = \delta(x' - x). \quad (2.3.3)$$

Examinando-se a expressão (2.3.2), verifica-se que se fizermos a seguinte transformação:

$$\beta = -\frac{t}{i\hbar}, \quad (2.3.4)$$

teremos:

$$\hat{H}_x \rho(x', x; \beta) = i \hbar \frac{\partial \rho(x', x; \beta)}{\partial t}, \quad (2.3.5)$$

que é uma equação análoga à **equação de Schrödinger - ES**.

Observação

No caso do oscilador harmônico amortecido, cujo hamiltoniano é o de de **Bateman-Caldirola-Kanai**,^[14-16] a **equação de Bloch** é dada por:^[17]

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} e^{-\lambda \hbar \beta} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 e^{\lambda \hbar \beta} x^2 \right] \rho(x, x'; \beta) = \\ = -\frac{\partial \rho(x', x; \beta)}{\partial \beta}. \end{aligned} \quad (2.3.6)$$

Examinando-se a expressão (2.3.6), verifica-se que se fizermos a transformação indicada pela expressão (2.3.4), associada com a transformação:

$$\lambda \rightarrow i \lambda, \quad (2.3.7)$$

a expressão (2.3.6) ficará:^[18,19]

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} e^{-\lambda t} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 e^{\lambda t} x^2 \right] \rho(x, x'; \beta) = \\ = i \hbar \frac{\partial \rho(x', x; \beta)}{\partial t}, \end{aligned} \quad (2.3.8)$$

que é uma equação análoga à **ES** para o **sistema dissipativo de Bateman-Caldirola-Kanai**. Aliás, a quantização desse sistema é ainda um problema em aberto na Física, principalmente no que se refere em saber qual a ação **S** que representa esse sistema.^[20-25]

Desse modo, o que vimos acima nos mostra que calcular a matriz densidade para um sistema termodinâmico é equivalente a resolver a **ES**. Assim, segundo a **Mecânica Quântica Feynmaniana**, teremos:

$$\rho(x, x'; \beta) = \int \Phi[x(u)] Dx(u), \quad (2.3.9)$$

onde $Dx(u)$ é a **medida de Feynman** e:

$$\Phi[x(u)] = \exp \left(- \frac{1}{\hbar} \int_0^{\beta \hbar} \left[\frac{m}{2} \dot{x}^2(u) + V[x(u)] \right] du \right). \quad (2.3.10)$$

2.4 Cálculo da Função Partição - Z

Segundo vimos acima, para um 'ensemble' quântico-canônico, a função partição é dada pela expressão (2.2.3.18):

$$Z = e^{-\beta F} = Tr \hat{\rho}; \quad F = - \frac{\ln Z}{\beta}, \quad (2.4.1a,b)$$

onde **F** é a **energia livre** ou **função de Helmholtz**.^[1-4]

Na representação posição, a equação acima pode ser escrita na seguinte forma:

$$Z = e^{-\beta F} = Tr \hat{\rho} = \int \rho(x, x; \beta) dx. \quad (2.4.2)$$

Observação

No caso de os observáveis de um sistema físico variarem discretamente, a função partição **Z** é dada por:

$$Z = e^{-\beta F} = \sum_n e^{-\beta E_n}, \quad (2.4.3)$$

e o valor médio de um observável - $\langle O \rangle$ - será dado por:

$$\langle O \rangle = \frac{1}{Z} \sum_n O_n e^{-\beta E_n}. \quad (2.4.4)$$

2.5 Cálculo do Calor Específico C_V

Segundo a **Termodinâmica**,^[1-4] o calor específico a volume constante - C_V - de um dado sistema físico é dado por:

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial \beta} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{k T} \right) = - k \beta^2 \frac{\partial U}{\partial \beta}, \quad (2.5.1)$$

onde **U** é a **energia interna média** do sistema considerado, cujo valor, usando-se as expressões (2.4.3) e (2.4.4), é dado por:

$$U = \frac{1}{Z} \sum_n E_n e^{-\beta E_n}. \quad (2.5.2)$$

Derivando-se a expressão (2.4.3) em relação a β , virá:

$$\frac{\partial Z}{\partial \beta} = - \sum_n E_n e^{-\beta E_n}. \quad (2.5.3)$$

Porém:

$$\frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{\partial Z}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \beta} = \frac{\partial Z}{\partial T} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{k \beta} \right) = - \frac{\partial Z}{\partial T} k T^2. \quad (2.5.4)$$

Levando-se (2.5.3) e (2.5.4) em (2.5.2), virá:

$$U = \frac{k T^2}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} = k T^2 \frac{\partial (\ell n Z)}{\partial T}. \quad (2.5.5)$$

De (2.4.3), tem-se:

$$\begin{aligned} \ell n Z &= - \beta F \rightarrow \frac{\partial (\ell n Z)}{\partial T} = - \frac{\partial (\beta F)}{\partial T} = \\ &= - F \frac{\partial (1/k T)}{\partial T} - \beta \frac{\partial F}{\partial T} = \\ &= \frac{F}{k T^2} - \frac{1}{k T} \frac{\partial F}{\partial T}. \end{aligned} \quad (2.5.6)$$

Agora, levando-se (2.5.6) em (2.5.5), resultará:

$$U = F - T \frac{\partial F}{\partial T}. \quad (2.5.7)$$

Por outro lado, temos:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F) &= F + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta} = F + \beta \frac{\partial F}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \beta} = \\
&= F + \beta \frac{\partial F}{\partial T} \frac{\partial(1/k \beta)}{\partial \beta} = F - \beta \frac{\partial F}{\partial T} \frac{1}{k \beta^2} \rightarrow \\
\frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F) &= F - T \frac{\partial F}{\partial T}. \quad (2.5.8)
\end{aligned}$$

Comparando-se as expressões (2.5.7) e (2.5.8), teremos:

$$U = F - T \frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F). \quad (2.5.9)$$

Levando-se a expressão (2.5.9) em (2.5.1), teremos:

$$\underline{C_V = -k \beta^2 \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} (\beta F)}. \quad (2.5.10)$$

Agora, vamos escrever C_V em termos da função partição Z . Inicialmente, calculemos a seguinte expressão:

$$\frac{\partial Z}{\partial T} = \frac{\partial Z}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} = \frac{\partial Z}{\partial \beta} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{k T} \right) = -\frac{1}{T^2 k} \frac{\partial Z}{\partial \beta}. \quad (2.5.11)$$

Levando-se a expressão (2.5.11) na expressão (2.5.5), teremos:

$$U = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}. \quad (2.5.12)$$

Por fim, levando-se a expressão (2.5.12) na expressão (2.5.1), resultará:

$$\begin{aligned}
C_V &= -k \beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} \left(-\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = \\
&= k \beta^2 \left[\frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} + \frac{\partial Z}{\partial \beta} \frac{\partial}{\partial \beta} (Z^{-1}) \right] \rightarrow \\
\underline{C_V} &= \underline{k \beta^2 \left[\frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 \right]}. \quad (2.5.13)
\end{aligned}$$

2.6 APLICAÇÃO

Neste item, vamos fazer uma aplicação dos resultados obtidos anteriormente, calculando a matriz densidade (ρ), a função partição (Z), a **função de Helmholtz** ou **energia livre F** e o calor específico a volume constante (C_V) dos sistemas dissipativos representados pelo **hamiltoniano de Bateman-Caldirola-Kanai**, dado pela expressão (2.3.8). Nos parece relevante fazer essa aplicação, pois, além de os mesmos não serem devidamente tratados em cursos de graduação de **Mecânica Estatística**, obtém-se, através deles, os casos particulares do oscilador harmônico e da partícula livre, tratados nos textos tradicionais de **Mecânica Estatística**.

a) Matriz Densidade - ρ

Segundo vimos anteriormente, a matriz densidade é obtida do **propagador de Feynman** do sistema físico considerado, fazendo-se as seguintes substituições:

$$t = -i \hbar \beta; \quad \lambda \rightarrow i \lambda. \quad (2.6.1a,b)$$

Inicialmente, vamos tomar o **propagador de Feynman** para o **sistema de Bateman-Caldirola-Kanai**:^[17,18]

$$\begin{aligned} K(x, x'; t) &= \left(\frac{m \Omega e^{\lambda t/2}}{2 \pi i \hbar \text{sen } \phi} \right)^{1/2} \times \\ &\times \exp \left[\frac{i m \Omega e^{\lambda t}}{2 \hbar \text{sen } \phi} \left(\cos \phi - \frac{\lambda \text{sen } \phi}{2 \Omega} \right) x^2 + \right. \\ &\left. + \frac{im\Omega}{2\hbar \text{sen}\phi} \left(\cos\phi + \frac{\lambda \text{sen}\phi}{2\Omega} \right) x'^2 - \frac{im\Omega e^{\lambda t/2}}{\hbar \text{sen}\phi} x x' \right], \quad (2.6.2) \end{aligned}$$

onde:

$$\phi = \Omega t; \quad \Omega = \sqrt{\omega^2 - \frac{\lambda^2}{4}}. \quad (2.6.3a,b)$$

Usando-se as expressões (2.6.1a,b) e (2.6.2), a matriz densidade será escrita na forma:

$$\begin{aligned}
\rho(x, x'; \beta) &= \left[\frac{m \Omega e^{\lambda \hbar \beta/2}}{2 \pi i \hbar \operatorname{sen}(-i \hbar \beta \Omega)} \right]^{1/2} \times \\
&\times \exp \left\{ - \frac{m \Omega e^{\lambda \hbar \beta}}{2 \hbar i \operatorname{sen}(-i \hbar \beta \Omega)} \left[\cos(-i \hbar \beta \Omega) - \right. \right. \\
&- \left. \left. \frac{i \lambda \operatorname{sen}(-i \hbar \beta \Omega)}{2 \Omega} \right] x^2 - \frac{m \Omega}{2 \hbar i \operatorname{sen}(-i \hbar \beta \Omega)} \times \right. \\
&\times \left[\cos(-i \hbar \beta \Omega) + \frac{i \lambda \operatorname{sen}(-i \hbar \beta \Omega)}{2 \Omega} \right] x'^2 + \\
&\left. + \frac{m \Omega e^{\lambda \hbar \beta/2}}{2 \hbar i \operatorname{sen}(-i \hbar \beta \Omega)} 2 x x' \right\}. \quad (2.6.4)
\end{aligned}$$

Considerando-se as identidades:

$$i \operatorname{sen}(-i z) = \operatorname{senh}(z), \quad \cos(-i z) = \operatorname{cosh}(z), \quad (2.6.5a,b)$$

$$\operatorname{senh} z = \frac{e^z - e^{-z}}{2}, \quad \operatorname{cosh} z = \frac{e^z + e^{-z}}{2}, \quad (2.6.6a,b)$$

e fazendo-se $x = x'$, a expressão (2.6.4) ficará:

$$\begin{aligned}
\rho(x, x; \beta) &= \left[\frac{m \Omega e^{\lambda \hbar \beta/2}}{2 \pi \hbar \operatorname{senh}(\hbar \beta \Omega)} \right]^{1/2} \times \\
&\times \exp \left\{ - \frac{m \Omega x^2 e^{\lambda \hbar \beta/2}}{\hbar \operatorname{senh}(\hbar \beta \Omega)} \left[\operatorname{cosh}(\hbar \beta \Omega) \operatorname{cosh}\left(\frac{\lambda \hbar \beta}{2}\right) - \right. \right. \\
&- \left. \left. \frac{\lambda}{2 \Omega} \operatorname{senh}(\hbar \beta \Omega) \operatorname{senh}\left(\frac{\lambda \hbar \beta}{2}\right) - 1 \right] \right\}. \quad (2.6.7)
\end{aligned}$$

Casos Particulares

a.1 Oscilador Harmônico Simples

Neste caso, basta fazermos $\lambda = 0$ nas expressões (2.6.3b) e (2.6.7). Desse modo, teremos:

$$\rho_{OHS}(x, x; \beta) = \left[\frac{m \omega}{2 \pi \hbar \sinh(\hbar \beta \omega)} \right]^{1/2} \times$$

$$\times \exp \left\{ - \frac{m \omega x^2}{\hbar \sinh(\hbar \beta \omega)} \left[\cosh(\hbar \beta \omega) - 1 \right] \right\}. \quad (2.6.8)$$

Considerando-se as identidades:

$$\cosh z - 1 = 2 \sinh^2 \left(\frac{z}{2} \right); \quad (2.6.9a)$$

$$\sinh z = 2 \sinh \left(\frac{z}{2} \right) \cosh \left(\frac{z}{2} \right), \quad (2.6.9b)$$

a expressão (2.6.8) ficará:^[1-4]

$$\rho_{OHS}(x, x; \beta) = \left[\frac{m \omega}{2 \pi \hbar \sinh(\hbar \beta \omega)} \right]^{1/2} \times$$

$$\times \exp \left[- \frac{m \omega x^2}{\hbar} \operatorname{tgh} \left(\frac{\hbar \beta \omega}{2} \right) \right]. \quad (2.6.10)$$

a.2 Partícula Livre

Neste caso, basta fazermos $\omega = 0$ na expressão (2.6.10) e usarmos a expressão:

$$\lim_{z \rightarrow 0} \frac{\sinh z}{z} = 1. \quad (2.6.11)$$

Desse modo, teremos:^[1-4]

$$\rho_{PL}(x, x; \beta) = \left[\frac{m}{2 \pi \hbar^2 \beta} \right]^{1/2}. \quad (2.6.12)$$

b) Função Partição - Z

Usando-se as expressões (2.4.2) e (2.6.7), virá:

$$Z = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x, x; \beta) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\frac{m \Omega e^{\lambda \hbar \beta / 2}}{2 \pi \hbar \sinh(\hbar \beta \Omega)} \right]^{1/2} \times$$

$$\times \left(\exp \left\{ - \frac{m \Omega x^2 e^{\lambda \frac{\hbar \beta}{2}}}{\hbar \sinh(\hbar \beta \Omega)} \left[\cosh(\hbar \beta \Omega) \cosh\left(\frac{\lambda \hbar \beta}{2}\right) - \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. - \frac{\lambda}{2 \Omega} \sinh(\hbar \beta \Omega) \sinh\left(\frac{\lambda \hbar \beta}{2}\right) - 1 \right] \right\} \right) dx. \quad (2.6.13)$$

Usando-se a identidade:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-a x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \quad (2.6.14)$$

a expressão (2.6.13) ficará:^[16]

$$Z = \frac{1}{\sqrt{2[\cosh(\hbar \beta \Omega) \cosh(\frac{\lambda \hbar \beta}{2}) - \frac{\lambda \sinh(\hbar \beta \Omega)}{2 \Omega} \sinh(\frac{\lambda \hbar \beta}{2}) - 1]}}. \quad (2.6.15)$$

Casos Particulares

b.1 Oscilador Harmônico Simples

Para o caso do Oscilador Harmônico Simples, basta fazermos $\lambda = 0$ nas expressões (2.6.3b) e (2.6.15). Desse modo, teremos:

$$Z_{OHS} = \frac{1}{\sqrt{2 [\cosh(\hbar \beta \omega) - 1]}}.$$

Usando-se a expressão (2.6.9a), virá:^[1-4]

$$Z_{OHS} = \frac{1}{2 \sinh\left(\frac{\hbar \beta \omega}{2}\right)}. \quad (2.6.16)$$

b.2 Partícula Livre

Para o caso da partícula livre, a expressão (2.3.1) nos mostra que para calcular o operador $\hat{\rho}$ precisamos da função de onda $\Phi(x)$. Ora, segundo a **Mecânica Quântica**, para a partícula livre a normalização dessa função de onda é realizada

numa caixa de comprimento \mathbf{L} . Portanto, a integral indicada na expressão (2.4.2) deve ser realizada no intervalo $(\mathbf{0}, \mathbf{L})$. Assim, usando-se esse fato e a expressão (2.6.11), a função partição \mathbf{Z} para a partícula livre será:^[1-4]

$$Z_{PL} = \int_0^L \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}} dx \rightarrow$$

$$\underline{Z_{PL} = L \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}}.} \quad (2.6.17)$$

c) Função de Helmholtz - F

Usando-se as expressões (2.4.1b) e (2.6.15), teremos:

$$\underline{F = \frac{1}{2\beta} \ell n \left(2 [\cosh(\hbar\beta\Omega) \cosh\left(\frac{\lambda\hbar\beta}{2}\right) - \right.}$$

$$\left. - \frac{\lambda}{2\Omega} \sinh(\hbar\beta\Omega) \sinh\left(\frac{\lambda\hbar\beta}{2}\right) - 1 \right].} \quad (2.6.18)$$

Casos Particulares

c.1 Oscilador Harmônico Simples

Usando-se as expressões (2.4.1b) e (2.6.16), virá:^[1-4]

$$\underline{F_{OHS} = \frac{1}{\beta} \ell n \left[2 \sinh\left(\frac{\hbar\beta\omega}{2}\right) \right].} \quad (2.6.19)$$

c.2 Partícula Livre

Usando-se as expressões (2.4.1b) e (2.6.17), virá:^[1-4]

$$\underline{F_{PL} = -\frac{1}{\beta} \ell n \left(L \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}} \right).} \quad (2.6.20)$$

d) Calor Específico a Volume Constante - C_V

Usando-se as expressões (2.4.1b), (2.5.10) e (2.6.18), teremos:

$$\begin{aligned}
C_V &= -k \beta^2 \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} (\beta F) = -\frac{k \beta^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \left(\ln [A(\beta)] \right) \rightarrow \\
C_V &= -\frac{k \beta^2}{2} \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\ln [A(\beta)] \right) \right] = \\
&= -\frac{k \beta^2}{2} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{A(\beta)} \frac{\partial}{\partial \beta} [A(\beta)] \right) \rightarrow \\
C_V &= -\frac{k \beta^2}{2} \frac{\partial}{\partial \beta} [B(\beta)], \quad (2.6.21)
\end{aligned}$$

onde:

$$\begin{aligned}
A(\beta) &= 2 [\cosh (\hbar \beta \Omega) \cosh \left(\frac{\lambda \hbar \beta}{2} \right) - \\
&- \frac{\lambda}{2 \Omega} \sinh (\hbar \beta \Omega) \sinh \left(\frac{\lambda \hbar \beta}{2} \right) - 1], \quad (2.6.22)
\end{aligned}$$

$$B(\beta) = \frac{1}{A(\beta)} \frac{\partial}{\partial \beta} A(\beta). \quad (2.6.23)$$

Usando-se as expressões (2.6.3b), (2.6.23) e as expressões definidas abaixo:

$$\frac{d}{dz} \sinh z = \cosh z; \quad \frac{d}{dz} \cosh z = \sinh z, \quad (2.6.24a,b)$$

a expressão (2.6.23) ficará:

$$B(\beta) = \frac{2 \hbar \omega^2}{\Omega A(\beta)} \cosh \left(\frac{\lambda \beta \hbar}{2} \right) \sinh (\hbar \beta \Omega). \quad (2.6.25)$$

Levando-se a expressão (2.6.25) na expressão (2.6.21), teremos:

$$\begin{aligned}
C_V &= -\frac{k \hbar (\beta \omega)^2}{\Omega} \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\frac{1}{A(\beta)} \cosh \left(\frac{\lambda \beta \hbar}{2} \right) \sinh (\hbar \beta \Omega) \right] \rightarrow \\
C_V &= -\frac{k \hbar (\beta \omega)^2}{\Omega} C(\beta). \quad (2.6.26)
\end{aligned}$$

Usando-se as expressões (2.6.22) e (2.6.24a,b), calculemos $C(\beta)$ indicado na expressão (2.6.26):

$$\begin{aligned}
C(\beta) &= \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\frac{1}{A(\beta)} \cosh \left(\frac{\lambda \beta \hbar}{2} \right) \sinh (\hbar \beta \Omega) \right] = \\
&= \frac{1}{[A(\beta)]^2} \left(A(\beta) \frac{\partial}{\partial \beta} [\cosh \left(\frac{\lambda \beta \hbar}{2} \right) \sinh (\hbar \beta \Omega)] - \right. \\
&\quad \left. - [\cosh \left(\frac{\lambda \beta \hbar}{2} \right) \sinh (\hbar \beta \Omega)] \frac{\partial}{\partial \beta} A(\beta) \right) \rightarrow \\
C(\beta) &= \frac{2 \hbar}{[A(\beta)]^2} \left(\frac{\cosh^2 \left(\frac{\lambda \beta \hbar}{2} \right)}{\Omega} [\Omega^2 \cosh^2 (\hbar \beta \Omega) - \right. \\
&\quad \left. - \omega^2 \sinh^2 (\hbar \beta \Omega)] - \left(\frac{\lambda^2}{4 \Omega} \right) \sinh^2 (\hbar \beta \Omega) \sinh^2 \left(\frac{\lambda \beta \hbar}{2} \right) - \right. \\
&\quad \left. - \Omega \cosh \left(\frac{\lambda \beta \hbar}{2} \right) \cosh (\hbar \beta \Omega) - \right. \\
&\quad \left. - \left(\frac{\lambda}{2} \right) \sinh \left(\frac{\lambda \beta \hbar}{2} \right) \sinh (\hbar \beta \Omega) \right). \quad (2.6.27)
\end{aligned}$$

Usando-se a expressão (2.6.3b) e a identidade:

$$\cosh^2 z - \sinh^2 z = 1, \quad (2.6.28)$$

a expressão (2.6.27) ficará:

$$\begin{aligned}
C(\beta) &= \frac{2 \hbar}{[A(\beta)]^2} \left[\Omega \cosh^2 \left(\frac{\lambda \beta \hbar}{2} \right) + \frac{\lambda^2}{4 \Omega} \sinh^2 (\hbar \beta \Omega) - \right. \\
&\quad \left. - \Omega \cosh \left(\frac{\lambda \beta \hbar}{2} \right) \cosh (\hbar \beta \Omega) - \right. \\
&\quad \left. - \left(\frac{\lambda}{2} \right) \sinh \left(\frac{\lambda \beta \hbar}{2} \right) \sinh (\hbar \beta \Omega) \right]. \quad (2.6.29)
\end{aligned}$$

Levando-se a expressão (2.6.29) na expressão (2.6.26) e generalizando-se para o caso tridimensional, teremos:^[17]

$$\begin{aligned}
C_V = & \frac{-\frac{3}{2}\Omega k (\hbar \beta \omega)^2 \left[\Omega \cosh^2 \left(\frac{\lambda \beta \hbar}{2} \right) + \right.}{+ \frac{\lambda^2}{4\Omega} \sinh^2 (\hbar \beta \Omega) - \Omega \cosh \left(\frac{\lambda \beta \hbar}{2} \right) \cosh (\hbar \beta \Omega) -} \\
& \left. - \left(\frac{\lambda}{2} \right) \sinh \left(\frac{\lambda \beta \hbar}{2} \right) \sinh (\hbar \beta \Omega) \right] \left[\cosh(\hbar \beta \Omega) \cosh \left(\frac{\lambda \hbar \beta}{2} \right) - \right.} \\
& \left. - \frac{\lambda}{2} \sinh (\hbar \beta \Omega) \sinh \left(\frac{\lambda \hbar \beta}{2} \right) - 1 \right]^{-2}. \quad (2.6.30)
\end{aligned}$$

Casos Particulares

d.1 Oscilador Harmônico Simples

Para o caso do Oscilador Harmônico Simples, basta fazermos $\lambda = 0$ nas expressões (2.6.3b) e (2.6.30). Desse modo, teremos:

$$C_V = \frac{3}{2} k \frac{(\hbar \beta \omega)^2}{\cosh (\hbar \beta \omega) - 1}. \quad (2.6.31)$$

Usando-se as expressões (2.6.7a) e (2.6.10a), a expressão (2.6.31) ficará:

$$C_V = 3 k (\hbar \beta \omega)^2 \frac{\frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{k T}}}}{\left(e^{\frac{\hbar \omega}{k T}} - 1 \right)^2}, \quad (6.32)$$

que é o resultado obtido por Einstein, em 1906.^[26]

d.2 Partícula Livre

Para o caso da Partícula Livre, basta fazermos $\omega = 0$ na expressão (2.6.32). Desse modo, teremos:

$$C_V = 3 k \left(\frac{\hbar}{k T} \right)^2 \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\omega^2 e^{\frac{\hbar \omega}{k T}}}{\left(e^{\frac{\hbar \omega}{k T}} - 1 \right)^2} = \frac{0}{0}. \quad (2.6.33)$$

Para levantarmos essa indeterminação aparente, vamos usar o **Teorema de l' Hôpital**:

$$\begin{aligned}
\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\omega^2 e^{\frac{\hbar \omega}{k T}}}{(e^{\frac{\hbar \omega}{k T}} - 1)^2} &= \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\frac{\partial}{\partial \omega} (\omega^2 e^{\frac{\hbar \omega}{k T}})}{\frac{\partial}{\partial \omega} [(e^{\frac{\hbar \omega}{k T}} - 1)^2]} = \\
&= \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{e^{\frac{\hbar \omega}{k T}} (2 \omega + \frac{\hbar \omega^2}{k T})}{e^{\frac{\hbar \omega}{k T}} 2 \frac{\hbar}{k T} (e^{\frac{\hbar \omega}{k T}} - 1)} = \\
&= \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\frac{\partial}{\partial \omega} (2 \omega + \frac{\omega^2 \hbar}{k T})}{2 \frac{\hbar}{k T} \frac{\partial}{\partial \omega} [(e^{\frac{\hbar \omega}{k T}} - 1)]} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{1 + \frac{\omega \hbar}{k T}}{(\frac{\hbar}{k T})^2 e^{\frac{\hbar \omega}{k T}}} = \frac{1}{(\frac{\hbar}{k T})^2}.
\end{aligned}$$

Levando-se esse resultado na expressão (2.6.33), resultará:

$$C_V = 3 k, \quad (2.6.34)$$

que é o resultado obtido por Boltzmann, em 1871,^[27] e traduz a famosa **Lei de Dulong-Petit**, de 1819.^[28]

Observação

Usando-se o mesmo formalismo empregado neste Capítulo, poderemos obter o calor específico a volume constante (C_V) de um sistema amortecido que oscila harmonicamente sob a ação de um campo magnético externo (\mathbf{H}). Desse modo, teremos:^[29]

$$\begin{aligned}
C_V &= -k \beta^2 \hbar^2 \left[\frac{1}{\alpha_1(\theta_1, \theta_2, \theta_L)} \left[(\omega_L^2 + \omega^2)(\cosh \theta_1 \cosh \theta_2 + \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{\lambda}{2 \Omega} \sinh \theta_1 \sinh \theta_2) - \omega_L^2 \cosh \omega_L - \frac{1}{\alpha_1(\theta_1, \theta_2, \theta_L)} \times \right. \right. \\
&\quad \left. \left. \times \left(\frac{(\omega_L^2 + \omega^2)}{\Omega} \cosh \theta_1 \sinh \theta_2 - \omega_L \sinh \theta_L \right)^2 \right] + \right. \\
&\quad \left. + \frac{\omega^2}{2 \alpha_2(\theta_1, \theta_3)} \left(- \frac{\omega^2}{\Omega_3^2} \frac{\cosh^2 \theta_1 \sinh^2 \theta_3}{\alpha_2(\theta_1, \theta_3)} + \cosh \theta_1 \cosh \theta_3 + \right. \right.
\end{aligned}$$

$$\left. + \frac{2\lambda\omega^2}{\Omega_3} \sinh \theta_1 \sinh \theta_3 \right), \quad (2.6.35)$$

onde:

$$\theta_1 = \frac{\hbar\lambda\beta}{2}, \quad \theta_2 = \Omega\hbar\beta, \quad \theta_3 = \Omega_3\hbar\beta, \quad \theta_L = \omega_L\hbar\beta,$$

$$\Omega = \sqrt{\omega^2 + \omega_L^2 - \frac{\lambda^2}{4}}, \quad \Omega_3 = \sqrt{\omega^2 - \frac{\lambda^2}{4}}, \quad \omega_L = \frac{eH}{2mc},$$

$$\alpha_1(\theta_1, \theta_2, \theta_L) = \cosh \theta_1 \cosh \theta_2 -$$

$$- \cosh \theta_L - \frac{\lambda}{2\Omega} \sinh \theta_1 \sinh \theta_2,$$

$$\alpha_2(\theta_1, \theta_3) = -1 + \cosh \theta_1 \cosh \theta_3 -$$

$$- \frac{\lambda}{2\Omega_3} \sinh \theta_1 \sinh \theta_3. \quad (2.6.36a-i)$$

Pode-se mostrar^[29] que as expressões (2.6.30), (2.6.32) e (2.6.34) são casos particulares da expressão (2.6.35).

NOTAS E REFERÊNCIAS

1. FEYNMAN, R. P. **Statistical Mechanics: A Set of Lectures**. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. (1990).
2. HUANG, K. **Statistical Mechanics**. John Wiley and Sons (1987).
3. KUBO, R. **Statistical Mechanics**. North-Holland Publishing Company (1971).
4. YOKOI, C. **Mecânica Estatística**. Notas de Aula, IFUSP (1997).

5. FEYNMAN, R. P. and HIBBS, A. R. **Quantum Mechanics and Path Integrals**. McGraw-Hill Book Company (1965).
6. BASSALO, J. M. F. **Equivalence among the Propagators of Time-Dependent Quadratic Systems and Free Particles, by Solving the Schrödinger Equation**. *Il Nuovo Cimento 110B*, 23-32 (1995).
7. BASSALO, J. M. F. **Equivalence among the Propagators of Three-Dimensional Time-Dependent Quadratic Systems and Free Particles, by Solving the Schrödinger Equation**. *Il Nuovo Cimento 111B*, 793-797 (1996).
8. BASSALO, J. M. F., ALENCAR, P. T. S. and CATTANI, M. S. D. **Equivalence among the Propagators of Three-Dimensional Time-Dependent Quadratic Systems and Free Particles**. *Il Nuovo Cimento 113B*, 691-698 (1998).
9. FARINA DE SOUZA, C. and DUTRA, A. S. **The Propagator for a Time-Dependent Mass Subject to a Harmonic Potential with a Time-Dependent Frequency**. *Physics Letters 123A*, 297-301 (1987).
10. NASSAR, A. B. **Feynman Propagator and the Space-Time Transformation Technique**. *Physica 141A*, 24-32 (1987).
11. BATEMAN, H. **On Dissipative Systems and Related Variational Principles**. *Physical Review 38*, 815-819 (1931).
12. CALDIROLA, P. **Forze non Conservative nella Meccanica Quantistica**. *Nuovo Cimento 18*, 393-400 (1941).
13. KANAI, E. **On the Quantization of the Dissipative Systems**. *Progress of Theoretical Physics 3*, 440-442 (1948).
14. Como este Capítulo apresenta aspectos contemporâneos da **Mecânica Estatística**, cremos ser oportuno registrar que Constantino Tsallis, a partir do trabalho intitulado **Possible**

- Generalization of Boltzmann-Gibbs Statistics**, publicado no *Journal of Statistical Physics* 52, 479-487, em 1988, tem procurado desenvolver uma **Mecânica Estatística Generalizada**. Contudo, a **entropia de Tsallis** parece apresentar uma inconsistência formal matemática. Por exemplo, vide BOTELHO, L. C. L. **A Criticism to the Tsallis Regularizing Entropy Formulae Applied to Lévy Flights in a Harmonic Potential**, *Notas de Física do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF-NF-027/1999*, May 1999.
15. BAMBERG, P. and STERNBERG, S. **A Course in Mathematics for Students of Physics**, 2. Cambridge University Press (1992).
 16. BLOCH, F. **Zur Theorie des Austauschproblems und der Remanenzerscheinung der Ferromagnetika**, *Zeitschrift für Physik* 74, 295-335 (1932).
 17. JANNUSSIS, A., PAPTHEOU, V. and VLACHOS, K. **Statistical Mechanics and the Quantum Friction**. *Physics Letters* 77A, 112-114 (1980).
 18. BASSALO, J. M. F. **O Oscilador Harmônico**. *Tese de Professor Titular*. DFUFPA (mimeo) (1989).
 19. NASSAR, A. B., BASSALO, J. M. F. and ALENCAR, P. T. S. **Nonlinear Superposition Law and Feynman Propagator**. *Physics Letters* 113A, 365-369 (1986).
 20. BOTELHO, L. C. and SILVA, E. P. da **Feynman path-integral for the damped Caldirola-Kanai action**. *Physical Review* 58E, 1141-1143 (1998).
 21. CHENG, B. K. **Extended Feynman Formula for Damped Harmonic Oscillator with the Time-Dependent Perturbative Force**. *Physics Letters* 110A, 347-350 (1985).
 22. DENMAN, H. H. **On Linear Friction in Lagrange's Equation**. *American Journal Physics* 34, 1147-1149 (1966).

23. HERRERA, L., NUÑEZ, L., PATIÑO, A. and RAGO, H. **A Variational Principle and the Classical and Quantum Mechanics of the Damped Harmonic Oscillator.** *American Journal Physics* 54, 273-277 (1986).
24. JAY, J. R. **Lagrangians and Systems they Describe how not to Treat Dissipation in Quantum Mechanics.** *American Journal Physics* 47, 626-629 (1979).
25. NASSAR, A. B., BASSALO, J. M. F., ALENCAR, P. T. S., CANCELA, L. S. G. and CATTANI, M. S. D. **Wave Propagator via Quantum Fluid Dynamics.** *Physical Review* 56E, 1230-1233 (1997).
26. EINSTEIN, A. **Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme.** *Annalen der Physik* 22, 180-190 (1906).
27. BOLTZMANN, L. **Analytischer Beweis des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie aus den Sätzen über das Gleichgewicht der lebendigen Kraft,** *Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften (Wien)* 63, 712-732 (1871).
28. DULONG, P. L. et PETIT, A. T. **Sur quelques points importants de la théorie de la chaleur,** *Annales de chimie et de physique* 10, 395-413 (1819).
29. IGNÁCIO, W. P. **O calor específico de um sistema amortecido que oscila harmonicamente sob a ação de um campo magnético externo.** *Tese de Mestrado, DFUFPA* (1999).

CAPÍTULO 3

ASPECTOS CONTEMPORÂNEOS DA ELETRODINÂMICA CLÁSSICA¹

3.1 INTRODUÇÃO

As leis da **Teoria Eletromagnética (TE)** foram sintetizadas pelo físico e matemático escocês James Clerk Maxwell (1831-1879), em quatro equações diferenciais - as famosas **equações de Maxwell** -, e apresentadas em seu célebre livro **A Treatise on Electricity and Magnetism**, editado em 1873, usando o formalismo dos *Quatérnios* desenvolvido pelo matemático irlandês Sir William Rowan Hamilton (1805-1865) no livro **Lectures on Quaternions**, de 1853. Contudo, como a **Análise Vetorial** apresentava um modo mais conveniente de trabalhar com a **TE** do que os quatérnios, o físico e engenheiro eletricitista Oliver Heaviside (1850-1925) desenvolveu a **TE** nessa nova linguagem matemática, em seu livro intitulado **Electromagnetic Theory**, publicado em 1893.

O desenvolvimento da **Teoria da Relatividade Restrita** decorrente dos clássicos artigos do físico germano-norte-americano Albert Einstein (1879-1955; Prêmio Nobel de Física (PNF), 1921), de 1905,^[1] e do matemático alemão Hermann Minkowski (1864-1909), de 1908,^[2] mostrou que a **Análise Tensorial** era o formalismo mais conciso e geral para apresentar a **Teoria Eletromagnética**.^[3-8]

Não obstante o uso de vetores (e/ou de tensores) no estudo da **Teoria Eletromagnética**, no entanto, sob o ponto

¹A primeira versão desse artigo foi submetida à publicação na *Revista Brasileira de Ensino de Física* e na *ContactoS*, e assinada por *José Maria Filardo Bassalo* e *Mauro Sérgio Dorsa Cattani*.

de vista didático ou mesmo conceitual, certas questões não são bem entendidas pelos estudiosos dessa Teoria. Por exemplo, por que o campo elétrico (\vec{E}) ou o campo magnético (\vec{H}) podem ser descritos, quer por sua intensidade (por intermédio de uma integral de linha), quer por sua densidade de fluxo (por intermédio de uma integral de área)? O objetivo deste trabalho é o de mostrar que o uso do **Cálculo das Formas Diferenciais** (também conhecido como **Cálculo Exterior** e cujos principais resultados são apresentados no Apêndice), ajuda a esclarecer a questão acima e muitas outras que aparecem no estudo dos princípios da **Teoria Eletromagnética**.

No começo do Século XX, os físicos-matemáticos, o francês Jules Henri Poincaré (1854-1912) e o alemão Hermann Weyl (1885-1955) foram os primeiros a expressar as **equações de Maxwell** usando as formas diferenciais. Estudos mais elaborados sobre as formas diferenciais realizados na década de 1920, pelo próprio Weyl e pelo matemático francês Élie Cartan (1869-1951) sobre as formas diferenciais, permitiram sua aplicação na **Física** e, principalmente, na **Eletrodinâmica**.^[9-22] A aplicação didática das formas diferenciais no estudo da **Teoria Eletromagnética** é o que apresentaremos a seguir.

3.2. FORMAS DIFERENCIAIS DA TEORIA ELETROMAGNÉTICA

3.2.1. Formas Diferenciais da Eletromagnetostática

Definição 3.2.1.1: A **Intensidade do Campo Elétrico** \mathbf{E} é uma 1-forma diferencial linear:

$$\begin{aligned} E = E_x(x, y, z) dx + E_y(x, y, z) dy + \\ + E_z(x, y, z) dz, \quad (3.2.1.1a) \end{aligned}$$

tal que:

$$\begin{aligned} \tau = \int_{\Gamma} E = \int_{\Gamma} E_x(x, y, z) dx + E_y(x, y, z) dy + \\ + E_z(x, y, z) dz, \end{aligned} \quad (3.2.1.1b)$$

onde Γ é uma curva definida por:

$$\Gamma : [a, b] \subset \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}^3 : t \in [a, b] \rightarrow r = \Gamma(t). \quad (3.2.1.1c)$$

Observações

1. Na linguagem do **Cálculo Vetorial**, a expressão (3.2.1.1a) representa o **Vetor Campo Elétrico** \vec{E} :

$$\vec{E}(\vec{r}) = E_x \hat{x} + E_y \hat{y} + E_z \hat{z}, \quad (3.2.1.1d)$$

e é interpretado como a força que atua sobre uma carga elétrica unitária ($q = 1$), colocada em repouso no ponto \vec{r} .

2. Ainda na linguagem do **Cálculo Vetorial**, a expressão (3.2.1.1b) significa a **circulação** de \vec{E} ao longo de Γ e representa o **trabalho** τ realizado por \vec{E} sobre a carga unitária, ao longo de Γ :

$$\tau = \int_{\Gamma} E = E | \Gamma = \int_{\Gamma} \vec{E} \cdot d\vec{r}. \quad (3.2.1.1e)$$

3. Experimentalmente, observou-se que:

$$\oint_{\Gamma} E = 0.$$

Usando-se o **Teorema de Stokes Generalizado** [vide expressão (T.1.1)], teremos:

$$\int_D dE = \oint_{\Gamma} E = 0 \rightarrow \underline{dE} = 0. \quad (3.2.1.1f)$$

(Nessa expressão, observa-se que na integral de superfície o \mathbf{E} se comporta como uma densidade de fluxo e na integral de linha, como uma intensidade de campo.)

Usando-se o **Lema de Poincaré** (A.3.1c), a expressão (3.2.1.1f) permite escrever que:

$$\underline{E} = - dV, \quad (3.2.1.1g)$$

onde \mathbf{V} é uma 0-forma denominada **potencial elétrico**. Usando-se a expressão (A.3.2) e a linguagem do **Cálculo Vetorial**, a expressão (3.2.1.1g) é escrita como:

$$\underline{\vec{E}} = - \nabla V. \quad (3.2.1.1h)$$

É oportuno destacar que o sinal menos (-) deriva do resultado experimental obtido pelo físico francês Charles Augustin Coulomb (1736-1806), em 1785, conhecido como a **lei de Coulomb**. Por exemplo, no vácuo, o campo elétrico \vec{E} e o respectivo potencial elétrico V , a uma distância \vec{r} , criado por uma carga elétrica q colocada na origem de um sistema de eixos ortogonais, são dados, respectivamente, por:

$$\underline{\vec{E}} = \frac{q}{4 \pi \epsilon_0} \frac{\hat{r}}{r^2}; \quad \underline{V} = \frac{q}{4 \pi \epsilon_0} \frac{1}{r}. \quad (3.2.1.1i,j)$$

3.1. Usando-se a operação (\star) (Definição A.2) na expressão (3.2.1.1f), teremos:

$$\underline{\star dE} = 0. \quad (3.2.1.1k)$$

Usando-se a expressão (A.3.3) e a linguagem do **Cálculo Vetorial**, a expressão (3.2.1.1k) é escrita na forma:

$$\underline{\nabla \times \vec{E}} = 0. \quad (3.2.1.1\ell)$$

Definição 3.2.1.2: A **Densidade de Corrente Elétrica** \mathbf{J} é uma 2-forma diferencial linear:

$$J = J_x(x, y, z) dy \wedge dz + J_y(x, y, z) dz \wedge dx +$$

$$+ J_z(x, y, z) dx \wedge dy, \quad (3.2.1.2a)$$

tal que:

$$\begin{aligned} I &= \int_S J = J | S = \int_S J_x(x, y, z) dy \wedge dz + \\ &+ J_y(x, y, z) dz \wedge dx + J_z(x, y, z) dx \wedge dy, \quad (3.2.1.2b) \end{aligned}$$

onde \mathbf{S} é uma superfície definida por:

$$S : [u, v] \subset R^2 \rightarrow R^3 \quad (a \leq u \leq b; c \leq v \leq d). \quad (3.2.1.2c)$$

Observações

1. Usando-se a operação (\star) (Definição A.2) na expressão (3.2.1.2a), teremos:

$$\begin{aligned} \star J &= \star [J_x dy \wedge dz + J_y dz \wedge dx + J_z dx \wedge dy] = \\ &= J_x \star (dy \wedge dz) + J_y \star (dz \wedge dx) + J_z \star (dx \wedge dy) \rightarrow \\ \star J &= J_x dx + J_y dy + J_z dz. \quad (3.2.1.2d) \end{aligned}$$

Na linguagem do **Cálculo Vetorial**, a expressão (3.2.1.2d) representa o **Vetor Densidade de Corrente Elétrica** \vec{J} :

$$\vec{J} = \star J = J_x \hat{x} + J_y \hat{y} + J_z \hat{z}. \quad (3.2.1.2e)$$

2. Ainda na linguagem do **Cálculo Vetorial**, a expressão (3.2.1.2b) significa o **fluxo** de \vec{J} através de uma superfície \mathbf{S} e representa a **corrente elétrica** \mathbf{I} em um circuito elétrico:

$$I = \int_S J = J | S = \int_S \vec{J} \cdot \hat{n} dS. \quad (3.2.1.2f)$$

3. Ao estudar os condutores, em 1825, o físico alemão Georg Simon Ohm (1787-1854) observou experimentalmente que:

$$\vec{J} = \sigma \vec{E}, \quad (3.2.1.2g)$$

onde σ é a **condutividade elétrica** do condutor, que é, via de regra, um tensor de ordem 2. Contudo, se o condutor for homogêneo e isotrópico, então $\sigma = \text{constante}$.

3.1. Usando-se a operação (\star) (Definição A.2) na expressão (3.2.1.1a), teremos:

$$\star E = \star [E_x dx + E_y dy + E_z dz] \rightarrow$$

$$\star E = E_x dy \wedge dz + E_y dz \wedge dx +$$

$$+ E_z dx \wedge dy. \quad (3.2.1.2h)$$

3.2. Para os condutores homogêneos e isotrópicos, as expressões (3.2.1.2a,e,h) permitem escrever a expressão (3.2.1.2g), em termos de formas diferenciais, da seguinte maneira:

$$\underline{J} = \bar{\sigma} \star \underline{E}, \quad (3.2.1.2i)$$

onde $\bar{\sigma}$ é a 0-forma correspondente à condutividade elétrica σ .

Definição 3.2.1.3: A Densidade de Carga Elétrica
 \underline{Q} é uma 3-forma diferencial linear:

$$\underline{Q} = \rho dx \wedge dy \wedge dz, \quad (3.2.1.3a)$$

tal que:

$$q = \int_V Q = Q | V = \int_V \rho \, dx \wedge dy \wedge dz. \quad (3.2.1.3b)$$

Observações

1. Usando-se a operação (\star) (Definição A.2) na expressão (3.2.1.3a), teremos:

$$\star Q = \rho \star (dx \wedge dy \wedge dz) \rightarrow \underline{\star Q} = \rho. \quad (3.2.1.3c)$$

2. Na linguagem do **Cálculo Vetorial**, a expressão (3.2.1.3b) é dada por:

$$\underline{q} = \int_V \rho \, dV, \quad (3.2.1.3d)$$

e \underline{q} representa a **carga elétrica** no interior do volume.

Definição 3.2.1.4: O **Deslocamento Dielétrico D** é uma 2-forma diferencial linear:

$$\begin{aligned} D = D_x(x, y, z) \, dy \wedge dz + D_y(x, y, z) \, dz \wedge dx + \\ + D_z(x, y, z) \, dx \wedge dy, \end{aligned} \quad (3.2.1.4a)$$

tal que:

$$\int_S D = \int_V Q \rightarrow D | S = Q | V. \quad (3.2.1.4b)$$

Observações

1. Usando-se a operação (\star) (Definição A.2) na expressão (3.2.1.4a), teremos:

$$\begin{aligned} \star D = \star [D_x \, dy \wedge dz + D_y \, dz \wedge dx + D_z \, dx \wedge dy] = \\ = D_x \star (dy \wedge dz) + D_y \star (dz \wedge dx) + D_z \star (dx \wedge dy) \rightarrow \end{aligned}$$

$$\star D = D_x dx + D_y dy + D_z dz. \quad (3.2.1.4c)$$

Usando-se a linguagem do **Cálculo Vetorial**, a expressão (3.2.1.4c) representa o **Vetor Deslocamento (Indução) Elétrico \vec{D}** :

$$\vec{D} = \star D = D_x \hat{x} + D_y \hat{y} + D_z \hat{z}. \quad (3.2.1.4d)$$

2. Aplicando-se o **Teorema de Stokes Generalizado** (T.1.1) ao primeiro membro da expressão (3.2.1.4b), virá:

$$\int_S D = \int_V dD = \int_V Q \rightarrow \underline{dD = Q}. \quad (3.2.1.4e)$$

Calculando-se a diferenciação exterior (Definição A.3) da expressão (3.2.1.4a), virá:

$$\begin{aligned} dD &= d[D_x(x, y, z) dy \wedge dz + D_y(x, y, z) dz \wedge dx + \\ &\quad + D_z(x, y, z) dx \wedge dy] \rightarrow \end{aligned}$$

$$dD = \left(\frac{\partial D_x}{\partial x} + \frac{\partial D_y}{\partial y} + \frac{\partial D_z}{\partial z} \right) dx \wedge dy \wedge dz.$$

Usando-se as expressões (3.2.1.3a) e (3.2.1.4e), teremos:

$$dD = \left(\frac{\partial D_x}{\partial x} + \frac{\partial D_y}{\partial y} + \frac{\partial D_z}{\partial z} \right) dx \wedge dy \wedge dz = \rho dx \wedge dy \wedge dz.$$

Calculando-se a operação (\star) (Definição A.2) na expressão acima e considerando-se a expressão (A.2.5a), virá:

$$\begin{aligned} \star dD &= \left(\frac{\partial D_x}{\partial x} + \frac{\partial D_y}{\partial y} + \frac{\partial D_z}{\partial z} \right) \star(dx \wedge dy \wedge dz) = \\ &= \rho \star(dx \wedge dy \wedge dz) \rightarrow \underline{\star dD = \rho}. \quad (3.2.1.4f) \end{aligned}$$

Desse modo, considerando-se a expressão (A.2.2a), a expressão (3.2.1.4f) poderá ser escrita na forma:

$$\underline{(\star d\star) (\star D) = \rho.}$$

Usando-se as expressões (3.2.1.4d) e (A.3.4a) e a linguagem do **Cálculo Vetorial**, a expressão acima traduz a **primeira equação de Maxwell**:

$$\underline{\nabla \cdot \vec{D} = \rho.} \quad (3.2.1.4g)$$

3. Do estudo dos materiais dielétricos realizado, principalmente, pelo físico e químico inglês Michael Faraday (1791-1867) a partir de 1831, derivou o seguinte resultado experimental:

$$\underline{\vec{D} = \epsilon \vec{E},} \quad (3.2.1.4h)$$

onde ϵ é a **permissividade elétrica** do dielétrico, que é, via de regra, um tensor de ordem 2. Contudo, se o dielétrico for homogêneo e isotrópico, então $\epsilon = \text{constante}$.

3.1. Para os dielétricos homogêneos e isotrópicos, as expressões (3.2.1.2h) e (3.2.1.4a,c) permitem escrever a expressão (3.2.1.4h), em termos de formas diferenciais, da seguinte maneira:

$$\underline{D = \bar{\epsilon} \star E,} \quad (3.2.1.4i)$$

onde $\bar{\epsilon}$ é a 0-forma correspondente à permissividade elétrica ϵ .

4. Aplicando-se o operador (\star) (Definição A.2) à expressão (3.2.1.4g) e usando-se a expressão (3.2.1.4i), teremos:

$$\star E = - \star dV \rightarrow \frac{D}{\bar{\epsilon}} = - \star dV.$$

Calculando-se a diferenciação exterior (Definição A.3) da expressão acima e usando-se a expressão (3.2.1.4e), virá:

$$\frac{1}{\epsilon} dD = - d \star dV \rightarrow \frac{Q}{\epsilon} = - d \star dV.$$

Aplicando-se o operador (\star) (Definição A.2) à expressão acima e usando-se a expressão (3.2.1.3c), resultará:

$$\frac{\star Q}{\epsilon} = - \star d \star dV \rightarrow \underline{(\star d \star d) V} = - \frac{\rho}{\epsilon}.$$

Usando-se a expressão (A.3.5a) e a linguagem do **Cálculo Vetorial**, a expressão acima traduz a célebre expressão deduzida, em 1813, pelo matemático francês Siméon Denis Poisson (1781-1840) e conhecida desde então como **equação de Poisson**:

$$\underline{\Delta V} = - \frac{\rho}{\epsilon}. \quad (3.2.1.4j)$$

Definição 3.2.1.5: A **Intensidade do Campo Magnético \mathbf{H}** é uma 1-forma diferencial linear:

$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= H_x(x, y, z) dx + H_y(x, y, z) dy + \\ &+ H_z(x, y, z) dz, \quad (3.2.1.5a) \end{aligned}$$

tal que:

$$\begin{aligned} \mathbf{I} &= \oint_{\Gamma} \mathbf{H} = \oint_{\Gamma} H_x(x, y, z) dx + H_y(x, y, z) dy + \\ &+ H_z(x, y, z) dz, \quad (3.2.1.5b) \end{aligned}$$

onde Γ e \mathbf{I} foram definidos, respectivamente, pelas expressões (3.2.1.1c) e (3.2.1.2b).

Observações

1. Na linguagem do **Cálculo Vetorial**, a expressão (3.2.1.5a) define o **Vetor Campo Magnético \vec{H}** :

$$\vec{H}(\vec{r}) = H_x \hat{x} + H_y \hat{y} + H_z \hat{z}. \quad (3.2.1.5c)$$

2. Ainda na linguagem do **Cálculo Vetorial**, a expressão (3.2.1.5b) significa a **circulação** de \vec{H} ao longo de Γ e representa a **Intensidade de Corrente I** que circula através de uma superfície **S** limitada por Γ :

$$I = \oint_{\Gamma} H = H | \Gamma = \oint_{\Gamma} \vec{H} \cdot d\vec{r}. \quad (3.2.1.5d)$$

A expressão acima decorre de observações experimentais feitas pelos físicos, o dinamarquês Hans Christiaan Oersted (1777-1851), e os franceses André Marie Ampère (1775-1836), Dominique François Jean Arago (1786-1853), Jean Baptiste Biot (1774-1862) e Félix Savart (1791-1841), em 1820. Com efeito, eles observaram que o campo magnético \vec{H} é criado toda vez que uma corrente **I** circula em um condutor.

3. Usando-se a expressão (3.2.1.2b) e o **Teorema de Stokes Generalizado** (T.1.1) na expressão (3.2.1.5b), virá:

$$\oint_{\Gamma} H = \int_S dH = \int_S J \rightarrow \underline{dH} = J. \quad (3.2.1.5e)$$

(Nessa expressão, observa-se que na integral de superfície o **H** se comporta como uma densidade de fluxo e na integral de linha, como uma intensidade de campo.)

3.1. Aplicando-se a operação (\star) (Definição A.2) à expressão acima, resultará:

$$\star dH = \star J. \quad (3.2.1.5f)$$

Usando-se as expressões (3.2.1.2e) e (A.3.3) e a linguagem do **Cálculo Vetorial**, a expressão acima traduz a famosa **equação de Ampère**:

$$\underline{\nabla \times \vec{H}} = \vec{J}. \quad (3.2.1.5g)$$

Definição 3.2.1.6: A **Indução Magnética \mathbf{B}** é uma 2-forma diferencial linear:

$$\begin{aligned} \mathbf{B} = & B_x(x, y, z) dy \wedge dz + B_y(x, y, z) dz \wedge dx + \\ & + B_z(x, y, z) dx \wedge dy, \end{aligned} \quad (3.2.1.6a)$$

tal que:

$$\begin{aligned} 0 = \oint_S \mathbf{B} = \int_S B_x(x, y, z) dy \wedge dz + \\ + B_y(x, y, z) dz \wedge dx + B_z(x, y, z) dx \wedge dy, \end{aligned} \quad (3.2.1.6b)$$

onde \mathbf{S} foi definido pela expressão (3.2.1.2c).

Observações

1. Aplicando-se a operação (\star) (Definição A.2) à expressão (3.2.1.6a) e usando-se as expressões (A.2.4a,b,c), teremos:

$$\begin{aligned} \star \mathbf{B} = \star [B_x dy \wedge dz + B_y dz \wedge dx + B_z dx \wedge dy] = \\ = B_x dx + B_y dy + B_z dz. \end{aligned} \quad (3.2.1.6c)$$

Considerando-se a linguagem do **Cálculo Vetorial**, a expressão (3.2.1.6c) representa o **Vetor Indução Magnética \vec{B}** :

$$\vec{B} = \star \mathbf{B} = B_x \hat{x} + B_y \hat{y} + B_z \hat{z}. \quad (3.2.1.6d)$$

2. Ainda na linguagem do **Cálculo Vetorial**, a expressão (3.2.1.6b) mostra que o **fluxo** de \vec{B} através de uma superfície \mathbf{S} que limita um determinado volume \mathbf{V} é nulo:

$$\oint_S B = \int_S \vec{B} \cdot \hat{n} \, dS = 0. \quad (3.2.1.6e)$$

A expressão acima significa que as linhas de força de \vec{B} são fechadas, conforme observaram o erudito francês Petrus Peregrinus de Maricourt (c.1240- ?), em 1269, e Faraday, em 1832.

3. Aplicando-se o **Teorema de Stokes Generalizado** (T.1.1) à expressão (3.2.1.6e), virá:

$$\oint_S B = \int_V dB = 0 \rightarrow \underline{dB = 0}. \quad (3.2.1.6f)$$

Calculando-se a operação (\star) (Definição A.2) na expressão acima e usando-se a expressão (A.2.2a), teremos:

$$\underline{(\star d\star) (\star B) = 0}.$$

Usando-se as expressões (3.2.1.6d) e (A.3.4a) e a linguagem do **Cálculo Vetorial**, a expressão acima traduz a **segunda equação de Maxwell**:

$$\underline{\nabla \cdot \vec{B} = 0}. \quad (3.2.1.6g)$$

4. Usando-se o **Lema de Poincaré** (A.3.1c), a expressão (3.2.1.6f) permite escrever que:

$$\underline{B = dA}, \quad (3.2.1.6h)$$

onde **A** é uma 1-forma denominada **Potencial Vetor** definida por:

$$\begin{aligned} A = & A_x(x, y, z) \, dx + A_y(x, y, z) \, dy + \\ & + A_z(x, y, z) \, dz, \quad (3.2.1.6i) \end{aligned}$$

introduzido por Maxwell, em 1865. Na linguagem do **Cálculo Vetorial**, a expressão (3.2.1.6i) representa o **Potencial Vector** \vec{A} :

$$\vec{A} = A_x \hat{x} + A_y \hat{y} + A_z \hat{z}. \quad (3.2.1.6j)$$

4.1. Aplicando-se a operação (\star) (Definição A.2) à expressão (3.2.1.6h), teremos:

$$\star B = \star dA. \quad (3.2.1.6k)$$

Usando-se as expressões (3.2.1.6d,j) e (A.3.3) e a linguagem do **Cálculo Vetorial**, a expressão acima é escrita na forma:

$$\underline{\vec{B}} = \nabla \times \vec{A}. \quad (3.2.1.6\ell)$$

4.2. Em virtude do **Lema de Poincaré** (A.3.1c), para qualquer função ψ , a expressão (conhecida como **transformação ‘gauge’**):

$$A' = A + d\psi, \quad (3.2.1.6m)$$

satisfaz a expressão (3.2.1.6h), pois:

$$B = d(A' + d\psi) = dA' + dd\psi = dA'. \quad (3.2.1.6n)$$

4.3. Desde que Maxwell apresentou o potencial vetor \vec{A} , em 1865, este foi considerado apenas como um artifício matemático, sem interpretação física. Contudo, em 1959,^[23] Y. Aharonov e David Bohm apresentaram uma interpretação física daquele vetor através da **Eletrodinâmica Quântica**, hoje conhecida como o **efeito Aharonov-Bohm**. Nesse artigo, os autores mostraram que a figura de interferência decorrente da difração de um feixe de elétrons que atravessa um

anteparo com duas fendas (experiência “tipo Young”), pode ser deslocada desde que, entre as fendas e por trás delas, se possa concentrar um campo magnético, de tal modo que o mesmo seja nulo na região da “trajetória” do feixe de elétrons depois de difratado pelas duas fendas. Isto pode ser conseguido, segundo Aharonov e Bohm, com um solenóide longo com dimensões transversais microscópicas.

5. Do estudo dos materiais magnéticos realizado, principalmente, pelo físico e matemático escocês William Thomson (Lord Kelvin) (1824-1907) a partir de 1847, derivou o seguinte resultado experimental:

$$\underline{\vec{B}} = \mu \vec{H}, \quad (3.2.1.6o)$$

onde μ é a **permitividade magnética** do material magnético, que é, via de regra, um tensor de ordem 2. Contudo, se esse material for homogêneo e isotrópico, então $\mu = \text{constante}$.

5.1. Usando-se a operação (\star) (Definição A.2) na expressão (3.2.1.5a) e usando-se as expressões (A.2.3.a,b,c), teremos:

$$\star H = \star [H_x dx + H_y dy + H_z dz] \rightarrow$$

$$\star H = H_x dy \wedge dz + H_y dz \wedge dx +$$

$$+ H_z dx \wedge dy. \quad (3.2.1.6p)$$

5.2. Para os materiais magnéticos homogêneos e isotrópicos, as expressões (3.2.1.6a,p) permitem escrever a expressão (3.2.1.6o), em termos de formas diferenciais, da seguinte maneira:

$$\underline{B} = \underline{\bar{\mu}} \star H, \quad (3.2.1.6q)$$

onde $\bar{\mu}$ é a 0-forma correspondente à permitividade magnética μ .

6. Aplicando-se a expressão (A.3.5b) à 1-forma \mathbf{A} e usando-se a expressão (A.2.2a), resultará:

$$\begin{aligned}\Delta A &= - (d \delta + \delta d) A = \\ &= - [d(-)(\star d \star) A + (\star d)(\star d A)].\end{aligned}$$

Usando-se as expressões (3.2.1.5f) e (3.2.1.6k,q), virá:

$$\begin{aligned}\Delta A &= d(\star d \star) A - (\star d)(\star B) = \\ &= d(\star d \star) A - (\star d)(\bar{\mu} H) \rightarrow\end{aligned}$$

$$\Delta A = d(\star d \star) A - \bar{\mu}(\star dH) = d(\star d \star) A - \bar{\mu} \star J.$$

Considerando-se o ‘**gauge**’ de Coulomb:

$$\underline{(\star d \star) A = 0}, \quad \underline{(\nabla \cdot \vec{A} = 0)} \quad (3.2.1.6r,s)$$

$$\underline{\Delta A = -\bar{\mu} \star J}. \quad (3.2.1.6t)$$

Usando-se as expressões (3.2.1.2e), (A.3.5c) e a linguagem do **Cálculo Vetorial**, teremos:

$$\underline{\Delta \vec{A} = -\mu \vec{J}}. \quad (3.2.1.6u)$$

7. Aplicando-se a expressão (A.3.5b) à expressão (3.2.1.6m) e usando-se o ‘**gauge**’ de Coulomb:

$$(\star d \star) A' = (\star d \star) A = 0,$$

resultará:

$$(\star d \star) A' = (\star d \star) A + (\star d \star) d\psi \rightarrow$$

$$\underline{(\star d \star d) \psi = 0.} \quad (3.2.1.6v)$$

Usando-se a expressão (A.3.5a) e a linguagem do **Cálculo Vetorial**, virá:

$$\underline{\Delta \psi = 0.} \quad (3.2.1.6x)$$

3.2.2 Formas Diferenciais da Eletrodinâmica

Definição 3.2.2.1: O **Campo-Força Eletromagnético F** é uma 2-forma diferencial linear:

$$F = B + E \wedge dt, \quad (3.2.2.1a)$$

tal que:

$$\int_{\partial C} F = \int_{\partial C} (B + E \wedge dt) = 0, \quad (3.2.2.1b)$$

onde:

$$\begin{aligned} B = & B_x(x, y, z, t) dy \wedge dz + B_y(x, y, z, t) dz \wedge dx + \\ & + B_z(x, y, z, t) dx \wedge dy, \end{aligned} \quad (3.2.2.1c)$$

$$\begin{aligned} E = & E_x(x, y, z, t) dx + E_y(x, y, z, t) dy + \\ & + E_z(x, y, z, t) dz, \end{aligned} \quad (3.2.2.1d)$$

e ∂C é a fronteira de um cilindro tridimensional **C** gerado pelo deslocamento de uma superfície cilíndrica bidimensional **S** entre dois instantes de tempo ($t \in [a, b]$).

Observações

1. Usando-se o **Teorema de Stokes Generalizado** (T.1.1) na expressão (3.2.2.1b), teremos:

$$\int_{\partial C} F = \int_C dF = 0 \rightarrow$$

$$dF = d(B + E \wedge dt) = 0. \quad (3.2.2.1e)$$

Usando-se a expressão (3.2.2.1b) e considerando-se que B (x, y, z, t), a expressão (3.2.2.1e) ficará:

$$\begin{aligned} & (dB + \dot{B} \wedge dt + dE \wedge dt - E \wedge ddt) = \\ & = [dB + (\dot{B} + dE) \wedge dt] = 0, \quad (3.2.2.1f) \end{aligned}$$

onde o operador \mathbf{d} significa uma diferencial com relação às variáveis espaciais (x, y, z) e \dot{B} é obtido da forma \mathbf{B} substituindo-se seus coeficientes por suas derivadas em relação à variável \mathbf{t} , isto é:

$$\begin{aligned} \dot{B} = \frac{\partial B}{\partial t} = & \frac{\partial B_x}{\partial t} dy \wedge dz + \frac{\partial B_y}{\partial t} dz \wedge dx + \\ & + \frac{\partial B_z}{\partial t} dx \wedge dy. \quad (3.2.2.1g) \end{aligned}$$

2. Partindo-se da expressão (3.2.2.1f), podemos escrever que:

$$dB = 0, \quad (3.2.2.1h)$$

$$dE + \partial_t B = dE + \dot{B} = 0. \quad (3.2.2.1i)$$

Assim, calculando-se a operação (\star) (Definição A.2), usando-se a expressão (A.2.2a) e a Definição A.2, as expressões (3.2.2.1h,i) tomam os seguintes aspectos:

$$\underline{(\star d\star)} (\star B) = 0, \quad (3.2.2.1j)$$

$$\underline{\star dE} + \partial_t (\star B) = 0. \quad (3.2.2.1k)$$

[A expressão acima nos mostra, naturalmente, a homogeneidade dessa equação matemática, uma vez que a **1-forma E** está relacionada com o dual da **2-forma B**. Este dual é uma 1-forma, segundo se vê na expressão (3.2.1.6c).]

Usando-se as expressões (3.2.1.1d), (3.2.1.6d), (A.3.3), (A.3.4a) e a linguagem do **Cálculo Vetorial**, as expressões acima traduzem, respectivamente, a **segunda equação de Maxwell** (conforme vimos acima):

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0, \quad (3.2.2.1\ell)$$

e a **terceira equação de Maxwell**:

$$\nabla \times \vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0. \quad (3.2.2.1m)$$

3. Integrando-se a expressão (3.2.2.1i) através de uma superfície **S** de fronteira $\partial S = C$, usando-se o **Teorema de Stokes Generalizado** (T.1.1), teremos:

$$\int_S dE + \int_S \dot{B} = 0 \rightarrow$$

$$\int_S dE + \int_S \partial_t B = 0. \quad (3.2.2.1n)$$

3.1. Considerando-se **S** fixa, a expressão acima ficará:

$$\int_C E + \partial_t \int_S B = 0. \quad (3.2.2.1o)$$

Usando-se as expressões (3.2.2.1c,d), virá:

$$\begin{aligned} \int_C (E_x dx + E_y dy + E_z dz) + \partial_t \int_S (B_x dy \wedge dz + \\ + B_y dz \wedge dx + B_z dx \wedge dy) = 0. \quad (3.2.2.1p) \end{aligned}$$

Usando-se as expressões (3.2.1.1b,e), (3.2.1.6a,b,e) e a linguagem do **Cálculo Vetorial**, a expressão acima traduz a expressão obtida por Faraday, em 1831, conhecida como a célebre **lei de Faraday**:

$$\oint_C \vec{E} \cdot d\vec{\ell} = - \frac{d}{dt} \int_S \vec{B} \cdot d\vec{S}. \quad (3.2.2.1q)$$

3.2. Considerando-se que a superfície \mathbf{S} se move com uma velocidade \vec{V} , as expressões (A.7.2) e (3.2.2.1h) nos mostram que:

$$\delta_t \int_S B = \int_S \partial_t B + \int_S i_V dB + \int_C i_V B =$$

$$= \int_S \partial_t B + \int_C i_V B \rightarrow$$

$$\int_S \partial_t B = \delta_t \int_S B - \int_C i_V B.$$

Levando-se a expressão acima na expressão (3.2.2.1n), resultará:

$$\int_C E + \delta_t \int_S B - \int_C i_V B = 0 \rightarrow$$

$$\delta_t \int_S B + \int_C (E - i_V B) = 0. \quad (3.2.2.1r)$$

Usando-se a expressão (A.4.3a) e a notação do **Cálculo Vetorial**, a expressão acima representa a **lei da indução de Faraday para um circuito móvel**:

$$\oint_C (\vec{E} - \vec{V} \times \vec{B}) \cdot d\vec{\ell} = - \frac{d}{dt} \int_S \vec{B} \cdot d\vec{S}. \quad (3.2.2.1s)$$

3.3. Chamando-se:

$$\vec{E}' = \vec{E} - \vec{V} \times \vec{B}, \quad (3.2.2.1t)$$

a expressão (3.2.2.1s) tomará a seguinte forma:

$$\oint_C \vec{E}' \cdot d\vec{\ell} = - \frac{d}{dt} \int_S \vec{B} \cdot d\vec{S},$$

que representa a **lei de Faraday** para um circuito fixo, e o campo elétrico \vec{E}' é relativo ao sistema de laboratório. Por outro lado, da expressão (3.2.2.1t), podemos escrever:

$$\vec{E} = \vec{E}' + \vec{V} \times \vec{B}. \quad (3.2.2.1u)$$

A expressão acima nos mostra que quando um circuito está em movimento, o campo elétrico no laboratório (\vec{E}') é transformado para (\vec{E}), que representa o campo elétrico relativo ao referencial móvel, isto é, preso ao circuito em movimento. É oportuno registrar que, multiplicando-se essa expressão pela carga q de uma partícula carregada (por exemplo, o elétron de condução do material do circuito), ela traduz a expressão obtida pelo físico holandês Hendrik Antoon Lorentz (1853-1928; PNF, 1902), em 1892, a hoje famosa **fórmula de Lorentz**:

$$\underline{\vec{F}_{em} = q \vec{E} = q (\vec{E}' + \vec{V} \times \vec{B}'),} \quad (3.2.2.1v)$$

onde (') indica o sistema de laboratório.

4. Usando-se o **Lema de Poincaré** (A.3.1c), a expressão (3.2.2.1e) permite escrever que:

$$F = d\Phi, \quad (3.2.2.1w)$$

com Φ dado por:

$$\Phi = A - V dt, \quad (3.2.2.1x)$$

onde \mathbf{A} é a 1-forma (**Potencial Vetor**) definida pela expressão (3.2.1.6i) e \mathbf{V} (**Potencial Elétrico**) é a 0-forma vista na expressão (3.2.1.1g). As expressões acima e mais a expressão (3.2.2.1a) nos mostram que:

$$F = d\Phi = d(A - Vdt) = dA + (-dV + \dot{A}) \wedge dt = B + E \wedge dt \rightarrow$$

$$\underline{B} = dA, \quad \underline{E} = -dV + \dot{A}. \quad (3.2.2.1y,z)$$

Usando-se a operação (\star) (Definição A.2) na expressão (3.2.2.1y), usando-se as expressões (3.2.1.6d), (A.3.3), (A.3.2) e a linguagem do **Cálculo Vetorial**, as expressões acima são escritas da seguinte forma:

$$\underline{\vec{B}} = \nabla \times \underline{\vec{A}}, \quad \underline{\vec{E}} = -\nabla V - \frac{\partial \underline{\vec{A}}}{\partial t}. \quad (3.2.2.1aa,ab)$$

Registre-se que a troca de sinal da 1-forma \mathbf{A} para o vetor \vec{A} mostrada acima decorre do fato de que essas equações são escritas na linguagem não-relativista. [Lembrar que a assinatura da métrica quadridimensional (x, y, z, t) ($c = 1$) é dada por: $(1, 1, 1, -1)$.]

Definição 3.2.2.2: O Campo-Fonte Eletromagnético \mathbf{G} é uma 2-forma diferencial linear:

$$G = D - H \wedge dt, \quad (3.2.2.2a)$$

tal que:

$$\int_{\partial C} G = \int_{\partial C} (D - H \wedge dt) = \int_C j, \quad (3.2.2.2b)$$

onde:

$$D = D_x(x, y, z, t) dy \wedge dz + D_y(x, y, z, t) dz \wedge dx + \\ + D_z(x, y, z, t) dx \wedge dy, \quad (3.2.2.2c)$$

$$H = H_x(x, y, z, t) dx + H_y(x, y, z, t) dy + \\ + H_z(x, y, z, t) dz, \quad (3.2.2.2d)$$

$$\mathbf{j} = \mathbf{Q} - \mathbf{J} \wedge dt, \quad (3.2.2.2e)$$

$$\mathbf{Q} = \rho(x, y, z, t) dx \wedge dy \wedge dz, \quad (3.2.2.2f)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{J} &= \mathbf{J}_x(x, y, z, t) dy \wedge dz + \\ &+ \mathbf{J}_y(x, y, z, t) dz \wedge dx + \\ &+ \mathbf{J}_z(x, y, z, t) dx \wedge dy, \quad (3.2.2.2g) \end{aligned}$$

e ∂C e \mathbf{C} foram definidos anteriormente.

Observações

1. Usando-se o **Teorema de Stokes Generalizado** (T.1.1) e a expressão (3.2.2.2e), a expressão (3.2.2.2b) será escrita na forma:

$$\begin{aligned} \int_{\partial C} G &= \int_C dG = \int_C d(D - H \wedge dt) = \int_C \mathbf{j} = \\ &= \int_C (\mathbf{Q} - \mathbf{J} \wedge dt) \rightarrow dG = \mathbf{j} \rightarrow \\ d(D - H \wedge dt) &= \mathbf{Q} - \mathbf{J} \wedge dt. \quad (3.2.2.2h) \end{aligned}$$

Usando-se as expressões (A.3.1b), (3.2.2.2f) e considerando-se que $D(x, y, z, t)$, a expressão (3.2.2.2h) ficará:

$$[dD + (\dot{D} - dH) \wedge dt] = \mathbf{Q} - \mathbf{J} \wedge dt, \quad (3.2.2.2i)$$

onde o operador \mathbf{d} significa uma diferencial com relação às variáveis espaciais (x, y, z) e \dot{D} é obtido da forma \mathbf{D} substituindo-se seus coeficientes por suas derivadas em relação à variável \mathbf{t} , isto é:

$$\dot{D} = \frac{\partial D}{\partial t} = \frac{\partial D_x}{\partial t} dy \wedge dz + \frac{\partial D_y}{\partial t} dz \wedge dx +$$

$$+ \frac{\partial D_z}{\partial t} dx \wedge dy. \quad (3.2.2.2j)$$

2. Partindo-se da expressão (3.2.2.2i), podemos escrever que:

$$\underline{dD = Q}, \quad (3.2.2.2k)$$

$$\underline{dH - \partial_t D = dH - \dot{D} = J}. \quad (3.2.2.2\ell)$$

Usando-se a operação (\star) (Definição A.2) nas expressões acima e usando-se a expressão (A.2.2a), teremos:

$$\underline{(\star d\star) (\star D) = \star Q}, \quad (3.2.2.2m)$$

$$\underline{\star dH - \partial_t (\star D) = \star J}. \quad (3.2.2.2n)$$

Usando-se as expressões (3.2.1.3c), (3.2.1.2e), (A.3.3), (A.3.4a), e a linguagem do **Cálculo Vetorial**, as expressões acima traduzem, respectivamente, a **primeira equação de Maxwell** (conforme vimos acima):

$$\underline{\nabla \cdot \vec{D} = \rho}, \quad (3.2.2.2o)$$

e a **quarta equação de Maxwell**:

$$\underline{\nabla \times \vec{H} - \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \vec{J}}. \quad (3.2.2.2p)$$

3. Usando-se o **Lema de Poincaré** (A.3.1c), a expressão (3.2.2.2h) permite escrever que:

$$ddG = dj = d(Q - J \wedge dt) = 0.$$

Usando-se a expressão (A.3.1b) e considerando-se que $Q = Q(x, y, z, t)$, a expressão acima ficará:

$$d(Q - J \wedge dt) = dQ + (\dot{Q} - dJ) \wedge dt = 0, \quad (3.2.2.2q)$$

onde o operador \mathbf{d} , no segundo membro da expressão acima, significa uma diferencial com relação às variáveis espaciais (x, y, z) e \dot{Q} é dado por:

$$\dot{Q} = \frac{\partial \rho}{\partial t} dx \wedge dy \wedge dz. \quad (3.2.2.2r)$$

Considerando-se a expressão (3.2.2.2f), teremos:

$$\begin{aligned} dQ &= d\rho \wedge dx \wedge dy \wedge dz = \\ &= \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} dx + \frac{\partial \rho}{\partial y} dy + \frac{\partial \rho}{\partial z} dz \right) \wedge dx \wedge dy \wedge dz = 0. \end{aligned} \quad (3.2.2.2s)$$

Desse modo, a expressão (3.2.2.2q) ficará:

$$d(Q - J \wedge dt) = (\dot{Q} - dJ) \wedge dt = 0 \rightarrow$$

$$\underline{\dot{Q} - dJ = 0.} \quad (3.2.2.2t)$$

Calculando-se a operação (\star) (Definição A.2) da expressão acima e considerando-se a expressão (A.2.2a), virá:

$$\underline{(\star d\star)(\star J) - \partial_t(\star Q) = 0.} \quad (3.2.2.2u)$$

Usando-se as expressões (3.2.1.2e), (3.2.1.3c), (A.3.4a) e a linguagem do **Cálculo Vetorial**, a expressão acima traduz a famosa **equação da continuidade**:

$$\underline{\nabla \cdot \vec{J} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0.} \quad (3.2.2.2v)$$

Registre-se que a troca de sinal da 3-forma \mathbf{Q} para a função ρ mostrada acima, decorre do fato de que essa equação é escrita na linguagem não-relativista. [Lembrar que a assinatura da métrica quadridimensional (x, y, z, t) ($c = 1$) é dada por: $(1, 1, 1, -1)$.] O resultado visto acima nos mostra que a **equação da continuidade** é traduzida pela expressão:

$$\underline{dj = 0.} \quad (3.2.2.2w)$$

3.2.3 Forma Diferencial do Teorema de Poynting

Definição 3.2.3.1: O **Fluxo-Energia do Campo Eletromagnético S** é uma 2-forma diferencial linear:

$$\begin{aligned} S = E \wedge H = S_x dy \wedge dz + S_y dz \wedge dx + \\ + S_z dx \wedge dy, \end{aligned} \quad (3.2.3.1a)$$

onde **E** e **H** são dados, respectivamente, pelas expressões (3.2.2.1d) e (3.2.2.2d).

Observações

1. Usando-se a operação (\star) (Definição A.2) na expressão (3.2.3.1a), virá:

$$\begin{aligned} \star S &= \star(E \wedge H) = \\ &= \star[S_x dy \wedge dz + S_y dz \wedge dx + S_z dx \wedge dy] \rightarrow \\ \star S &= S_x dx + S_y dy + S_z dz = S_x \hat{x} + S_y \hat{y} + S_z \hat{z}. \end{aligned}$$

Na linguagem do **Cálculo Vetorial**, a expressão acima traduz o famoso **Vetor de Poynting** \vec{S} :

$$\underline{\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H}.} \quad (3.2.3.1b)$$

2. Calculando-se a diferencial exterior (Definição A.3) da expressão (3.2.3.1a), resultará:

$$dS = d(E \wedge H) = dE \wedge H - E \wedge dH. \quad (3.2.3.1c)$$

Usando-se as expressões (3.2.2.1i) e (3.2.2.2ℓ), a expressão (3.2.3.1c) ficará:

$$dS = - \dot{B} \wedge H - E \wedge (\dot{D} + J) \rightarrow$$

$$\dot{B} \wedge H + E \wedge \dot{D} + E \wedge J + dS = 0. \quad (3.2.3.1d)$$

Calculando-se a operação (\star) (Definição A.2) na expressão acima, usando-se a expressão (A.2.2a) $(\star^2 = \star\star = 1, \text{ no } \mathbb{R}^3)$, e considerando-se que $\star \partial_t = \partial_t \star$, teremos:

$$\star[\star(\dot{B}) \wedge H] + \star[E \wedge \star(\dot{D})] + \star[E \wedge \star(J)] + (\star d \star) S = 0.$$

Usando-se a linguagem do **Cálculo Vetorial**, a expressão acima traduz o famoso **Teorema da Conservação da Energia Eletromagnética** ou **Teorema de Poynting** (apresentado pelo físico inglês John Henry Poynting (1852-1914), em 1883):

$$\underline{\dot{\vec{B}} \cdot \vec{H} + \vec{E} \cdot \dot{\vec{D}} + \vec{E} \cdot \vec{J} + \nabla \cdot \vec{S} = 0.} \quad (3.2.3.1e)$$

2.1. Usando-se as expressões (3.2.1.4h) e (3.2.1.6o) e considerando-se que ϵ e μ são constantes no tempo, a expressão (3.2.3.1e) ficará:

$$\frac{\partial u_{em}}{\partial t} + \vec{E} \cdot \vec{J} + \nabla \cdot \vec{S} = 0, \quad (3.2.3.1f)$$

onde:

$$\begin{aligned} \underline{u_{em} = \frac{1}{2} (\epsilon \vec{E}^2 + \mu \vec{H}^2) =} \\ = \frac{1}{2} (\underline{\vec{E} \cdot \vec{D} + \vec{H} \cdot \vec{B}}), \end{aligned} \quad (3.2.3.1g)$$

é a **densidade de energia do campo eletromagnético**, cuja 3-forma correspondente é dada por:

$$\mu_{em} = \frac{1}{2} (E \wedge D + H \wedge B), \quad (3.2.3.1h)$$

pois:

$$\star\mu_{em} = \frac{1}{2} \left(\star[E \wedge \star(\star D)] + \star[H \wedge \star(\star B)] \right) \rightarrow$$

$$u_{em} = \frac{1}{2} (\vec{E} \cdot \vec{D} + \vec{H} \cdot \vec{B}).$$

2.2. Integrando-se a expressão (3.2.3.1d) sobre um volume \mathbf{V} limitado por uma superfície \mathbf{A} e usando-se o **Teorema de Stokes Generalizado** (T.1.1), teremos:

$$\int_V (\dot{B} \wedge H + E \wedge \dot{D}) + \int_V E \wedge J + \oint_A S = 0. \quad (3.2.3.1i)$$

Usando-se a linguagem do **Cálculo Vetorial** e considerando-se que ϵ e μ são constantes no tempo, a expressão (3.2.3.1i) ficará:

$$\underline{\int_V \frac{\partial u_{em}}{\partial t} dV + \int_V \vec{E} \cdot \vec{J} dV = - \oint_A \vec{S} \cdot d\vec{A}. \quad (3.2.3.1j)}$$

A expressão acima, que representa o Princípio da Conservação da Energia, é interpretada da seguinte forma: o primeiro termo do primeiro membro representa a taxa da energia armazenada no interior de um certo volume \mathbf{V} , o segundo termo dá a taxa de dissipação de energia [**efeito Joule** (1840)] sobre as fontes (sem histerese) no interior de \mathbf{V} , e o segundo membro mede o fluxo da potência externa através da fronteira \mathbf{A} que limita \mathbf{V} .

3.2.4 Formas Diferenciais da Eletrodinâmica 4-Dimensional

Definição 3.2.4.1: Tensor Campo-Força Eletromagnético $\overline{\mathbf{F}}_{\mu\nu}$. Considerando-se o vácuo (e um sistema particular de unidades para o qual temos: $\epsilon_o = 1$; $\mu_o = 1$; $c = 1$) e partindo-se das expressões (3.2.1.4h,i), (3.2.1.6o,q) e (3.2.2.1a,c,d) podemos escrever que:

$$\begin{aligned}
F &= B + E \wedge dt = \\
&= B_x dy \wedge dz + B_y dz \wedge dx + B_z dx \wedge dy + E_x dx \wedge dt + \\
&\quad + E_y dy \wedge dt + E_z dz \wedge dt \rightarrow \\
F &= H_x dy \wedge dz + H_y dz \wedge dx + H_z dx \wedge dy + \\
&+ E_x dx \wedge dt + E_y dy \wedge dt + E_z dz \wedge dt. \quad (3.2.4.1a)
\end{aligned}$$

Usando-se a **métrica de Minkowski**, a expressão acima será escrita na forma:

$$F = \frac{1}{2} F_{\mu\nu} dx^\mu \wedge dx^\nu, \quad (3.2.4.1b)$$

onde o **Tensor Campo-Força Eletromagnético** $F_{\mu\nu}$ é dado por:

$$F_{\mu\nu} = \begin{bmatrix} 0 & H_z & -H_y & E_x \\ -H_z & 0 & H_x & E_y \\ H_y & -H_x & 0 & E_z \\ -E_x & -E_y & -E_z & 0 \end{bmatrix}. \quad (3.2.4.1c)$$

Observações

1. Equações de Maxwell no Espaço-Tempo: Grupo Homogêneo. Esse grupo é dado pela expressão (3.2.2.1e):

$$dF = 0. \quad (3.2.4.1d)$$

Usando-se a expressão (3.2.4.1b) e a Definição A.2.3, a expressão acima ficará:

$$dF = d\left(\frac{1}{2} F_{\mu\nu} dx^\mu \wedge dx^\nu\right) = \frac{1}{2} dF_{\mu\nu} \wedge dx^\mu \wedge dx^\nu =$$

$$= \frac{1}{3!} (\partial_\lambda F_{\mu\nu} + \partial_\nu F_{\lambda\mu} + \partial_\mu F_{\nu\lambda}) dx^\lambda \wedge dx^\mu \wedge dx^\nu = 0 \rightarrow$$

$$\underline{\partial_\lambda F_{\mu\nu} + \partial_\nu F_{\lambda\mu} + \partial_\mu F_{\nu\lambda} = 0.} \quad (3.2.4.1e)$$

2. Usando-se o **Lema de Poincaré** (A.3.1c), a expressão (3.2.4.1d) permite escrever que [veja-se as expressões (3.2.2.1w,x)]:

$$F = d\Phi, \quad (3.2.4.1f)$$

com Φ dado por:

$$\Phi = A - V dt, \quad (3.2.4.1g)$$

onde \mathbf{A} é a 1-forma (tridimensional) definida pela expressão (3.2.1.6i) (**Potencial Vetor**) e \mathbf{V} é a 0-forma definida pela expressão (3.2.1.1g) (**Potencial Elétrico**). Usando-se a **métrica de Minkowski**, vamos redefinir a 1-forma Φ pela 1-forma A (quadridimensional):

$$\Phi \equiv A = A_\mu dx^\mu. \quad (3.2.4.1h)$$

Usando-se a Definição A.2.3 e as expressões (3.2.4.f,h), teremos:

$$\begin{aligned} F &= dA = d(A_\mu dx^\mu) = \\ &= \frac{1}{2}(\partial_\mu A_\nu - \partial_\nu A_\mu) dx^\mu \wedge dx^\nu. \end{aligned} \quad (3.2.4.1i)$$

Comparando-se as expressões (3.2.4.1b,i), virá:

$$\underline{F_{\mu\nu} = \partial_\mu A_\nu - \partial_\nu A_\mu.} \quad (3.2.4.1j)$$

É oportuno destacar que as **equações homogêneas de Maxwell** decorrem somente da identidade:

$$dF = ddA = 0,$$

e não de um princípio variacional.

Definição 3.2.4.2: Tensor Campo-Fonte Eletromagnético $\mathbf{G}_{\mu\nu}$. Considerando-se o vácuo (e um sistema particular de unidades para o qual temos: $\epsilon_o = 1$; $\mu_o = 1$; $c = 1$) e partindo-se das expressões (3.2.1.4h,i), (3.2.1.6o,q) e (3.2.2.2a,c,d) podemos escrever que:

$$\begin{aligned} G &= D - H \wedge dt = \\ &= D_x dy \wedge dz + D_y dz \wedge dx + D_z dx \wedge dy - H_x dx \wedge dt - \\ &\quad - H_y dy \wedge dt - H_z dz \wedge dt \quad \rightarrow \\ G &= E_x dy \wedge dz + E_y dz \wedge dx + E_z dx \wedge dy - \\ &\quad - H_x dx \wedge dt - H_y dy \wedge dt - H_z dz \wedge dt. \quad (3.2.4.2a) \end{aligned}$$

Usando-se a **métrica de Minkowski**, a expressão acima será escrita na forma:

$$G = \frac{1}{2} G_{\mu\nu} dx^\mu \wedge dx^\nu, \quad (3.2.4.2b)$$

onde o **Tensor Campo-Fonte Eletromagnético $\mathbf{G}_{\mu\nu}$** é dado por:

$$G_{\mu\nu} = \begin{bmatrix} 0 & E_z & -E_y & -H_x \\ -E_z & 0 & E_x & -H_y \\ E_y & -E_x & 0 & -H_z \\ H_x & H_y & H_z & 0 \end{bmatrix}. \quad (3.2.4.2c)$$

Observações

1. Equações de Maxwell no Espaço-Tempo: Grupo Não-Homogêneo. Esse grupo é dado pela expressão (3.2.2.2h):

$$dG = j \quad \Longleftrightarrow \quad dj = 0. \quad (3.2.4.2d)$$

Usando-se as expressões (3.2.4c,d), calculemos a operação (\star) (Definição A.2) da expressão (3.2.4.1a):

$$\begin{aligned} \star F &= H_x \star (dy \wedge dz) + H_y \star (dz \wedge dx) + \\ &+ H_z \star (dx \wedge dy) + E_x \star (dx \wedge dt) + \\ &+ E_y \star (dy \wedge dt) + E_z \star (dz \wedge dt) \rightarrow \\ \star F &= -H_x dx \wedge dt - H_y dy \wedge dt - H_z dz \wedge dt + \\ &+ E_x dy \wedge dz + E_y dz \wedge dx + E_z dx \wedge dy. \end{aligned}$$

Comparando-se a expressão acima com a expressão (3.2.2.2a), usando-se as expressões (3.2.1.4h) e (3.2.4.2d) e considerando-se o vácuo (e um sistema particular de unidades: $\epsilon_o = 1$; $\mu_o = 1$; $c = 1$), teremos:

$$G = \star F \rightarrow \underline{d(\star F) = j}. \quad (3.2.4.2e)$$

2. Vejamos como se escreve a expressão acima na forma tensorial. Inicialmente, calculemos $\star F$. Para isso, usemos a Definição A.2 e a expressão (3.2.4.1b). Desse modo, resultará:

$$\star F = \star\left(\frac{1}{2} F_{\mu\nu} dx^\mu \wedge dx^\nu\right) = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2} \eta_{\mu\nu\rho\sigma} F^{\mu\nu}\right) dx^\rho \wedge dx^\sigma,$$

com a seguinte convenção para o **tensor de Levi-Civita**: $\eta_{1234} = 1$. Agora, calculemos o diferencial da expressão acima por intermédio da Definição A.3. Assim, teremos:

$$d(\star F) = d\left[\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2} \eta_{\mu\nu\rho\sigma} F^{\mu\nu}\right) dx^\rho \wedge dx^\sigma\right] =$$

$$= \frac{1}{2} \frac{1}{\times 2} \epsilon_{\mu\nu\rho\sigma} dF^{\mu\nu} \wedge dx^\rho \wedge dx^\sigma \rightarrow$$

$$d(\star F) = \frac{1}{3!} [\epsilon_{\mu\nu\rho\sigma} \partial_\tau F^{\mu\tau}] dx^\nu \wedge dx^\rho \wedge dx^\sigma. \quad (3.2.4.2f)$$

Usando-se as expressões (3.2.2.2e,f,g) podemos escrever a 3-forma \mathbf{j} , da seguinte maneira:

$$\mathbf{j} = \frac{1}{3!} [\epsilon_{\mu\nu\rho\sigma} j^\mu] dx^\nu \wedge dx^\rho \wedge dx^\sigma, \quad (3.2.4.2g)$$

onde o 4-vetor $j^\mu = (\vec{J}, -\rho)$. Portanto, comparando-se as expressões (3.2.4.2f,g), virá:

$$\underline{\partial_\tau F^{\mu\tau}} = \underline{j^\mu}. \quad (3.2.4.2h)$$

3. Usando-se a operação (\star) (Definição A.2) na expressão (3.2.4.2e), teremos:

$$\star d \star F = \star \mathbf{j}.$$

Considerando-se que \mathbf{F} é uma 2-forma ($p = 2$) e usando-se as expressões (A.3.4b) e (3.2.4.1f,h), a expressão acima ficará:

$$\underline{\delta F} = \underline{\delta dA} = \star \mathbf{j}, \quad (3.2.4.2i)$$

que representa uma equação de movimento para \mathbf{A} . Escolhendo-se, por exemplo, o ‘**gauge**’ de Lorentz:

$$\underline{\delta \mathbf{A}} = 0, \quad (3.2.4.2j)$$

e considerando-se as expressões (A.3.5b) e (3.2.4.2i) podemos escrever que:

$$(\delta d + d \delta) A = \star j \rightarrow \underline{\square A} = -\star j. \quad (3.2.4.2k)$$

Definição (3.2.4.3): A **Ação Eletromagnética** $S[A]$ é uma 4-forma definida por:

$$S[A] = \int \left(-\frac{1}{2} F \wedge \star F - j \wedge A \right), \quad (3.2.4.3a)$$

onde \mathbf{F} , \mathbf{A} e \mathbf{j} são dados, respectivamente, pelas expressões (3.2.4.1b), (3.2.4.1h) e (3.2.4.2g).

Observações

1. Seja a transformação ‘gauge’ dada por:

$$A' = A + d \Lambda.$$

Considerando-se as expressões (3.2.4.3a), (3.2.4.1i), e o **Lema de Poincaré** (A.3.1c), teremos:

$$\begin{aligned} S[A'] &= S[A + d \Lambda] = \int \left[-\frac{1}{2} d(A + d \Lambda) \wedge \star d(A + d \Lambda) - \right. \\ &\quad \left. - j \wedge (A + d \Lambda) \right] = S[A] - \int j \wedge d \Lambda. \end{aligned} \quad (3.2.4.3b)$$

Usando-se a Definição A.3 e o **Teorema de Stokes Generalizado** (T.1.1), podemos escrever que:

$$\int_D d(j \wedge \Lambda) = \int_D [d j \wedge \Lambda + (-1)^p j \wedge d \Lambda] = \int_{\partial D} j \wedge \Lambda.$$

Considerando-se que \mathbf{j} (3-forma) se anula na fronteira ∂D e a expressão (3.2.4.2d), teremos:

$$\int j \wedge d \Lambda = 0.$$

Levando-se a expressão acima na expressão (3.2.4.3b), resultará:

$$\underline{S[A + d \Lambda] = S[A]}. \quad (3.2.4.3c)$$

A expressão acima indica que a $S[A]$ é um **invariante ‘gauge’**.

2. Considerando-se \mathbf{S} como um funcional de \mathbf{A} , estudemos a sua variação para $A' = A + a$. Assim, usando-se as expressões (3.2.4.1i), (3.2.4.3a) e mantendo-se somente termos lineares em \mathbf{a} , virá:

$$\begin{aligned} S[A + a] - S[A] &= \int \left[-\frac{1}{2} d(A + a) \wedge \star d(A + a) - \right. \\ &\left. - j \wedge (A + a) \right] - \int \left(-\frac{1}{2} dA \wedge \star dA - j \wedge A \right) \rightarrow \\ S[A + a] - S[A] &\sim - \int \left[\frac{1}{2} (dA \wedge \star da + da \wedge \star dA) + j \wedge a \right]. \end{aligned}$$

Usando-se as expressões (A.2.6e) e o **Teorema de Stokes Generalizado** (T.1.1), a expressão acima ficará:

$$S[A + a] - S[A] = \int a \wedge \star (-\delta dA + \star j). \quad (3.2.4.3d)$$

Considerando-se \mathbf{S} estacionário, isto é:

$$S[A + a] - S[A] = 0,$$

e sendo \mathbf{a} qualquer, a expressão (3.2.4.3d) dará:

$$\delta dA = \star j,$$

que reproduz a expressão (3.2.4.2i).

REFERÊNCIAS

1. EINSTEIN, A. **Zur Elektrodynamik bewegter Körper**, *Annalen der Physik* 17 (4): 891-921 (1905).

2. MINKOWSKI, H. **Die Grundgleichungen für die elektromagnetischen Vorgänge in bewegten Körpern**, *Nachrichten von der Königlich Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*: 53-111 (1908).
3. JACKSON, J. D. **Classical Electrodynamics**, John Wiley and Sons (1975).
4. LANDAU, L. D. and LIFCHITZ, E. M. **The Classical Theory of Fields**, Addison-Wesley Publishing Company, Incorporation (1971).
5. PANOFSKY, W. K. H. and PHILLIPS, M. **Classical Electricity and Magnetism**. Addison-Wesley Publishing Company, Incorporation (1962).
6. PORTIS, A. M. **Electromagnetic Fields: Sources and Media**, John Wiley, 1978.
7. SOMMERFELD, A. **Electrodynamics**, Academic Press (1952).
8. WANGNESS, R. K. **Electromagnetic Fields**, John Wiley, 1979.
9. ALDROVANDI, R. and PEREIRA, J. G. **An Introduction to Geometrical Physics**. World Scientific (1995).
10. BAMBERG, P. and STERNBERG, S. **A Course in Mathematics for Students of Physics 1, 2**. Cambridge University Press (1992).
11. BASSALO, J. M. F. **Cálculo Exterior**. DFUFPA (mimeo) (1998).
12. BRESSOUD, D. M. **Second Year Calculus**. Springer-Verlag (1991).
13. DESCHAMPS, G. A. **Electromagnetics and Differential Forms**, *Proceedings of the IEEE*, 69 (6): 676-696 (1981).

14. ————. **Exterior Differential Forms**. IN: **Mathematics Applied to Physics**. Springer-Verlag (1970).
15. FLANDERS, H. **Differential Forms with Applications to the Physical Sciences**. Academic Press (1963).
16. GÖCKELER, M. and SCHÜCKER, T. **Differential Geometry, Gauge Theories, and Gravity**. Cambridge University Press (1995).
17. HSU, H. P. **Vector Analysis**. Simon and Schuster, Inc. (1969).
18. PARROTT, S. **Relativistic Electrodynamics and Differential Geometry**, Springer-Verlag, N.Y. (1987)
19. SCHLEIFER, N. **Differential Forms as a Basis for Vector Analysis, with Applications to Electrodynamics**, *American Journal of Physics* 51 (12): 1139-1145 (1983).
20. SCHUTZ, B. **Geometrical Methods of Mathematical Physics**. Cambridge University Press (1995).
21. WARNICK, K. F., SELFRIDGE, R. H. and ARNOLD, D. V. **Teaching Electromagnetic Field Theory Using Differential Forms**, *IEEE Transactions on Education* 40 (1): 53-68 (1997).
22. von WESTENHOLZ, C. **Differential Forms in Mathematical Physics**. North-Holland Publishing Company (1986).
23. AHARONOV, Y. and BOHM, D. **Significance of Electromagnetic Potentials in the Quantum Theory**, *Physical Review* 115: 485-491 (1959).

CAPÍTULO 4

ASPECTOS CONTEMPORÂNEOS DA MECÂNICA QUÂNTICA¹

4.1 INTRODUÇÃO

De um modo geral, os trabalhos de pesquisa em fronteira de **Física**, publicados em revistas, destinam-se a especialistas com experiência (em nível de mestrado, de doutorado, ou de pós-doutorado) em determinado aspecto da pesquisa em questão. Dificilmente, alunos de graduação, com conhecimento apenas de **Física Básica**, poderão entendê-los. Neste artigo, vamos dar exemplos de trabalhos publicados nessas revistas e que, contudo, podem ser estudados por alunos que tenham feito um curso introdutório de **Mecânica Quântica** na graduação,^[1] trabalhos esses envolvendo sistemas quânticos de dois níveis, **propagadores de Feynman**, e evolução temporal do **pacote de onda de Schrödinger**.

4.2 SISTEMAS QUÂNTICOS DE VÁRIOS NÍVEIS

4.2.1 Formalismo

Quando o hamiltoniano **H** de um sistema físico é conhecido, é possível prever sua evolução temporal a partir de condições iniciais dadas, resolvendo a **equação de Schrödinger**. Se **H** é um hamiltoniano independente do tempo [$H(\vec{r})$], este problema tem uma solução relativamente simples, já que basta usar a técnica da separação de variáveis para obtermos a solução daquela equação.

Seja, então, a **equação de Schrödinger**:

¹Este artigo foi publicado na *Revista Brasileira de Ensino de Física* **19** (1): 49-63 (1997) e assinado por *José Maria Filardo Bassalo e Mauro Sérgio Dorsa Cattani*.

$$\mathbf{H}(\vec{r})\Psi(\vec{r}, t) = i \hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t}. \quad (4.2.1)$$

Aplicando-se a técnica da separação de variáveis:

$$\Psi(\vec{r}, t) = T(t) \psi(\vec{r}), \quad (4.2.2)$$

a solução de (4.2.1) será dada por:^[2]

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_{n=1}^{n=\infty} c_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \psi_n(\vec{r}), \quad (4.2.3a)$$

ou, usando-se a **notação de Dirac**:^[3]

$$|\Psi(\vec{r}, t)\rangle = \sum_{n=1}^{n=\infty} c_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} |\psi_n(\vec{r})\rangle, \quad (4.2.3b)$$

onde $|\psi_n(\vec{r})\rangle$ é solução da seguinte equação de autovalores:

$$\mathbf{H}(\vec{r}) |\psi_n(\vec{r})\rangle = E_n |\psi_n(\vec{r})\rangle. \quad (4.2.4)$$

Nessa expressão (4.2.4), E_n é a energia do sistema e c_n é calculado conhecendo-se $\Psi(\vec{r}, t_o)$, através de:

$$c_n = \langle \psi(\vec{r}) | \Psi(\vec{r}, t_o) \rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t_o}, \quad (4.2.5)$$

onde $\langle \alpha | \beta \rangle$ indica o produto escalar entre as funções α e β consideradas.^[4]

Via de regra, mesmo sendo \mathbf{H} independente do tempo, ele é um operador complicado e, por isso, soluções rigorosas de (4.2.4) só poderão ser encontradas em casos especiais.^[5] Por outro lado, se \mathbf{H} é dependente do tempo, a solução da **equação de Schrödinger** (4.2.1) não poderá mais obedecer ao esquema indicado acima. Para tanto, é necessário usar a **Teoria da Perturbação Dependente do Tempo - TPDT**.^[6] Vejamos como.

Seja \mathbf{H} , o hamiltoniano de um sistema físico:^[7]

$$\mathbf{H}(t) = \mathbf{H}_o + \mathbf{V}(t), \quad (4.2.6)$$

onde, conforme já dissemos, \mathbf{H}_o descreve o sistema não-perturbado e $\mathbf{V}(t)$ é o potencial perturbativo dependente do tempo. A idéia básica da **TPDT** reside no seguinte. Primeiro, se a perturbação \mathbf{V} está ausente ($V = 0$), a solução de (4.2.1) (com $\mathbf{H} = \mathbf{H}_o$) será:

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{n=1}^{n=\infty} c_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(o)} t} |\Psi_n^{(o)}\rangle, \quad (4.2.7)$$

onde $|\Psi_n^{(o)}\rangle$ é solução da seguinte equação de autovalores:

$$\mathbf{H}_o |\Psi_n^{(o)}\rangle = E_n^{(o)} |\Psi_n^{(o)}\rangle. \quad (4.2.8)$$

Segundo, se a perturbação $\mathbf{V}(t)$ está presente, a solução de (4.2.1) será análoga à equação (4.2.7), sendo que, agora, os coeficientes c_n são dependentes do tempo, ou seja:

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{n=1}^{n=\infty} c_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n^{(o)} t} |\Psi_n^{(o)}\rangle. \quad (4.2.9)$$

Para obtermos o valor de $c_n(t)$ (que representa a amplitude de probabilidade de encontrar o sistema no **n-estado** não perturbado), teremos de substituir (4.2.9) em (4.2.1). Desse modo, teremos:

$$\frac{dc_k}{dt} \equiv \dot{c}_k = \frac{1}{i\hbar} \sum_{n=1}^{n=\infty} V_{kn}(t) c_n(t) e^{\omega_{kn} t}, \quad (4.2.10)$$

onde:

$$\omega_{kn} = \frac{E_k^{(o)} - E_n^{(o)}}{\hbar}, \quad (4.2.11)$$

e:

$$V_{kn} = \langle \Psi_k^{(o)} | V | \Psi_n^{(o)} \rangle. \quad (4.2.12)$$

A equação (4.2.10) representa um sistema simultâneo de equações diferenciais lineares ordinárias, cuja solução depende da forma de $\mathbf{V}(\mathbf{t})$ e das condições iniciais de \mathbf{c}_n . Alguns exemplos de solução da equação referida acima encontram-se em textos introdutórios de **Mecânica Quântica**.^[8]

4.2.2 Sistemas Quânticos de Dois Níveis

Neste tópico, vamos estudar o caso particular de problemas físicos envolvendo apenas sistemas de dois níveis, isto é, em que o hamiltoniano \mathbf{H}_o tem somente dois estados não-perturbados, caracterizado pelas autofunções $|\psi_\alpha\rangle$ e $|\psi_\beta\rangle$, com os respectivos autovalores de energia \mathbf{E}_α e \mathbf{E}_β . Desse modo, as equações (4.2.9) e (4.2.10) serão escritas da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} |\Psi(t)\rangle &= c_\alpha(t) |\psi_\alpha\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}E_\alpha t} + \\ &+ c_\beta(t) |\psi_\beta\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}E_\beta t}, \end{aligned} \quad (4.2.13)$$

$$\dot{c}_\alpha = \frac{1}{\hbar} [c_\alpha(t) V_{\alpha\alpha}(t) + c_\beta(t) V_{\alpha\beta}(t) e^{i\omega_{\alpha\beta}t}], \quad (4.2.14a)$$

$$\dot{c}_\beta = \frac{1}{\hbar} [c_\alpha(t) V_{\beta\alpha}(t) e^{-i\omega_{\alpha\beta}t} + c_\beta(t) V_{\beta\beta}(t)], \quad (4.2.14b)$$

onde:

$$\omega_{\alpha\beta} = \frac{E_\alpha - E_\beta}{\hbar},$$

e os elementos de matriz $\mathbf{V}_{n,k}$ (com $\mathbf{n}, \mathbf{k} = \alpha, \beta$) são dados por:

$$V_{kn} = \langle \psi_n | V(t) | \psi_k \rangle. \quad (4.2.15)$$

Geralmente, não é fácil resolver o sistema de equações (4.2.14 a,b). No entanto, em algumas situações físicas, é

possível encontrar soluções para esse sistema. Vejamos dois exemplos.^[9]

4.2.2.1 Auto-alargamento das linhas de inversão da amônia

A molécula de amônia (NH_3) tem a forma de uma pirâmide, com os três átomos de hidrogênio (H) situados nos vértices de um triângulo equilátero, formando uma base triangular, e o átomo de nitrogênio (N) situa-se no vértice oposto a essa base. Essa molécula, semelhantemente a qualquer outra, tem uma infinidade de estados: pode girar em torno de qualquer eixo; pode se mover em qualquer direção; pode vibrar, etc. Destes estados, vamos considerar somente aqueles que decorrem da rotação em torno de seu eixo de simetria (reta que passa pelo N e é perpendicular ao plano dos H), que são apenas dois, e que representam a **inversão** do átomo N em relação à base dos H. Essa inversão pode ocorrer por movimento vibracional^[10] ou por colisões moleculares. Neste último caso, a inversão pode ser devida a colisões entre moléculas de amônia e outras moléculas do gás em estudo. Quando tratamos de amônia pura, teremos, então, o caso de auto-inversão que, por sinal, é objeto de nosso estudo neste item.

Desde que B. Bleaney e R. D. Penrose mediram, em 1947,^[11] a auto-inversão, por colisão, da linha da amônia (conhecido desde então como **auto-alargamento**), muitos modelos teóricos têm sido desenvolvidos para poder explicar esse resultado experimental,^[12] com um razoável acordo entre teoria e experiência. Até 1965, esses modelos consideravam a amônia como um sistema de muitos-níveis. No entanto, nesse mesmo ano, R. L. Legan, J. A. Roberts, E. A. Rinehart e C. C. Lin,^[13] procurando melhorar o acordo entre teoria e experiência, apresentaram um modelo no qual consideraram que a molécula de amônia é um sistema de dois-níveis com a mesma energia. Considerando-se contribuições do efeito de ressonância rotacional, esse modelo mostrou um bom acordo com os resultados experimentais para as linhas em que $\mathbf{J} (= \mathbf{K})$ assume valores

baixos. No entanto, quando \mathbf{J} aumenta, esse acordo começa a falhar.

Para contornar a dificuldade apontada acima, M. Cattani e Y. Yamamoto, em 1982,^[14] e Cattani, em 1985 e 1989,^[15] consideraram que a amônia é um sistema físico descrito por um hamiltoniano \mathbf{H}_o com dois estados estacionários com as funções de onda $|\psi_\alpha\rangle$ e $|\psi_\beta\rangle$, e as respectivas energias \mathbf{E}_α e \mathbf{E}_β . Assim, quando uma perturbação dependente do tempo $\mathbf{V}(\mathbf{t})$ é introduzida, ocorrerão transições entre aqueles estados, de modo que a função de onda do sistema é agora representada pela expressão (4.2.13):

$$|\Psi(t)\rangle = c_\alpha(t) |\psi_\alpha\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}E_\alpha t} + c_\beta(t) |\psi_\beta\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}E_\beta t},$$

onde os coeficientes c_α e c_β satisfazem as expressões (4.2.14a,b):

$$\dot{c}_\alpha(t) = \frac{1}{i\hbar} [c_\alpha(t) V_{\alpha\alpha}(t) + c_\beta(t) V_{\alpha\beta}(t) e^{i\omega_{\alpha\beta}t}],$$

$$\dot{c}_\beta(t) = \frac{1}{i\hbar} [c_\alpha(t) V_{\beta\alpha}(t) e^{-i\omega_{\alpha\beta}t} + c_\beta(t) V_{\beta\beta}(t)],$$

com $\omega_{\alpha\beta} = \frac{E_\alpha - E_\beta}{\hbar}$ e $V_{n,k}$ (com $\mathbf{n}, \mathbf{k} = \alpha, \beta$) definido pela expressão (4.2.15).

Se $\mathbf{V}(\mathbf{t})$ representa a interação dipolo-dipolo entre as moléculas de amônia, teremos que $V_{\alpha\alpha} = V_{\beta\beta}$ e $V_{\alpha\beta} = V_{\beta\alpha}$ é uma função real.^[16] Desse modo, as expressões (4.2.14 a,b) serão dadas por:

$$\dot{c}_\alpha(t) = \frac{1}{i\hbar} [c_\beta(t) V_{\alpha\beta}(t) e^{i\omega_{\alpha\beta}t}], \quad (4.2.16a)$$

$$\dot{c}_\beta(t) = \frac{1}{i\hbar} [c_\alpha(t) V_{\beta\alpha}(t) e^{-i\omega_{\alpha\beta}t}]. \quad (4.2.16b)$$

Para resolvermos esse sistema de equações diferenciais ordinárias, vamos usar a **aproximação de impacto** entre as colisões das moléculas de amônia, dada pela condição:

$2\omega_{\alpha\beta}\tau \ll 1$, em que τ é o tempo entre essas colisões. Essa condição resulta em:

$$\lim_{t \rightarrow \tau} \left[\frac{V_{\alpha\beta}(t)}{\hbar} \right]^2 [e^{2i\omega_{\alpha\beta}t} - 1] = 0, \quad (4.2.17)$$

pois as interações $\mathbf{V}_{\alpha\beta}(\mathbf{t})$ têm durações extremamente curtas.

Levando-se (4.2.17) em (4.2.16a,b), virá:

$$i\hbar \frac{dc_{\alpha}(t)}{dt} = c_{\beta}(t) V_{\alpha\beta}(t) e^{i\omega_{\alpha\beta}t}, \quad (4.2.18a)$$

$$i\hbar \frac{dc_{\beta}(t)}{dt} = c_{\alpha}(t) V_{\alpha\beta}(t) e^{i\omega_{\alpha\beta}t}. \quad (4.2.18b)$$

Somando-se as expressões (4.2.18a) e (4.2.18b), teremos:

$$i\hbar \frac{d[c_{\alpha}(t) + c_{\beta}(t)]}{dt} = V_{\alpha\beta}(t) e^{i\omega_{\alpha\beta}t} [c_{\alpha}(t) + c_{\beta}(t)]. \quad (4.2.19)$$

Integrando-se a expressão (4.2.19), resultará:

$$c_{\alpha}(t) + c_{\beta}(t) = A e^{-\frac{i}{\hbar} \int V_{\alpha\beta}(t) e^{i\omega_{\alpha\beta}t} dt}. \quad (4.2.20)$$

Para determinarmos a constante de integração \mathbf{A} , vamos considerar que inicialmente ($t = -\infty$) a molécula da amônia está no estado $|\psi_{\alpha}\rangle$. Em vista disso, a equação (4.2.13) nos mostra que $c_{\alpha}(-\infty) = 1$ e $c_{\beta}(-\infty) = 0$ e, portanto, a (4.2.20) tomará o seguinte aspecto:

$$c_{\alpha}(t) + c_{\beta}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t V_{\alpha\beta}(t') e^{i\omega_{\alpha\beta}t'} dt'}. \quad (4.2.21)$$

Usando-se a **fórmula de Euler**:

$$e^{i\alpha} = \cos \alpha + i \operatorname{sen} \alpha,$$

é fácil ver que:

$$c_{\alpha}(t) = \left(\frac{1}{\hbar}\right) \cos \left[\int_{-\infty}^t V_{\alpha\beta}(t') e^{i\omega_{\alpha\beta}t'} dt' \right], \quad (4.2.22a)$$

e:

$$c_{\beta}(t) = \left(\frac{-i}{\hbar}\right) \operatorname{sen} \left[\int_{-\infty}^t V_{\alpha\beta}(t') e^{i\omega_{\alpha\beta}t'} dt' \right], \quad (4.2.22b)$$

satisfazem as expressões (4.2.18a,b).

Para calcularmos as integrais indicadas nas expressões (4.2.22a,b), bastará seguir a **teoria do impacto** apresentada por Anderson,^[17] e suas versões modificadas, conhecidas como **teorias de cut-off**, desenvolvidas por C. J. Tsao e B. Curtnutte, em 1962,^[18] Cattani, em 1968 e 1971,^[19] e B. S. Frost, em 1976.^[20]

4.2.2.2 Racemização

Em 1844, o químico alemão Eilhardt Mitscherlich (1794-1863) observou que enquanto o ácido tartárico ($C_4H_6O_6$) apresentava atividade óptica, o mesmo não acontecia com o ácido racêmico, apesar de ser isômero do tartárico. Tais resultados se constituíam num enigma, uma vez que esses ácidos além de apresentarem composições químicas idênticas tinham a mesma estrutura, isto é, eram isômeros (hoje, denominamos de enantiômeros^[21]).

Esse enigma foi resolvido pelo químico francês Louis Pasteur (1822-1895), em experiências realizadas entre 1848 e 1850, nas quais observou que a inatividade óptica do ácido racêmico decorria do fato de que o mesmo era formado por dois tipos de cristais (na mesma quantidade) que giravam o plano de polarização da luz em sentido horário e anti-horário, respectivamente; observou mais ainda que um desses tipos era a imagem em espelho (especular) do outro. Em vista disso, classificou as moléculas que compunham esses cristais em dois tipos: **mão-direita (levógira)** e **mão-esquerda**

(**dextrógira**). Pasteur observou, também, que uma das formas do ácido racêmico era idêntica ao ácido tartárico.

A continuação do estudo da **assimetria molecular** descoberta por Pasteur demonstrou que a atividade óptica de um material opticamente ativo muda com o tempo.^[22] Assim, uma amostra desse material que contém predominantemente um tipo de enantiômero (por exemplo, L-enantiômero) pode transformar-se em D-enantiômero e, depois de um certo tempo, a amostra torna-se uma mistura com igual quantidade de cada enantiômero. Esse processo de relaxação é denominado de **racemização**, e depende da interação da molécula ativa com o meio em que se encontra.

Muitos modelos, dinâmicos e estáticos, têm sido propostos para descrever aquela interação, conforme se pode ver em P. Claverie e G. Jona-Lasinio.^[23] Contudo, nesse trabalho de 1986, eles mostraram que tais modelos não são completamente satisfatórios, já que os mesmos envolvem parâmetros fenomenológicos cuja identificação não é imediata. Em vista disso, propõem um outro modelo estático que poderia ser capaz de explicar o fato de que moléculas opticamente ativas exibem configurações simétricas que poderiam ser localizadas em uma delas.

Desde 1991,^[24] Cattani vem desenvolvendo um novo modelo para explicar a racemização usando um formalismo quanto-mecânico de dois-níveis. É justamente esse modelo que vamos apresentar a seguir.

Como se sabe,^[25] a atividade óptica ocorre quando a molécula tem duas distintas configurações: esquerda $|E\rangle$ e direita $|D\rangle$, as quais são degeneradas pelo operador paridade, isto é: $P(x)|E\rangle = |D\rangle$ e $P(x)|D\rangle = |E\rangle$. Esse enanciorismo direita-esquerda pode ser visto em termos de um poço duplo de potencial simétrico,^[26] e os estados $|E\rangle$ e $|D\rangle$ podem ser considerados como configurações moleculares que estão concentradas à esquerda e à direita do poço

de potencial, respectivamente. Esse poço duplo de potencial simétrico é assumido apresentar a forma de dois potenciais harmônicos sobrepostos com os dois pontos mínimos situados, respectivamente, nos pontos $x = -a$ e $x = a$. A coordenada \mathbf{x} que envolve o operador paridade \mathbf{P} , conectando esses dois pontos mínimos do potencial, pode representar a posição de um átomo, uma rotação de um grupo em torno de uma ligação, alguma coordenada, ou uma coordenada coletiva de uma molécula. Indicaremos por ω a frequência fundamental de cada oscilador harmônico e por μ a massa reduzida das partículas vibrando entre os pontos mínimos do potencial considerado.^[27]

Seja \mathbf{H} o hamiltoniano do poço duplo de potencial, incluindo a interação fraca que viola a paridade. Se a paridade é violada, os lados direito e esquerdo desse poço duplo não são mais exatamente simétricos. Nessas condições, temos:

$$\langle \mathbf{E} | H | \mathbf{E} \rangle = E_E = E_o - \epsilon,$$

$$\langle \mathbf{D} | H | \mathbf{D} \rangle = E_D = E_o + \epsilon,$$

$$\langle \mathbf{E} | H | \mathbf{D} \rangle = \langle \mathbf{D} | H | \mathbf{E} \rangle = \delta,$$

devido à pequena superposição entre as funções de onda $|\mathbf{E}\rangle$ e $|\mathbf{D}\rangle$ no interior da barreira de potencial separando os seus dois pontos mínimos. E_o é a energia dos estados fundamentais (\mathbf{E} e \mathbf{D}) na ausência das correntes fracas neutras e 2ϵ é a diferença de energia entre as configurações (\mathbf{D} e \mathbf{E}) devido às interações de violação de paridade. Por sua vez, o parâmetro δ , responsável pelo tunelamento natural, é dado por $\delta = \hbar \Lambda$, onde Λ , medido em hertz, é escrito como:

$$\lambda = (2/\pi)^{3/2} \omega (\mu \omega a^2/\hbar)^{1/2} \exp(-\mu \omega a^2/\hbar), \quad (4.2.23)$$

sendo o tempo de tunelamento natural τ dado por: $\tau = \frac{1}{\Lambda}$.^[28]

Para explicar a racemização dessa molécula opticamente ativa, admitiremos que o processo de relaxação é produzido essencialmente por transições entre os dois estados vibracionais $| E \rangle$ e $| D \rangle$, e mais ainda, que o potencial de interação dessa molécula com o ambiente será representado por $\mathbf{U}(\mathbf{t})$. Nesse caso, a função de estado $|\psi(t)\rangle$ da molécula opticamente ativa será dada por:

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= e^{-\frac{i}{\hbar}E_E t} [c_E(t) | E \rangle] + \\ &+ e^{-\frac{i}{\hbar}E_D t} [c_D(t) | D \rangle], \quad (4.2.24a) \end{aligned}$$

obedecendo à equação:

$$i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} = [\mathbf{H} + \mathbf{U}(\mathbf{t})] |\psi(t)\rangle. \quad (4.2.24b)$$

Usando-se o modelo de dois-níveis desenvolvido no item (4.2.2), vê-se que os coeficientes $\mathbf{c}_E(\mathbf{t})$ e $\mathbf{c}_D(\mathbf{t})$ satisfazem as seguintes equações diferenciais:

$$\begin{aligned} \dot{c}_E(t) &= \frac{1}{i\hbar} [c_E(t) (E_E + U_{EE}) + \\ &+ c_D(t) (\delta + U_{ED})], \quad (4.2.25a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \dot{c}_D(t) &= \frac{1}{i\hbar} [c_D(t) (E_D + U_{DD}) + \\ &+ c_E(t) (\delta + U_{DE})], \quad (4.2.25b) \end{aligned}$$

onde os elementos de matriz U_{nk} , com $\mathbf{n}, \mathbf{k} = \text{D e E}$, são dados pela expressão $U_{nk} = \langle n | U(t) | k \rangle$.

Para simplificar um pouco o sistema de equações diferenciais dado por (4.2.25a,b), vamos considerar a seguinte função:

$$b_n(t) = c_n(t) e^{(i/\hbar)[E_n t + \alpha_n(t)]}, \quad (4.2.26a)$$

$$\alpha_n(t) = \int_0^t U_{nn}(t') dt', \quad (4.2.26b)$$

onde $\mathbf{n} = \mathbf{E}, \mathbf{D}$. Com isso, o sistema (4.2.25a,b) ficará:

$$\dot{b}_E(t) = \frac{1}{i\hbar} b_D(t) (\delta + U_{ED}(t)) e^{(i/\hbar)[-2\epsilon t + (\alpha_E - \alpha_D)]}, \quad (4.2.27a)$$

$$\dot{b}_D(t) = \frac{1}{i\hbar} b_E(t) (\delta + U_{DE}(t)) e^{(i/\hbar)[2\epsilon t + (\alpha_D - \alpha_E)]}. \quad (4.2.27b)$$

Em virtude da pequena diferença entre os estados $|E\rangle$ e $|D\rangle$, podemos considerar que $U_{DE}(t) = U_{ED}(t)$. Por outro lado, quando enantiômeros interagem com moléculas aquirais (que não discriminam os enantiômeros), como as moléculas H_2O , NaOH , HCl , Cl_e , NH_3 e H_2 , tem-se $U_{DD}(t) = U_{EE}(t)$. Por outro lado, quando consideramos a interação de enantiômeros com moléculas quirais, tem-se, em média, $U_{DD}(t) \simeq U_{EE}(t)$ e, portanto, podemos assumir, em primeira aproximação, que $U_{EE}(t) = U_{DD}(t)$. Nessas condições, as expressões (4.2.26a,b) tomarão as formas:

$$\dot{b}_E(t) = \frac{1}{i\hbar} b_D(t) (\delta + U_{DE}(t)) e^{-\frac{2i\epsilon t}{\hbar}}, \quad (4.2.28a)$$

$$\dot{b}_D(t) = \frac{1}{i\hbar} b_E(t) (\delta + U_{DE}(t)) e^{\frac{2i\epsilon t}{\hbar}}. \quad (4.2.28b)$$

De um modo geral, as expressões (4.2.28a,b) não podem ser exatamente integradas para qualquer $U_{DE}(t)$. Em trabalhos recentes,^[29] Cattani e Bassalo resolveram essas equações para dois casos limites: quando $U_{DE}(t)$ é constante e quando $U_{DE}(t)$ varia rapidamente com o tempo.

4.3 PROPAGADORES DE FEYNMAN

4.3.1 Formalismo

Segundo afirma o postulado fundamental da **Mecânica Quântica**,^[30] o estado de um sistema físico em um instante \mathbf{t} é completamente especificado pelo vetor estado $|\psi(t)\rangle$. Por outro lado, a questão básica da **Dinâmica Quântica** é a de saber como evolui um sistema quântico entre um instante inicial \mathbf{t}_o e um instante final \mathbf{t} , isto é, como obter $|\psi(t)\rangle$ a partir de $|\psi(t_o)\rangle$. A afirmação de que $|\psi(t_o)\rangle$ determina $|\psi(t)\rangle$ é a forma quanto-mecânica do **Princípio da Causalidade**, que admitiremos ser verdadeiro. Desse modo, consideremos, então, que o estado $|\psi(t)\rangle$ pode ser obtido de $|\psi(t_o)\rangle$ por intermédio de um **operador linear** - o **operador evolução temporal** $U(\mathbf{t}, \mathbf{t}_o)$ - definido por:^[31]

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t_o) |\psi(t_o)\rangle. \quad (4.3.1)$$

Da equação (4.3.1), segue imediatamente que:

$$\begin{aligned} |\psi(t_2)\rangle &= U(t_2, t_1) |\psi(t_1)\rangle = \\ &= U(t_2, t_1)U(t_1, t_o) |\psi(t_o)\rangle = U(t_2, t_o) |\psi(t_o)\rangle, \end{aligned} \quad (4.3.2)$$

onde:

$$U(t_2, t_o) = U(t_2, t_1)U(t_1, t_o). \quad (4.3.3)$$

Por outro lado, de (4.3.1) tem-se:

$$U(\mathbf{t}, \mathbf{t}) = 1. \quad (4.3.4)$$

Agora, vamos definir o operador $\mathbf{H}(\mathbf{t})$ da seguinte maneira:

$$U(\mathbf{t} + \epsilon, \mathbf{t}) = 1 - \frac{i}{\hbar}\epsilon H(\mathbf{t}), \quad (\epsilon \ll 1). \quad (4.3.5)$$

Usando-se (4.3.3) em (4.3.5), virá:

$$U(t + \epsilon, t_o) = U(t + \epsilon, t) U(t, t_o). \quad (4.3.6)$$

Agora, usando-se a expressão (4.3.6), calculemos a equação diferencial satisfeita por $U(t, t_o)$:

$$\begin{aligned} \frac{dU(t, t_o)}{dt} &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{U(t + \epsilon, t_o) - U(t, t_o)}{\epsilon} = \\ &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{U(t + \epsilon, t)U(t, t_o) - U(t, t_o)}{\epsilon} = \\ &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{[U(t + \epsilon, t) - 1] U(t, t_o)}{\epsilon} = - \frac{i}{\hbar} H(t) U(t, t_o), \end{aligned}$$

ou:

$$i\hbar \frac{dU(t, t_o)}{dt} = H(t)U(t, t_o), \quad (4.3.7)$$

com a condição inicial de que $U(t_o, t_o) = 1$, conforme (4.3.4).

O operador $\mathbf{H}(t)$ definido acima é característico do sistema físico que estamos considerando, e é análogo à função **hamiltoniana** da **Mecânica Clássica**, razão pela qual, em **Mecânica Quântica**, ele é denominado de **operador hamiltoniano**.

Se \mathbf{H} não depende explicitamente do tempo, a integração de (4.3.7) pode ser feita sem dificuldades, e seu resultado será dado por:

$$U(t, t_o) = e^{-\frac{i}{\hbar} H(t - t_o)}, \quad (4.3.8)$$

expressão essa que nos permite, sem restrição de generalidade, tomar $t_o = 0$. Portanto, a equação (4.3.8) poderá ser escrita da seguinte forma:

$$U(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} Ht}. \quad (4.3.9)$$

Para obtermos a representação espectral discreta de $\mathbf{U}(\mathbf{t})$ dado por (4.3.9), vamos considerar um conjunto ortonormado completo de estados estacionários $|\psi_n\rangle$ de \mathbf{H} , isto é:

$$\mathbf{H} |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle, \quad (4.3.10a)$$

conjunto esse que satisfaz as seguintes condições:^[32]

$$\langle \psi_m | \psi_n \rangle = \delta_{mn}, \quad \sum_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| = 1. \quad (4.3.10b,c)$$

Agora, usando-se as expressões (4.3.10a,b,c) na expressão (4.3.9), resultará:

$$\begin{aligned} \mathbf{U}(\mathbf{t}) &= \sum_{m,n} |\psi_m\rangle \langle \psi_m| e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}t} |\psi_n\rangle \langle \psi_n| = \\ &= \sum_{m,n} |\psi_m\rangle \langle \psi_m | \psi_n\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \langle \psi_n | = \\ &= \sum_{m,n} \delta_{mn} e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} |\psi_m\rangle \langle \psi_n|, \end{aligned}$$

ou:

$$\mathbf{U}(\mathbf{t}) = \sum_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} |\psi_n\rangle \langle \psi_n|, \quad (4.3.11)$$

expressão essa que é a **representação espectral discreta de \mathbf{U}** .

Agora, vamos definir o **propagador de Feynman** para o sistema físico considerado. Para isso, suponhamos que o mesmo seja descrito no espaço das configurações pelas coordenadas $\vec{q} \equiv (q_1, q_2, \dots, q_\ell)$, onde ℓ é o número de graus de liberdade. Assim, se o sistema está no ponto \vec{q}_o e no instante $t_o = 0$, representado pelo estado $|\vec{q}_o\rangle$, a probabilidade de que esteja entre os estados $|\vec{q}\rangle$ e $|\vec{q} + d\vec{q}\rangle$ no instante \mathbf{t} è, **por definição**,^[33] dada por:

$$\begin{aligned}
P(\vec{q}, \vec{q}_o; t) d\vec{q} &= |\langle \vec{q} | U(t) | \vec{q}_o \rangle|^2 d\vec{q} \equiv \\
&\equiv |K(\vec{q}, \vec{q}_o; t)|^2 d\vec{q}, \quad (4.3.12)
\end{aligned}$$

onde:

$$K(\vec{q}, \vec{q}_o; t) \equiv \langle \vec{q} | U(t) | \vec{q}_o \rangle, \quad (4.3.13)$$

define o **propagador de Feynman** de $(\vec{q}_o, t_o = 0)$ a (\vec{q}, t) . Esse propagador representa uma **amplitude de probabilidade** para ir de um estado a outro.

Usando-se a **notação de Dirac**^[34] para a função de onda no espaço das configurações, isto é:

$$\psi(\vec{q}) = \langle \vec{q} | \psi \rangle, \quad \psi^*(\vec{q}) = \langle \psi | \vec{q} \rangle, \quad (4.3.14 \text{ a,b})$$

onde (*) indica o complexo conjugado, a expressão (4.3.1) tomará a forma:

$$\psi(\vec{q}, t) = \langle \vec{q} | U(t, t_o) | \psi(t_o) \rangle, \quad (4.3.15)$$

Inserindo-se a relação de completeza dada pela expressão (4.3.10 d) em (4.3.15), virá:

$$\psi(\vec{q}, t) = \int \langle \vec{q} | U(t, t_o) | \vec{q}_o \rangle \langle \vec{q}_o | \psi(t_o) \rangle d\vec{q}_o, \quad (4.3.16)$$

ou, usando-se as expressões (4.3.13) e (4.3.14a), a expressão (4.3.16) tomará a forma:

$$\psi(\vec{q}, t) = \int K(\vec{q}, \vec{q}_o, t) \psi(\vec{q}_o) d\vec{q}_o. \quad (4.3.17)$$

A expressão (4.3.17) mostra que o **propagador de Feynman K** é, também, uma **função de Green dependente do tempo**.

Por fim, para obtermos a **representação espectral de K** bastará inserir a expressão (4.3.11) em (4.3.13). Desse modo, teremos:

$$K(\vec{q}, \vec{q}_o; t) = \langle \vec{q} | \sum_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \vec{q}_o \rangle,$$

ou, usando-se as expressões (4.3.14a,b), virá:

$$K(\vec{q}, \vec{q}_o; t) = \sum_n \psi_n(\vec{q}) \psi_n^*(\vec{q}_o) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}. \quad (4.3.18)$$

4.3.1.1 Propagador da Partícula Livre

Para a partícula livre, o hamiltoniano é dado por:

$$H_o = \frac{\vec{p}^2}{2m}, \quad \vec{p} = -i \hbar \nabla. \quad (4.3.19a,b)$$

Nesse caso, é mais simples resolver esse problema no espaço dos momentos ($|\vec{p}\rangle$), no qual se tem:

$$\int |\vec{p}\rangle \langle \vec{p}| d\vec{p} = 1, \quad (4.3.20a)$$

$$\int |\vec{p}_o\rangle \langle \vec{p}_o| d\vec{p}_o = 1. \quad (4.3.20b)$$

Inserindo-se as expressões (4.3.20a,b) em (4.3.13), resultará em:

$$\begin{aligned} K_o(\vec{q}, \vec{q}_o; t) &= \iint \langle \vec{q} | \vec{p} \rangle \langle \vec{p} | U_o(t) | \vec{p}_o \rangle \times \\ &\times \langle \vec{p}_o | \vec{q}_o \rangle d\vec{p} d\vec{p}_o. \end{aligned} \quad (4.3.21)$$

No caso da partícula livre, tem-se:^[35]

$$\vec{p} = \vec{p}_o, \quad \vec{p}^2 | \vec{p} \rangle = p^2 | \vec{p} \rangle, \quad (4.3.22a,b)$$

$$\langle \vec{p} | \vec{p}_o \rangle = \delta(\vec{p} - \vec{p}_o). \quad (4.3.22c)$$

Para efetuarmos a integral indicada na expressão (4.3.21), calculemos $\langle \vec{p} | U_o(t) | \vec{p}_o \rangle$. Para isso, usemos as expressões (4.3.9) e (4.3.22a,b,c). Desse modo, teremos:

$$\begin{aligned}
\langle \vec{p} | U_o(t) | \vec{p}_o \rangle &= \langle \vec{p} | e^{-\frac{i}{\hbar} H_o t} | \vec{p}_o \rangle = \\
&= \langle \vec{p} | e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{p^2}{2m} t} | \vec{p}_o \rangle = \\
&= e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{p^2}{2m} t} \langle \vec{p} | \vec{p}_o \rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{p^2}{2m} t} \delta(\vec{p} - \vec{p}_o). \quad (4.3.23)
\end{aligned}$$

Por outro lado, sabemos que:^[36]

$$\langle \vec{q} | \vec{p} \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{\ell}{2}}} e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{q}}, \quad (4.3.24a)$$

$$\langle \vec{p}_o | \vec{q}_o \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{\ell}{2}}} e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p}_o \cdot \vec{q}_o}, \quad (4.3.24b)$$

onde \vec{q} representa a coordenada cartesiana da partícula, e ℓ a dimensão do espaço.

Substituindo-se as expressões (4.3.23) e (4.3.24a,b) em (4.3.21), virá:

$$K_o(\vec{q}, \vec{q}_o; t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\ell}} \int e^{-\frac{i}{\hbar} [\frac{p^2}{2m} t - \vec{p} \cdot (\vec{q} - \vec{q}_o)]} d\vec{p}. \quad (4.3.25)$$

Usando-se a seguinte integral:^[37]

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{i(ax^2 + bx)} dx = \sqrt{\frac{i\pi}{a}} e^{-i \frac{b^2}{4a}}, \quad (4.3.26)$$

na expressão (4.3.25), obteremos o procurado **propagador de Feynman da partícula livre**:

$$K_o(\vec{q}, \vec{q}_o; t) = \left(\frac{m}{2\pi i \hbar t}\right)^{\frac{\ell}{2}} e^{[\frac{im}{2\hbar t} (\vec{q} - \vec{q}_o)^2]}. \quad (4.3.27)$$

Usando-se a expressão:^[38]

$$\delta(\vec{q} - \vec{q}_o) = \frac{1}{\pi^{\frac{\ell}{2}}} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left\{ \frac{1}{\epsilon^{\frac{\ell}{2}}} e^{[-\frac{(\vec{q} - \vec{q}_o)^2}{\epsilon}]} \right\}, \quad (4.3.28)$$

é fácil ver que:

$$\lim_{t \rightarrow 0} K_o(\vec{q}, \vec{q}_o; t) \rightarrow \delta(\vec{q} - \vec{q}_o). \quad (4.3.29)$$

4.3.1.2 Propagador de um Sistema Quadrático Dependente do Tempo

Neste item, vamos calcular o propagador para um sistema quadrático dependente do tempo, em função do **propagador da partícula livre**, resolvendo diretamente a **equação de Schrödinger** correspondente, usando, para isso, uma adequada transformação espaço-temporal.

Começemos escrevendo o lagrangiano para o nosso sistema, da seguinte forma:^[39]

$$L = \frac{1}{2} [a(t) \dot{q}^2 - b(t) q^2] + c(t) q. \quad (4.3.30)$$

Desse modo, a **equação de Schrödinger** correspondente ficará (tomando-se $\hbar = 1$):

$$\begin{aligned} i \frac{\partial \psi(q, t)}{\partial t} = & - \frac{1}{2a(t)} \frac{\partial^2 \psi(q, t)}{\partial q^2} + \\ & + \left[\frac{1}{2} b(t) q^2 - c(t) q \right] \psi(q, t). \end{aligned} \quad (4.3.31)$$

Agora, vamos usar a seguinte transformação espaço-temporal:^[40]

$$q = s(\tau) \bar{q} + p(\tau), \quad (4.3.32a)$$

onde a função τ é dada por:

$$\tau = \int^t \mu(t') dt', \quad \frac{d\tau}{dt} = \mu(t). \quad (4.3.32b,c)$$

Considerando-se o **ansatz**:^[41]

$$\phi(\bar{q}, \tau) = e^{i f(\bar{q}, \tau)} \chi(\bar{q}, \tau) \quad (4.3.33)$$

vemos que, em termos das novas variáveis \bar{q} e τ , a expressão (4.3.31) tomará a seguinte forma:^[42]

$$\begin{aligned} & [i \mu \frac{\partial}{\partial \tau} + \frac{1}{2 a s^2} \frac{\partial^2}{\partial \bar{q}^2}] \chi - i \frac{\partial \chi}{\partial \bar{q}} \left[\mu \frac{p'}{s} + \bar{q} \mu \frac{s'}{s} - \frac{1}{a s^2} \frac{\partial f}{\partial \bar{q}} \right] + \\ & + \left(\frac{1}{2 a s^2} \left[i \frac{\partial^2 f}{\partial \bar{q}^2} - \left(\frac{\partial f}{\partial \bar{q}} \right)^2 \right] + \mu \frac{p'}{s} \frac{\partial f}{\partial \bar{q}} + \right. \\ & \left. + \bar{q} \mu \frac{s'}{s} \frac{\partial f}{\partial \bar{q}} - \mu \frac{\partial f}{\partial \tau} - \frac{1}{2} b s^2 \bar{q}^2 - \right. \\ & \left. - b s p \bar{q} + c s \bar{q} + c p \right) \chi = 0. \quad (4.3.34) \end{aligned}$$

Escolhendo-se adequadamente a função \mathbf{f} , e impondo-se condições sobre as funções \mathbf{s} , \mathbf{p} e μ , isto é:^[43]

$$\begin{aligned} \mathbf{f} = & \frac{1}{2} a s \dot{s} \bar{q}^2 + a s \dot{p} \bar{q} + i \ell n \sqrt{s} + \frac{1}{2} a p \dot{p} + \\ & + \frac{1}{2} \int^t c(t') p(t') dt', \quad (4.3.35) \end{aligned}$$

$$\ddot{s} + \frac{\dot{a}}{a} \dot{s} + \frac{b}{a} s = 0, \quad (4.3.36)$$

$$\ddot{p} + \frac{\dot{a}}{a} \dot{p} + \frac{b}{a} p = \frac{c}{a}, \quad (4.3.37)$$

e

$$a \mu s^2 = M_o, \quad (M_o = \text{constante}) \quad (4.3.38a)$$

$$2 \frac{\dot{s}}{s} + \frac{\dot{a}}{a} + \frac{\dot{\mu}}{\mu} = 0, \quad (4.3.38b)$$

a expressão (4.3.31) transformar-se-á na **equação de Schrödinger para a partícula livre**:

$$\frac{1}{2} \frac{1}{M_o} \frac{\partial^2 \chi(\bar{q}, \tau)}{\partial \bar{q}^2} + i \frac{\partial \chi(\bar{q}, \tau)}{\partial \tau} = 0, \quad (4.3.39)$$

Portanto, a solução dessa equação será dada pela expressão (4.3.17):

$$\chi(\bar{q}, \tau) = \int_{-\infty}^{\infty} K_{livre}(\bar{q}_f, \bar{q}_o; \tau, \tau_o) \chi(\bar{q}_o, \tau_o) d\bar{q}_o, \quad (4.3.40)$$

onde $K_{livre}(\bar{q}_f, \bar{q}_o; \tau, \tau_o)$ é dado por (4.3.27):

$$K_{livre}(\bar{q}_f, \bar{q}_o; \tau, \tau_o) = \left[\frac{M_o}{2 \pi i \hbar (\tau - \tau_o)} \right]^{\frac{1}{2}} \times \\ \times \exp \left[\frac{i M_o}{2 \hbar} \frac{(\bar{q}_f - \bar{q}_o)^2}{(\tau - \tau_o)} \right], \quad (4.3.41)$$

com \hbar trazido de volta.

Usando-se esses resultados, o propagador será dado por:^[44]

$$K(q_f, q_o; t_f, t_o) = \exp \left[i f(\bar{q}_f, \tau) \right] K_{livre}(\bar{q}_f, \bar{q}_o; \tau, \tau_o) \times \\ \times \exp \left[- i f^*(\bar{q}_o, \tau_o) \right], \quad (4.3.42)$$

onde (*) significa complexo conjugado.

Por fim, substituindo-se as expressões (4.3.35) e (4.4.41) em (4.3.42), obteremos o **propagador de Feynman** procurado:

$$K(q_f, q_o; t_f, t_o) = \left[\frac{M_o}{2 \pi i \hbar s_f s_o (\tau - \tau_o)} \right]^{\frac{1}{2}} \times \\ \times \exp \left(\frac{i}{\hbar} \left[\frac{1}{2} (a_f s_f \dot{s}_f \bar{q}_f^2 - a_o s_o \dot{s}_o \bar{q}_o^2) + \right. \right. \\ \left. \left. + (a_f s_f \dot{p}_f \bar{q}_f - a_o s_o \dot{p}_o \bar{q}_o) + \frac{1}{2} (a_f p_f \dot{p}_f - a_o p_o \dot{p}_o) \right] \right) \times$$

$$\begin{aligned} & \times \exp \left(\frac{i}{\hbar} \left[\frac{1}{2} \int_{t_o}^{t_f} c(t) p(t) dt + \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{M_o}{2(\tau - \tau_o)} (\bar{q}_f - \bar{q}_o)^2 \right] \right), \quad (4.3.43) \end{aligned}$$

onde:

$$x_y \equiv x(t_y); \quad \dot{x}_y \equiv \dot{x}(t_y),$$

com:

$$x = \mathbf{a} \text{ ou } \mathbf{s} \text{ ou } \mathbf{p}; \quad y = \mathbf{f} \text{ ou } \mathbf{o}; \quad \dot{x} = \frac{dx}{dt}.$$

A expressão (4.3.43) engloba todos os casos especiais tratados na literatura, casos esses estudados por intermédio da **técnica da integral de caminho de Feynman** ou por intermédio da **representação hidrodinâmica da Mecânica Quântica**.^[45]

4.4 PACOTE DE ONDA DE SCHRÖDINGER

4.4.1 Pacote de onda dispersivo e não-acelerado

Neste item, vamos estudar a evolução temporal do **pacote de onda livre** unidimensional $|\psi(x, t)|^2$, obtido através da solução da **equação de Schrödinger**.

Para o caso unidimensional que estamos considerando, o hamiltoniano vale:

$$H_o = \frac{p^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}, \quad (4.4.1)$$

e a **equação de Schrödinger** correspondente terá o seguinte aspecto:

$$i \hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2}. \quad (4.4.2)$$

A solução dessa equação é dada pela expressão (4.3.17) que, ajustada para o caso unidimensional considerado, tomará a forma:

$$\psi(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} K(x, x'; t) \psi(x', 0) dx'. \quad (4.4.3)$$

A expressão (4.3) mostra que para obtermos $\psi(x, t)$ precisamos conhecer o **propagador de Feynman $K(x, x'; t)$** . Para obtê-lo, vamos usar a equação (3.27) na versão unidimensional, ou seja:

$$K_o(x, x'; t) = \left(\frac{m}{2\pi\hbar t}\right)^{\frac{1}{2}} e^{[-\frac{m}{2i\hbar t} (x - x')^2]}. \quad (4.4.4)$$

De posse das expressões (4.4.3) e (4.4.4), podemos estudar o movimento de um **pacote de onda livre** em uma dimensão. Inicialmente, consideremos que o sistema físico está representado pelo **pacote de onda de incerteza mínimo**.^[46]

$$\psi(x, 0) = [2\pi\sigma^2]^{-\frac{1}{4}} e^{[-\frac{(x-a)^2}{4\sigma^2}]}, \quad (4.4.5a)$$

$$|\psi(x, 0)|^2 = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{[-\frac{(x-a)^2}{2\sigma^2}]}, \quad (4.4.5b)$$

onde $\sigma \equiv (\Delta x)_o$ é a largura inicial do **pacote gaussiano** considerado.

Levando-se as expressões (4.4.4) e (4.4.5) em (4.4.3), demonstra-se que:^[47]

$$|\psi(x, t)|^2 = \frac{1}{\sigma(t)\sqrt{2\pi}} e^{[-\frac{(x-a)^2}{2\sigma^2(t)}]}, \quad (4.4.6a)$$

onde:

$$\sigma(t) = \left(\sigma^2 + \frac{\hbar^2 t^2}{4m^2\sigma^2}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4.4.6b)$$

A expressão (4.4.6a) é da mesma forma que a expressão (4.4.5b), exceto que $\sigma^2 [\equiv (\Delta x)_o^2]$ é substituído por $\sigma^2(t) [\equiv (\Delta x)_t^2]$, isto é:

$$(\Delta x)_t^2 = (\Delta x)_o^2 + \frac{(\Delta p)_o^2}{m^2} t^2. \quad (4.4.7)$$

A expressão (4.4.7) mostra que o centro do pacote permanece em $x = 0$ enquanto a largura do pacote aumenta com o tempo t , desde o passado até o futuro, isto é, o pacote de onda inicial dispersa sem, contudo, acelerar-se.

4.4.2 Pacote de onda acelerado e não-dispersivo

No item anterior, vimos que uma função de onda dispersiva e evoluindo uniformemente no tempo parecia ser a única solução da **equação de Schrödinger** para a partícula livre. No entanto, M. V. Berry e N. L. Balazs descobriram, em 1979,^[48] que se em vez de se considerar um pacote de onda inicial tipo **gaussiano** [vide expressão (4.4.5a)], for considerado um **pacote de onda airyano**, isto é:

$$\psi(x, 0) = Ai\left(\frac{Bx}{\hbar^{\frac{2}{3}}}\right), \quad (4.4.8)$$

onde B é uma constante e Ai denota a **função de Airy**,^[49] a solução da **equação de Schrödinger** para a partícula livre [vide expressão (4.4.2)] é dada por:

$$\psi(x, t) = Ai\left[\frac{B}{\hbar^{\frac{2}{3}}}\left(x - \frac{B^3 t^2}{4m^2}\right)\right] e^{i\left[\frac{B^3 t}{2m\hbar}\left(x - \frac{B^3 t^2}{6m^2}\right)\right]}. \quad (4.4.9)$$

A análise da expressão (4.4.9) mostra um resultado aparentemente surpreendente: 1) o **pacote de onda airyano** não é dispersivo; 2) acelera (com aceleração $a = \frac{B^3}{2m^2}$) mesmo sem força atuando. Berry e Balazs explicaram esse aspecto contraditório do **Teorema de Ehrenfest**^[50] (segundo o qual o centro de gravidade de um pacote no espaço livre move-se com velocidade constante), dizendo que o **pacote de Airy**

não tem um centro de gravidade definido, porque a **função de Airy** não é de quadrado integrável, de modo que ela não pode representar a densidade de probabilidade para uma partícula isolada. Ao invés disso, ela corresponde a um número infinito de partículas, do mesmo modo como acontece com a onda plana e outras funções de onda na teoria do espalhamento.

Ainda nesse trabalho, Berry e Balazs examinaram o caso em que o **pacote de Airy** se move em um potencial linear do tipo:

$$V = - F(t).x. \quad (4.4.10)$$

Neste caso, a **equação de Schrödinger dependente do tempo** será dada por:

$$i \hbar \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x,t)}{\partial x^2} - F(t)x \psi(x,t), \quad (4.4.11)$$

e, com auxílio da transformação:

$$x' = x - \frac{1}{m} \int_0^t F(\tau) (t - \tau) d\tau, \quad (4.4.12)$$

Berry e Balazs encontraram a seguinte solução para o pacote de onda correspondente à expressão (4.4.11):

$$|\psi(x, t)|^2 = Ai^2 \left\{ \frac{B}{\hbar^{\frac{2}{3}}} \left[x - \frac{B^3 t^2}{4 m^2} - \frac{1}{m} \int_0^t F(\tau) (t - \tau) d\tau \right] \right\}. \quad (4.4.13)$$

Examinando-se o **pacote de Airy** dado pela expressão (4.4.13), verifica-se que o mesmo é ainda não-dispersivo, porém continua acelerado. No entanto, se fizermos $F(t) = - \frac{B^3}{2 m}$, observa-se que essa força é suficiente para evitar a tendência do pacote a se acelerar, porém, sua natureza não-dispersiva permanece. Esses resultados foram re-obtidos e re-interpretados em uma variedade de contextos por outros autores.^[51,52]

4.4.3 Pacote de onda acelerado e dispersivo

No item anterior, vimos que a evolução de um pacote de onda airiano, no espaço livre, se acelera uniformemente, sem, contudo, dispersar. Por outro lado, quando esse pacote evolui numa região de potencial linear, a força correspondente a esse potencial é capaz de anular essa aceleração, porém, mantendo o caráter não-dispersivo do mesmo. Neste item, vamos mostrar que mesmo um pacote airiano perde seu caráter acelerado e não-dispersivo quando evolui em um potencial quadrático e dependente do tempo.

Consideremos a seguinte **equação de Schrödinger dependente do tempo**:

$$i \hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t) \psi(x, t), \quad (4.4.14)$$

onde:

$$V(x, t) = g_2(t)x^2 + g_1(t)x, \quad (4.4.15)$$

com $\mathbf{g}_2(\mathbf{t})$ e $\mathbf{g}_1(\mathbf{t})$ consideradas como funções arbitrárias.

Para resolvermos a expressão (4.4.15), vamos usar as seguintes transformações:^[53]

$$\psi(x, t) = \beta(t) e^{i \phi(t)} \psi_1(x', t'), \quad (4.4.16a)$$

$$x' = \frac{x}{\gamma(t)} + \alpha(t), \quad t' = \eta(t). \quad (4.4.16b,c)$$

Substituindo-se as expressões (4.4.16a,b,c) na expressão (4.4.15), considerando-se ainda que esta expressão deve ser invariante sob aquelas expressões, e impondo-se condições sobre as funções arbitrárias $\gamma(t)$ e $\alpha(t)$, teremos:^[54]

$$\phi(x, t) = \frac{m}{\hbar} \left[\frac{\dot{\gamma}}{2\gamma} x^2 - \dot{\alpha} \gamma x + f(t) \right], \quad (4.4.17)$$

$$\dot{\eta} \gamma^2 = 1, \quad \beta = \frac{1}{\sqrt{\gamma}}, \quad (4.4.18a,b)$$

$$\ddot{\gamma} + \frac{2g_2}{m} \gamma = 0, \quad \ddot{\alpha} + \frac{2\dot{\alpha}\dot{\gamma}}{\gamma} - \frac{g_1}{m\gamma} = 0, \quad (4.4.19a,b)$$

$$i \hbar \frac{\partial \psi_1(x', t')}{\partial t'} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_1(x', t')}{\partial x'^2} + F(t') \psi_1(x', t'), \quad (4.4.20)$$

onde:

$$F = \frac{m}{2} \gamma^4 \dot{\alpha}^2 + m \gamma^2 \dot{f}. \quad (4.4.21)$$

Realizando-se a mudança de fase indicada abaixo:

$$\psi_1(x', t') = \psi_2(x', t') e^{[-\frac{i}{\hbar} \int_0^{t'} F(t'') dt'']}, \quad (4.4.22)$$

a expressão (4.4.20) tomará a seguinte forma:

$$i \hbar \frac{\partial \psi_2(x', t')}{\partial t'} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_2(x', t')}{\partial x'^2}. \quad (4.4.23)$$

A expressão (4.4.23) acima representa a **equação de Schrödinger para a partícula livre**. Assim, usando-se a solução tipo **pacote de Airy** para essa equação, e considerando-se as expressões (4.4.16a,b,c), (4.4.17), (4.4.18a,b), (4.4.19a,b), (4.4.21) e (4.4.22), o pacote de onda correspondente da **equação de Schrödinger**, representada pela expressão (4.4.14), será dado por:^[55]

$$|\psi(x, t)|^2 = \frac{1}{\gamma} Ai^2 \left(\frac{B}{\hbar^{\frac{2}{3}}} \left[\frac{x}{\gamma(t)} - \frac{B^3 t^2}{4 m^2} \left(\int_0^t \frac{d\tau}{\gamma^2(t)} \right)^2 + \int_0^t \frac{d\tau}{\gamma^2(\tau)} \int_0^\tau \frac{g_1(\tau')}{m} \gamma(\tau') d\tau' \right] \right). \quad (4.4.24)$$

correspondendo ao potencial dependente do tempo:

$$V(x, t) = -\frac{m\dot{\gamma}(t)}{2\gamma(t)} x^2 + g_1(t) x. \quad (4.4.25)$$

Observe-se que a expressão (4.4.24) representa a solução da **equação de Schrödinger** para potenciais quadráticos dependentes do tempo em termos do **pacote de Airy**. O exame dessa equação mostra que esse pacote pode acelerar-se, assim como pode esticar-se ou comprimir-se no tempo. Observe-se, ainda, que essa equação não pode ser obtida pelos métodos de transformação usados nos trabalhos mencionados nas notas [48], [51] e [52].

Por fim, a expressão (4.4.24) nos permite estudar dois casos particulares:

$$\text{Caso 1: } \gamma = 1 \quad \text{e} \quad g_1 = \frac{B^3}{m}.$$

Neste caso, obtém-se o pacote não-acelerado e não-dispersivo descoberto por Berry e Balazs, isto é:

$$|\psi(x, t)|^2 = Ai^2 \left[\frac{B}{\hbar^{2/3}} x \right]. \quad (4.4.26)$$

$$\text{Caso 2: } g_1(t) = \frac{B^3}{2 m \gamma^3(t)}.$$

Neste caso, integrando-se a expressão (4.4.24), obtém-se:^[56]

$$|\psi(x, t)|^2 = \frac{1}{\gamma(t)} Ai^2 \left[\frac{B}{\hbar^{2/3}} \frac{x}{\gamma(t)} \right]. \quad (4.4.28)$$

que representa um **pacote de Airy** estacionário, porém dispersivo.

NOTAS E REFERÊNCIAS

1. Como texto introdutório de **Mecânica Quântica**, o leitor poderá consultar os seguintes livros: LANDAU, L. y LIFSHITZ, E. **Curso Abreviado de Física Teórica: Mecânica Quântica**. Editorial Mir (1974); MERZBACHER, E. **Quantum Mechanics**. John Wiley and Sons, Inc. (1961);

SCHIFF, L. I. **Quantum Mechanics**. McGraw-Hill Book Company Inc. (1955).

2. MERZBACHER, op. cit.
3. DIRAC, P. A. M. **The Principles of Quantum Mechanics**. Oxford Press (1962).
4. O produto escalar entre funções no **espaço de Hilbert** é definido por (cf. MERZBACHER, op. cit.):

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \alpha^*(x) \beta(x) dx,$$

onde (*) significa complexo conjugado.

5. Geralmente, o hamiltoniano de um sistema físico é dado pela expressão: $H = H_0 + V$, onde H_0 descreve esse sistema não-perturbado e V é o potencial perturbativo que pode depender (ou não) explicitamente do tempo. Os casos especiais referidos relacionam-se aos potenciais V não dependentes do tempo como os que ocorrem, por exemplo, no átomo de hidrogênio, no oscilador harmônico simples e no espalhamento de partículas. Para o estudo desses casos, vejam-se os textos indicados na nota [1].
6. Esse método foi proposto por Dirac, no artigo intitulado **On the Theory of Quantum Mechanics** e publicado nos *Proceedings of the Royal Society of London* **A112**: 661-677 (1926).
7. A partir de agora, vamos representar as grandezas envolvidas nas equações como apenas dependentes do tempo, estando implícita a dependência na posição \vec{r} . Por exemplo: $H(\vec{r}, t) \equiv H(t)$.
8. LANDAU y LIFSHITZ, op. cit.; MERZBACHER, op. cit.; SCHIFF, op. cit.
9. Para outros exemplos sobre sistemas de dois níveis, veja-se: FEYNMAN, R. P., LEIGHTON, R. B. and SANDS, M. **The Feynman: Lectures on Physics**, Volume III. Addison-Wesley Publishing Company Inc. (1966).

10. A inversão de N por movimento vibracional ocorre por **efeito tunel**, uma vez que, como a frequência (ν) de vibração de N situa-se na região de microondas ($\simeq 0.8\text{cm}^{-1}$, unidade em que a velocidade da luz (c) é considerada unitária, pois $c = \lambda \nu$, sendo λ o comprimento de onda), ela é muito menor do que a barreira de potencial existente entre os poços de potenciais em que se situam os N em relação ao plano dos H: acima ou abaixo, se esse plano for horizontal, ou à direita ou à esquerda, se esse plano for vertical. Esse potencial é conhecido como **poço duplo de potencial**. Para maiores detalhes sobre a amônia, veja-se: TOWNES, C. H. and SCHAWLOW, A. L. **Microwave Spectroscopy**. McGraw-Hill Book Company Inc. (1955).
11. BLEANEY, B. and PENROSE, R. P. **The Inversion Spectrum of Ammonia at Centimetre Wave-Lengths**, *Proceedings of the Royal Society of London* **A189**: 358-371 (1947).
12. Para um estudo mais detalhado desses modelos, consulte: TOWNES and SCHAWLOW, op. cit. e as referências nele indicadas.
13. LEGAN, R. L., ROBERTS, J. A., RINEHART, E. A. and LIN, C. C. **Linewidths of the Microwave Inversion Spectrum of Ammonia**, *Journal of Chemical Physics* **43**: 4337-4345 (1965).
14. CATTANI, M. and YAMAMOTO, Y. **Self-Broadening of the Ammonia Inversion Lines**, *Journal of Quantitative Spectroscopy Radiative Transfer* **27**: 563-567 (1982).
15. CATTANI, M. **Self-Broadening of the Ammonia Inversion Spectrum**, *Journal of Quantitative Spectroscopy Radiative Transfer* **34**: 453-454 (1985); ———. **The Two-Level Approximation for the Ammonia Self-Broadening**, *Journal of Quantitative Spectroscopy Radiative Transfer* **42**: 83-84 (1989).

16. ANDERSON, P. W. **Pressure Broadening in the Microwave and Infra-Red Regions**, *Physical Review* **76**: 647-661 (1949).
17. ANDERSON, op. cit.
18. TSAO, C. J. and CURNUTTE, B. **Line-Widths of the Pressure-Broadened Spectral Lines**, *Journal of Quantitative Spectroscopy Radiative Transfer* **2**: 41-91 (1962).
19. CATTANI, M. **Tratamento Quântico do Alargamento e do Deslocamento de Linhas Espectrais na Região das Micro-Ondas**, *PhD Thesis*, USP (1968); ———. **Pressure Broadening and Shift in Microwave and Far Infra-Red Regions**, *Anais da Academia Brasileira de Ciências* **43**: 51-56 (1971).
20. FROST, B. S. **A Theory of Microwave Lineshifts**, *Journal of Physics* **B9**: 1001-1020 (1976).
21. BASSALO, J. M. F. e CATTANI, M. **A Interação Fraca e a Bioquímica Quiral**, *Revista Brasileira de Ensino de Física* **17**: 224-232 (1995); ———. **La Interacción Electro-débil y la Bioquímica Quiral**, *ContactoS* **10**: 20-23 (1995).
22. MASON, S. F. **Molecular Optical and the Chiral Discriminations**, Cambridge University Press (1982).
23. CLAVERIE, P. and JONA-LASINIO, G. **Instability of Tunneling and the Concept of Molecular Structure in Quantum Mechanics: the Case of Pyramidal Molecules and the Enantiomer Problem**, *Physical Review* **A33**: 2245-2253 (1986).
24. CATTANI, M. **Environment Racemization: a Two-Level Approach**, *Journal of Quantitative Spectroscopy Radiative Transfer* **46**: 507-511 (1991); ———. **Collisional Racemization and Weak Inversion Spectrum**, *Journal of Quantitative Spectroscopy Radiative Transfer* **49**: 325-326 (1993).

25. MASON, op. cit.
26. HARRIS, R. A. and STODOLSKY, L. **Quantum Beats in Optical Activity and Weak Interactions**, *Physics Letters* **B78**: 313-317 (1978); ———. **On the Time Dependence of Optical Activity**, *Journal of Chemical Physics* **74**: 2145-2155 (1981); ———. **Two State Systems in Media and “Turing’s Paradox”**, *Physics Letters* **B116**: 464-468 (1982).
27. CATTANI (1993), op. cit.
28. Essa frequência deve-se à oscilação da molécula entre os estados $| E \rangle$ e $| D \rangle$, e o tempo dessa oscilação $\tau = \frac{2\pi}{\omega}$ pode ser estimado em termos da taxa de tunelamento através da barreira $V_o(x)$ [HARRIS and STODOLSKY (1978), op. cit.]. Levando-se em conta o “range” dos parâmetros moleculares (MASON, op. cit.), vemos que τ pode ser da ordem de segundos, minutos, horas, anos ou até bilhões de anos. Para a alanina, por exemplo, $\tau \sim 10^9$ anos [HUND, F. **Zur Deutung der Molekelspektrn. III**, *Zeitschrift für Physik* **43**: 805-826 (1927)].
29. CATTANI, M. and BASSALO, J. M. F. **Weak Interactions and the Stability of Optical Activity: a Two-Level Approach**, *Il Nuovo Cimento* **19D**: 977-981 (1997); ———. **Weak Interactions and the Tunneling Racemization**, *Chirality* **10**: 519-521 (1998); ———. **On the Stability of Optical Activity: a Two-Level Approach**, *Journal of Quantitative Spectroscopy Radiative Transfer* **61**: 299-302 (1999).
30. MERZBACHER, op. cit.
31. MERZBACHER, op. cit.
32. Quando o conjunto ortonormado depende de uma variável contínua, essas expressões tomam a forma (MERZBACHER, op. cit.):

$$\langle \vec{q} | \vec{q}_o \rangle = \delta(\vec{q} - \vec{q}_o), \quad (4.3.10c)$$

$$\int |\vec{q}\rangle\langle\vec{q}| d\vec{q} = 1, \quad \int |\vec{q}_o\rangle\langle\vec{q}_o| d\vec{q}_o = 1. \quad (4.3.10d)$$

33. HOLSTEIN, B. R. **Topics in Advanced Quantum Mechanics**. Addison-Wesley Publishing Company (1992); NUSSENZVEIG, H. M. **Integrais de Trajetória**. *Anais da Escola de Verão Jorge André Swieca*, Volume 1: 127-173 (1981).
34. DIRAC (1962), op. cit.
35. GUTZWILLER, M. C., INOMATA, A., KLAUDER, J. R. and STREIT, L. (Editors). **Path Integrals from meV to MeV**. World Scientific Publishing Company (1986).
36. KURSUNOĞLU, B. **Modern Quantum Theory**. W. H. Freeman and Company (1962); HOLSTEIN, op. cit.; NUSSENZVEIG, op. cit.
37. HOLSTEIN, op. cit.; NUSSENZVEIG, op. cit.
38. MERZBACHER, op. cit.
39. KHANDEKAR, D. C. and LAWANDE, S. V. **Feynman Path Integrals: Some Exact Results and Applications**, *Physics Reports* **137**: 116-229 (1986).
40. RAY, J. R. and REID, J. L. **Ermakov Systems, Velocity Dependent Potentials, and Nonlinear Superposition**, *Journal of Mathematical Physics* **22**: 91-95 (1981).
41. FARINA DE SOUZA, C. and DUTRA, A. S. **The Propagator for a Time-Dependent Mass Subject to a Harmonic Potential with a Time-Dependent Frequency**, *Physics Letters* **A123**: 297-301 (1987).
42. BASSALO, J. M. F. **Equivalence among the Propagators of Time-Dependent Quadratic Systems and Free Particles, by Solving the Schrödinger Equation**, *Il Nuovo Cimento* **110B**: 23-32 (1995). Registre-se que o tratamento tridimensional desse problema encontra-se em: BASSALO, J. M. F. **Equivalence among the Propagators of**

- Three-Dimensional Time-Dependent Quadratic Systems and Free Particles, by Solving the Schrödinger Equation**, *Il Nuovo Cimento* **111B**: 793-797 (1996); BASSALO, J. M. F., ALENCAR, P. T. S. and CATTANI, M. S. D. **Equivalence among the Propagators of Three-Dimensional Time-Dependent Quadratic Systems**, *Il Nuovo Cimento* **113B**: 691-698 (1998).
43. BASSALO (1995), op. cit.
 44. FARINA DE SOUZA and DUTRA, op. cit.
 45. BASSALO, J. M. F. e ALENCAR, P. T. S. **Equivalência entre os Propagadores de Feynman para Sistemas Quadráticos Dependentes do Tempo e as Partículas Livres**, *Revista Brasileira de Ensino de Física* **15**: 28-33 (1993).
 46. HOLSTEIN, op. cit.; MERZBACHER, op. cit.; SCHIFF, op. cit.
 47. BERRY, M. V. and BALAZS, N. L. **Nonspreading Wave Packets**, *American of Journal Physics* **47**: 264-267 (1979).
 48. ABRAMOWITZ, M. and STEGUN, I. A. **Handbook of Mathematical Functions**. Dover Publications Inc. (1968).
 49. EHRENFEST, P. **Bemerkung Über die Angenäherte Gültigkeit der Klassischen Mechanik Innerhalb der Quantenmechanik**, *Zeitschrift für Physik* **45**: 455-457 (1927).
 50. GREENBERGER, D. M. **Comment on “Nospreading Wave Packets”**, *American of Journal Physics* **48**: 256 (1980).
 51. BESIERIS, I. M., SHAARAWI, A. M. and ZIOLKOWSKI, R. W. **Nondispersive Accelerating Wave Packets**, *American of Journal Physics* **62**: 519-525 (1994).
 52. RAY, J. R. *Physical Review* **A26**: 729-733 (1982); ————. *Physical Review* **A28**: 2603-2605 (1983).

53. NASSAR, A. B., BASSALO, J. M. F. and ALENCAR, P. T. S. **Dispersive Airy Packets**, *American of Journal Physics* **63**: 849-852 (1995).
54. NASSAR, BASSALO and ALENCAR (1995), op. cit.
55. NASSAR, BASSALO and ALENCAR (1995), op. cit.

CAPÍTULO 5

ASPECTOS CONTEMPORÂNEOS DA

TEORIA DA GRAVITAÇÃO¹

5.1 A GEOMETRIA DO ESPAÇO-TEMPO

Em 1972, o famoso astrofísico indiano Subrahmanyan Chandrasekhar (1910-1995; PNF, 1983) publicou um excelente artigo na revista americana *American Journal Physics*,^[1] mostrando como deduzir as equações básicas da **Teoria da Gravitação** formulada pelo físico germano-suíço-norte-americano Albert Einstein (1879-1955; PNF, 1921), em 1915, também denominada de **Teoria da Relatividade Geral (R.G.)**. A dedução das equações é feita usando uma combinação de argumentos fisicamente razoáveis e simplicidade matemática. Esse artigo, entretanto, por ser sucinto demais em algumas partes, fica um pouco difícil de ser entendido por alunos do curso de graduação. A nossa intenção é de, seguindo os passos de Chandrasekhar, fazer uma tentativa de deduzir as referidas equações de tal modo que os alunos de graduação, que conheçam a **Relatividade Restrita (R.R.)** e um pouco de cálculo tensorial consigam entender os aspectos fundamentais da **Teoria da Gravitação de Einstein**.^[1,7]

A **Física** deste século tem mostrado, de modo dramático, como são ilusórios e limitados todos os conceitos que os homens criam para analisar e explicar os fenômenos naturais. Cada palavra, conceito ou imagem, apesar de parecerem muito precisos e claros, são somente descrições aproximadas

¹Este artigo teve a primeira versão publicada na *Revista Brasileira de Ensino de Física* **20** (1): 27-37 (1998), e foi escrito por Mauro Sérgio Dorsa Cattani.

da realidade. Apesar disso, a nossa tendência é sempre acreditar que as criações de nossa mente representam a realidade propriamente dita. Como é extremamente difícil termos uma idéia exata das limitações dos conceitos gerados por nossa mente, tendemos a confundi-los com a realidade. Um dos nossos objetivos é o de buscar superar tal confusão. Isto é possível à medida que as nossas técnicas experimentais vão evoluindo. Ampliando o horizonte de experiências, as restrições de nossa mente racional tornam-se mais claras, levando-nos a abandonar, ou modificar, alguns conceitos estabelecidos.^[8]

Acreditamos que, dentre os conceitos criados para descrever a natureza, o espaço e o tempo são os mais importantes. Eles são de vital importância para a Ciência, filosofia e nossa vida cotidiana: eles servem para ordenar eventos e objetos no ambiente que nos cerca. Como praticamente todas as leis da física são formuladas usando as noções de espaço e tempo, uma das maiores revoluções da história da física foi a profunda modificação dessas noções fundamentais, gerada pela **Teoria da Relatividade**.^[1-7]

Até o início deste século os físicos acreditavam na existência de um espaço absoluto tridimensional Euclideano, independente dos objetos materiais que são contidos por ele. Admitiam também que o tempo era uma dimensão separada, igualmente absoluto, fluindo de modo uniforme, independentemente do mundo material. Essas concepções, pelo menos no mundo ocidental, estavam tão profundamente arraigadas nas mentes dos filósofos e cientistas que eram tidas como propriedades genuínas e indubitáveis da natureza.

Devemos aos gregos a idéia de que a geometria Euclideana é a expressão exata da natureza. Essa crença, que surgiu com o aparecimento do texto **Elementos**, do matemático grego Euclides de Alexandria (323-285), perdurou por mais de dois mil anos. Somente nos primórdios do século XX os físicos, graças a técnicas experimentais mais sofisticadas, começaram a desconfiar dessa concepção geométrica, divina

e exata do mundo. Assim, o matemático alemão Hermann Minkowski (1864-1909), combinando a **eletrodinâmica de Faraday-Maxwell** com o princípio da **Relatividade Restrita**, descobriu que a geometria do espaço-tempo é pseudo-Euclideana (ou de Minkowski). Esta descoberta fundamental foi comunicada pelo próprio Minkowski numa famosa conferência pronunciada em 1908, com as seguintes palavras: “As concepções de espaço e tempo que desejo apresentar aos senhores emergiram do solo da **Física Experimental** e nisto reside o poderio das novas idéias. Essas concepções são radicais. Daqui em diante, o espaço por si mesmo está condenado a desaparecer como simples sombras e só uma espécie de união entre ambos preservará uma realidade independente”.

A **Relatividade Restrita** e também a **Relatividade Geral**, como veremos nessas **Notas**, mudaram radicalmente as nossas noções sobre espaço e tempo. O espaço dos eventos físicos não pode ser considerado como tridimensional. Espaço e tempo aparecem íntima e inseparavelmente conectados, constituindo um sistema mais complexo: um continuum quadridimensional denominado “espaço-tempo”. Os dois não podem ser separados: o que é espaço para um observador pode ser uma mistura de espaço e tempo para outro. Dentro desse contexto não faz sentido indagarmos acerca do comprimento “real” de um objeto ou de um intervalo de tempo “real” de um acontecimento. Isto seria equivalente a perguntarmos qual o comprimento real da sombra de uma pessoa. A sombra é uma projeção de pontos de um espaço tridimensional sobre uma superfície bidimensional e terá comprimentos diferentes conforme os diferentes ângulos de projeção sobre a referida superfície.^[8] De um modo análogo o comprimento de um objeto ou o intervalo de tempo de um acontecimento serão as projeções de pontos do espaço-tempo quadridimensional sobre uma superfície tridimensional.

Foi com o aparecimento da **R.R.** que começamos a perceber que o espaço e o tempo, assim como deve ocorrer com

outros conceitos, são construções de nossa mente e, por conseguinte, devem ser considerados como algo relativo, ilusório e limitado. Com essa nova teoria aprendemos que um sistema de coordenadas não possui um significado objetivo; as coordenadas do espaço-tempo são apenas elementos de uma linguagem que um observador utiliza para descrever o seu meio ambiente.

Através do estudo das propriedades físicas de um dado campo de forças seria possível, em princípio, determinar a métrica do espaço-tempo associada ao referido campo. Até o presente momento, acredita-se que uma geometria pseudo-Euclideana esteja associada às interações forte, fraca e eletromagnética. A afirmação de que processos físicos ocorrem num espaço pseudo-Euclideano é muito mais rica do que o princípio da relatividade. Corresponde a generalizar tal princípio tornando possível a utilização tanto de referenciais inerciais como não inerciais para o estudo das leis da **Física**. Neste sentido, devemos notar que encontramos freqüentemente na literatura afirmações que a **R.R.** trata somente da descrição de fenômenos em sistemas inerciais, enquanto a descrição dos fenômenos em referenciais não inerciais é uma prerrogativa da **R.G.**. Estas afirmações estão erradas. Segue, de modo trivial e depois da descoberta de Minkowski, que podemos usar qualquer sistema de referência, inercial ou não inercial, para descrever os fenômenos físicos.^[6]

A **R.R.**, que teve início devido a conflitos entre resultados experimentais e as previsões da **Física Newtoniana**, construiu uma estrutura comum para a **eletrodinâmica de Faraday-Maxwell** e a **Mecânica de Newton**, bem como unificou e completou a **Física Clássica**.

Veremos nessas **Notas**, por intermédio do estudo da **Teoria da Gravitação de Einstein** ou **R.G.**, como é a métrica do espaço-tempo na presença de um campo gravitacional. É importante salientar que, quando a **R.G.** foi formulada,^[1,2] em 1915, não havia nenhum conflito sério en-

tre as predições da **Teoria Newtoniana da Gravitação (T.N.G)** e os resultados experimentais. O que levou Einstein a modificar a teoria clássica da gravitação foi o fato de uma interação gravitacional instantânea estar em desacordo com a **R.R.**. Notemos que a **R.G.** não é uma simples generalização da **T.N.G** usando a **R.R.** (todas as tentativas neste sentido não tiveram muito sucesso!).

Analisaremos, na próxima secção, a equivalência, na **T.N.G**, entre a massa inercial e a gravitacional. Este fato é de fundamental importância, pois ele é a pedra angular da **R.G.**.

5.2 MASSA INERCIAL E MASSA GRAVITACIONAL

As experiências legendárias do físico italiano Galileo Galilei (1564-1642) na torre de Pisa mostraram que a aceleração que um corpo adquire num campo gravitacional uniforme independe de sua massa. Desse resultado o físico inglês Sir Isaac Newton (1642-1727) inferiu a igualdade entre a massa inercial e a massa gravitacional. O conceito de massa é introduzido na teoria de duas maneiras logicamente distintas e estas são agora postuladas como sendo iguais numericamente. Este é um aspecto surpreendente, possuindo algo de mágico até hoje ainda não esclarecido.

O conceito de massa foi introduzido por intermédio da **segunda lei de Newton**: Força = $m^{(I)} \times$ aceleração. Esta massa $m^{(I)}$ é a inercial, que é uma medida da resistência oferecida pelo corpo a uma mudança de velocidade. Esse mesmo corpo interage com outro gravitacionalmente, segundo a **T.G.N.**, conforme a lei $G m^{(g)} M^{(g)} / R^2$, sendo **R** a distância entre eles. As grandezas $m^{(g)}$ e $M^{(g)}$ são as “cargas” ou massas gravitacionais dos dois corpos em interação. De acordo com a **segunda lei de Newton**, a aceleração γ que o corpo de massa $m^{(g)}$ sofre é:

$$\gamma = (m^{(g)}/m^{(I)}) G M^{(g)}/R^2. \quad (5.2.1)$$

De acordo com Galileo, todos os corpos localizados a mesma distância \mathbf{R} de $M^{(g)}$ têm a mesma aceleração. Isto implicaria que $m^{(g)}/m^{(I)}$ deveria ser uma constante universal. Sem perda de generalidade poderíamos assumir que $m^{(g)}$ fosse idêntica a $m^{(I)}$. Notemos que este resultado foi deduzido apelando para a experiência. Desde Newton, experiências têm sido feitas com o intuito de verificar até que ponto as duas massas são exatamente iguais. Uma consequência imediata dessa igualdade é que o período de um pêndulo simples não depende nem da massa nem da constituição da bolinha. O matemático alemão Friedrich Wilhelm Bessel (1784-1846) concluiu, após uma longa série de medidas, que a independência do período com a massa e a constituição da bolinha podia ser estabelecida com uma precisão de uma parte em 10^5 . Por seu lado, o físico húngaro Lorand Eötvös von Vásárosnamény (1848-1919), usando técnicas mais sofisticadas e estudando desvios de um fio de prumo, mostrou que a igualdade das massas era válida de uma precisão de um por 10^9 . Recentemente, o físico norte-americano Robert Henry Dicke (1916-1997)^[9,10] com técnicas muito refinadas mostrou que ela é válida com uma precisão de uma parte em 10^{11} .

Até hoje não sabemos explicar por que as massas são iguais e isto é aceito como um fato da natureza. Esta igualdade é denominada **Princípio de Equivalência de Newton**. Uma consequência deste princípio é a seguinte:

Um sistema que está estacionário em um campo gravitacional uniforme com intensidade \vec{g} é fisicamente equivalente a um sistema que está acelerado com aceleração $\gamma = -\vec{g}$.

Isso corresponde a dizer que realizando experiências nos referidos sistemas é impossível distinguir entre os efeitos

de uma aceleração uniforme e um campo gravitacional uniforme. Outra consequência é a seguinte:

Para um observador no interior de um sistema em queda livre num campo gravitacional uniforme, num dado instante t , é como se o espaço fosse livre de um campo de forças.

Antes de continuarmos nossa análise, é importante notar que o conceito de campo gravitacional uniforme em todo o espaço não é válido: se fosse válido, um corpo poderia ser acelerado indefinidamente até adquirir momento infinito. É um conceito apenas aproximado: podemos admitir tal fato somente em pequenas regiões do espaço.

5.3 UMA ESTIMATIVA DA MÉTRICA DO ESPAÇO-TEMPO DEVIDO À GRAVITAÇÃO

Veremos agora como estimar a métrica do espaço-tempo, levando em conta a equivalência entre $\mathbf{m}^{(I)}$ e $\mathbf{m}^{(g)}$, devido à presença de um campo gravitacional. Com este intuito, consideremos um campo gravitacional esfericamente simétrico gerado, por exemplo, por uma estrela de massa \mathbf{M} , suposta em repouso^[11] num sistema \mathbf{S} . Seja \mathbf{S}_0 um sistema (uma caixa) que cai em queda livre radialmente em direção ao centro da estrela. As coordenadas no sistema \mathbf{S}_0 serão indicadas por \mathbf{x}_0 (longitudinal, isto é, na direção do movimento), $\mathbf{y}_0, \mathbf{z}_0$ (transversal) e \mathbf{t}_0 . Como num determinado instante de tempo \mathbf{t}_0 no interior do sistema \mathbf{S}_0 , que cai em queda livre, o espaço-tempo pode ser considerado como o de Minkowski, o elemento de linha ds^2 é dado por:

$$ds^2 = c^2 dt_0^2 - (dx_0^2 + dy_0^2 + dz_0^2). \quad (5.3.1)$$

Supondo que a caixa chega, num instante \mathbf{t} , a uma distância \mathbf{r} da estrela com velocidade \mathbf{v} ; \mathbf{r} e \mathbf{v} são medidas no sistema \mathbf{S} da estrela, onde temos as coordenadas $(\mathbf{r}, \vartheta, \phi)$ e \mathbf{t} . Através de uma transformação de Lorentz entre \mathbf{S} e \mathbf{S}_0 obtemos:

$$dx_0 = dr/\sqrt{1 - \beta^2}, \quad dt_0 = dt \sqrt{1 - \beta^2}, \quad (5.3.2a,b)$$

$$dy_0 = r d\vartheta, \quad dz_0 = r \operatorname{sen} \vartheta d\vartheta d\phi. \quad (5.3.2c,d)$$

Desse modo, o elemento de linha ds^2 pode ser escrito na forma:

$$ds^2 = c^2 dt^2 (1 - \beta^2) - \frac{dr^2}{(1 - \beta^2)} - r^2 (d\vartheta^2 + \operatorname{sen}^2 \vartheta d\phi^2). \quad (5.3.3)$$

A fim de escrevermos o fator $1 - \beta^2$ em termos do potencial gravitacional $\Phi(r) = -\frac{GM}{r}$, onde M é a massa da estrela, consideremos a equação da conservação da energia de um corpo no sistema **S**. Sendo m_0 a massa de repouso do corpo e $m = m_0/\sqrt{1 - \beta^2}$, temos:

$$(m - m_0) c^2 + m \Phi(r) = 0, \quad (5.3.4)$$

onde, à esquerda, escrevemos a soma da energia cinética e potencial. A energia constante, à direita, é tomada igual a zero, pois, quando $r \rightarrow \infty$, temos $m \rightarrow m_0$. Dividindo a expressão (5.3.4) por $m c^2$, obtemos:

$$1 - \sqrt{1 - \beta^2} = -\Phi(r)/c^2. \quad (5.3.5)$$

Se a estrela for semelhante ao Sol, $GM/c^2 \simeq 1 \text{ Km}$, podemos fazer a seguinte aproximação, $1 - \beta^2 \simeq 1 + 2\Phi(r)/c^2$. Assim, ds^2 torna-se:

$$ds^2 = c^2 [1 + 2\Phi(r)/c^2] dt^2 - \frac{dr^2}{[1 + 2\Phi(r)/c^2]} - r^2 (d\vartheta^2 + \operatorname{sen}^2 \vartheta d\phi^2). \quad (5.3.6)$$

Assim, partindo da igualdade $m^{(I)} = m^{(g)}$, usando a **T.N.G.** e a **R.R.**, mostramos que a métrica do espaço de

Minkowski é alterada devido à presença de um campo gravitacional. Naturalmente, devido às aproximações envolvidas na obtenção da expressão (5.3.6), não podemos ter uma idéia, no momento, de qual é a precisão dos nossos resultados. Com certeza, podemos dizer que a geometria do espaço-tempo não é a mesma que a adotada na **R.R.**; a geometria, conforme veremos na próxima secção, é a de Riemann.

Porém, antes de passarmos a estudar a geometria Riemanniana, analisemos a expressão (5.3.6). Ora, se $d\mathbf{t}$ é o intervalo de tempo entre dois “tics” de um relógio onde não há campo gravitacional, então para o mesmo relógio localizado no ponto \mathbf{r} onde há um campo gravitacional, o intervalo $d\mathbf{t}_r$ entre dois “tics” será dado por $d\mathbf{t}_r = [1 + \Phi(r)/c^2] dt$. Considerando dois pontos **A** e **B** separados por uma distância $\mathbf{h} = \mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B$, a razão entre os intervalos de tempo nesses dois pontos será dada por:

$$\frac{dt_A}{dt_B} = \frac{1 + \Phi(r_A)/c^2}{(1 + \Phi(r_B)/c^2)} = 1 + g h/c^2, \quad (5.3.7)$$

onde $g = G M/R^2$ e \mathbf{R} é o raio do astro suposto muito maior do que \mathbf{h} . Esse efeito foi comprovado, com boa precisão, por Hafele e Keating,^[12,13] utilizando relógios de césio e realizando viagens de circunavegação da Terra em jatos comerciais.

5.4 ELEMENTOS DE GEOMETRIA

Nesta secção, iremos recordar algumas noções sobre espaço, tensores, métrica e introduzir alguns conceitos básicos da geometria Riemanniana.^[1-7,14] Veremos o mínimo necessário para que se possa ter uma idéia razoável da formulação matemática da **R.G.**.

Seja $x^1, x^2, x^3, \dots, x^N \equiv \{ x^\mu \}$ ($\mu = 1, 2, \dots, N$) um conjunto de variáveis contínuas independentes, que implica $\frac{\partial x^\mu}{\partial x^\nu} = \delta^\mu_\nu$. Denominamos de **espaço** ao conjunto de todos os pontos representados por essas variáveis. Suponhamos que seja possível descrever o espaço em questão por um novo con-

junto de variáveis x'^{ν} que sejam funções das antigas, ou seja: $x'^{\nu} = x'^{\nu}(x^{\mu})$. Se essa descrição é, sob todos os aspectos, equivalente à antiga, nós devemos ser capazes de obter \mathbf{x}^{μ} como funções das novas variáveis, isto é: $\mathbf{x}^{\mu} = x^{\mu}(x'^{\nu})$. Desse modo, nada é perdido quando efetuamos a transformação $\mathbf{x}^{\mu} \rightarrow x'^{\nu}$. Se quisermos, podemos recuperar tudo por uma transformação inversa $\mathbf{x}'^{\nu} \rightarrow \mathbf{x}^{\mu}$. Tais transformações denominam-se **biunívocas** ou **um a um**. A descrição de um espaço e o conjunto de todas as suas transformações recebe o nome de **GEOMETRIA**. Os conjuntos de coordenadas \mathbf{x}^{μ} e \mathbf{x}'^{ν} são chamados de **sistemas de coordenadas S** e **S'**, respectivamente.

Como $x'^{\nu} = x'^{\nu}(x^{\mu})$, os incrementos $d\mathbf{x}'^{\nu}$ e $d\mathbf{x}^{\mu}$ estão relacionados por $d\mathbf{x}'^{\nu} = \frac{\partial x'^{\nu}}{\partial x^{\mu}} dx^{\mu}$. Como assumimos que a transformação de coordenadas é reversível, os $d\mathbf{x}^{\mu}$ podem ser obtidos usando a expressão acima, de onde resulta que o determinante dos coeficientes não deve se anular: $\det \left| \frac{\partial x'^{\nu}}{\partial x^{\mu}} \right| \neq 0$.

Qualquer conjunto de N elementos U^{ν} que se transforma de um sistema **S** para outro **S'**, como $d\mathbf{x}'^{\nu}$, é denominado **vetor contravariante**: $U'^{\nu} = \frac{\partial x'^{\nu}}{\partial x^{\mu}} U^{\mu}$. Por outro lado, o conjunto de elementos V_{ν} que se transforma segundo a lei $V'_{\nu} = \frac{\partial x^{\mu}}{\partial x'^{\nu}} V_{\mu}$ é chamado de **vetor covariante**. Embora, de modo geral, não haja nenhuma relação entre um vetor covariante e um contravariante, podemos definir uma relação entre eles que é um **invariante**, ou seja, que é independente do sistema de coordenadas. Tal relação, chamada de **produto interno**, é definida por $V_{\mu} U^{\mu}$. Assim:

$$\begin{aligned} V'_{\mu} U'^{\nu} &= \frac{\partial x^{\alpha}}{\partial x'^{\mu}} \frac{\partial x'^{\nu}}{\partial x^{\beta}} V_{\alpha} U^{\beta} = \\ &= \frac{\partial x^{\alpha}}{\partial x^{\beta}} V_{\alpha} U^{\beta} = \delta^{\alpha}_{\beta} V_{\alpha} U^{\beta}, \quad (5.4.1) \end{aligned}$$

de onde vemos que $V'_{\mu} U'^{\nu} = V_{\alpha} U^{\alpha} = \text{invariante}$.

O conjunto de grandezas, com dois índices, $U_{\mu\nu}$ que se transforma como $U'_{\mu\nu} = \frac{\partial x^\alpha}{\partial x'^\mu} \frac{\partial x^\beta}{\partial x'^\nu} U_{\alpha\beta}$ é denominado **tensor covariante de segunda ordem**. Generalizando essa idéia para contravariantes e com mais índices, temos tensores do tipo:

$$U'^{\tau\dots}_{\mu\nu\dots} = \frac{\partial x'^\tau}{\partial x^\gamma} \frac{\partial x^\alpha}{\partial x'^\mu} \frac{\partial x^\beta}{\partial x'^\nu} \dots U^{\gamma\dots}_{\alpha\beta\dots}, \quad (5.4.2)$$

que representa um tensor misto com variâncias $\mu\nu\dots$ e contravariâncias $\tau\dots$. O número total de índices dá a ordem do tensor:

U : tensor de ordem zero (escalar),

U_μ : tensor de 1ª ordem (vetor),

$U_{\mu\nu}$: tensor de 2ª ordem,

$U^\alpha_{\mu\nu}$: tensor de 3ª ordem, etc..

Um espaço no qual vetores covariantes e contravariantes existem separadamente é denominado de **espaço afim**. Num espaço afim não existe o conceito de vetor. Há somente vetores covariantes e contravariantes sem qualquer vínculo entre eles. Há espaços nos quais vetores covariantes e contravariantes não existem independentemente, podendo ser convertidos uns nos outros pela seguinte maneira: $U_\mu = g_{\mu\nu} U^\nu$ e $U^\nu = g^{\nu\mu} U_\mu$. Tais espaços são ditos **métricos**. O tensor $g_{\mu\nu}$ é definido como sendo o **tensor métrico** do espaço em questão e $g^{\mu\nu}$, a sua forma contravariante. Nesses espaços, as grandezas U_μ e U^μ são equivalentes, sendo representadas pelo ente \vec{U} denominado, simplesmente, de **vetor**. Combinando as duas equações vistas acima, temos, $U_\mu = g_{\mu\nu} g^{\nu\alpha} U_\alpha$, o que resulta na seguinte expressão $g_{\mu\nu} g^{\nu\alpha} = \delta_\mu^\alpha$. Em outras palavras, $g^{\mu\nu}$ é o inverso de $g_{\mu\nu}$ e vice-versa, isto é $g^{\mu\nu} = \mathbf{M}^{\mu\nu}/\mathbf{g}$, onde \mathbf{g} é o determinante de $g_{\mu\nu}$ e $\mathbf{M}^{\mu\nu}$ é o determinante menor do componente $g_{\mu\nu}$. Do mesmo modo que os índices dos vetores são abaixados e levantados, os índices de um tensor podem ser submetidos ao mesmo processo, com auxílio do tensor métrico.

Por exemplo, $U_{\mu}^{\nu\tau} = g_{\alpha\mu} U^{\alpha\nu\tau}$ e $U^{\mu\nu\tau} = g^{\alpha\mu} U_{\alpha}^{\nu\tau}$. O tensor $g_{\mu\nu}$ funciona como um operador, para tensores de qualquer ordem, para elevar e abaixar índices.

Em um espaço afim, o tensor $g_{\mu\nu}$ não pode ser definido. A equivalência das descrições covariante e contravariante é uma propriedade da geometria métrica ditada por $g_{\mu\nu}$. Com o auxílio deste tensor podemos definir elemento de linha, distância, comprimento, ângulo, perpendicularidade e muitos outros conceitos geométricos que nos são familiares. Em um espaço afim, essas grandezas não são definidas.

O quadrado de um vetor é definido pelo seguinte produto interno:

$$\vec{U}^2 = U_{\mu} U^{\mu} = g_{\mu\nu} U^{\mu} U^{\nu} = g^{\alpha\beta} U_{\alpha} U_{\beta}.$$

De modo análogo, podemos definir o quadrado do diferencial \vec{dx} :

$$\vec{dx}^2 = g_{\mu\nu} dx^{\mu} dx^{\nu} = ds^2.$$

A grandeza ds é denominada de **elemento de linha do espaço métrico** e a equação que define ds^2 é chamada **forma quadrática fundamental**. Ela é a equação mais importante das geometrias métricas pois define a grandeza básica de uma geometria métrica, que é a distância ds .

Em um espaço tridimensional Euclideano, os tensores $g_{\mu\nu}$ em coordenadas Cartesianas e esféricas são dados, respectivamente, por:

$$g_{\mu\nu} \equiv (1, 1, 1), \quad g'_{\mu\nu} \equiv (1, r^2, r^2 \text{ sen}^2 \varphi), \quad (5.4.3a,b)$$

lembrando que todos os termos não diagonais são nulos. Do mesmo modo, no espaço de Minkowsky ($\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}, ct$), temos $g_{\mu\nu} \equiv (-1, -1, -1, 1)$. O tensor métrico é diagonal somente

quando as coordenadas forem ortogonais entre si. Quando o sistema de coordenadas for oblíquo, $\mathbf{g}_{\mu\nu}$ não é diagonal. É o caso, por exemplo, de dois eixos $\mathbf{x}^1 = \mathbf{x}$ e $\mathbf{x}^2 = \mathbf{y}$ que formam um ângulo φ entre si. Nesse caso:

$$ds^2 = dx^2 + 2 \cos \varphi dx dy + dy^2,$$

de onde vemos que $g_{11} = g_{22} = 1$ e $g_{12} = g_{21} = \cos \varphi$.

Notemos que quando as linhas das coordenadas são retas os $\mathbf{g}_{\mu\nu}$ são constantes, ou seja, não dependem das coordenadas. Por outro lado, quando as linhas das coordenadas forem curvas, como no caso das coordenadas esféricas, os $\mathbf{g}_{\mu\nu}$ são funções de \mathbf{x}^μ . As coordenadas são denominadas, nesses dois casos, de **retilíneas** e **curvilíneas**, respectivamente. Se um espaço pode ser descrito por coordenadas retilíneas, ele é considerado um **espaço plano**. São os casos considerados nos exemplos anteriores. Quando um espaço não pode nunca ser descrito por coordenadas retilíneas, ele é um **espaço curvo** ou **Riemanniano**. Como exemplo, temos a superfície esférica onde $\mathbf{r} = \mathbf{a}$ e as variáveis são $x^1 = \varphi$ e $x^2 = \phi$. Daí, tiramos:

$$ds^2 = a^2 d\varphi^2 + a^2 \sin^2 \varphi d\phi^2,$$

ou seja, $g_{11} = a^2$, $g_{22} = a^2 \sin^2 \varphi$ e $g_{12} = g_{21} = 0$. O elemento de arco $d\mathbf{s}$ não pode nunca ser escrito em termos de coordenadas retilíneas. Isto ocorre, essencialmente, porque não podemos desenhar linhas retas sobre a esfera. O mesmo ocorre nas superfícies parabolóides, hiperbolóides, toros, etc., que são exemplos de espaços curvos. A geometria de espaços curvos é conhecida como **Geometria Riemanniana**.

Com o intuito de formularmos, mais adiante, o princípio da covariância, é de fundamental importância observarmos que a transformação de qualquer tensor de \mathbf{S} para \mathbf{S}' é linear. É o caso, por exemplo, de $\mathbf{T}^{\mu\nu}$, que se transforma em $T'_{\mu\nu} = \frac{\partial x^\alpha}{\partial x'^\mu} \frac{\partial x^\beta}{\partial x'^\nu} T_{\alpha\beta}$. Assim, se as componentes de um

tensor são nulas em um sistema, elas serão nulas em qualquer outro sistema. Desse modo, se em \mathbf{S} temos $U_{\mu\nu} = V_{\mu\nu}$, nós escrevemos $G_{\mu\nu} = U_{\mu\nu} - V_{\mu\nu}$ que em \mathbf{S}' é dada por:

$$G'_{\mu\nu} = U'_{\mu\nu} - V'_{\mu\nu} = \frac{\partial x^\alpha}{\partial x'^\mu} \frac{\partial x^\beta}{\partial x'^\nu} (U_{\mu\nu} - V_{\mu\nu}).$$

De onde concluímos, como uma consequência imediata do caráter tensorial, que $U'_{\mu\nu} = V'_{\mu\nu}$.

5.4.1 Análise Tensorial

Através da diferenciação ordinária de um vetor covariante U_μ , por exemplo, obtemos:

$$dU_\mu = d(g_{\mu\nu} U^\nu) = dg_{\mu\nu} U^\nu + g_{\mu\nu} dU^\nu$$

mostrando que em coordenadas curvilíneas e, portanto, também em espaços curvos, a diferenciação ordinária destrói o caráter vetorial de dU_μ , pois, em geral, $dg_{\mu\nu} \neq 0$. O mesmo ocorre com um vetor contravariante ou com qualquer outro tensor de ordem superior. A fim de manter o caráter tensorial com a operação de diferenciação, precisamos generalizar o conceito de diferenciação. Com este intuito, é introduzida a **diferenciação absoluta** que é indicada pelo símbolo \mathbf{D} . Ela é definida por $DU_\mu = D(g_{\mu\nu} U^\nu) = g_{\mu\nu} DU^\nu$. Assim, numa diferenciação absoluta, temos $Dg_{\mu\nu} = Dg^{\mu\nu} = 0$.

Considerando agora o produto escalar $U_\mu U^\mu$, que é um invariante, devemos ter:

$$D(U_\mu U^\mu) = d(U_\mu U^\mu) \rightarrow$$

$$DU_\mu U^\mu + U_\mu DU^\mu = dU_\mu U^\mu + U_\mu dU^\mu, \quad (5.4.4)$$

que está satisfeita se assumirmos que:

$$DU^\mu = dU^\mu + \Gamma_{\alpha\nu}^\mu U^\alpha dx^\nu,$$

$$DU_\mu = dU_\mu - \Gamma_{\mu\nu}^\alpha U^\alpha dx^\nu, \quad (5.4.5a,b)$$

onde $\Gamma_{\mu\nu}^\alpha$ são coeficientes chamados de **símbolos de Christoffel**. Partindo desta definição de diferenciação absoluta, vemos facilmente que a diferenciação de um tensor covariante $\mathbf{A}_\mu \mathbf{B}_\nu$ é dada por:

$$\begin{aligned} D(A_\mu B_\nu) &= DA_\mu B_\nu + A_\mu DB_\nu = \\ d(A_\mu B_\nu) - \Gamma_{\alpha\lambda}^\nu A_\mu B_\alpha dx^\lambda - \Gamma_{\alpha\lambda}^\mu A_\alpha B_\nu dx^\lambda. \end{aligned} \quad (5.4.6)$$

De onde podemos concluir que para o tensor covariante $\mathbf{g}_{\mu\nu}$ temos:

$$Dg_{\mu\nu} = dg_{\mu\nu} - (g_{\mu\alpha} \Gamma_{\alpha\lambda}^\nu + g_{\alpha\nu} \Gamma_{\alpha\lambda}^\mu) dx^\lambda. \quad (5.4.7)$$

Permutando ciclicamente os índices (μ, ν, λ) e somando as três equações resultantes, obtemos, lembrando que $g_{\mu\nu} g^{\mu\alpha} = \delta_\nu^\alpha$,

$$\Gamma_{\mu\nu}^\alpha = (g^{\alpha\lambda}/2) (\partial_\nu g_{\lambda\mu} + \partial_\mu g_{\lambda\nu} - \partial_\lambda g_{\mu\nu}). \quad (5.4.8)$$

Sendo $\Gamma_{\mu\nu}^\alpha$ dada pela expressão (5.4.8), vemos que $\Gamma_{\mu\nu}^\alpha = \Gamma_{\nu\mu}^\alpha$ e que $\Gamma_{\alpha,\mu\nu} = \Gamma_{\alpha,\nu\mu}$, onde:

$$\Gamma_{\alpha,\mu\nu} = g_{\alpha\lambda} \Gamma_{\mu\nu}^\lambda. \quad (5.4.9)$$

Como DU^μ e DU_μ podem ser escritas como:

$$\begin{aligned} DU^\mu + (\partial_\nu U^\mu + \Gamma_{\alpha\nu}^\mu U^\alpha) dx^\nu, \\ DU_\mu + (\partial_\nu U_\mu - \Gamma_{\alpha\nu}^\mu U_\alpha) dx^\nu, \end{aligned}$$

podemos verificar que a **derivada covariante**, definida por:

$$U^\mu_{;\nu} \equiv D_\nu U^\mu = \partial_\nu U^\mu + \Gamma_{\alpha\nu}^\mu U^\alpha, \quad (5.4.10a)$$

$$U_{\mu;\nu} \equiv D_\nu U_\mu = \partial_\nu U_\mu - \Gamma_{\alpha\nu}^\mu U_\alpha, \quad (5.4.10b)$$

gera um novo tensor e é considerada como a **generalização da derivada parcial ordinária**.

Como $D_\nu U_\mu - D_\mu U_\nu = \partial_\nu U_\mu - \partial_\mu U_\nu$, constatamos que o operador **rotacional** ordinário é ainda um tensor em coordenadas curvilíneas, não precisando ser generalizado. Por outro lado, a generalização do operador **divergente** é feita da seguinte maneira:

$$D_\mu U^\mu = U^\mu_{;\mu} = \partial_\mu U^\mu + \Gamma_{\alpha\mu}^\mu U^\alpha, \quad (5.4.11)$$

que é um escalar. O **Laplaciano** generalizado de um escalar f é definido por:

$$D_\mu D^\mu f = f^\mu_{;\mu} = \partial_\mu (g^{\mu\nu} \partial_\nu f) + \Gamma_{\alpha\mu}^\mu g^{\alpha\nu} \partial_\nu f. \quad (5.4.12)$$

Observe-se que o divergente e o Laplaciano podem ser escritos, de modo mais compacto, com o auxílio da diferenciação do determinante g :

$$\partial_\alpha g = M^{\mu\nu} \partial_\alpha g_{\mu\nu} = g g^{\mu\nu} \partial_\alpha g_{\mu\nu}, \quad (5.4.13)$$

o que nos permite escrever que:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\alpha\mu}^\mu &= (g^{\mu\nu}/2) \partial_\alpha g_{\mu\nu} = \\ &= \left(\frac{1}{2} g\right) \partial_\alpha g = \partial_\alpha \log \sqrt{g}. \end{aligned} \quad (5.4.14)$$

Desse modo, o divergente e o Laplaciano são escritos, respectivamente, da seguinte forma:

$$U^\mu_{;\mu} = (1/\sqrt{g}) \partial_\mu (\sqrt{g} U^\mu), \quad (5.4.15a)$$

$$f_{;\mu}^{\mu} = (1/\sqrt{g})\partial_{\mu}(\sqrt{g} g^{\mu\nu}\partial_{\nu}) f. \quad (5.4.15b)$$

A generalização do invariante quadrivolume $d\Omega$ é dada por $\sqrt{g} d\Omega$ e o teorema de Gauss fica escrito como:

$$\int U_{;\mu}^{\mu} \sqrt{g} d\Omega = \oint U^{\mu} \sqrt{g} dS_{\mu}, \quad (5.4.16)$$

onde $d\mathbf{S}_{\mu}$ é o elemento de área da hipersuperfície que envolve o hipervolume.

Em um espaço plano, a derivada segunda $\partial_{\mu} \partial_{\nu} U_{\sigma}$ é igual a $\partial_{\nu} \partial_{\mu} U_{\sigma}$. Num espaço curvo, $D_{\mu} D_{\nu} U_{\sigma}$ não é, em geral, igual a $D_{\nu} D_{\mu} U_{\sigma}$. Subtraindo estas duas derivadas, temos a seguinte igualdade:

$$D_{\mu} D_{\nu} U_{\sigma} - D_{\nu} D_{\mu} U_{\sigma} = R_{\sigma\mu\nu}^{\lambda} U_{\lambda}, \quad (5.4.17)$$

onde:

$$R_{\sigma\mu\nu}^{\lambda} = \partial_{\nu} \Gamma_{\mu\nu}^{\lambda} - \partial_{\mu} \Gamma_{\nu\sigma}^{\lambda} + \Gamma_{\alpha\nu}^{\lambda} \Gamma_{\mu\sigma}^{\alpha} - \Gamma_{\alpha\mu}^{\lambda} \Gamma_{\sigma\nu}^{\alpha}, \quad (5.4.18)$$

é conhecido como **tensor de curvatura** ou **tensor de Riemann-Christoffel**.^[15] Ele dá uma indicação da curvatura do espaço pois depende somente dos $\Gamma_{\beta\gamma}^{\alpha}$ e de suas derivadas. De fato, se o espaço for plano, os componentes de $\mathbf{g}_{\mu\nu}$, sendo escritos em coordenadas retílineas, são constantes, anulando os $\Gamma_{\beta\gamma}^{\alpha}$. Conseqüentemente, $R_{\sigma\mu\nu}^{\lambda} = 0$ em qualquer sistema de coordenadas.

Através de uma contração em $\mathbf{R}_{\sigma\mu\nu}^{\lambda}$, obtemos o **tensor de Ricci**:

$$\begin{aligned} R_{\lambda\mu\sigma}^{\sigma} &= R_{\lambda\mu} = R_{\mu\lambda} = \\ &= \partial_{\mu} \Gamma_{\lambda\sigma}^{\sigma} - \partial_{\sigma} \Gamma_{\lambda\mu}^{\sigma} + \Gamma_{\lambda\sigma}^{\tau} \Gamma_{\mu\tau}^{\sigma} - \Gamma_{\lambda\mu}^{\tau} \Gamma_{\tau\sigma}^{\sigma}. \end{aligned} \quad (5.4.19)$$

Por meio de uma outra contração, resulta o escalar $R = g^{\lambda\sigma} R_{\sigma\lambda}$, conhecido como **curvatura escalar** ou **invariante de curvatura**. O nome curvatura provém do fato de ele medir uma propriedade do espaço que é análoga à curvatura de uma superfície bidimensional. Isto é simples de verificar, analisando o caso de uma superfície esférica de raio \mathbf{a} , na qual a métrica é dada por:

$$g_{11} = a^2, \quad g_{22} = a^2 \operatorname{sen}^2 \varphi, \quad g_{12} = g_{21} = 0,$$

de onde vemos que:

$$g^{11} = a^{-2}, \quad g^{22} = (a \operatorname{sen} \varphi)^{-2} \quad \text{e} \quad g = a^4 \operatorname{sen}^2 \varphi.$$

Assim, usando a expressão (5.4.8), verificamos que os únicos $\Gamma_{\beta\gamma}^\alpha$ que não se anulam são:

$$\Gamma_{22}^1 = -\operatorname{sen}(2\varphi)/2, \quad \Gamma_{21}^2 = \Gamma_{12}^2 = \operatorname{cotg} \varphi.$$

Desse modo temos os tensores de Ricci:

$$R_{11} = -1 \quad \text{e} \quad R_{22} = \operatorname{sen}^2 \varphi$$

que geram a curvatura:

$$R = g^{11} R_{11} + g^{22} R_{22} = 2/a^2.$$

Ou seja, \mathbf{R} é proporcional à curvatura Gaussiana de uma esfera de raio \mathbf{a} que é dada por $1/a^2$. A analogia entre o tensor de curvatura e a curvatura Gaussiana é razoável somente no caso de superfícies bidimensionais; para espaços de maior dimensão a relação entre eles é remota.

Se, em um determinado espaço Riemanniano, for possível encontrar um sistema de coordenadas, cobrindo todos os pontos desse espaço, no qual os $\mathbf{g}_{\mu\nu}$ são constantes, os $\Gamma_{\mu\nu}^\alpha$, os

tensores $R_{\lambda\mu\nu}^\sigma$, $R_{\mu\nu}$ e o escalar \mathbf{R} se anulam. Se isto ocorrer, tal espaço se denomina **plano**. Se o espaço for plano, o tensor de curvatura é nulo e esse caráter não pode ser mudado por nenhuma transformação de coordenadas. Um espaço Riemanniano que não é plano é chamado de **curvo**. A “curvatura” de um espaço é uma propriedade intrínseca dele e não depende de um particular sistema de coordenadas no qual a métrica possa ser expressa. A fim de não queimar os neurônios, não devemos ficar imaginando como é um espaço curvo. Um espaço curvo, para o propósito dessas **Notas**, é simplesmente aquele no qual o tensor $R_{\lambda\mu\nu}^\sigma$ não se anula em, pelo menos, um ponto no espaço em questão. Pode-se mostrar que, num espaço curvo, é sempre possível, nas vizinhanças de um ponto \mathbf{P} , encontrar um sistema de coordenadas no qual o espaço é **localmente plano**.

Para terminar essa secção, vamos definir o seguinte tensor:

$$G_{\mu\nu} = R_{\mu\nu} - g_{\mu\nu} R/2, \quad (5.4.20)$$

conhecido como **tensor de Einstein**, que possui as seguintes propriedades:

a) Tem um caráter puramente geométrico, pois depende somente de $\mathbf{g}_{\mu\nu}$ e de suas derivadas.

b) É um tensor simétrico de segunda ordem, ou seja:
 $G_{\mu\nu} = G_{\nu\mu}$.

c) A sua derivada covariante é nula: $D_\mu G_{\mu\nu} = 0$.

Estas propriedades, como veremos na secção 5.6, são fundamentais para a formulação das equações de campo da gravitação.

5.4.2 Geodésica

Consideremos, num espaço Riemanniano, dois pontos \mathbf{P}_1 e \mathbf{P}_2 pertencentes a uma curva γ . O comprimento de arco

s_{12} entre os pontos \mathbf{P}_1 e \mathbf{P}_2 é dado por:

$$s_{12} = \int_1^2 ds = \int_1^2 \sqrt{g_{\mu\nu} dx^\mu dx^\nu}, \quad (5.4.21)$$

onde a integral é feita ao longo de γ . Pelos pontos \mathbf{P}_1 e \mathbf{P}_2 podemos passar uma infinidade de curvas; denominamos de **geodésica** a curva que extremiza a integral s_{12} , ou seja, tal que $\delta s_{12} = 0$. A fim de deduzir as equações diferenciais de uma geodésica, levemos em conta que:

$$\begin{aligned} \delta (ds^2) &= \delta (g_{\mu\nu} dx^\mu dx^\nu) = 2 ds \delta (ds) = \\ &= dx^\mu dx^\nu (\partial_\sigma g_{\mu\nu}) \delta x^\sigma + 2 g_{\mu\nu} dx^\mu \delta (dx^\nu). \end{aligned} \quad (5.4.22)$$

Usando este resultado, é fácil ver que:^[3]

$$\begin{aligned} \delta s_{12} &= \int_1^2 \left[\frac{1}{2} \frac{dx^\mu}{ds} \frac{dx^\nu}{ds} (\partial_\sigma g_{\mu\nu}) \delta x^\sigma + \right. \\ &= \left. g_{\mu\nu} \frac{dx^\mu}{ds} \frac{\delta (dx^\nu)}{ds} \right] ds. \end{aligned} \quad (5.4.23)$$

Integrando o segundo termo por partes, virá:

$$\begin{aligned} &\int_1^2 g_{\mu\nu} \frac{dx^\mu}{ds} \frac{\delta (dx^\nu)}{ds} ds = \\ &= \left[(\delta x^\nu) \left(g_{\mu\nu} \frac{dx^\mu}{ds} \right) \right]_1^2 - \int_1^2 \frac{d}{ds} \left[g_{\mu\nu} \frac{dx^\mu}{ds} \right] \delta x^\nu ds. \end{aligned}$$

Considerando que o primeiro termo do segundo membro da expressão acima é nulo, o termo restante levado na expressão (5.4.23) dará para δs_{12} o seguinte valor:

$$\delta s_{12} = \int_1^2 \left(\frac{1}{2} \frac{dx^\mu}{ds} \frac{dx^\nu}{ds} (\partial_\sigma g_{\mu\nu}) - \right.$$

$$- \frac{d}{ds} \left[g_{\mu\sigma} \frac{dx^\mu}{ds} \right] \delta x^\sigma = 0. \quad (5.4.24)$$

Como os δx^σ são arbitrários, a expressão (5.4.24) nos mostra que:

$$\frac{1}{2} \frac{dx^\mu}{ds} \frac{dx^\nu}{ds} (\partial_\sigma g_{\mu\nu}) = \frac{d}{ds} \left[g_{\mu\sigma} \frac{dx^\mu}{ds} \right].$$

Desenvolvendo o segundo termo da expressão acima, teremos:

$$\begin{aligned} \frac{d}{ds} \left[g_{\mu\sigma} \frac{dx^\mu}{ds} \right] &= g_{\mu\nu} \frac{d^2 x^\mu}{ds^2} \frac{dx^\nu}{ds} + \frac{d}{ds} (g_{\mu\nu}) \\ &= g_{\mu\nu} \frac{dv^\mu}{ds} + v^\mu (\partial_\tau g_{\mu\nu}) v^\tau, \end{aligned}$$

onde definimos $v^\alpha = \frac{dx^\alpha}{ds}$. Desse modo, obtemos:

$$\frac{1}{2} v^\mu v^\nu (\partial_\sigma g_{\mu\nu}) - g_{\mu\sigma} \frac{dv^\mu}{ds} - v^\mu v^\tau (\partial_\tau g_{\mu\sigma}) = 0.$$

Notando que o último termo da expressão acima pode ser escrito como:

$$v^\mu v^\tau (\partial_\tau g_{\mu\sigma}) = \frac{1}{2} v^\mu v^\tau (\partial_\tau g_{\mu\sigma} + \partial_\mu g_{\tau\sigma}),$$

resulta:

$$g_{\mu\sigma} \frac{dv^\mu}{ds} + \Gamma_{\sigma,\tau\mu} v^\mu v^\tau = 0, \quad (5.4.25)$$

onde:

$$\Gamma_{\sigma,\tau\mu} = \frac{1}{2} (\partial_\tau g_{\mu\sigma} + \partial_\mu g_{\tau\sigma} - \partial_\sigma g_{\mu\tau}). \quad (5.4.26)$$

Multiplicando, pela esquerda, a expressão (5.4.25) por $\mathbf{g}^{\alpha\sigma}$, teremos:

$$g^{\alpha\sigma} g_{\mu\sigma} \frac{dv^\mu}{ds} + g^{\alpha\sigma} \Gamma_{\sigma, \tau \mu} v^\mu v^\tau = \frac{dv^\alpha}{ds} + \Gamma_{\tau\mu}^\alpha v^\mu v^\tau = 0.$$

Finalmente, usando a definição de \mathbf{v}^α e de derivada absoluta, podemos escrever as **equações de uma geodésica** na seguinte forma:

$$\frac{d^2 x^\alpha}{ds^2} + \Gamma_{\tau\mu}^\alpha \frac{dx^\mu}{ds} \frac{dx^\tau}{ds} = \frac{Dv^\alpha}{Ds} = 0 \quad (\alpha, \mu, \tau = 1, 2, \dots, N). \quad (5.4.27)$$

Ao longo de uma geodésica, $\frac{Dv^\alpha}{Ds} = 0$, o vetor velocidade $v^\alpha = \frac{dx^\alpha}{ds}$, que é tangente à curva em cada ponto, é constante. Num espaço Euclídeo, como os símbolos de Christoffel são nulos, teremos, simplesmente, $\frac{d^2 x^\alpha}{ds^2} = 0$, que integradas geram as retas $x^\alpha - x_0^\alpha = v^\alpha s$ onde \mathbf{x}_0^α e \mathbf{v}^α são constantes de integração. As geodésicas, num espaço Euclídeo, sendo retas, dão as distâncias mais curtas entre dois pontos. Um outro exemplo interessante é o que se obtém em uma superfície esférica de raio \mathbf{a} . Lembrando que $\mathbf{x}^1 = \varphi$ e $\mathbf{x}^2 = \phi$ e, usando os valores do tensor métrico vistos na secção (5.4.1), as equações da geodésica [expressão (5.4.27)] se reduzem ao par:

$$\frac{d}{ds} \left(a^2 \frac{d\varphi}{ds} \right) - a^2 \sin \varphi \cos \varphi \left(\frac{d\phi}{ds} \right)^2 = 0, \quad (5.4.28a)$$

$$\frac{d}{ds} \left(a^2 \sin^2 \varphi \frac{d\phi}{ds} \right) = 0. \quad (5.4.28b)$$

As soluções particulares dessas equações são:

$$\phi = \text{constante} \quad \text{e} \quad a \varphi = s \quad \text{ou} \quad a \varphi = \pi/2 \quad \text{e} \quad a \phi = s,$$

correspondendo aos meridianos e equador de uma esfera, respectivamente. Assim, os grandes círculos são geodésicas em uma superfície esférica. Como sabemos, a distância mínima entre dois pontos nesse espaço é dada pelo comprimento de arco de um grande círculo, que passa pelos referidos pontos.

Ao deduzirmos as equações da geodésica, admitimos que o intervalo $ds \neq 0$, o que implica $g_{\mu\nu} \frac{dx^\mu}{ds} \frac{dx^\nu}{ds} = 1$. Existe um outro tipo de geodésica, chamada de **geodésica nula**, que é obtida assumindo que o intervalo entre dois pontos sobre a curva é **zero**. Definindo por λ um parâmetro escalar não nulo variando sobre a geodésica, então, para essa espécie de curva, é válida a equação:

$$\left(\frac{ds}{d\lambda}\right)^2 = g_{\mu\nu} \frac{dx^\mu}{d\lambda} \frac{dx^\nu}{d\lambda} = 0.$$

Usando o parâmetro λ na integral que deve ser variada, podemos mostrar,^[14] de modo análogo ao caso anterior, que, para uma geodésica nula, as seguintes equações diferenciais são obedecidas:

$$\frac{d^2 x^\alpha}{d\lambda^2} + \Gamma_{\tau\mu}^\alpha \frac{dx^\mu}{d\lambda} \frac{dx^\tau}{d\lambda} = 0 \quad (\alpha, \mu, \tau = 1, 2, \dots, N). \quad (5.4.29)$$

Vejamos como interpretar uma geodésica nula num espaço de Minkowski onde:

$$x^\alpha \equiv (x^4, \vec{x}) = (ct, \vec{x}), \quad ds^2 = (dx^4)^2 - (d\vec{x})^2.$$

Assim, se $ds = 0$, teremos $\left(\frac{d\vec{x}}{dt}\right)^2 = v^2 = c^2$. Por outro lado, integrando as equações da geodésica, obtemos linhas retas. Desses resultados, vemos que, num espaço de Minkowski, uma geodésica nula pode ser interpretada fisicamente como a história do movimento de um raio de luz. Esta mesma interpretação se mantém quando um fóton se movimenta em um campo gravitacional.

5.5 AS HIPÓTESES BÁSICAS DA TEORIA DA GRAVITAÇÃO

Conforme vimos antes, o espaço dos eventos físicos da **R.R.**, denominado de espaço de Minkowski, é um espaço Riemanniano quadridimensional plano com uma métrica pseudo-Euclideana. Entretanto, como mostramos na secção 1, a geometria de Minkowski é alterada devido à presença de um

campo gravitacional. Einstein usou este fato como ponto de partida para generalizar a teoria Newtoniana da gravitação. Ele assumiu que o espaço-tempo, devido à interação gravitacional, fosse um **espaço curvo quadridimensional Riemanniano**. Assim, um elemento de linha desse espaço seria dado genericamente por:

$$ds^2 = g_{\mu\nu}(x) dx^\mu dx^\nu \quad (\mu, \nu = 1, 2, 3, 4).$$

Há, porém, uma condição subsidiária a ser obedecida: se em um determinado ponto desse espaço estabelecermos um sistema localmente plano, o elemento ds^2 deve ser escrito, neste ponto, na forma $ds^2 = (dx^4)^2 - (d\vec{x})^2$. Em outras palavras, o espaço-tempo devido à gravitação deve ser localmente redutível ao de Minkowski. Este tipo de espaço é denominado de **quasi-Riemanniano**.

Adota-se também a hipótese da **covariância** que expressa a idéia de não existir um sistema preferencial de coordenadas, deixando o observador livre para escolher qualquer sistema de coordenadas. De acordo com o que foi analisado na secção 5.4, essa condição está satisfeita, do ponto de vista matemático, escrevendo as leis físicas usando tensores e equações tensoriais, pois assim elas se transformam de modo covariante ao passar de um sistema para o outro.

Uma vez estabelecido que a gravitação encurva o espaço-tempo, e que esta curva é dada através de $\mathbf{g}_{\mu\nu}$, não precisamos, de certo modo, nos preocupar com a interação gravitacional. Podemos agora supor que as partículas se movem livremente num espaço curvo onde os fenômenos físicos devidos à gravidade podem ser medidos com régua e relógio.

Nos domínios de validade da **R.R.**, admitirmos que a trajetória de uma partícula é uma geodésica implica que ela seja livre. De fato, como neste caso é sempre possível encontrar um sistema de coordenadas Cartesianas no qual os coeficientes $\Gamma_{\mu\nu}^\alpha$ se anulem, da expressão (5.4.27) conclui-

se que $\frac{d^2 x^\alpha}{ds^2} = \frac{dv^\alpha}{ds} = 0$. Ou seja, nesse sistema a aceleração $\frac{dv^\alpha}{ds}$ é nula e, conseqüentemente, a velocidade $v^\alpha = \text{constante}$. Obviamente, num sistema de coordenadas curvilíneas os $\Gamma_{\mu\nu}^\alpha$ não se anulam e a partícula, apesar de não estar sob a ação de nenhuma interação, possui acelerações inerciais. Em **R.G.**, numa generalização óbvia da **R.R.**, postula-se que uma partícula livre descreve uma geodésica. Como $\frac{Dv^\alpha}{Ds} = 0$, temos, como conseqüência, a constância absoluta da velocidade v^α . A hipótese de que partículas livres descrevem geodésicas é denominada de **princípio geodésico** e corresponde a uma extensão do princípio da inércia de Galileo. Assim, unificando inércia e gravitação, eliminamos o conceito de força externa transformando a teoria da gravitação em geometria pura.

Para terminar essa secção, vale a pena notar que apesar de muitos anos de trabalho com a teoria da relatividade, cujo formalismo matemático é muito bonito e elegante, sentimos grande dificuldade com os conceitos relativísticos, tanto no nível da intuição como na linguagem usual. A familiarização com o formalismo, que nos fez apreciá-lo, não ajudou muito a nossa intuição. Não possuímos experiência sensorial direta do espaço-tempo quadridimensional ou de quaisquer outros conceitos usados pela teoria.^[1,2]

5.6 GRAVITAÇÃO E MATÉRIA

Vimos na secção 5.5 como uma parte das leis da gravitação pode ser formulada postulando que o espaço-tempo é uma variedade Riemanniana e que todas as acelerações devidas a forças gravitacionais e inerciais têm uma origem métrica. Agora vamos relacionar o campo gravitacional com a matéria que o gera. Queremos, novamente, chamar a atenção para o fato de que os argumentos que usaremos para obter essas equações, como também os utilizados na secção anterior, não podem ser considerados rigorosos. Eles parecem ser os mais simples, e de certo modo os mais razoáveis, que sabemos formular.

Indicando por Φ o potencial escalar da teoria Newtoniana da gravitação, podemos dizer que:

(1) Não há campo gravitacional presente para $\Phi = 0$.

(2) Numa região em que há matéria presente, como densidade ρ , vale a equação $\nabla^2 \Phi = -4\pi G \rho$.

Vejamos como generalizar essas leis Newtonianas. Ora, conforme discutimos antes, na ausência de gravitação a curvatura do espaço-tempo deve se anular. Pode-se mostrar, usando a geometria diferencial, que a condição necessária e suficiente para que isso ocorra é que o tensor de Riemann-Christoffel se anule, $R_{\mu\nu\sigma}^\lambda = 0$. A fim de obtermos a correspondente condição (2), vamos considerar, apenas para simplificar a análise, a matéria como sendo um fluido ideal. Na **R.R.**, o tensor energia momento $\mathbf{T}^{\mu\nu}$ para um fluido ideal é dado por:

$$\mathbf{T}^{\mu\nu} = (\rho + p/c^2) v^\mu v^\nu - g^{\mu\nu} p/c^2, \quad (5.6.1)$$

onde ρ é a densidade escalar, p a pressão escalar e o quadrive-
tor \mathbf{v}^μ obedece à condição $g_{\mu\nu} v^\mu v^\nu = v_\mu v^\mu = 1$. A equação
indicada pela expressão abaixo:

$$\mathbf{T}^{\mu\nu}_{;\nu} = \frac{\partial \mathbf{T}^{\mu\nu}}{\partial x^\nu} = 0, \quad (5.6.2)$$

que está satisfeita para o tensor $\mathbf{T}^{\mu\nu}$, expressa as leis de con-
servação de energia e de momento para o fluido. Na **R.G.**,
o tensor $\mathbf{T}^{\mu\nu}$ possui a mesma forma, porém, como os coefi-
cientes $g_{\mu\nu}$ da métrica não são mais constantes, ao invés de
termos $\mathbf{T}^{\mu\nu}_{;\nu} = 0$, a condição que ele obedece é dada por:

$$D_\nu T^{\mu\nu} = T^{\mu\nu}_{;\nu} = 0, \quad (5.6.3)$$

que não exprime nenhuma lei de conservação.^[4,7] Nesse Capítulo
o tensor energia momento $\mathbf{T}^{\mu\nu}$ é encarado como o ente que en-
globa todas as propriedades físicas da distribuição de matéria.

De alguma maneira as propriedades geométricas do espaço-tempo devem ser deduzidas a partir das propriedades físicas dadas por $\mathbf{T}^{\mu\nu}$. Poderíamos tentar escrever a seguinte equação tensorial:

$$\mathbf{G}^{\mu\nu} = k T^{\mu\nu}, \quad (5.6.4)$$

onde o tensor $\mathbf{G}^{\mu\nu}$ deve depender somente das propriedades geométricas do espaço quasi-Riemanniano e \mathbf{k} é uma constante a determinar. Além disso, o tensor $\mathbf{G}^{\mu\nu}$ deve obedecer às seguintes propriedades:

(a) Ele deve ser simétrico em $\mu\nu$, pois $\mathbf{T}^{\mu\nu}$ é simétrico.

(b) $D_\nu G^{\mu\nu} = 0$, pois $D_\nu T^{\mu\nu} = 0$.

Ora, como vimos na secção (5.4.1), só existe um tensor de segunda ordem que obedece a essas propriedades e que é linear nas derivadas de segunda ordem de $\mathbf{g}_{\mu\nu}$. Esse tensor é o de Einstein, definido por:

$$R^{\mu\nu} = R^{\mu\nu} - R g^{\mu\nu}/2. \quad (5.6.5)$$

Deste modo, as equações de campo de gravitação seriam dadas pelas **equações de Einstein**:

$$R^{\mu\nu} - \frac{1}{2} R g^{\mu\nu} = k T^{\mu\nu}. \quad (5.6.6)$$

Resta agora determinar a constante \mathbf{k} . Com o intuito de determiná-la, impomos que no limite de $c \rightarrow \infty$ a teoria de Einstein se reduz à de Newton. Precisamos mostrar que no limite de $c \rightarrow \infty$ as equações de Einstein, com uma escolha apropriada de \mathbf{k} , se reduzem à equação de Poisson:

$$\nabla^2 \Phi = -4 \pi G \rho.$$

Ora, é fácil vermos que quando $c \rightarrow \infty$ a única componente não nula do tensor $T^{\mu\nu}$ é $T^{44} \simeq \rho c^2$ e que $T^\mu_\mu = T \simeq \rho c^2$.

Nestas mesmas condições, as componentes do tensor métrico $\mathbf{g}_{\mu\nu}$, conforme a expressão (5.3.6), são dadas por:

$$g_{44} = 1 + 2 \Phi/c^2, \quad g_{11} = -1 - 2 \Phi/c^2, \quad g_{22} = g_{33} = -1.$$

Calculando $R^{\mu\nu}$ em termos dos $g_{\mu\nu}$, usando o que foi visto na secção (5.4.1), obtemos $R^{44} = -(1/4 c^2) \nabla^2 \Phi$. Por outro lado, levando em conta que a equação de Einstein pode ser escrita na forma $R^{\mu\nu} = k (T^{\mu\nu} - g^{\mu\nu} T/2)$, chegamos à seguinte igualdade,

$$\begin{aligned} (1/4 c^2) \nabla^2 \Phi &= k [\rho c^2 - (1 + 2 \Phi/c^2) \rho c^2/2] = \\ &= k \rho c^2/2 - k \Phi \rho \simeq k \rho c^2/2, \end{aligned} \quad (5.6.7)$$

de onde deduzimos que a constante \mathbf{k} deve ser $k = -8 \pi G/c^4$.

Com a determinação da constante \mathbf{k} completamos a “derivação” da equação de Einstein que é, então, dada por:

$$R^{\mu\nu} - R g^{\mu\nu}/2 = - (8 \pi G/c^2) T^{\mu\nu}. \quad (5.6.8)$$

Esta equação constitui, de fato, um sistema de equações de derivadas parciais de segunda ordem. São dez equações de campo pois os tensores $\mathbf{g}_{\mu\nu}$ e $\mathbf{T}^{\mu\nu}$ são simétricos. Entretanto, como as coordenadas \mathbf{x}^μ podem ser submetidas a uma transformação arbitrária, é possível escolher arbitrariamente quatro das dez componentes de $\mathbf{g}_{\mu\nu}$. Como as quatro componentes de \mathbf{v}^ν , que comparecem em $\mathbf{T}^{\mu\nu}$, são ligadas pela relação $\tilde{g}_{\mu\nu} v^\mu v^\nu = v_\mu v^\mu = 1$, somente três delas são independentes. Desse modo, as dez equações do campo gravitacional são efetivamente constituídas por dez grandezas desconhecidas: seis componentes de $\mathbf{g}_{\mu\nu}$, três componentes de \mathbf{v}^ν e a densidade de matéria ρ (ou a pressão \mathbf{p}). Lembrando que temos de conhecer de antemão a equação de estado da matéria, que relaciona \mathbf{p} a ρ , pois essa não pode ser determinada através da expressão (5.6.8).

Como as equações definidas pela expressão (5.6.8) não são lineares, o princípio da superposição não é válido para os campos gravitacionais (a não ser para campos fracos), contrariamente ao que ocorre para os campos eletromagnéticos da **R.R.**.

No caso do eletromagnetismo a distribuição e o movimento das cargas podem ser arbitrários, desde que a carga total se conserve. Uma dada distribuição de cargas determina, através das **equações de Maxwell**, o campo que elas criam. No caso da gravitação, a distribuição e o movimento da matéria que geram o campo não podem ser tomados arbitrariamente, muito pelo contrário, eles, ao mesmo tempo que o campo criado pela matéria, são determinados por intermédio da expressão (5.6.8), dadas as condições iniciais.

Apesar de muitas críticas^[7] e de várias tentativas para desenvolver uma teoria da gravitação diferente da de Einstein, é esta que, até o presente momento, melhor explica os resultados experimentais.^[10]

Do ponto de vista histórico, é importante notar que resultados semelhantes aos de Einstein foram obtidos, por Lorentz e Hilbert, antes do próprio Einstein, conforme ele mesmo cita em seu famoso artigo de 1916 (vide Referência 2, pág. 167).

Para finalizar, vale a pena observar que, dentro do esquema da **R.G.**, sempre que existir matéria, existirá um campo gravitacional que se manifestará através da curvatura do espaço circunvizinho àquela matéria. Não devemos pensar, contudo, que o campo preenche o espaço e o “curva”, pois não podemos diferenciar os dois conceitos: o **campo é o espaço curvo**. O campo gravitacional e a estrutura (geometria) do espaço-tempo são idênticos, e são representados na expressão (5.6.8) por uma única grandeza matemática. Na teoria de Einstein, a matéria não pode ser separada de seu campo gravitacional e este não pode ser separado do espaço curvo. Matéria e espaço devem, pois, ser encarados como

partes inseparáveis e interdependentes de um único todo.^[8]

NOTAS E REFERÊNCIAS

1) CHANDRASEKHAR, S. **On the “Derivation” of Einstein’s Field Equation**, *American of Journal Physics* **40**, 224-234 (1972).

2) EINSTEIN, A., LORENTZ, H. A., WEYL, H. and MINKOWSKY, H. **The Principle of Relativity**, Dover Publications, Inc. (1923)

3) YILMAZ, H. **Introduction to the Theory of Relativity and the Principles of the Modern Physics**, Blaisdell Publishing Company (1965).

4) LANDAU, L. D. e LIFSCHITZ, E. **Teoria dos Campos**, Hemus, Livraria Editora Ltda. (1974).

5) MISNER, C. W., THORNE, K. S. and WHEELER, J. A. **Gravitation**, W. H. Freeman and Company (1973).

6) MÖLLER, W. **Theory of Relativity**, Oxford University Press (1952).

7) LOGUNOV, A. A. **Gravitation and Elementary Particles Physics**, Mir Publishers (1983).

8) CAPRA, F. **O Tao da Física**, Editora Cultrix (1983).

9) DICKE, R. H. **The Theoretical Significance of Experimental Relativity**, Gordon and Breach (1965).

10) WILL, C. M. **A Confrontation between General Relativity and Experiment: an Update**, *Physics Report* **113**, 345-422 (1984).

11) SOMMERFELD, A. **Electrodynamis**, Academic Press (1952).

12) CHERKI, M. **Paradoxe des Jumeaux: la Réponse des Horloges Atomiques**, *La Recherche* **28**, 978-979 (1972).

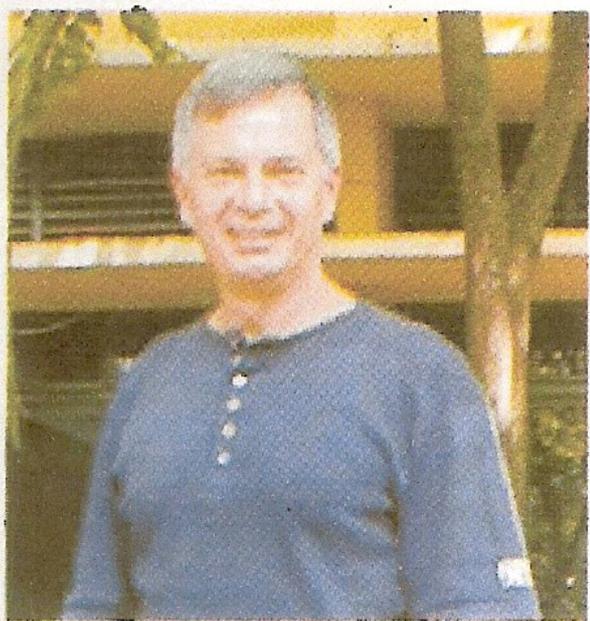
13) HAFELE, J. C. **Relativistic Time for Terrestrial Circumnavigations**, *American Journal of Physics* **40**, 81-85 (1972).

14) McVITTIE, G. C. **General Relativity and Cosmology**, Chapman and Hall Ltd. (1965).

15) Registre-se que o cálculo dos coeficientes do **tensor de Riemann-Christoffel** pode ser drasticamente reduzido por intermédio das **formas diferenciais de Cartan**. Para um primeiro contato do uso dessas formas nos espaços curvos (espaço da Gravitacão), o leitor poderá consultar, além da Referência (5), o seguinte texto: DAMIÃO SOARES, I. **O Cálculo de Formas Diferenciais e a Equação de Dirac em espaços Curvos**, IN: *II Escola de Cosmologia e Gravitacão do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas*, Volume I: 479-546 (1980).

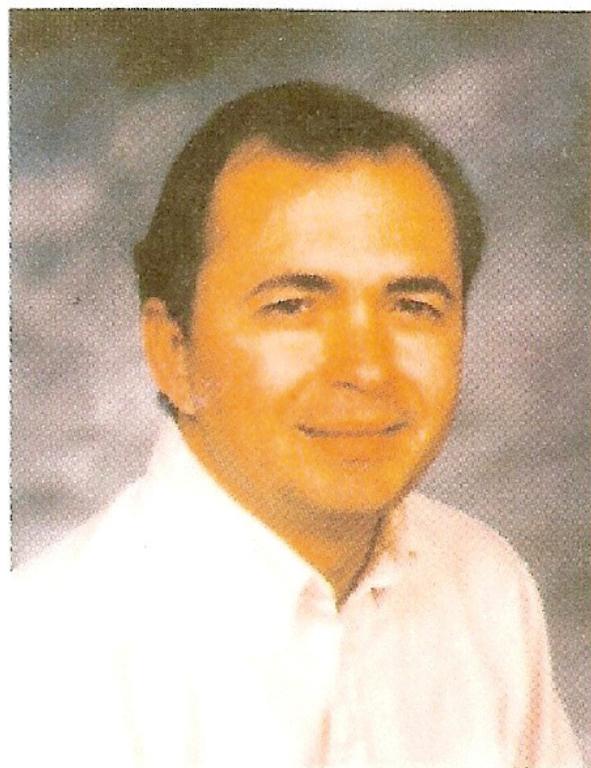


José Maria Filardo Bassalo nasceu em Belém do Pará, em 10 de setembro de 1935. Em 1958, formou-se em Engenharia Civil pela antiga Escola de Engenharia do Pará; em 1965, recebeu o título de Bacharel em Física pela Universidade de Brasília; em 1973 e 1975, respectivamente, obteve os títulos de Mestre em Física e Doutor em Física, pela Universidade de São Paulo. Em 1961, ingressou como Instrutor de Ensino no então Núcleo de Física e Matemática da UFPA; em 1989, tornou-se Professor Titular do Departamento de Física da UFPA, cargo que ocupa até o presente momento. Neste Departamento, desenvolve trabalhos de ensino, pesquisa e divulgação da Física, com o seguinte resultado: 9 teses de mestrado orientadas e co-orientadas; 18 trabalhos de Conclusão de Curso orientados; 30 trabalhos científicos publicados no Brasil e no exterior; 129 trabalhos sobre a História da Física divulgados em revistas nacionais e internacionais; colaborador dos seguintes jornais: *O Liberal*, *A Província do Pará*, *Diário do Pará*, de Belém; *Jornal da Ciência*, do Rio de Janeiro. É autor dos seguintes livros (editados pela UFPA): **Introdução à Mecânica dos Meios Contínuos** (1973); **Crônicas da Física: Tomos 1** (1987); **2** (1990); **3** (1992); **4** (1994); **5** (1998); **Nascimentos da Física (3.500 a. C. 1900 A. D.)** (1996).



Mauro Sérgio Dorsa Cattani nasceu em Pompéia, Estado de São Paulo, no dia 29 de maio de 1942. Em 1963 bacharelou-se em Física pela Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo (FFCLUSP). Em 1965 participou da criação de um grupo de Geofísica em Salvador, Bahia, no Departamento de Física da Universidade Federal da Bahia, graduação. No período de 1966-1968 esteve

no Departamento de Física da FFCLUSP. Em 1970 participou da criação de um Grupo de Astrofísica no Instituto de Física (IFUSP). No ano de 1972 fez seu pós-doutorado no Laboratório de Infra-Vermelho em Orsay, França. Em 1972 foi promovido a Professor Adjunto. Em 1974 participou da criação de um Grupo de Plasmas que deu origem ao primeiro Tokamak (TBr 1) brasileiro. Em 1977 foi eleito Membro Titular da Academia de Ciências do Estado de São Paulo. Em 1985 tornou-se Professor Titular do Departamento de Física Geral e Experimental do IFUSP. Foi Editor Associado da revista *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* de 1982 a 1993. É referee do *Physical Review* e tem cerca de 90 trabalhos publicados em revistas de âmbito internacional, orientou 5 doutoramentos e 6 mestrados. Publicou em 1990 o livro **Elementos de Mecânica dos Fluidos** pela Editora Edgard Blücher Ltda. e tem vários artigos de divulgação científica publicados no jornal *O Estado de São Paulo*.



Antônio Boulhosa Nassar nasceu em Belém do Pará, em 31 de março de 1953. Em 1978, formou-se em Engenharia Eletrônica pela Universidade Federal do Pará; em 1980 obteve o título de Mestre em Física pela Universidade de Campinas (Unicamp); em 1983 e 1990, respectivamente, obteve os títulos de Mestre em Física e PhD em Física, pela Universidade da Califórnia, Los Angeles (UCLA). Em 1989, tornou-se Professor de Física da Harvard-Westlake School e em 1993 tornou-se Professor de Física da UCLA, no programa de extensão. Em 1979, tornou-se Professor Assistente pelo Departamento de Engenharia Elétrica da UFPA, e em 1999 tornou-se Professor Adjunto pelo Departamento de Física. Neste Departamento, tem desenvolvido trabalhos de ensino e pesquisa, com o seguinte resultado: 8 teses de mestrado orientadas; 32 trabalhos científicos publicados no exterior; árbitro (referee) de 2 trabalhos científicos para o *Journal of Mathematical Physics*. 1 para o *Physics Letters*. 2