

História da Física e Ciências Afins

Mario Schönberg e a introdução do espaço de Fock na física estatística clássica

(*Mario Schönberg and the introduction of Fock space in classical statistical physics*)

P.T. Muzy¹, S.R. Salinas¹, A.E. Santana² e T. Tomé¹

¹*Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil*

²*Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, DF, Brasil*

Recebido em 18/2/2005; Aceito em 28/7/2005

Há cerca de cinquenta anos, numa série pioneira de trabalhos, Mario Schönberg utilizou métodos de segunda quantização para generalizar o teorema de Liouville, introduzindo a idéia de indistinguibilidade entre partículas clássicas. O espaço de Fock, que era considerado um atributo paradigmático dos sistemas quânticos, foi utilizado com rigor matemático e consistência física para construir um formalismo da mecânica estatística clássica descrevendo um sistema com número variável de partículas. Abordagens semelhantes foram redescobertas ao longo das últimas três décadas, em particular no contexto de modelos estocásticos, incluindo processos irreversíveis em redes de spins e reações químicas. Apresentamos uma descrição da teoria de Schönberg, estabelecendo conexões com desenvolvimentos mais recentes. O nosso trabalho é uma contribuição pedagógica, enfatizando a consistência física da utilização da representação número de ocupação em contextos clássicos.

Palavras-chave: segunda quantização, física estatística, equação de Liouville, espaço de Fock, modelos estocásticos.

About fifty years ago, in a pioneering series of articles, Mario Schönberg used methods of second quantization in order to generalize the Liouville theorem and to introduce the idea of indistinguishability of particles in a classical context. The Fock space, which was a paradigmatic attribute of quantum systems, was used with mathematical rigor and consistency in order to construct a classical statistical formalism for describing systems with a variable number of particles. Similar treatments have been rediscovered along the last three decades, in particular in the context of stochastic models, including irreversible processes in spin lattices and chemical reactions. We present a description of Schönberg's theory, and establish some connections with more recent developments. This work is a pedagogical contribution, with emphasis on the physical consistency of using the occupation number representation in classical contexts.

Keywords: second quantization, statistical physics, Liouville equation, Fock space, stochastic models.

1. Introdução

Há pouco mais de cinquenta anos, Mario Schönberg² publicava uma série de três artigos utilizando “métodos de segunda quantização para a formulação da mecânica estatística clássica” [1]. O ponto de partida era a equação de Liouville, descrevendo a evolução temporal da densidade de pontos no espaço de fase clássico. Métodos eminentemente quânticos, envolvendo os operadores número de ocupação no espaço de Fock, foram pioneiramente aplicados a uma situação clássica estrita. Em anos mais recentes, em boa parte devido à utilização generalizada de computadores, o escopo e os problemas da física estatística foram consideravelmente ampliados. Tornou-se interessante in-

troduzir e analisar uma equação mestra, de natureza estocástica, para descrever o comportamento dinâmico de modelos clássicos, muitas vezes discretizados, de uma grande variedade de sistemas de interesse físico. No contexto dessas equações estocásticas, também foram utilizadas técnicas de segunda quantização, muitas vezes sem o conhecimento do trabalho pioneiro e sofisticado de Mario Schönberg.

No primeiro artigo da série publicada na melhor fase de *Il Nuovo Cimento*, Schönberg refere-se ao trabalho de Fock, onde se mostra que a equação de Schrödinger para funções de onda no espaço de Hilbert, suplementada por requisitos de simetria ou de antissimetria, admite uma representação em termos dos “operadores de número”, num espaço de “números de ocupação”.

¹E-mail: ssalinas@if.usp.br.

²“Schönberg” é transliterado para o português como “Schenberg” ou “Schemberg”.

Partindo da equação de Liouville no espaço de fase clássico, Schönberg observa que a densidade de pontos pode ser interpretada como uma probabilidade (estritamente positiva), dando origem a funções complexas de quadrado integrável, que também satisfazem a mesma equação de Liouville. Torna-se então possível aplicar as idéias de Fock, incluindo o conceito de indistinguibilidade entre partículas clássicas. As regras de interpretação do formalismo permitem obter os resultados da mecânica estatística clássica. No segundo trabalho da série, Schönberg apresenta uma solução para o paradoxo de Gibbs da mecânica estatística clássica (que é equívale à introdução de um fator *ad hoc* de contagem correta nas fórmulas estatísticas) e obtém as equações da hierarquia de BBGKY para um fluido de partículas interagentes. Nesses trabalhos se levantavam expectativas de que métodos perturbativos de teoria quântica de campos seriam futuramente utilizados para lidar com esse problema. No terceiro artigo, Schönberg generaliza o formalismo para equações lineares no tempo, indo além da equação de Liouville, e mostrando que os ensembles de Gibbs podem ser obtidos através de métodos do espaço de Fock.

Na sua própria época, as idéias de Schönberg foram retomadas por vários autores: Della Riccia e Wiener [2], na análise do movimento browniano; Loinger [3] e Pauri e Lugarini [4], no estudo de representações unitárias de grupos de simetria; Hopfield e Bastini [5], em problemas de teoria cinética de fluidos. Métodos algébricos motivados pelo trabalho de Schönberg também foram bastante investigados [6]-[10]. Na década de oitenta, pesquisadores da escola de Bruxelas, sob a liderança de Prigogine e Balescu [11, 12, 13], tomando como ponto de partida a equação de Liouville, utilizaram as idéias de Schönberg a fim de introduzir funcionais de Liapunov, numa tentativa de conciliar a irreversibilidade macroscópica com as leis reversíveis da mecânica clássica ou quântica. Segundo Prigogine, uma solução desse problema poderia ser construída a partir da definição de funções de quadrado integrável no espaço de fase. Métodos da teoria de campos no espaço de fase clássico, incluindo propagadores e técnicas perturbativas, foram desenvolvidos por Paul [14] no Canadá e por Vianna e colaboradores no Brasil [15]-[22]. Paul utilizou formas de quantização canônica e propagadores para analisar perturbativamente a equação de Boltzmann e suas soluções. Vianna e colaboradores desenvolveram o formalismo da resposta linear [15, 16], utilizaram álgebras c^* e teoria de representações [23], e estudaram o operador de não-equilíbrio de Zubarev [19]. Além disso, implementaram a versão relativística das idéias de Schönberg [21, 22], a partir da dinâmica de campos térmicos [20], de acordo com um formalismo de teoria quântica de campos a temperatura finita pro-

posto por Takahashi e Umezawa [24]. De fato, as idéias de Schönberg podem ser consideradas como um certo tipo de dinâmica clássica de campos térmicos.

Já dissemos que o mérito maior dos trabalhos de Schönberg foi a utilização pioneira do espaço de Fock, ingrediente paradigmático dos sistemas quânticos, para o tratamento de equações estritamente clássicas. No decorrer das últimas décadas, essa mudança de percepção foi várias vezes redescoberta, de forma independente, principalmente na dinâmica estocástica. Nesse contexto, merecem destaque os trabalhos de Doi [25], representando probabilidades de transição (ao invés das amplitudes complexas de Schönberg) em termos de operadores no espaço de Fock. Doi utilizou a forma canônica da teoria quântica de campos para estudar processos de reação-difusão. Martin, Siggia e Rose [26] propuseram outra forma de utilizar num contexto clássico o formalismo da teoria quântica de campos, com base em integrais funcionais e no método de Schwinger das fontes virtuais. A representação das integrais de trajetória foi desenvolvida por Peliti [27], e tem sido largamente utilizada em muitas situações [28, 29, 30].

Uma revisão dos métodos quânticos aplicados a equações estocásticas, principalmente a problemas de difusão-reação, pode ser encontrada em trabalho recente de Mattis e Glasser [31], que valorizam a descoberta de Doi, ignorada durante certo tempo, mas redescoberta diversas vezes. Mattis e Glasser fazem ainda referência a um artigo de Suna [32], anterior à contribuição de Doi, mas não se referem aos trabalhos pioneiros de Schönberg³.

Os paralelismos entre a formulação de Doi e a teoria de Mario Schönberg, pelo menos sob o ponto de vista formal, foram percebidos por alguns autores [33]. Também foi percebido [34] que diversos elementos conceituais e formais permanecem obscuros no formalismo de Doi, inclusive a própria natureza do espaço de Hilbert. Autores contemporâneos escapam dessas dificuldades, valendo-se da funcionalidade do método, e abordando sistemas em bases fenomenológicas restritas a cada caso particular. Na realidade, esse procedimento mais pragmático é que tem sido o grande motor das aplicações de métodos do espaço de Fock. O entrave nesses procedimentos é a impossibilidade de uma visão unificada dos diversos formalismos, aparentemente desconectados, e a dificuldade de generalização para considerar situações de natureza mais complexa. No contexto estocástico, a consistência do espaço de Fock, rigorosamente formulada por Schönberg no espaço de fase clássico, somente pode ser estabelecida através do conceito de função geratriz da teoria de probabilidade. Torna-se importante esclarecer as condições em que a representação número de ocupação, típica de

³Em comunicação privada aos autores, tomando conhecimento da série de artigos de Schönberg, Mattis reconheceu a antecedência, sugerindo que as idéias de Schönberg, muito mais sofisticadas matematicamente, deveriam ser examinadas em comparação com as contribuições posteriores.

partículas indistinguíveis, também pode ser aplicada a estados descritos por probabilidades, que se associam a partículas distinguíveis.

O nosso trabalho é uma tentativa de revisão pedagógica da aplicação de métodos do espaço de Fock na física estatística clássica. O ponto de partida é o tratamento de Schönberg para a equação de Liouville. Mas vamos também nos referir aos desdobramentos estimulados pelos trabalhos de Doi [25, 31]. Nossa análise está centrada na questão da compatibilidade física da representação número de ocupação com os sistemas clássicos. Nessa perspectiva, amparados no método de Schönberg, mas seguindo um caminho diferente, discutimos a construção do espaço de Hilbert e introduzimos a representação número no espaço de fase, conduzindo aos operadores de campo. Tendo em vista os sistemas estocásticos, em que os estados são definidos a partir de probabilidades, torna-se possível introduzir um operador de probabilidade e calcular a média de observáveis, que também são representadas por operadores. O aparato teórico básico é construído explicitamente. Vários resultados apresentados na literatura, às vezes de forma intrincada ou *ad hoc*, são agora obtidos de modo mais transparente.

A organização desse artigo leva em conta os iniciantes nas vastas áreas de física estatística e teoria de campos. Na seção 2 discutimos os conceitos de densidade de probabilidade e amplitude de probabilidade, em conexão com a equação de Liouville. Na seção 3 construímos o espaço de Hilbert a partir do espaço de fase. A representação número de ocupação e operadores de campo no espaço de fase são introduzidos na seção 4. A generalização do formalismo para processos estocásticos é apresentada na seção 5. Alguns exemplos de sistemas estocásticos, sugeridos por reações químicas e descritos por operadores bosônicos, são tratados na seção 6. Operadores fermiônicos são abordados na seção 7. Deixamos para uma publicação mais especializada a análise de outros exemplos de sistemas com simetrias fermiônicas e o tratamento da dinâmica de sistemas de spins clássicos, como o modelo de Glauber, largamente utilizados em física estatística. Finalmente, na última seção apresentamos algumas conclusões.

2. A equação de Liouville

O teorema de Liouville, estabelecendo a conservação da densidade de pontos no espaço de fase é um dos resultados básicos da mecânica estatística clássica.

No espaço de fase Γ , um ponto (q, p) representativo do estado microscópico de um sistema clássico com N graus de liberdade (por exemplo, N partículas em uma dimensão) é dado pelos valores das coordenadas generalizadas de posição, $q = q_1, \dots, q_N$, e de momento, $p = p_1, \dots, p_N$. A densidade $n(q, p, t)$ de pontos representativos do sistema no instante de tempo t obedece a

equação de Liouville,

$$\frac{d}{dt}n(q, p, t) = 0. \quad (1)$$

Usando as equações de Hamilton,

$$\dot{q}_i = \frac{\partial}{\partial p_i}H(q, p), \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial}{\partial q_i}H(q, p), \quad (2)$$

onde $i = 1, 2, \dots, N$ e $H(q, p)$ é a função hamiltoniana do sistema, a equação de Liouville (1) pode ser colocada na forma

$$\partial_t n(q, p, t) = \{H(q, p), n(q, p, t)\}_N, \quad (3)$$

onde $\partial_t = \partial/\partial t$, e

$$\begin{aligned} \{H(q, p), n(q, p, t)\}_N &= \frac{\partial H}{\partial q} \frac{\partial n}{\partial p} - \frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial n}{\partial q} \\ &= \sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial n}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial n}{\partial q_i} \right] \end{aligned} \quad (4)$$

são os parênteses de Poisson das funções $H(q, p)$ e $n(q, p, t)$.

Normalizando a densidade de pontos no espaço de fase, torna-se conveniente introduzir a função

$$f(q, p; t) = \frac{n(q, p; t)}{\int dq dp n(q, p; t)}, \quad (5)$$

tal que

$$\int dq dp f(q, p; t) = 1. \quad (6)$$

A função $f(q, p; t)$ pode ser então interpretada como uma densidade de probabilidade no espaço de fase [35], associada a um sistema clássico de N partículas que evolui no tempo de acordo com a mesma equação de Liouville,

$$\partial_t f(q, p; t) = \{H(q, p), f(q, p; t)\}. \quad (7)$$

O valor médio de qualquer grandeza observável, descrita por uma função $A(q, p; t)$, é dado por

$$\langle A \rangle = \int dq dp A(q, p; t) f(q, p; t). \quad (8)$$

Num “estado puro”, a função f fica reduzida a um δ de Dirac,

$$f(q, p; t) = \delta(q - q(t))\delta(p - p(t)), \quad (9)$$

onde $q(t)$ e $p(t)$ são soluções das equações de Hamilton. Nesse caso há plena compatibilidade entre a descrição de Liouville-Poisson e as equações de Hamilton da mecânica clássica. A Eq. (7), no entanto, pode descrever situações mais gerais que as equações de Hamilton, em particular contemplando estados termalizados (“estados de mistura”). Este seria o caso, por exemplo, do ensemble canônico de Gibbs, descrevendo o equilíbrio termodinâmico, onde

$$f(q, p) = \frac{1}{Z} \exp[-\beta H(q, p)], \quad (10)$$

em que o fator de normalização Z é a função canônica de partição, $\beta = 1/(k_B T)$, T é temperatura absoluta e k_B a constante de Boltzmann. É fácil perceber que $f(q, p)$ é uma solução da Eq. (7) numa situação de equilíbrio, isto é, tal que $\{H(q, p), f(q, p; t)\} = 0$.

A partir deste formalismo de Liouville-Poisson, considerando que a Eq. (7) expressa a conservação das probabilidades no espaço de fase, torna-se possível implementar uma descrição alternativa para os sistemas clássicos. De acordo com Schönberg, vamos introduzir a noção de amplitude de probabilidade associada ao estado clássico. Embora esta noção tenha sido concebida no contexto da mecânica quântica, é perfeitamente possível prescindir da escala do mundo atômico, associada à constante de Planck, e considerar uma amplitude de probabilidade clássica, $\theta(q, p; t)$, tal que

$$f(q, p; t) = \theta^*(q, p; t)\theta(q, p; t) = |\theta(q, p; t)|^2. \quad (11)$$

Se $\theta(q, p; t)$ for uma solução da Eq. (7), isto é, se

$$\partial_t \theta(q, p; t) = \{H(q, p), \theta(q, p; t)\}, \quad (12)$$

então $f(q, p; t)$, definida pela Eq. (11), também é uma solução da mesma equação de Liouville. A prova deste resultado é direta. Considerando as Eqs. (11) e (12), temos

$$\begin{aligned} \partial_t f(q, p; t) &= \theta^* \frac{\partial}{\partial t} \theta + \theta \frac{\partial}{\partial t} \theta^* = \theta^* \{H, \theta\} + \theta \{H, \theta^*\} \\ &= \{H, \theta\theta^*\} = \{H, f\}. \end{aligned} \quad (13)$$

De acordo com este novo formalismo, o valor médio de uma observável clássica é dado por uma forma bilinear, compatível com a Eq. (8),

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \int dqdp \theta^*(q, p; t) A(q, p; t) \theta(q, p; t) = \\ &= \int dqdp A(q, p; t) \theta^*(q, p; t) \theta(q, p; t) = \\ &= \int dqdp A(q, p; t) f(q, p; t). \end{aligned} \quad (14)$$

Em conjunto com a Eq. (12), este resultado mostra que a noção de amplitude de probabilidade no espaço de fase pode ser de fato utilizada para descrever sistemas clássicos através do formalismo de Liouville-Poisson.

Em resumo, vemos que a equação de Liouville pode ser interpretada de várias maneiras: (i) como uma equação para qualquer constante de movimento, $C(q, p, t)$, ou seja, $dC(q, p, t)/dt = 0$, tal que $\partial_t C(q, p, t) = \{H, C\}$; (ii) como a equação descrevendo a evolução da densidade de pontos $n(q, p, t)$ no espaço de fase; (iii) como a equação para a evolução e conservação da densidade de probabilidade $f(q, p, t)$ no espaço de fase; (iv) como a equação de evolução para a amplitude de probabilidade $\theta(q, p, t)$ no espaço de fase. Na próxima seção vamos analisar as consequências deste último resultado.

3. Espaço de Hilbert clássico

O conceito de amplitude de probabilidade pode ser plenamente explorado através da utilização das propriedades do espaço de Hilbert formado pelas funções complexas $\theta(q, p; t)$ de quadrado integrável definidas no espaço de fase Γ .

Utilizando uma linguagem mais formal [36], vamos escrever uma função $\theta(q, p)$ na base $|q, p\rangle$,

$$\theta(q, p) = \langle q, p | \theta \rangle, \quad (15)$$

tal que

$$\int dqdp |q, p\rangle \langle q, p| = 1. \quad (16)$$

O produto escalar é dado por

$$\begin{aligned} \langle \psi | \theta \rangle &= \int dqdp \langle \psi | q, p \rangle \langle q, p | \theta \rangle = \\ &= \int dqdp \psi^*(q, p) \theta(q, p), \end{aligned} \quad (17)$$

onde $|\theta\rangle$ é normalizado, isto é, $\langle \theta | \theta \rangle = 1$. Fica então definido o espaço de Hilbert $\mathcal{H}(\Gamma)$.

Podemos construir outra base $|k, \eta\rangle$, a partir de ondas planas no espaço de fase, tal que

$$\langle k, \eta | q, p \rangle = \frac{1}{2\pi} \exp[i(qk + \eta p)]. \quad (18)$$

Assim temos

$$\begin{aligned} \theta(q, p; t) &= \langle q, p | \theta(t) \rangle = \int dk d\eta \langle q, p | k, \eta \rangle \langle k, \eta | \theta(t) \rangle \\ &= \frac{1}{2\pi} \int dk d\eta \theta(k, \eta; t) \exp[-i(qk + \eta p)]. \end{aligned} \quad (19)$$

No sistema de referência das coordenadas (q, p) , cada função no espaço de fase Γ , representada por $a(q, p)$, dá origem a um operador múltiplo da unidade,

$$a(q, p) \rightarrow \hat{A}(q, p) = a(q, p) \mathbf{1}. \quad (20)$$

Então $\hat{A}(q, p)\theta(q, p; t) = a(q, p)\theta(q, p; t)$. Um operador em geral pode ser especificado por $\hat{A}(q, p)$, com o conteúdo

$$\begin{aligned} \langle q, p | \hat{A} | \theta(t) \rangle &= \int dq' dp' \langle q, p | \hat{A} | q', p' \rangle \langle q', p' | \theta \rangle \\ &= \int dq' dp' \langle q, p | \hat{A} | q', p' \rangle \theta(q', p'; t). \end{aligned} \quad (21)$$

Se \hat{A} for um operador diagonal na base $|q, p\rangle$, então

$$\langle q, p | \hat{A} | q', p' \rangle = A(q', p') \delta(q - q') \delta(p - p'), \quad (22)$$

de onde vem que

$$\langle q, p | \hat{A} | \theta(t) \rangle = A(q, p) \theta(q, p; t). \quad (23)$$

Mais adiante, a notação para os operadores será simplificada sempre que não houver confusão entre o operador e o número complexo correspondente.

Em consequência dessas definições, a Eq. (12) pode ser escrita na forma

$$i\partial_t\theta(q, p; t) = L(q, p)\theta(q, p; t), \quad (24)$$

onde

$$L(q, p) = i\{H(q, p), \cdot\}, \quad (25)$$

e o fator complexo i foi introduzido a fim de que o liouvilliano $L(q, p)$ seja representado por um operador hermitiano. Usando então a Eq. (15), sem referência à base em $\mathcal{H}(\Gamma)$, podemos escrever

$$i\partial_t|\theta(t)\rangle = L|\theta(t)\rangle, \quad (26)$$

onde L é o operador liouvilliano. Esta generalização do teorema de Liouville é a equação básica da mecânica estatística clássica de Schönberg. Vamos agora fazer uma análise detalhada das suas propriedades.

3.1. Propagador temporal

A solução formal da Eq. (26) é dada por

$$|\theta(t)\rangle = U(t, t_0)|\theta(t_0)\rangle, \quad (27)$$

onde

$$U(t, t_0) = \exp[-i(t - t_0)L], \quad (28)$$

é um operador unitário (note que estamos simplificando a notação dos operadores U e L). Vamos ainda supor que um operador arbitrário \hat{A} satisfaça a condição $\hat{A}(t) = \hat{A}(t_0)$. Então, os estados evoluem no tempo e os operadores são fixos, definindo uma descrição típica de Schrödinger. Para dar mais realce a esta escolha, os estados serão indexados pela letra s e escritos como $|\theta(t)\rangle_s$.

Podemos também introduzir as descrições de Heisenberg e de interação (ou de Dirac); o procedimento é sempre idêntico ao formalismo conhecido da mecânica quântica.

3.2. Descrição de Heisenberg

Usando a propriedade $U(t_0, t)U(t, t_0) = 1$, o vetor de estado na descrição de Heisenberg é dado por

$$|\theta(t)\rangle_H = U(t_0, t)|\theta(t)\rangle_S, \quad (29)$$

em que $|\theta(t)\rangle_H = |\theta(t_0)\rangle_S$. Para manter a medida invariante, isto é, para manter invariante o valor médio de uma observável independentemente do tipo de descrição, os operadores de Heisenberg evoluem no tempo de acordo com a expressão

$$\hat{A}(t) = U(t, t_0)^{-1}\hat{A}(t_0)U(t, t_0), \quad (30)$$

que conduz à equação de movimento

$$\frac{d\hat{A}(t)}{dt} = [\hat{A}(t), L]. \quad (31)$$

Como caso particular vamos escrever essa última equação para os operadores de posição \hat{q} e momento \hat{p} , correspondendo às equações de Hamilton, ou seja,

$$\frac{d\hat{q}(t)}{dt} = [\hat{q}(t), L], \quad \frac{d\hat{p}(t)}{dt} = [\hat{p}(t), L]. \quad (32)$$

Nesta descrição, deve-se notar que os operadores \hat{q} e \hat{p} comutam. Como exercício, pode-se resolver essas equações para uma partícula em uma dimensão, dentro de uma caixa de lado d . Os autovalores do operador liouvilliano L correspondem às frequências de reflexão da partícula nas paredes da caixa.

3.3. Descrição de interação

Na descrição de interação, escrevemos o liouvilliano na forma

$$L = L_0 + L', \quad (33)$$

onde $L_0 = i\{H_0, \cdot\}$ descreve a parte livre e $L' = i\{H', \cdot\}$ contém as interações. O vetor de estado é dado por

$$|\theta(t)\rangle = U_I(t, t_0)|\theta(t_0)\rangle, \quad (34)$$

com

$$i\partial_t U_I(t, t_0) = L' U_I(t, t_0), \quad (35)$$

onde

$$L_I = \exp[i(t - t_0)L_0] L' \exp[-i(t - t_0)L_0]. \quad (36)$$

Para manter a invariância da medida, os operadores devem evoluir no tempo com a parte livre do liouvilliano, isto é,

$$\hat{A}(t) = U_0(t, t_0)^{-1}\hat{A}(t_0)U_0(t, t_0), \quad (37)$$

com $U_0(t, t_0) = \exp[-i(t - t_0)L_0]$.

Na descrição de interação, a solução formal da equação (35), obtida através de um procedimento iterativo, pode ser escrita na forma de uma série,

$$U_I(t, t_0) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \int_{t_0}^t dt_1 \dots \int_{t_0}^t dt_n \mathcal{T}[L_I(t_1) \dots L_I(t_n)], \quad (38)$$

onde \mathcal{T} é o operador de ordenamento cronológico [24, 37].

4. Representação número de ocupação em $\mathcal{H}(\Gamma)$

Considerando um sistema de N graus de liberdade (por exemplo, N partículas de massa m em uma dimensão), podemos introduzir a base

$$|\xi\rangle = |\xi_1, \dots, \xi_N\rangle = |q_1, p_1, \dots, q_N, p_N\rangle = |q, p\rangle, \quad (39)$$

tal que

$$\begin{aligned} \theta(q_1, p_1, \dots, q_N, p_N; t) &= \theta(\xi_1, \dots, \xi_N; t) = \\ \langle \xi_1, \dots, \xi_N | \theta(t) \rangle &= \theta(\xi; t). \end{aligned} \quad (40)$$

Adotando esta notação, a equação de Liouville (24) pode ser escrita como

$$i\partial_t \theta(\xi_1, \dots, \xi_N; t) = L(\xi_1, \dots, \xi_N) \theta(\xi_1, \dots, \xi_N; t). \quad (41)$$

Supondo que o liouvilliano seja um operador simétrico em relação à troca dos índices de partículas, isto é, que

$$\begin{aligned} L(\xi_1, \dots, \xi_i, \dots, \xi_j, \dots, \xi_N) &= \\ L(\xi_1, \dots, \xi_j, \dots, \xi_i, \dots, \xi_N), \end{aligned} \quad (42)$$

a Eq. (41) tem dois tipos de solução,

$$\begin{aligned} \theta(\xi_1, \dots, \xi_i, \dots, \xi_j, \dots, \xi_N; t) &= \\ \pm \theta(\xi_1, \dots, \xi_j, \dots, \xi_i, \dots, \xi_N; t), \end{aligned} \quad (43)$$

que descrevem bósons (+) ou férmions (-). As partículas clássicas podem então ser consideradas indistinguíveis. Segundo Schönberg, em analogia com a formulação da mecânica quântica de partículas idênticas, a simetria é introduzida por uma razão experimental, justificada pela invariância do valor médio, dado pela Eq. (14), frente à permutação de partículas idênticas.

A interação dinâmica não modifica a natureza (fermiônica ou bosônica) das partículas. Então, a equação de Liouville (41) fornece uma superabundância de soluções, ou seja, um número de soluções maior do que seria realmente necessário. O caminho para evitar este problema, adotando apenas as soluções de interesse físico, consiste em procurar um mecanismo para lidar com o vínculo de simetria descrito pela Eq. (43). Este tipo de procedimento fornece uma equação de movimento cujas soluções descrevem estados de simetria bem definida, ou seja, tipicamente bosônicos ou fermiônicos. Estes estados são contruídos através da representação número de ocupação, ou “representação de Fock”, que também é conhecida na terminologia da mecânica quântica como “segunda quantização”. Vamos evitar esta última denominação, pois mesmo numa situação quântica a representação número de ocupação não se trata a rigor de um esquema de quantização no

sentido do princípio de correspondência de Dirac, em que a constante de Planck desempenha um papel central. Além disso, o termo “segunda quantização” pode dar origem a confusões, pois sempre nos referimos a partículas clássicas.

4.1. Caso bosônico

Vamos considerar um sistema clássico de N partículas bosônicas, descrito pela função hamiltoniana

$$H(\xi_1, \dots, \xi_N) = \sum_{l=1}^N \frac{p_l^2}{2m} + \sum_{l < l'} V(q_l - q_{l'}), \quad (44)$$

que conduz ao liouvilliano

$$L(\xi_1, \dots, \xi_N) = i \{H(\xi_1, \dots, \xi_N), \cdot\}_N. \quad (45)$$

Esta expressão ainda pode ser escrita na forma

$$L(\xi_1, \dots, \xi_N) = \sum_{l=1}^N L_0(\xi_l) + \sum_{l < l'} L'(\xi_l, \xi_{l'}), \quad (46)$$

onde

$$L_0(\xi) = i \{H_0, \cdot\}_1 \quad (47)$$

e

$$L'(\xi, \xi') = i \{V(q - q'), \cdot\}_2. \quad (48)$$

As funções de onda de uma partícula no espaço de fase são dadas por $\theta_{E_i}(\xi_i)$, onde E_i designa o conjunto de coordenadas (números) que caracterizam a partícula clássica. Levando em conta a condição de ortogonalidade, temos

$$\int d\xi \theta_{E_i}^*(\xi) \theta_{E_j}(\xi) = \delta_{E_i E_j}. \quad (49)$$

Vamos então considerar a expansão

$$\begin{aligned} \theta(\xi_1, \dots, \xi_N; t) &= \\ \sum_{E'_1 \dots E'_N} C(E'_1 \dots E'_N; t) \theta_{E'_1}(\xi_1) \theta_{E'_2}(\xi_2) \dots \theta_{E'_N}(\xi_N), \end{aligned} \quad (50)$$

onde toda a dependência temporal foi transferida para os novos coeficientes $C(E'_1 \dots E'_N; t)$, que satisfazem a condição de normalização

$$\sum_{E'_1 \dots E'_N} |C(E'_1 \dots E'_N; t)|^2 = 1. \quad (51)$$

Considerando por simplicidade um caso de partículas livres, podemos partir da Eq. (41), convenientemente multiplicada por $\prod_{i=1}^N \theta_{E_i}^*(\xi_i)$, com E_i fixo, a fim de escrever

$$i \left(\prod_{i=1}^N \theta_{E_i}^*(\xi_i) \right) \partial_t \sum_{E'_1 \dots E'_N} C(E'_1 \dots E'_N; t) \prod_{i=1}^N \theta_{E'_i}(\xi_i) = \prod_{i=1}^N \theta_{E_i}^*(\xi_i) \sum_{l=1}^N L^0(\xi_l) \sum_{E'_1 \dots E'_N} C(E'_1 \dots E'_N; t) \prod_{i=1}^N \theta_{E'_i}(\xi_i). \quad (52)$$

Utilizando a condição de ortogonalidade, com E_i fixo, a integração fornece o resultado

$$i\partial_t C(E_1 \dots E_N; t) = \sum_{i=1}^N \sum_W \int d\xi_i \theta_{E_i}^*(\xi_i) (L_i^0) \Psi_w(\xi_i) C(E_1 \dots E_{k-1} W E_{k+1} \dots E_N; t). \quad (53)$$

Seguindo os passos da exposição pedagógica de Fetter e Walecka [37] para a mecânica quântica de partículas idênticas, estamos agora em condições de introduzir a representação número de ocupação. Seja $|n_1, \dots, n_\infty\rangle$ uma base ortonormal que representa explicitamente o número n_i de partículas associadas a um dado conjunto fixo de coordenadas E_i . Os coeficientes $C(E_1 \dots E_N; t)$ serão de agora em diante designados $\bar{C}(n_1 \dots n_\infty; t)$. De acordo com a nova contagem, também impomos a condição (51) sobre a função

$$f(n_1, \dots, n_\infty; t) = \left(\frac{N!}{n_1! \dots n_\infty!} \right)^{\frac{1}{2}} \bar{C}(n_1 \dots n_\infty; t). \quad (54)$$

Nesta representação número de ocupação, podemos introduzir naturalmente o funcional

$$|\chi(t)\rangle = \sum_{n_1 \dots n_\infty} f(n_1, \dots, n_\infty; t) |n_1, \dots, n_\infty\rangle, \quad (55)$$

que expressa o estado do sistema. A evolução temporal desse funcional é dada por

$$i\partial_t |\chi(t)\rangle = \sum_i \langle i | L^0 | i \rangle n_i f(n_1, \dots, n_\infty; t) |n_1, \dots, n_\infty\rangle + \sum_{i \neq j} \left[\langle i | L^0 | j \rangle (n_i + 1)^{1/2} n_j^{1/2} \right] f(n_1, \dots, n_\infty; t) |n_1, \dots, n_i + 1, \dots, n_j - 1, \dots, n_\infty\rangle, \quad (56)$$

onde as somas são realizadas sobre o número de partículas indistinguíveis (e não sobre as partículas contadas individualmente).

A forma final da representação número de ocupação pode ser obtida pela introdução dos operadores de criação e aniquilação que agem sobre os vetores de base. Assim temos

$$b_i^+ |n_1, \dots, n_i, \dots, n_\infty\rangle = (n_i + 1)^{\frac{1}{2}} |n_1, \dots, n_i + 1, \dots, n_\infty\rangle \quad (57)$$

e

$$b_i |n_1, \dots, n_\infty\rangle = n_i^{\frac{1}{2}} |n_1, \dots, n_i - 1, \dots, n_\infty\rangle, \quad (58)$$

onde são obedecidas as relações de comutação de bósons,

$$[b_k, b_{k'}^+] = b_k b_{k'}^+ - b_{k'}^+ b_k = \delta_{kk'} \quad (59)$$

e

$$[b_k, b_{k'}] = [b_k^+, b_{k'}^+] = 0, \quad (60)$$

conduzindo a uma equação de Liouville da forma

$$i\partial_t |\chi(t)\rangle = \sum_{i,j} b_i^+ \langle i | L^0 | j \rangle b_j |\chi(t)\rangle. \quad (61)$$

4.2. Caso fermiônico

Para o tratamento do caso fermiônico, devemos considerar o sinal negativo na Eq. (43). A função de onda antissimétrica de N partículas, correspondente à Eq. (50), pode ser escrita na forma

$$\theta(\xi_1, \dots, \xi_N; t) = \sum_{E'_1 \dots E'_N} C(E'_1 \dots E'_N; t) \theta_{E'_1, \dots, E'_N}(\xi_1, \dots, \xi_N), \quad (62)$$

em que

$$\theta_{E'_1, \dots, E'_N}(\xi_1, \dots, \xi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \theta_{(1)}(\xi_1) & \dots & \theta_{(1)}(\xi_N) \\ \dots & \dots & \dots \\ \theta_{(N)}(\xi_1) & \dots & \theta_{(N)}(\xi_N) \end{vmatrix} \quad (63)$$

é um determinante de Slater, e $\theta_{(i)}(\xi_j)$ indica o estado de uma partícula j com energia i . Na representação número de ocupação, o vetor de estado é dado por

$$|n_1, \dots, n_i, \dots, n_\infty\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p (-1)^p |\theta_{(1)}(\xi_1)\rangle \dots |\theta_{(N)}(\xi_N)\rangle, \quad (64)$$

onde a soma é sobre todas as permutações de N elementos. Podemos então construir uma expansão equivalente à Eq. (55), definindo o estado $|\chi(t)\rangle$. Introduzindo operadores que anticomutam,

$$[b_k, b_{k'}^+]_+ = b_k b_{k'}^+ + b_{k'}^+ b_k = \delta_{kk'} \quad (65)$$

e

$$[b_k, b_{k'}]_+ = [b_k^+, b_{k'}^+]_+ = 0, \quad (66)$$

este estado fermiônico também se comporta de acordo com o mesmo tipo de Eq. (61) para a evolução temporal dos funcionais de estado no espaço de Fock (por pura conveniência, estamos usando a mesma notação para operadores bosônicos e fermiônicos).

4.3. Operadores de campo

Vamos agora considerar operadores de campo,

$$\widehat{\Psi}(\xi) = \sum_k \theta_k(\xi) b_k, \quad (67)$$

$$\widehat{\Psi}^+(\xi) = \sum_k \theta_k^*(\xi) b_k^+, \quad (68)$$

construídos a partir dos operadores de criação e aniquilação, satisfazendo relações do tipo

$$[\widehat{\Psi}(\xi), \widehat{\Psi}^+(\xi')]_{\pm} = \delta(\xi - \xi'), \quad (69)$$

onde $+$ designa anticomutação e $-$ refere-se a comutação, de acordo com os requisitos de simetria de férmions e bósons, respectivamente.

A Eq. (61) pode agora ser escrita na forma

$$i\partial_t|\chi(t)\rangle = \int d\xi \widehat{\Psi}^+(\xi) L^0 \widehat{\Psi}(\xi) |\chi(t)\rangle. \quad (70)$$

Então, considerando as expressões iniciais para o liouviliano, dadas pelas Eqs. (47) e (48), encontramos a expressão do operador de evolução temporal,

$$\begin{aligned} \mathcal{K} &= \int d\xi \widehat{\Psi}^+(\xi) L^0 \widehat{\Psi}(\xi) = \\ &-i \int d\xi \widehat{\Psi}^+(\xi) \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} \left(\widehat{\Psi}(\xi) \right). \end{aligned} \quad (71)$$

Utilizando os parênteses de Poisson, ainda podemos escrever

$$\mathcal{K} = i \int d\xi \widehat{\Psi}^+(\xi) \left\{ \frac{\mathbf{p}^2}{2m}, \widehat{\Psi}(\xi) \right\}_1, \quad (72)$$

de onde se obtém a evolução temporal do funcional de onda $|\chi(t)\rangle$ no espaço de Fock,

$$i\partial_t |\chi(t)\rangle = \mathcal{K} |\chi(t)\rangle. \quad (73)$$

Embora demande certo trabalho algébrico [37][1], não é difícil generalizar a forma do operador \mathcal{K} (ou seja, do operador liouviliano no espaço de Fock), dada pela Eq. (72), quando se incluem as interações. Nesse caso, o termo livre deve ser substituído pelo hamiltoniano com interações,

$$\frac{\mathbf{p}^2}{2m} \rightarrow \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{q} - \mathbf{q}').$$

O operador para a contagem do número de partículas é dado por

$$\widehat{\mathcal{N}} = \int d\xi \widehat{\Psi}^+(\xi) \widehat{\Psi}(\xi). \quad (74)$$

Os seus autoestados satisfazem uma equação de autovalores,

$$\widehat{\mathcal{N}} |\chi_n(\xi; t)\rangle = n |\chi_n(\xi; t)\rangle, \quad (75)$$

com um número bem definido de partículas. É importante notar que as soluções da Eq. (73) descrevem estados com um número indeterminado de partículas indistinguíveis, com simetrias incorporadas nos operadores de campo, e que podem ser expressos por uma expansão na base ortonormal formada pelos autoestados do operador $\widehat{\mathcal{N}}$,

$$\begin{aligned} |\chi(t)\rangle &= \theta_0(t) |\chi_0\rangle + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{n!}} \\ &\int d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_n \theta_n(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) |\chi_n(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n; t)\rangle. \end{aligned} \quad (76)$$

Pode-se mostrar que os objetos $\theta_n(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n)$ são as funções de onda que satisfazem a equação de Liouville para um número determinado de partículas [1]. Então, seguindo o raciocínio que nos levou da Eq. (11)

à Eq. (12), e supondo que o conjunto de funções $\theta_n(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n)$ seja normalizado, podemos escrever a função

$$\begin{aligned} f(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n; t) &= \theta^*(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n; t) \\ \theta(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n; t) &= |\theta_n(\xi; t)|^2, \end{aligned} \quad (77)$$

que também é uma solução da mesma equação de Liouville. Temos, portanto, uma descrição de um sistema com um número determinado de partículas através de $\theta_n(\xi; t)$, que é equivalente a uma função de onda no espaço de fase da mecânica estatística clássica, incorporando agora as condições de simetria. Na passagem para o formalismo da teoria de campos, o autoestado $|\chi_n(t)\rangle$ descreve o mesmo sistema no espaço de Fock de n partículas. Neste sentido, a teoria ondulatória no espaço de fase desenvolvida nas seções anteriores é equivalente ao formalismo da representação número de partículas no espaço de Hilbert quando $|\chi_n(t)\rangle$ for um autoestado do operador $\widehat{\mathcal{N}}$.

A expansão dada pela Eq. (76) permite afirmar que o estado $|\chi(t)\rangle$, que existe no espaço de Fock de um número indeterminado de partículas, descreve um estado composto de vários sistemas com números diferentes de partículas, um ensemble grande-canônico no sentido da mecânica estatística, incorporando as simetrias de comutação ou anticomutação. Torna-se então possível estabelecer regras de interpretação física deste formalismo, de maneira semelhante às regras da teoria quântica. De acordo com Schönberg, (i) a probabilidade de encontrar n partículas em uma célula $d\xi$ do espaço de fase é dada por $|\theta_n(\xi; t)|^2 d\xi$; (ii) as grandezas físicas são dadas por operadores hermitianos \widehat{A} , cujos autovalores A são valores numéricos, possivelmente mensuráveis. A probabilidade de obter o valor A no estado $\chi(t)$ é dada por $\langle \chi | \widehat{P}_A | \chi \rangle$, onde \widehat{P}_A é o projetor associado ao autovalor A .

Estas regras de interpretação física do formalismo fornecem uma explicação para o paradoxo de Gibbs, no contexto da mecânica clássica, sem o recurso à contagem de estados, que é baseada em argumentos quânticos. Descrevendo o sistema de partículas no espaço número de ocupação, torna-se natural a introdução das simetrias físicas, decorrentes da indistinguibilidade. Por outro lado, a estatística clássica de Boltzmann é recuperada quando não se impõem condições de simetria sobre a função de onda de n objetos distinguíveis.

Esta abordagem permite estabelecer dois sentidos para o uso dos ensembles de Gibbs. A introdução de uma distribuição de probabilidade reflete a especificação incompleta do estado inicial de um sistema físico, que é absolutamente suficiente para a descrição termodinâmica. Mas a termodinâmica também não exige a distinguibilidade da mecânica clássica. Portanto, Schönberg aponta este segundo sentido dos ensembles clássicos, independente do conhecimento mi-

crossópico completo dos sistemas, que nem seria utilizado mesmo se estivesse disponível. A amplitude de probabilidade que define o estado no espaço de Hilbert contém informações sobre a posição e a velocidade das partículas, mas também define a sua simetria estatística natural (bósons ou férmions). Esta amplitude clássica é, portanto, mais rica do que a densidade de probabilidade, que não guarda esta informação. A utilização da amplitude, em substituição à densidade de probabilidade, permite considerar trajetórias idênticas no espaço de fase (no caso de bósons), ou excluí-las (no caso de férmions), prescindindo do recurso à especificação incompleta do estado para justificar as contagens corretas. Nesses termos, segundo Schönberg, o conceito de probabilidade na mecânica estatística não decorre da expressão incompleta dos estados, mas é um atributo da ação do grupo de permutações sobre as partículas indistinguíveis, podendo persistir tanto na mecânica quântica quanto na mecânica estatística clássica. Essa concepção realista do conceito de probabilidade foi também intensamente discutida por Bohm e Schutzer, que eram colegas de Schönberg em São Paulo [38].

5. Processos estocásticos

Nas seções anteriores mostramos que a linguagem do espaço de Fock e dos operadores de criação e destruição de partículas pode ser transposta para a mecânica clássica. Vamos agora aplicar a mesma metodologia a sistemas clássicos que não se regem pela equação determinista (reversível) de Liouville.

Uma reação química, envolvendo partículas distinguíveis, pode ser descrita por equações fenomenológicas de natureza estocástica. Por exemplo, vamos considerar a reação



em que moléculas do tipo A reagem com moléculas do tipo B dando origem a moléculas estáveis e inertes do tipo X . Vamos supor que o número n_B de moléculas do tipo B permaneça fixo, garantindo a homogeneidade da solução, e que a localização das partículas seja uma grandeza de pouca relevância. O estado do sistema é descrito pela probabilidade $\phi_n(t)$ de encontrar n moléculas do tipo A no instante de tempo t . Supondo que o processo seja markoviano, isto é, que não guarde nenhum registro do passado, a reação representada por (78) é descrita pela equação mestra

$$\partial_t \phi_n(t) = \sum_m [w_{nm} \phi_m(t) - w_{mn} \phi_n(t)], \tag{79}$$

com a taxa de transição $w_{nm} = wn_B \delta_{m,n+1}$. Além disso, uma equação desse mesmo tipo ainda descreve o decaimento exponencial de um núcleo radioativo [31, 33, 27].

5.1. Equação mestra

Vamos considerar uma situação em que o próprio espaço de configurações indique a conveniência da utilização da representação número de ocupação.

Uma variável estocástica y é caracterizada pela densidade de probabilidade $p(y_i, t_i)$ de assumir o valor y_i no instante de tempo t_i . Define-se um processo estocástico discretizado como uma sucessão de valores, $y_1, t_1, \dots, y_n, t_n$, desde o instante t_1 até o instante t_n , com a probabilidade conjunta de ocorrência $p_n(y_1, t_1, \dots, y_n, t_n)$. Temos então

$$p_{n-1}(y_1, t_1, \dots, y_{n-1}, t_{n-1}) = \int dy_n p_n(y_1, t_1, \dots, y_n, t_n), \tag{80}$$

com a condição de normalização

$$\int dy_1 p_1(y_1, t_1) = 1. \tag{81}$$

Vamos agora definir uma densidade de probabilidade condicional,

$$p_{n+1}(y_{n+1} | y_1, y_2, \dots, y_n), \tag{82}$$

de obter y_{n+1} no instante de tempo t_{n+1} quando se conhecem os valores da variável aleatória discretizada y nos tempos anteriores.

Em particular, vamos considerar processos markovianos, em que a probabilidade condicional num determinado instante depende apenas da situação no instante imediatamente anterior, ou seja, em que

$$p_{n+1}(y_{n+1} | y_1, y_2, \dots, y_n) = p_{n+1}(y_{n+1} | y_n). \tag{83}$$

Temos então a equação de Chapman-Kolmogorov,

$$p_3(y_3 t_3 | y_1, t_1) = \int dy_2 p_2(y_2, t_2 | y_1, t_1) p_3(y_3, t_3 | y_2, t_2). \tag{84}$$

Usando a própria definição de probabilidade condicional,

$$p(y_3, t_3) = \int dy_1 p_3(y_3, t_3 | y_1, t_1), \tag{85}$$

e a relação de Chapman-Kolmogorov, temos

$$p(y_3, t_3) = \int dy_2 p(y_2, t_2) p_3(y_3, t_3 | y_2, t_2), \tag{86}$$

em que a probabilidade condicional pode ser interpretada como uma “probabilidade de transição” entre os estados y_2 e y_3 . Podemos agora escrever $t_2 = t$, $t_3 = t + \Delta t$, e reter os termos dominantes no limite $\Delta t \rightarrow 0$. Supondo que seja possível tomar esse limite, não é difícil obter a equação mestra,

$$\frac{\partial p(y, t)}{\partial t} = \int dx [p(x, t) w_{x,y}(t) - p(y, t) w_{y,x}(t)], \tag{87}$$

em que a função $w_{x,y}(t)$ pode ser interpretada como uma taxa de transição entre as configurações x e y . Também é comum escrever a forma discreta da equação mestra,

$$\frac{\partial p(n,t)}{\partial t} = \sum_{m=1}^M [p(m,t)w_{m,n}(t) - p(n,t)w_{n,m}(t)]. \quad (88)$$

Definindo a matriz de evolução \mathbf{W} tal que $W_{mn} = w_{mn}$, para $m \neq n$, e $W_{nn} = -\sum_m w_{nm}$, podemos escrever a equação mestra na forma

$$\frac{\partial p(n,t)}{\partial t} = \sum_{m=1}^M p(m,t)W_{mn}. \quad (89)$$

Como os processos estocásticos são descritos pela equação mestra, pode-se aplicar o método geral da representação número de ocupação, construindo o espaço de Hilbert no espaço de configuração desses processos.

5.2. Implementação do formalismo de Fock

Para implementar o formalismo do espaço de Fock no contexto das equações (79) ou (88), temos que levar em conta que o conceito de partículas distinguíveis (estatística de Boltzmann) é central na descrição usual de processos estocásticos. Precisamos então fazer algumas adaptações na metodologia que vem sendo descrita. O valor médio de uma observável clássica foi definida na Eq. (14), a partir da relação $\theta(q,p) = f^c(q,p)$, onde $c = 1/2$ no caso de uma amplitude $\theta(q,p)$ real. Como tem sido feito na dinâmica de campos térmicos [20, 24], podemos flexibilizar o valor do expoente c , definindo o valor médio de uma observável como

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \int dqdp f^c(q,p;t) \hat{A}(q,p;t) f^{1-c}(q,p;t) \\ &= \int dqdp \hat{A}(q,p;t) f^c(q,p;t) f^{1-c}(q,p;t) \\ &= \int dqdp \hat{A}(q,p;t) f(q,p;t). \end{aligned} \quad (90)$$

Em vez de $|q,p\rangle$, vamos agora usar uma base da representação número de ocupação $|n\rangle$. Para descrever o estado em termos de probabilidades, ao invés de amplitudes, é conveniente modificar a condição de ortonormalidade da base $|n\rangle$. Vamos então escrever

$$\langle m|n\rangle = n! \delta_{nm}. \quad (91)$$

Portanto,

$$1 = \sum_n \frac{1}{n!} |n\rangle \langle n|, \quad (92)$$

pois

$$\begin{aligned} \langle m|1|n\rangle &= \langle m| \sum_r \frac{1}{r!} |r\rangle \langle r|n\rangle = \\ &= \sum_r \frac{1}{r!} r! n! \delta_{mr} \delta_{rn} = n! \delta_{nm}. \end{aligned} \quad (93)$$

A operação traço de um operador \hat{A} é definida como

$$Tr \hat{A} = \sum_n \frac{1}{n!} \langle n|\hat{A}|n\rangle. \quad (94)$$

Vamos agora considerar um operador $\hat{\phi}^c$, associado a um operador de probabilidade $\hat{\phi}$ através da relação $\hat{\phi} = \hat{\phi}^c \hat{\phi}^{1-c}$. O operador $\hat{\phi}$ é definido pela relação $\hat{\phi}|n\rangle = \phi_n |n\rangle$, em que ϕ_n é a probabilidade associada ao estado $|n\rangle$. O operador $\hat{\phi}^c$ é diagonal na base $|n\rangle$, com a equação de autovalores $\hat{\phi}^c|n\rangle = \phi_n^c |n\rangle$. Da mesma forma, vamos supor que as observáveis do sistema sejam descritas por operadores diagonais na base número, tal que $\hat{A}|n\rangle = A_n |n\rangle$. O valor médio de uma grandeza observável \hat{A} será dado por

$$\langle \hat{A} \rangle_\phi = Tr \hat{\phi}^c \hat{A} \hat{\phi}^{1-c}. \quad (95)$$

Usando as Eqs. (91) e (94), obtemos

$$\langle \hat{A} \rangle_\phi = \sum_n \phi_n A_n, \quad (96)$$

que corresponde ao valor médio esperado nesse contexto.

Dessa maneira, o expoente c pode viabilizar o uso da representação número de ocupação quando os estados apresentam uma simetria do tipo Boltzmann, ou seja, quando são descritos por probabilidades. Nesse caso, toma-se $c = 0$, de tal modo que a Eq. (95) fica dada por

$$\langle \hat{A} \rangle_\phi = Tr \hat{A} \hat{\phi},$$

conduzindo novamente à Eq. (96). No terceiro artigo da série publicada por Schönberg [1] há uma proposta similar, utilizando a matriz densidade, da mesma forma como foi sugerido por Umezawa [24].

Neste ponto é apropriado definir os vetores

$$|I\rangle = \sum_n |n\rangle \quad \text{e} \quad |\bar{I}\rangle = \sum_n \frac{1}{n!} |n\rangle, \quad (97)$$

e introduzir um operador probabilidade $\hat{\phi}$ tal que

$$|\bar{\phi}\rangle = \hat{\phi} |\bar{I}\rangle = \sum_n \frac{1}{n!} \phi_n |n\rangle \quad (98)$$

e

$$|\phi\rangle = \hat{\phi} |I\rangle = \sum_n \phi_n |n\rangle. \quad (99)$$

Na literatura são usadas diversas notações para os estados $|I\rangle$ e $|\bar{I}\rangle$. No nosso trabalho, torna-se mais conveniente usar uma notação adaptada da dinâmica de campos térmicos [24]. A partir dessas definições é fácil deduzir as seguintes propriedades: (i) $\langle I|I\rangle = \sum_{n,m} \langle m|n\rangle = \sum_n n!$; (ii) $\langle \bar{I}|\bar{I}\rangle = \sum_n 1/n!$; (iii)

$\langle \bar{I} | I \rangle = \sum_{n,m} \langle m | n \rangle / n! = \sum_n \delta_{nn}$; (iv) $\langle n | I \rangle = n!$ e (v) $\langle n | \bar{I} \rangle = 1$. Também temos $\langle 0 | I \rangle = \langle 0 | \bar{I} \rangle = 1$,

$$\langle \psi | \phi \rangle = \sum_{n,m} \psi_m \phi_n \langle m | n \rangle = \sum_n n! \psi_n \phi_n, \quad (100)$$

$\phi_n = \langle n | \phi \rangle / n!$ e $\phi_n = \langle n | \bar{\phi} \rangle$.

Pode-se notar que $\langle \bar{I} | I \rangle$ é equivalente ao traço da identidade. De fato, ainda temos

$$\begin{aligned} \langle \bar{I} | \hat{A} \hat{\phi} | I \rangle &= \langle \bar{I} | \hat{A} \phi \rangle = \sum_{n,m} \frac{1}{n!} \langle m | \hat{A} \phi_n | n \rangle = \\ &= \sum_n A_n \phi_n. \end{aligned} \quad (101)$$

A conservação da probabilidade é expressa pela relação

$$\langle \bar{I} | \hat{\phi} | I \rangle = \langle \bar{I} | \phi \rangle = \sum_n \phi_n = 1, \quad (102)$$

que justifica a escolha da normalização, $\langle 0 | I \rangle = \langle 0 | \bar{I} \rangle = 1$. Além disso,

$$\langle 0 | \phi \rangle = \langle 0 | \hat{\phi} | I \rangle = \sum_n \phi_n \langle 0 | n \rangle = \phi_0. \quad (103)$$

Da mesma forma, $\langle 0 | \bar{\phi} \rangle = \phi_0$. Em particular, como será visto na próxima seção, este resultado vai ser útil para fixar as condições iniciais e para assegurar a conservação das probabilidades.

Os operadores de criação e destruição são introduzidos da forma usual. Utilizando uma notação comum na literatura de processos estocásticos [28, 40], temos

$$[A, A] = [A^*, A^*] = 0, \quad [A, A^*] = 1. \quad (104)$$

Para que as novas regras de normalização sejam obedecidas, também temos

$$A | n \rangle = n | n-1 \rangle, \quad A^* | n \rangle = | n+1 \rangle. \quad (105)$$

Então

$$\langle n | A^* = n \langle n-1 | \quad (106)$$

e

$$\langle n | A = \langle n+1 |. \quad (107)$$

Em termos do operador de criação, o estado $|\bar{I}\rangle$ é dado por

$$\begin{aligned} |\bar{I}\rangle &= \sum_n \frac{1}{n!} | n \rangle = \sum_n \frac{1}{n!} (A^*)^n | 0 \rangle = \\ &= \exp(A^*) | 0 \rangle. \end{aligned} \quad (108)$$

Isto sugere a introdução da forma $|\bar{\alpha}\rangle = \exp(\alpha A^*) | 0 \rangle$, que é um estado coerente, pois

$$A |\bar{\alpha}\rangle = \alpha |\bar{\alpha}\rangle. \quad (109)$$

Pode-se agora observar que $|\bar{\alpha}\rangle|_{\alpha=1} = |\bar{I}\rangle$ e

$$\partial_\alpha^k |\bar{\alpha}\rangle|_{\alpha=1} = (A^*)^k |\bar{I}\rangle. \quad (110)$$

Utilizando esses resultados, podemos mostrar que $G(\phi, \alpha) = \langle \alpha | \phi \rangle$ é a função geratriz usualmente introduzida a partir das probabilidades ϕ_n . De fato,

$$\begin{aligned} \partial_\alpha^k G(\phi, \alpha)|_{\alpha=1} &= \langle I | (A)^k | \phi \rangle = \langle I | (A)^k \sum_n \phi_n | n \rangle \\ &= \sum_{n,m} \frac{1}{m!} n(n-1)\dots(n-k+1) \phi_n \langle m | n-k \rangle \\ &= \sum_n n(n-1)\dots(n-k+1) \phi_n = \\ &= \langle n(n-1)\dots(n-k+1) \rangle | \phi \rangle = n_k(\phi), \end{aligned} \quad (111)$$

onde $n_k(\phi)$ é o k -momento binomial (ou fatorial) [40]. Por outro lado, podemos ainda escrever

$$n_k(\phi) = \langle n | A^k | \bar{\alpha} \rangle|_{\alpha=1}, \quad (112)$$

e observar que o operador número usual, $\hat{N} = A^* A$, gera o mesmo resultado que o operador A , isto é,

$$n_1(\phi) = \langle \bar{I} | A^* A | \phi \rangle = \langle \bar{I} | A | \phi \rangle = \langle n | A | \bar{\alpha} \rangle|_{\alpha=1}. \quad (113)$$

Considerando o estado $|\phi(t)\rangle$ e a sua relação com o operador de probabilidade $\hat{\phi}$, expressa pela Eq. (99), temos

$$|\phi(t)\rangle = \hat{\phi}(t) | I \rangle = \sum_n \phi_n(t) | n \rangle, \quad (114)$$

de onde vem que

$$\partial_t |\phi(t)\rangle = \sum_n \partial_t \phi_n(t) | n \rangle. \quad (115)$$

Finalmente, levando em conta a forma da equação mestra, expressa por (89), e fazendo as correspondências $\phi_n(t) = p(n, t)$ e $L_{nm} = W_{mn}$, podemos escrever um análogo da equação de Liouville,

$$\partial_t |\phi(t)\rangle = L |\phi(t)\rangle, \quad (116)$$

cuja solução formal é dada por

$$|\phi(t)\rangle = \exp[(t-t_0)L] |\phi(t_0)\rangle, \quad (117)$$

onde L é o liouvillian do sistema.

Para definir as condições iniciais, vamos escrever

$$\begin{aligned} |\phi(t_0)\rangle &= \hat{\phi}(t_0) | I \rangle = \sum_n \phi_n(t_0) | n \rangle \\ &= \sum_n \phi_n(t_0) (A^*)^n | 0 \rangle = \hat{\phi}(A^*; t_0) | 0 \rangle, \end{aligned} \quad (118)$$

para $t = t_0$. Por exemplo, se $|\phi(t_0)\rangle = (A^*)^{N_0} | 0 \rangle$, correspondendo a um estado de N_0 partículas, temos $\phi_n(t_0) = \delta_{n, N_0}$ e $\hat{\phi}(A^*; t_0) = (A^*)^{N_0}$.

Na próxima seção vamos considerar alguns exemplos de liouvillianos escritos em termos da representação número de ocupação.

6. Liouvillianos estocásticos bosônicos

Vamos analisar uma reação em que N partículas do tipo X transformam-se (decaem) em M partículas do mesmo tipo, com uma taxa de transformação w ,



A equação mestra, formalmente semelhante à Eq. (79), é dada por [33]

$$\partial_t \phi_n(t) = \sum_m w_{nm} \phi_m - \sum_m w_{mn} \phi_n, \quad (120)$$

onde

$$w_{nm} = w \frac{m!}{N!(m-N)!} \delta_{n+N, m+M}. \quad (121)$$

De forma mais explícita, temos

$$\sum_m w_{nm} \phi_m = \sum_m w \frac{m(m-1)\dots(m-N+1)}{N!} \delta_{n+N, m+M} \phi_m = w \sum_m \frac{m(m-1)\dots(m-N+1)}{N!} \delta_{n, m+M-N} \phi_m \quad (122)$$

e

$$\phi_n \sum_m w_{mn} = \phi_n \sum_m w \frac{n(n-1)\dots(n-N+1)}{N!} \delta_{m+N, n+M} = w \sum_m \frac{m(m-1)\dots(m-N+1)}{N!} \delta_{m, n} \phi_m. \quad (123)$$

No entanto, também temos

$$\sum_m \langle n | (A^*)^M A^N | m \rangle = \sum_m m(m-1)\dots(m-N+1) n! \delta_{n, m+M-N}. \quad (124)$$

Então, usando a expressão $\phi_n = \langle n | \phi \rangle / n!$ e as Eqs. (122) - (124), podemos escrever a Eq. (120) na forma

$$\partial_t \frac{1}{n!} \langle n | \phi(t) \rangle = \frac{1}{n!} \sum_m \langle n | \frac{w}{N!} (A^{*M} - A^{*N}) A^N | m \rangle \frac{1}{m!} \langle m | \phi \rangle. \quad (125)$$

Usando a Eq. (92), finalmente obtemos

$$\partial_t |\phi(t)\rangle = \frac{w}{N!} (A^{*M} - A^{*N}) A^N |\phi(t)\rangle, \quad (126)$$

ou seja, o liouvilliano é dado por

$$L = \frac{w}{N!} [(A^*)^M - (A^*)^N] A^N = \frac{w}{N!} (A^*)^M A^N - \frac{w}{N!} (A^*)^N A^N. \quad (127)$$

Este liouvilliano tem uma interpretação evidente. O primeiro termo, $(w/N!) (A^*)^M A^N$, descreve a destruição de N partículas e a criação de M partículas no estado $|\phi(t)\rangle$. O segundo termo, $(w/N!) (A^*)^N A^N$, não muda o número de partículas. A diferença dos dois termos perfaz a taxa de evolução, de tal modo que o liouvilliano, que é o gerador da evolução temporal, satisfaça a condição $\langle 0 | L = 0$, fisicamente necessária para que a probabilidade seja conservada em qualquer instante de tempo. De fato, numa situação em que $\langle 0 | \phi(0) \rangle = \phi_0$, temos

$$\langle 0 | \phi(t) \rangle = \langle 0 | e^{tL} | \phi(0) \rangle = \langle 0 | \phi(0) \rangle = \phi_0, \quad (128)$$

para $t \neq 0$.

Vamos considerar um caso particular em que $M = 0$ e $N = 1$. Nesse caso a equação

$$L = w(A - A^*A) \quad (129)$$

descreve um decaimento exponencial, que pode ser constatado através do cálculo de $n(t) = n_1(\phi) =$

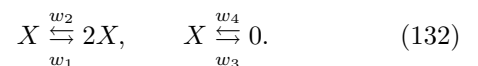
$\langle \bar{I} | A \hat{\phi}(t) | I \rangle$. Vamos ainda supor que no instante inicial o estado seja descrito por um vetor contendo N_0 partículas, isto é, que

$$|\phi_0\rangle = \hat{\phi}(0) | I \rangle = \sum_n \phi_n(0) | n \rangle = (A^*)^{N_0} | 0 \rangle, \quad (130)$$

tal que $\phi_n(0) = \delta_{n, N_0}$. Então

$$\begin{aligned} n(t) &= \langle \bar{I} | A e^{tw(A-A^*A)} \hat{\phi}(0) | I \rangle \\ &= \sum_m \langle 0 | e^A A e^{tw(A-A^*A)} \phi_m(0) | m \rangle = N_0 e^{-t/\xi}. \end{aligned} \quad (131)$$

A análise desses modelos simples, como o decaimento exponencial, contribui para que se adquira alguma desenvoltura na utilização da linguagem da representação número de ocupação neste novo contexto. Por exemplo, vamos considerar um dos modelos de Schlögl, definido pela reação [33]



O liouvilliano associado a esta reação vai ser dado por

$$L = w_1(A^{*2} - A^*)A + \frac{1}{2}w_2(A^* - A^{*2})A + w_3(1 - A^*)A + w_4(A^* - 1). \quad (133)$$

A interpretação desse operador é imediata [40]; basta considerarmos o significado de cada termo da Eq. (132).

Modelos com a inclusão de interações demandam em geral soluções bem mais complexas, que muitas vezes podem ser obtidas perturbativamente a partir de técnicas desenvolvidas na teoria quântica.

Se a probabilidade depender da posição espacial, ou seja, dos sítios da rede, os operadores de criação e destruição devem incluir um índice adicional, associado à localização. No limite termodinâmico, torna-se então interessante introduzir operadores de campo, que em geral são definidos como superposições do tipo $\hat{\Psi}(x, t) = \sum \Psi(x, t)\hat{A}_i$, como no caso do espaço de fase clássico. Nas redes em que cada sítio somente pode ser ocupado por uma única partícula (ou seja, cada sítio está ocupado, com $n = 1$, ou desocupado, com $n = 0$), aparecem operadores de criação e sistemas com simetria $SU(2)$.

7. Redes estocásticas fermiônicas

Vamos considerar uma rede estocástica, de caráter markoviano, em que cada sítio está vazio ou ocupado por apenas uma partícula, podendo ser descrita por operadores de criação e aniquilação com simetria do tipo fermiônica. Como no caso bosônico, a configuração do sistema pode ser caracterizada por um conjunto de variáveis de ocupação, $\{n_m; m = 1, \dots, N\}$, com $n_m = 0$ ou 1, qualquer que seja m ; se o m -ésimo sítio estiver vazio, $n_m = 0$; se estiver ocupado, $n_m = 1$. O estado do sistema é definido pela probabilidade de ocorrência de uma determinada configuração, $\phi_n(t) = \phi(n_1, n_2, \dots, n_N; t)$, que satisfaz uma equação mestra.

Devemos agora adequar esta situação ao esquema do espaço de Hilbert. Na medida do possível, vamos usar a mesma notação anterior, tentando estabelecer um procedimento sistemático.

Por simplicidade, é interessante analisar inicialmente uma rede Z^1 com um único sítio. Este sítio pode ser descrito por um operador de probabilidade $\hat{\phi}$, definido sobre um espaço de Hilbert \mathcal{H} , diagonal na representação número, isto é, tal que

$$\hat{\phi}|n\rangle = \phi_n|n\rangle. \quad (134)$$

Vamos também supor que as grandezas observáveis sejam descritas por operadores hermitianos, genericamente designados \hat{A} , diagonais na representação número, ou seja,

$$\hat{A}|n\rangle = A_n|n\rangle, \quad (135)$$

onde A_n é um autovalor de \hat{A} na base $|n\rangle$.

Em paralelo com o caso bosônico, vamos supor que

$$\langle m|n\rangle = n!\delta_{nm}. \quad (136)$$

Então, por consistência, temos

$$1 = \sum_n \frac{1}{n!}|n\rangle\langle n| = |0\rangle\langle 0| + |1\rangle\langle 1|. \quad (137)$$

Note que

$$\begin{aligned} \langle m|1|n\rangle &= \langle m|\sum_r \frac{1}{r!}|r\rangle\langle r|n\rangle = \\ &= \sum_r \frac{1}{r!}r!n!\delta_{mr}\delta_{rn} = n!\delta_{nm}. \end{aligned} \quad (138)$$

A operação traço do operador \hat{A} é dada por

$$Tr\hat{A} = \sum_n \frac{1}{n!}\langle n|\hat{A}|n\rangle. \quad (139)$$

Então, o valor médio de \hat{A} no estado descrito por $\hat{\phi}$ é definido como

$$\langle \hat{A} \rangle_\phi = Tr\hat{\phi}\hat{A} = \sum_n A_n\phi_n.$$

Introduzindo os estados

$$|I\rangle = \sum_n |n\rangle = |0\rangle + |1\rangle \quad (140)$$

e

$$|\bar{I}\rangle = \sum_n \frac{1}{n!}|n\rangle = |0\rangle + |1\rangle, \quad (141)$$

o operador probabilidade $\hat{\phi}$ conduz às relações

$$|\bar{\phi}\rangle = \hat{\phi}|\bar{I}\rangle = \sum_n \frac{1}{n!}\phi_n|n\rangle = \phi_0|0\rangle + \phi_1|1\rangle, \quad (142)$$

e

$$|\phi\rangle = \hat{\phi}|I\rangle = \sum_n \phi_n|n\rangle = \phi_0|0\rangle + \phi_1|1\rangle. \quad (143)$$

A partir dessas definições, podemos deduzir diversas propriedades. Em particular, levando em conta que $n = 0, 1$, temos os seguintes resultados: (i) $\langle I|I\rangle = \sum_{n,m} \langle m|n\rangle = \sum_n n! = 2$; (ii) $\langle \bar{I}|\bar{I}\rangle = \sum_n 1/n! = 2$; (iii) $\langle \bar{I}|I\rangle = \sum_{n,m} \langle m|n\rangle/n! = \sum_n \delta_{nn} = 2$; (iv) $\langle \bar{\psi}|\phi\rangle = \sum_{n,m} \langle n|\psi_n\phi_m|m\rangle/n! = \sum_n \psi_n\phi_n = \langle \psi|\bar{\phi}\rangle$; (v) $\langle \bar{\psi}|\bar{\phi}\rangle = \sum_n \psi_n\phi_n/n!$. Note que $\langle \bar{I}|I\rangle$ é equivalente ao traço da identidade. De fato, temos

$$\begin{aligned} \langle \bar{I}|\hat{A}\hat{\phi}|I\rangle &= \langle \bar{I}|\hat{A}\phi\rangle = \sum_{n,m} \frac{1}{m!}\langle m|\hat{A}\hat{\phi}|n\rangle = \\ &= \sum_n A_n\phi_n = Tr\hat{A}\hat{\phi}. \end{aligned} \quad (144)$$

A normalização da probabilidade é expressa por

$$\langle \bar{I}|\hat{\phi}|I\rangle = \langle \bar{I}|\phi\rangle = \sum_n \phi_n = 1. \quad (145)$$

Os operadores de criação e destruição são introduzidos através das relações de anticomutação,

$$\{B, B\} = \{B^*, B^*\} = 0, \quad (146)$$

e

$$\{B, B^*\} = 1, \quad (147)$$

onde $\{f, g\} = fg + gf$. As regras de normalização são definidas por

$$B|n\rangle = n|n-1\rangle; \quad B^*|n\rangle = (1-n)|n+1\rangle, \quad (148)$$

$$\langle n|B = \langle n+1|(1-n), \quad \langle n|B^* = \langle n-1|n. \quad (149)$$

O operador número é dado por $\hat{N} = B^*B$, de onde temos

$$\hat{N}|n\rangle = B^*B|n\rangle = n(2-n)|n\rangle. \quad (150)$$

Portanto, os autovalores de \hat{N} são 0 e 1.

No caso de uma rede de N sítios, os operadores anticomutam no mesmo sítio, mas *comutam* em sítos distintos. Isto resulta em operadores conhecidos como paulions, definidos pelas regras de comutação

$$\{C_i, C_i^*\} = 1, \quad (151)$$

$$\{C_i, C_j\} = \{C_i^*, C_j^*\} = 0 \quad (152)$$

e

$$[C_i, C_j] = [C_i^*, C_j^*] = [C_i, C_j^*] = 0, \quad i \neq j. \quad (153)$$

Esses operadores podem ser usados para definir as matrizes de Pauli,

$$\begin{aligned} \sigma_1^j &= C_j^* + C_j, \\ \sigma_2^j &= i(C_j - C_j^*), \\ \sigma_3^j &= 2 - C_j^*C_j, \end{aligned} \quad (154)$$

fornecendo um resultado que é útil no estudo de redes de spin e na identificação de certas simetrias dos liouvilianos.

Outro resultado de interesse consiste na relação de Jordan-Wigner entre paulions e operadores puramente fermiônicos [31],

$$\begin{aligned} C_j &= B_j \exp(i\pi \sum_{m<j} B_m^* B_m) = \\ &B_j \exp(i\pi \sum_{m<j} C_m^* C_m), \end{aligned} \quad (155)$$

que é válida apenas para uma rede estritamente unidimensional. Como os operadores C_j são paulions, os operadores B_j satisfazem necessariamente uma álgebra de férmions.

Também vale a pena registrar que

$$C_j^* C_j = B_j^* B_j, \quad C_{j\pm 1}^* C_j = B_{j\pm 1}^* B_j \quad (156)$$

e

$$\exp(2\pi i C_j^* C_j) = \exp(2\pi i B_j^* B_j). \quad (157)$$

Definindo o vetor

$$|\phi(t)\rangle = \hat{\phi}(t)|I\rangle = \sum_n \phi_n(t)|n\rangle, \quad (158)$$

temos a equação mestra

$$\begin{aligned} \partial_t |\phi(t)\rangle &= \sum_n \partial_t \phi_n(t)|n\rangle = \\ &\sum_{n,m} \{w(n,m)\phi_m(t)|n\rangle - w(m,n)\phi_n(t)|n\rangle\}. \end{aligned} \quad (159)$$

Supondo que

$$\sum_n \partial_t \phi_n(t)|n\rangle = L|\phi(t)\rangle, \quad (160)$$

a equação mestra pode ser escrita na forma usual,

$$\partial_t |\phi(t)\rangle = L|\phi(t)\rangle, \quad (161)$$

onde L é o “liouviliano” para o sistema de paulions.

7.1. Exemplo: processos de adsorção

Como exemplo de sistema fermiônico, vamos considerar um processo em que dímeros, ou seja, pares de partículas, são adsorvidos numa rede regular. Vamos supor que dois sítios vizinhos mais próximos na rede sejam escolhidos aleatoriamente e que, se ambos estiverem vazios, passam a ser ocupados por um dímero. Cada partícula desse dímero ocupa um dos sítios, com uma certa probabilidade. Essa é uma dinâmica estocástica irreversível pois, uma vez adsorvidas, as partículas ficam imóveis, não sendo mais permitido que deixem a rede.

Este problema pode ser explorado de muitas maneiras. Por exemplo, podemos modelar um processo de exclusão em que cada dímero só é adsorvido sobre a rede se os primeiros vizinhos do par escolhido também estiverem vazios. Esta regra de exclusão torna mais difícil a adsorção e impõe que o sistema tenha uma evolução temporal para um estado estacionário onde o número de sítios ocupados seja menor que o número de sítios da rede. Uma grandeza que caracteriza este estado estacionário de não-equilíbrio é o número de sítios ocupados, também chamada cobertura da rede.

Seja uma rede quadrada com N sítios. A taxa de adsorção é dada por

$$\omega_{m,k}(n) = (1 - n_m)(1 - n_k), \quad (162)$$

onde k e m são primeiros vizinhos, e $n_m = 0$ ou 1, se o sítio m estiver vazio ou ocupado por uma partícula.

A equação mestra associada a este problema, escrita em termos de paulions, é dada por

$$\begin{aligned} \partial_t |\phi\rangle &= L|\phi\rangle = \\ &\sum_{(m,k)} \{C_m^* C_k (1 - C_m^* C_m)(1 - C_k^* C_k)\} |\phi\rangle, \end{aligned} \quad (163)$$

onde a soma é realizada sobre pares de primeiros vizinhos.

A cobertura é dada pela média

$$\theta_m = \langle n_m \rangle, \quad (164)$$

ou seja

$$\theta_m(t) = \sum_n \phi_n(t) n_m = \sum_{n'} \sum_n \phi_n(t) \langle n' | n_m | n_1, \dots, 1 - n_m, \dots, n_N \rangle. \quad (165)$$

Então, em termos de paulions, $\theta_m(t)$ é dada por

$$\theta_m(t) = \sum_{n'} \sum_n \phi_n(t) \langle n' | C_m | n_1, \dots, n_m, \dots, n_N \rangle = \sum_{n'} \langle n' | C_m | \phi(t) \rangle. \quad (166)$$

A evolução temporal desta grandeza, bem como o seu valor estacionário, podem ser obtidos através de expansões em séries temporais provenientes da equação mestra [39].

A solução formal da equação mestra é dada por

$$|\phi\rangle = \exp(Lt) |\phi(0)\rangle, \quad (167)$$

onde $|\phi(0)\rangle$ é o estado inicial, que corresponde nesse caso à rede vazia. Expandindo o operador $\exp(Lt)$, obtemos

$$|\phi\rangle = |\phi(0)\rangle + \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{t^\ell}{\ell!} L^\ell |\phi(0)\rangle. \quad (168)$$

A partir desta expressão podemos obter a expansão temporal para qualquer função de estado. Em particular, para a cobertura θ temos

$$\theta_m = \sum_{\ell=1}^{\infty} \sum_n \frac{t^\ell}{\ell!} \langle n | C_m L^\ell | \phi(0) \rangle. \quad (169)$$

No regime estacionário, para $t \rightarrow \infty$, a cobertura para o problema de dímeros com exclusão na rede quadrada, $\theta = 0,9068$, foi calculada por Nord e Evans [41]; problema semelhante foi também estudado por Oliveira, Tomé e Dickman [42].

Este problema tem relevância na descrição de vários processos químicos onde há adsorção de moléculas sobre uma superfície, com mobilidade desprezível. Em casos desse tipo, não se aplicam os conceitos da mecânica estatística de equilíbrio, pois o processo é irreversível. Além disso, devido às relações (155) entre paulions e operadores fermiônicos, este sistema apresenta um liouvilliano particularmente interessante para cálculos utilizando integrais de trajetória. De fato, estas relações mostram que o liouvilliano definido pela equação (163) pode ser totalmente reescrito em termos de operadores de férmions, ou seja,

$$L = \sum_{(m,k)} \{B_m^* B_k (1 - B_m^* B_m) (1 - B_k^* B_k)\}. \quad (170)$$

Desse modo é que podem ser utilizadas as técnicas perturbativas usuais, baseadas em integrais de trajetória para férmions.

Diversos outros exemplos, incluindo tratamentos do decaimento exponencial, de modelos de reação-difusão, ou da difusão em meios aleatórios, serão deixados para uma publicação mais especializada.

8. Conclusões

Apresentamos uma metodologia para a introdução do espaço de Fock no contexto da física estatística clássica, a partir da equação de Liouville, de acordo com o trabalho pioneiro de Mario Schönberg. O formalismo introduzido por Schönberg baseia-se em operadores de campo, definidos a partir do espaço de fase clássico. Exploramos um caminho alternativo, que nos conduziu de maneira natural à formulação de problemas descrevendo processos estocásticos. Mostramos que é possível compatibilizar a representação número de ocupação com a descrição estatística clássica, através da introdução de um operador de probabilidade e de uma função geratriz.

Procuramos apontar a relevância do trabalho de Mario Schönberg, caracterizado pelo rigor, pela intuição das idéias físicas, e pelo seu pioneirismo. Segundo o próprio Schönberg, esse foi “o trabalho de que mais gosto porque mostrei que dentro da mecânica clássica, da mecânica newtoniana, havia toda uma área de possibilidades que ficara completamente desconhecida, não tendo sido explorada. ... Nas estatísticas quânticas, as partículas idênticas são consideradas como indistinguíveis. Assim, dois elétrons são indistinguíveis um do outro, e se pensava que isso seria uma consequência da teoria dos quanta. Eu acho isso logicamente absurdo, porque era um questão de simetria e uma questão de simetria em si mesma não tem nada a ver se é mecânica quântica ou mecânica newtoniana. Eu mostrei que na mecânica de Newton era possível construir uma mecânica estatística de partículas indistinguíveis” [43].

Estamos deixando para uma publicação mais especializada a análise de vários exemplos de redes estocásticas com simetrias fermiônicas e o tratamento da dinâmica de sistemas de spins clássicos, como o modelo de Glauber, que têm sido largamente utilizados em física estatística. Um estudo mais detalhado das técnicas perturbativas associadas a este aparato teórico, em particular utilizando o conceito de integral de trajetória nos casos bosônico e fermiônico, também será apresentado em outra publicação.

Agradecimentos

O nosso trabalho foi apoiado pelo CNPq e pela CAPES. Agradecemos os comentários de um árbitro indicado

pela Revista Brasileira de Ensino de Física.

Referências

- [1] M. Schönberg and N. Cimento **9**, 1139 (1952); **10**, 419 (1953); **10**, 697 (1953).
- [2] G. Della Riccia and N. Wiener, *J. Math. Phys.* **7**, 1372 (1966).
- [3] A. Loinger, *Ann. Phys.* **20**, 132 (1962).
- [4] G. Lugarini e M. Pauri, *Ann. Phys.* **44**, 226 (1967).
- [5] J.J. Hopfield e A.J.F. Bastini, *Phys. Rev.* **168**, 193 (1968).
- [6] T. Ali e E. Prugovečki, *Physica A* **89**, 501 (1977).
- [7] D. Bohm e B. J. Hiley, *Found. Phys.* **11**, 179 (1981).
- [8] T.N. Sherry e E.C.G. Sudarshan, *Phys. Rev. D* **18**, 4580 (1978).
- [9] E.C.G. Sudarshan and N. Mukunda, *Classical Dynamics: A Modern Perspective* (John Wiley and Sons, New York, 1974).
- [10] Métodos algébricos motivados por trabalhos de Schönberg foram utilizados por P.R. Holland, *Found. Phys.* **16**, 701 (1986), e M.C.B. Fernandes and J.D.M. Vianna, *Found. Phys.* **29**, 201 (1999); ver também referências citadas nesses trabalhos.
- [11] B. Misra, *Proc. Natl. Acad. Sciences (USA)* **17**, 315 (1978).
- [12] C. George e I. Prigogine, *Physica A* **99**, 369 (1979).
- [13] B. Misra e I. Prigogine, *Lett. Math. Phys.* **7**, 421 (1983).
- [14] R. Paul, *Field Theoretical Methods in Chemical Physics* (Elsevier, Amsterdam, 1982).
- [15] A. Matos Neto e J.D.M. Vianna, *N. Cimento B* **86**, 117 (1985).
- [16] A. Matos Neto e J.D.M. Vianna, *Braz. J. Phys.* **14**, 177 (1984).
- [17] A.E. Santana, A. Matos Neto e J.D.M. Vianna, *Int. J. Theor. Phys.* **28**, 787 (1989).
- [18] A.E. Santana, A. Matos Neto e J.D.M. Vianna, *Rev. Bras. Ens. Fis.* **14**, 72 (1992).
- [19] L.M. Silva, A.E. Santana e J.D.M. Vianna, *Braz. J. Phys.* **27**, 619 (1997).
- [20] A.E. Santana, F.C. Khanna, H. Chu. e Y.C. Chang, *Ann. Phys. (NY)* **246**, 481 (1996).
- [21] M.B. Andrade, A.E. Santana e J.D.M. Vianna, *J. Phys. A: Math. Gen.* **33**, 4015 (2000).
- [22] L.M. Abreu, A.E. Santana e A. Ribeiro Filho, *Ann. Phys.(N.Y.)* **297**, 396 (2002).
- [23] A. Matos Neto, *Realização de Tomita-Takesaki de Álgebras W^* Semi-Finitas e Generalização Algébrica das Teorias Clássica e Quântica*. Tese de Doutorado, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 1992.
- [24] H. Umezawa, *Advanced Field Theory: Micro, Macro and Thermal Physics* (AIP, New York, 1993).
- [25] M. Doi, *J. Phys. A* **9**, 1465; (1976) **A9**, 1479 (1976).
- [26] P.C. Martin, E.D. Siggia e H.A. Rose, *Phys. Rev. A* **8**, 423 (1973).
- [27] L. Peliti, *J. Physique* **46**, 1469 (1985).
- [28] R. Dickman e R. Vidigal, *Braz. J. Phys.* **33**, 73 (2003).
- [29] J. Cardy, *Int. J. Mod. Phys. B* **8**, 3463 (1994).
- [30] J. Hertz, *Spin Glass Physics* (Nordita Seminar, 1998).
- [31] D.C. Mattis e M.L. Glasser, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 979 (1998).
- [32] A. Suna, *Phys. Rev. B* **1**, 1716 (1970).
- [33] P. Grassberger e M. Scheunert, *Fort. Phys.* **28**, 547 (1980).
- [34] H.C. Andersen, *J. Math. Phys.* **41**, 1979 (2000).
- [35] S.R.A. Salinas, *Introduction to Statistical Physics* (Springer, New York, 2001).
- [36] J. de Boer, *Construction Operator Formalism, em Studies of Statistical Mechanics*, editado por J. de Boer e G.E. Uhlenbeck (North-Holland, Amsterdam, 1965), v. 3, p. 213-375.
- [37] A.L. Fetter e J.D. Walecka, *Quantum Theory of Many-Particles Systems* (McGraw-Hill, New York, 1971).
- [38] D. Bohm e W. Schutzer, *Nuovo Cimento, Supplemento serie X*, 1004 (1955), v. 2.
- [39] J. Marro e R. Dickman *Nonequilibrium Phase Transitions in Lattice Models* (Cambridge University Press, Cambridge, 1999).
- [40] T. Tomé e M.J. Oliveira, *Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade* (EDUSP, São Paulo, 2001).
- [41] R.S. Nord and J.W. Evans, *J. Chem. Phys.* **82**, 2795 (1985).
- [42] M. Oliveira, T. Tomé and R. Dickman, *Phys. Rev. A* **46**, 6294 (1992).
- [43] Entrevista de Mario Schemberg à revista *Transformação* **3**, 9 (1980), publicada pela UNESP.