



Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Departamento de Física Teórica

Dissertação de Mestrado

**Expoente de Lyapunov para um
Gás de Lennard–Jones**

Leonardo José Lessa Cirto

Orientador: Raúl O. Vallejos

Rio de Janeiro

2010

Nota: Versão posterior à defesa.

Versão contendo correções e sugestões dos professores Celia Anteneodo (PUC-Rio), Fernando D. Nobre (CBPF) e Jürgen F. Stilck (UFF) os quais gentilmente aceitaram compor a banca avaliadora deste trabalho.

Leonardo José Lessa Cirto

Expoente de Lyapunov para um Gás de Lennard–Jones

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Centro Brasileiro de Pesquisas
Físicas (CBPF), como requisito à
obtenção do título de **Mestre em
Ciências** sob a orientação do Prof.
Dr. Raúl Oscar Vallejos.

Rio de Janeiro

2010

Leonardo José Lessa Cirto
Expoente de Lyapunov para um Gás de Lennard–Jones

Banca Examinadora

Prof. Dr. Raúl O. Vallejos
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas – CBPF

Prof. Dr. Fernando D. Nobre
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas – CBPF

Prof. Dr. Jürgen F. Stilck
Universidade Federal Fluminense – UFF

Prof. Dr. Celia Anteneodo
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio

Agradecimentos

A Física é, historicamente, uma ciência construída sobre ombro alheio. Não poderia ser diferente nesta dissertação, devo, portanto, muitos agradecimentos. Início subindo sobre o ombro do colega Boiúna, colega de profissão e de orientador, e reafirmo, fazendo das suas as minhas palavras, que o Prof. *Raúl*, ao longo desta tese, *exauriu todos os significados dicionarizáveis da palavra orientar*[‡]. Agradeço ao Prof. Raúl por ter proposto um problema estimulante e desafiador e por suas demonstrações de confiança ao longo de todo o percurso. Utilizando-me da espirosidade única do Prof. Takeshi Kodama, digo que tive sorte e que não poderia encontrar um *treinador* mais adequado, sobretudo no desenvolvimento deste trabalho em particular.

Como discutiremos no decorrer desta dissertação, nossos resultados finais não foram exatamente os que esperávamos obter. O que pode soar como frustrante. Contudo, os diversos testes que realizamos à procura do possível erro somado às profundas discussões que se seguiam, foram, pra mim, o ápice deste trabalho. Neste ponto tenho a obrigação de agradecer à Prof. Celia Anteneodo. Mesmo sem nos encontrarmos fisicamente, suas contribuições foram valiosas e os gráficos aqui presentes, cujos dados foram gentilmente cedidos, representam apenas uma pequena fração de sua real participação. Seus estudos foram fundamentais para o meu convencimento de que algumas dificuldades que estávamos enfrentando não seriam trivialmente solucionadas.

Devo agradecer também aos mestres que muito me ensinaram na UFRJ, sem os quais não chegaria onde estou hoje, e que pertencem em sua maioria a dois institutos: ao Instituto de Física (IF) e ao Observatório do Valongo (OV). Agradeço muito a todos. Poderia citar diversos nomes aqui, mas manifesto minha gratidão através de dois: Prof. Sueli A. Guillens, minha eterna orientadora, e Prof. Leandro S. de Paula que, demonstrando a todo tempo uma honesta preocupação para com o futuro profissional de seus alunos, ministrou um excelente curso na disciplina Métodos Computacionais em Física que tive a oportunidade de presenciar e onde aprendi técnicas que foram fundamentais para a realização do presente trabalho.

Saindo da UFRJ, chego ao CBPF onde encontrei um excelente ambiente pessoal e profissional. Agradeço todos os funcionários da biblioteca, em especial ao André L. Arruda, à Edileuza C. L. Figueiredo e ao J. C. Ramalho Nery, sempre muito solícitos. Agradeço à

[‡]Fernando Nicacio. *Propagação Semiclássica em Sistemas Caóticos*. Dissertação de Mestrado. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas – CBPF (Rio de Janeiro, 2006)

Elisabete V. de Souza e ao J. de Almeida Ricardo da CFC, os conselheiros para assuntos administrativos dos estudantes, sempre aparecemos por lá com papeis e dúvidas! A todos da CAT, sempre prontos a resolverem nossos conflitos relativos à informática, particularmente à Denise C. de Alcântara Costa que também é a nossa *chefa* nos importantes eventos de divulgação científica nos quais o CBPF participa. Agradeço a todos os funcionários das secretarias, freqüento várias e sempre sou muito bem atendido. Devo profundos agradecimentos aos professores Constantino Tsallis, J. A. Helayël-Neto e Luiz C. Sampaio que, juntamente com o Prof. Raúl, foram os professores com os quais tive oportunidade de estudar no decorrer do Mestrado e que ampliaram sobremaneira minha visão sobre a Física. Todos verdadeiros mestres. Agradeço também ao Prof. João C. C. dos Anjos com quem tive o prazer de conversar algumas vezes quando da minha participação mais efetiva junto à APG; sem dúvida uma das pessoas mais gentis que conheço e sempre interessado em atender às reivindicações dos estudantes.

Agradeço à CAPES pelo suporte financeiro dado a este projeto.

Agradeço à Aldarina, minha mãe, e ao Cláudio Cirto, meu irmão, os quais, muitas vezes e por muitos anos, foram a minha CAPES familiar, para dizer o mínimo.

Agradeço aos meus incondicionais amigos do IF-UFRJ, do OV-UFRJ, do Alojamento da UFRJ, do CBPF e de RB (também conhecida como Rio Bonito), tantos os Físicos, como os não Físicos e os quasi-Físicos. Todos foram muito importantes neste trabalho. Não poderei citar todos, mas dentre eles encontram-se: Érico R. P. Novais, Marcos J. P. Alves e Tiago Siman, nossas discussões me mostraram como são importantes os generosos quadros das salas dos estudantes no CBPF. Devo citar também: Alan E. Maicá e toda nossa turma da APG; Jefferson G. Filgueiras e Humberto M. S. Vasques os fumantes passivos mais compreensíveis que conheço; Alexandre M. Gonçalves, Andréa de L. Ferreira, Diego Lemelle, Fernando G. de Mello, Joaquim, Jobson Costa, Luís G. de Almeida, Marcos Gonçalves, Mariana R. da Costa, Thiago Hartz, Vanessa Kampbell, Viviane Morcelle e Rodrigo F. dos Santos, este último é um quasi-Físico e um exemplo pra mim de força e persistência. Na verdade ele é integrável, porém a aparente aleatoriedade de seu movimento quasi-periódico resultante da incomensurabilidade de suas freqüências, faz com que ele seja visto por muitos como caótico! Finalmente, agradeço à Sabrina, é claro.

Resumo

O expoente de Lyapunov máximo mede a dependência de um sistema dinâmico às condições iniciais. Seu valor fornece a taxa de divergência exponencial entre duas trajetórias inicialmente muito próximas no espaço de fases. Ao contrário do que ocorre com sistemas de esferas rígidas, onde uma teoria para os expoentes de Lyapunov é bem conhecida desde os trabalhos de Krylov, não existe uma abordagem consensual para sistemas hamiltonianos suaves genéricos. A abordagem, nestes últimos casos, normalmente é através de simulações numéricas, tipicamente utilizando o método de Benettin, baseadas na definição formal do expoente de Lyapunov. Uma proposta para tratar deste problema veio através do que chamaremos de *Método Estocástico*, que oferece, em princípio, a possibilidade de se obter uma estimativa teórica para o expoente de Lyapunov máximo de sistemas hamiltonianos suaves com muitos graus de liberdade. Utilizando a expansão em cumulantes de van Kampen, o Método Estocástico expressa o expoente de Lyapunov máximo em função de propriedades estatísticas da matriz hessiana de interação, propriedades estas que podem ser calculadas através de médias microcanônicas apropriadas. Nesta dissertação apresentamos o resultado do Método Estocástico quando aplicado a um sistema de N partículas em três dimensões interagindo com o potencial de Lennard–Jones 6-12 para uma temperatura fixa e diversos valores de densidade. Os parâmetros da teoria foram calculados analítica e numericamente, sendo os estudos numéricos realizados através de simulações pelo método da Dinâmica Molecular no ensemble microcanônico. O resultado final deste trabalho é o expoente de Lyapunov máximo em função da densidade.

Palavras-chave: Expoente de Lyapunov, Dinâmica Molecular, Potencial de Lennard–Jones, Expansão em Cumulantes.

Abstract

The largest Lyapunov exponent measures the sensitivity to initial conditions in dynamical systems. Its value provides the rate of exponential growth of two initially close phase space trajectories. In contrast with hard-sphere systems, where the theory of Lyapunov exponents is very well known since the Krylov's work, there is not a consensual approach for smooth Hamiltonian systems in general. For the latter, usually the answer comes from numerical simulations, typically using the method developed by Benettin, which relies on the formal definition of Lyapunov exponent. One attempt to work out this issue was made with the so called Stochastic Approach, which offers, in principle, the possibility of obtaining a theoretical estimate for the maximum Lyapunov exponent of smooth Hamiltonian systems with many degrees of freedom. Based on van Kampen's cumulant expansion, the Stochastic Approach expresses the Lyapunov exponent as a function of a few statistical properties of the Hessian matrix of the interaction that can be calculated as suitable microcanonical averages. We present the application of the Stochastic Approach to a three dimensional N particle system interacting through a Lennard–Jones 6-12 potential, with fixed temperature, for several values of densities. The parameters of the theory were calculated both analytically and numerically, with the numerical studies performed using microcanonical Molecular Dynamical simulations. Our final result is the largest Lyapunov exponent as function of the density.

Keywords: Lyapunov Exponent, Molecular Dynamics, Lennard–Jones Potential, Cumulant Expansion.

Lista de Figuras

2.1	Ilustração com a construção do vetor $\xi(t)$ em função da separação entre duas trajetórias (inicialmente próximas) no espaço de fases.	8
2.2	Expoente de Lyapunov máximo para o mapa de Anosov.	11
2.3	Ilustração da normalização periódica realizada sobre os vetores tangentes no decorrer da simulação.	12
2.4	Expoente de Lyapunov máximo como função do tempo calculado através do método de Benettin para um sistema interagindo com um potencial do tipo Lennard-Jones. Os gráficos apresentam diversas realizações da (...)	13
2.5	Expoente de Lyapunov máximo como função da densidade, com temperatura fixa, calculado através do Método de Bennetin para um sistema interagindo com um potencial do tipo Lennard–Jones. O valor da temperatura (...)	14
3.1	Visão esquemática da média da matriz densidade $\rho(t)$ no subespaço expandido pelas matrizes $\hat{\mathbf{A}}^k \mathbf{1}_{2n}$, $k = 0, 1, 2, \dots$	24
4.1	Potencial de Lennard–Jones (ver Eq. (4.1)) com destaque para seus pontos importantes. $r_c = 2.5\sigma$ é a distância que será usada como raio de corte nas simulações, conforme discutido no texto.	40
4.2	Acima: Potencial de Lennard–Jones truncado. Perceba que ele não é contínuo no raio de corte. O valor da descontinuidade para $r_c = 2.5\sigma$ é $\Phi^{\text{LJ}}(r_c) = -0.01632\varepsilon$ como indicado. Abaixo: Potencial de Lennard–Jones (...)	41
4.3	Potencial de Lennard–Jones truncado, deslocado e deslocado na força (<i>Shifted-Force</i>), conforme equação (4.3). Este é o potencial utilizado em nossas simulações. Perceba que ele é contínuo no raio de (...)	43
5.1	Condições de contorno periódicas para um sistema em duas dimensões. Sempre que uma partícula sai (ou entra) da célula central, uma de suas imagens periódicas entra (ou sai) pelo lado oposto. Em duas dimensões, a (...)	50
5.2	Ilustração da convenção da imagem mínima para um sistema bidimensional. A célula central possui cinco moléculas. A caixa tracejada, com a mesma forma e tamanho da caixa central, construída em torno da molécula (...)	51

5.3	Posição inicial dos átomos em nossas simulações. As figuras mostram os $N = 108$ átomos dispostos em pontos que formam uma rede FCC. O lado da caixa é $L = 6.00$ que corresponde a $\rho_0 = N/L^3 = 0.50$, a maior (...) . . .	54
5.4	Comportamento da energia durante as fases de equilibração e medições para três valores de densidade. Os gráficos mostram a energia cinética K , energia potencial U e a energia total por partícula, isto é, dividido por (...)	56
5.5	Trajectoria típica de uma única partícula durante a fase das medições para $\rho_0 = 0.50$, a maior densidade estudada. As figuras mostram a evolução da posição da partícula durante 60 000 passos. Os dados foram tomados (...) . .	58
5.6	Posição final das N partículas. O gráfico apresenta uma “fotografia” do sistema ao final da fase das medições para a densidade $\rho_0 = 0.50$	58
5.7	Temperatura contra o tempo durante a fase das medições para três valores de densidade. A linha tracejada corresponde à temperatura média calculada com medições realizadas a cada 200 passos. Para a densidade mais (...) . . .	59
5.8	Histograma da velocidade para três densidades distintas. As curvas correspondem à distribuição de Maxwell de velocidades com as respectivas temperaturas médias.	60
5.9	Continuação temporal dos gráficos mostrados na figura 5.4. Ao entrar na fase das medições, o ajuste da temperatura é interrompido e o sistema passa a evoluir livremente. A energia total (...)	61
5.10	Energia total por partícula durante a fase das medições. Os gráficos apresentam uma <i>super</i> ampliação da energia total mostrando sua flutuação. Flutuação relativa variando entre $\Delta E/E \sim 10^{-5}$ para a menor (...)	62
5.11	Função de distribuição radial para três densidades típicas estudadas. A curva contínua corresponde à aproximação para baixas densidades de $g_2(r)$ traçada com a respectiva temperatura média. Conforme a densidade (...)	63
5.12	Histogramas com a velocidade inicial e final. O gráfico de cima apresenta a velocidade inicial do sistema: distribuição uniforme no intervalo (...)	64
6.1	Resultado teórico e simulacional para μ . Conforme a densidade aumenta, o acordo entre teoria e simulação diminui. Esta diferença ocorre devido ao emprego da aproximação para baixas densidade da função (...)	68
6.2	Parte 1 de σ_λ^2 em função da densidade para $T = 1.50$. É mostrado também as contribuições do termo de dois e três corpos separadamente (ver Eq. (6.6)). Como podemos observar, a contribuição do termo de dois corpos, que é o termo envolvendo uma integração sobre $\Gamma_{2q}^{(1)}$ na equação (6.6), é dominante no intervalo de densidade analisado.	71
6.3	Resultado teórico e simulacional para σ_λ^2 . A linha cheia foi obtida com a equação analítica para a temperatura fixa $T = 1.50$. Ver figura 6.4 com a continuação deste resultado para densidades maiores.	73

6.4	Resultado analítico para σ_λ^2 para temperatura fixa $T = 1.50$. $\rho_0 = 0.50$ é a maior densidade para a qual obtivemos resultados numéricos. O gráfico nos mostra o efeito dramático sobre σ_λ^2 quando ρ_0 aproxima-se de (...)	74
6.5	Funções de correlação obtidas através dos dados da simulação para três valores típicos de densidade. Vemos também o melhor ajuste gaussiano.	78
6.6	Tempos característicos $\tau_c^{(k)}$ como função da densidade obtidos através do ajuste gaussiano da função de correlação $f_c(\tau)$ (ver Eq. (6.14)). O gráfico de cima está em escala linear e o de baixo em escala logarítmica. Incertezas são da ordem do tamanho dos símbolos.	79
6.7	Os três gráficos da figura 6.5, para um maior intervalo de tempo, em uma mesmo sistema de eixos. Este gráfico conjunto nos auxilia a enxergar a fraca dependência entre $f_c(\tau)$ e ρ_0 para o intervalo de densidade estudada.	80
6.8	Expoente de Lyapunov em função da densidade. Simulação: todos os parâmetros obtidos através da simulação. Teoria: parâmetros μ e σ_λ^2 obtidos dos cálculos analíticos e os tempos $\tau_c^{(k)}$, através da (...)	81
7.1	Expoente de Lyapunov em função da densidade calculado com o Método Estocástico (Teoria) e com o método de Benettin (Simulação). O Método Estocástico apresenta um bom acordo para baixas densidades com (...)	84
7.2	Ajuste não gaussiana da função de correlação. A figura apresenta dois dos três gráficos mostrados na figura 6.5 do capítulo anterior, mas, aqui, além do melhor ajuste gaussiano, vemos também o ajuste não (...)	88
7.3	Número de Kubo como função da densidade. A curva contínua representa o ajuste realizado com a forma funcional $\eta_K = a\sqrt{\rho_0}$ como sugerido pela teoria (ver Eq. (7.3)). O valor do parâmetro a obtido do (...)	92
D.1	Aproximação para baixas densidades da função de distribuição radial para dois potenciais distintos. $\Phi^{LJ}(r)$ corresponde ao potencial de Lennard–Jones original e $\Phi^{SF}(r)$ ao potencial de Lennard–Jones <i>Shifted-Force</i> (...)	119

Lista de Tabelas

4.1	Parâmetros do potencial de Lennard–Jones para alguns gases nobres.	40
5.1	Relação entre o lado L da caixa cúbica e a respectiva densidade para um número N fixo de partículas.	53
6.1	Resultado teórico e simulacional para μ . A primeira coluna apresenta as 14 densidades estudadas. Na segunda, vemos as respectivas temperaturas médias obtidas durante a simulação. Os cálculos analíticos foram realizados com estes valores de temperatura.	69
6.2	Resultado teórico e simulacional para σ_λ^2	74
6.3	Parâmetro σ_τ obtido do ajuste gaussiano de $f_c(\tau)$ com os dados da simulação. Tempos característicos $\tau_c^{(k)}$ calculados de acordo com a equação (6.14).	77
7.1	Tempo característico $\tau_c^{(1)}$ obtido através de dois ajustes distintos da função de correlação $f_c(\tau)$ para duas densidades. O ajuste gaussiano é realizado em função apenas de um parâmetro livre: σ_τ . O ajuste não gaussiano, realizado em função dos parâmetros a e b , resulta em um ajuste mais adequado, contudo, o valor para o tempo $\tau_c^{(1)}$ que, em última análise, determina o expoente de Lyapunov, permanece praticamente inalterado.	86
7.2	Número de Kubo para alguns valores de densidade.	91
E.1	Relação entre unidades físicas e reduzidas.	124
E.2	Unidades físicas e reduzidas de algumas grandezas de interesse para os gases nobres Ar e Ne. Consideramos um único valor de temperatura, $T^* = 1.50$, e três valores típicos para a densidade. Pressão estimada com a lei dos gases ideais, $PV = N\kappa_B T$, tempo médio entre colisões sucessivas τ , através da equação (5.8). Em nossas simulações, utilizamos $\delta t^* = 0.001$ como passo de integração.	125

Sumário

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract	vii
Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xiii
1 Introdução	1
1.1 Expoente de Lyapunov e caos	1
1.2 Teorias recentes	3
2 Expoente de Lyapunov	7
2.1 Expoente de Lyapunov para sistemas hamiltonianos	7
2.2 Expoente de Lyapunov máximo	10
2.2.1 Exemplo: Mapa de Anosov	11
2.3 Método de Benettin	11
2.4 Médias <i>temperada</i> e <i>recozida</i>	13
3 Método Estocástico	15
3.1 Expoente de Lyapunov como média microcanônica	15
3.2 Definição do superoperador $\hat{\mathbf{A}}$ e da matriz densidade ρ	16
3.3 Método de van Kampen	18
3.3.1 Expansão em momentos	18
3.3.2 Expansão em cumulantes	19
3.4 Média sobre vetores tangentes iniciais	21
3.5 Simetrias do potencial	26
3.6 Médias da hessiana	27
3.7 Base que expande a média da matriz densidade	34
3.8 Elementos matriciais	35
3.9 Aproximação isotrópica	37

4	Gás de Lennard–Jones	39
4.1	Potencial de Lennard–Jones	39
4.2	Potencial de Lennard–Jones modificado	40
5	Dinâmica Molecular: Teoria	45
5.1	Dinâmica Molecular	45
5.2	Médias em simulações MD	45
5.3	Ensembles em simulações MD	46
5.3.1	Exemplo: Temperatura	46
5.4	Algoritmo de integração	47
5.4.1	Escolha do passo δt	49
5.5	Condições de contorno periódicas e convenção da imagem mínima	50
5.6	Estrutura do programa	53
5.6.1	Condições iniciais: posição, velocidade e temperatura	53
5.6.2	Fase de equilíbrio	55
5.6.3	Fase das medições	57
6	Dinâmica Molecular: Aplicação	65
6.1	Informações sobre a simulação	65
6.2	Equivalência entre ensembles	66
6.3	Resultados para μ	66
6.4	Resultados para σ_λ^2	69
6.4.1	Parte 1: $\text{Tr}\langle \mathbf{V}^2 \rangle / 3N$	70
6.4.2	Parte 2: $\text{Tr}\langle \mathbf{V} \rangle^2 / 3N$	71
6.5	Resultados para $f_c(\tau)$	75
6.5.1	Aproximação gaussiana para $f_c(\tau)$	76
6.6	Cálculo de λ	80
7	Conclusões e discussões	83
7.1	Comparando os resultados	83
7.2	Analisando os resultados	85
7.2.1	Confiabilidade nos valores dos parâmetros	85
7.2.2	Médias <i>temperada</i> , <i>recozida</i> e aproximação isotrópica	89
7.2.3	Expansão em cumulantes e número de Kubo	90
7.3	Considerações finais e perspectivas	92
A	Cálculos envolvendo $\hat{\Lambda}$	95
A.1	β como base completa	96
A.1.1	Cálculo de $\hat{\Lambda} \mathbf{Z}_1$, $\hat{\Lambda} \mathbf{Z}_2$ e $\hat{\Lambda} \mathbf{Z}_3$	96
A.1.2	Cálculo de $\hat{\Lambda} \mathbf{Z}_4$, $\hat{\Lambda} \mathbf{Z}_5$ e $\hat{\Lambda} \mathbf{Z}_6$	96
A.2	Cálculo dos elementos matriciais Λ_{ij}	97

A.2.1	Cálculo da matriz Λ^{II}	98
A.2.2	Cálculo das matrizes Λ^{IY} e Λ^{YI}	100
A.2.3	Cálculo da matriz Λ^{YY}	101
A.3	Equivalência entre os autovalores das matrizes $\Lambda_{3 \times 3}$ e $\Lambda_{6 \times 6}$	102
B	Subespaço relevante na diagonalização de $\hat{\Lambda}$	105
C	Cálculos envolvendo o potencial	107
C.1	Cálculo da matriz $V_{q_i q_j}$	107
C.2	Isotropia da covariância	110
D	Função de distribuição radial	113
D.1	Função de distribuição reduzida	113
D.2	Sistemas espacialmente homogêneos	115
D.3	Aproximação para baixas densidades de $g_2(r)$	118
E	Unidades reduzidas	121
F	Programas utilizados	127
	Referências Bibliográficas	129

Capítulo 1

Introdução

Neste trabalho utilizaremos o Método Estocástico para calcular o expoente de Lyapunov máximo de um sistema hamiltoniano com muitos graus de liberdade. Aplicaremos a teoria a um sistema descrito por uma função hamiltoniana usual, suave, com um termo puramente cinético e com energia potencial dependente exclusivamente das posições. No presente caso, a interação entre partículas será regida pelo potencial de Lennard–Jones, sistema para o qual, ainda, não há nenhum resultado teórico disponível. O Método Estocástico, da maneira que será apresentado aqui, foi originalmente proposto por Vallejos & Anteneodo em [1], com aplicações em [2, 3] e na Dissertação de Mestrado [4], objetivando tratar analiticamente sistemas hamiltonianos com estas propriedades. Antes de apresentarmos mais detalhes sobre o método, discutiremos um pouco sobre o expoente de Lyapunov e algumas teorias que abordam as mesmas questões.

1.1 Expoente de Lyapunov e caos

O nome de Lyapunov (A. M. Lyapunov 1857 – 1918) sempre esteve associado à estabilidade de sistemas dinâmicos. Seus trabalhos colocaram em bases formais conceitos atualmente conhecidos como *estabilidade segundo Lyapunov*, *estabilidade assintótica segundo Lyapunov*, que, juntamente com os de Poincaré (*estabilidade segundo Poincaré*), constituem o arcabouço moderno da área (ver Meirovitch [5] para as definições precisas). No final do século XIX e início do século XX, inspiradas pelo problema de três corpos, questões sobre a estabilidade do movimento, quando da presença de perturbações, eram muito estudadas (continuavam sendo, mais precisamente). Buscavam-se respostas acerca do efeito de perturbações na separação de trajetórias o que, de maneira geral, caracteriza a estabilidade ou instabilidade de um sistema. Ainda não havia um consenso de que o determinismo dos sistemas hamiltonianos não é uma condição suficiente para garantir a previsibilidade, o que definiria a estabilidade ou não do movimento, embora os trabalhos de Poincaré já apontassem nesta direção. Os resultados de Poincaré indicavam que o problema de três corpos, por exemplo, era insolúvel não devido a dificuldades técnicas (matemáticas) mas sim devido a questões inerentes ao próprio sistema. O problema dos pequenos denominadores que impedia a convergência das séries perturbativas eram conseqüências físicas reais.

A capacidade de predição para um sistema hamiltoniano só se manifesta estritamente

quando o sistema é integrável, neste caso, as trajetórias são regulares e o sistema é estável. Existem, no entanto, sistemas que não são integráveis mas, sob determinadas circunstâncias, podem apresentar previsibilidade no decorrer de sua evolução, são algumas vezes chamados de *quasi-integráveis*. Sistemas hamiltonianos integráveis ou quasi-integráveis são exceções, sobretudo quando lidamos com um número elevado de graus de liberdade, prevalecendo, nestes casos, a não integrabilidade. De maneira geral, sistemas não integráveis são instáveis, sensíveis a perturbações, apresentando divergência exponencial de trajetórias no espaço de fases ao longo do tempo. Uma maneira de quantificar a divergência exponencial, em outras palavras, de quantificar a sensibilidade do sistema quanto às condições iniciais, é através do expoente de Lyapunov. O expoente de Lyapunov fornece a taxa de divergência no espaço de fases entre duas trajetórias que no instante $t = 0$ encontram-se muito próximas e, por ser uma quantidade assintótica, isto é, formalmente definida no limite $t \rightarrow \infty$, caracteriza a instabilidade intrínseca do sistema. Sistemas dinâmicos hamiltonianos com expoente de Lyapunov máximo positivo são caóticos.

Concomitantemente aos esforços empreendidos na tentativa de se obter soluções determinísticas precisas para sistemas não integráveis, havia por parte de alguns cientistas, dentre eles Fermi, interesse na direção até certo ponto contrária. A instabilidade dos sistemas hamiltonianos seria a conexão entre o determinismo das equações que definem a dinâmica com a Mecânica Estatística Clássica de Equilíbrio. Na década de 1940, uma importante contribuição neste sentido veio através do trabalho de N. S. Krylov que utilizou a divergência exponencial de trajetórias próximas para explicar o comportamento irreversível da Mecânica Estatística [6, 7]. Baseado em argumentos geométricos e na teoria cinética, Krylov foi capaz de relacionar o expoente de Lyapunov máximo com a densidade para um gás de esferas rígidas. A expressão obtida por Krylov, $\lambda \propto -\rho_0 \ln \rho_0$, foi derivada sobre bases mais formais mais de 50 anos depois por van Beijeren & Dorfman, porém ainda inspiradas nos princípios da teoria cinética (ver [8] e suas citações).

Um problema em particular que teve grande importância no desenvolvimento subsequente da conexão entre sistemas não integráveis e a Mecânica Estatística foi a cadeia de osciladores de Fermi-Pasta-Ulam (FPU), analisado por meio de simulações numéricas na década de 1950. Os resultados surpreendentes obtidos estimularam uma série de outras investigações e uma posterior associação com o teorema KAM (ver revisão sobre a cadeia de FPU em J. Ford [9]). Mas o trabalho que provavelmente mais contribuiu para elucidar questões relacionadas à previsibilidade, integrabilidade e instabilidade de sistemas dinâmicos seja o de Hénon & Heiles empreendido na década de 1960. Analisando as superfícies de secção de Poincaré para a hamiltoniana que hoje possui os seus nomes, Hénon & Heiles mostraram que um sistema pode apresentar previsibilidade do movimento sob determinadas circunstâncias mesmo sem ser integrável, e o mesmo sistema seria completamente imprevisível, ou caótico, sob outras. Os estudos de Gustavson, também com a hamiltoniana de Hénon & Heiles, mostraram que os tratamentos perturbativos eram inadequados e o confronto com os resultados para o sistema de Toda obtidos por Ford, mostraram que, sob nenhuma circunstância,

um sistema integrável manifestará comportamento caótico (ver mais detalhes no livro de Lichtenberg & Liberman [10] e em Hénon [11]).

1.2 Teorias recentes

Uma proposta teórica que se distanciou em parte do espírito presente nas idéias de Krylov é a teoria geométrica apresentada por Casetti, Pettini e colaboradores na década de 1990. Nela, a dinâmica é geometrizada, associando, através de uma métrica apropriada, as trajetórias do sistema dinâmico com geodésicas em uma variedade curva (ver revisão em [7, 12]). Quando aplicado à cadeia FPU, o Método Geométrico obteve sucesso ao reproduzir o expoente de Lyapunov máximo sobre todo o intervalo de energia de interesse. Contudo, para outros sistemas o bom resultado não se repetiu [13], levantando questões sobre o limite de validade da teoria e sobre algumas hipóteses heurísticas adotadas [1]. O Método Geométrico foi utilizado por muitos pesquisadores e resultou em inúmeros trabalhos. Sua proposta de entender a origem do comportamento caótico de sistemas hamiltonianos geometrizando a dinâmica é, sem dúvida, bastante ambiciosa e, neste sentido, trata-se de uma teoria *ab initio*. Porém, as premissas adotadas a fim de obter resultados quantitativos tiram o caráter de primeiros princípios da teoria que, como assinalado pelos próprios autores em [7], não pode ser considerada sob nenhuma perspectiva uma teoria fechada. No que concerne especificamente ao presente trabalho, é oportuno comentarmos que o método geométrico foi testado com uma interação de Lennard–Jones em [14] sob condições físicas distintas das aqui utilizadas. Neste trabalho, que não possui o cálculo do expoente como único objetivo, os autores apresentam o expoente de Lyapunov máximo teórico como função da energia mas não realizam comparação com resultados numéricos.

Outra abordagem, apresentada poucos anos depois, foi a desenvolvida por Barnett em sua tese de PHD [15] e que teve continuidade com Barnett, Tajima e colaboradores em [16, 17]. Todavia, seus resultados obtiveram contundente objeção [18, 19]. A teoria desenvolvida por Barnett compartilha as mesmas bases empregadas na construção do Método Estocástico. Ambas as teorias são de caráter perturbativo bem definido, cujas correções, em princípio, podem ser avaliadas precisamente. Como resultado final, a teoria de Barnett relaciona o expoente de Lyapunov máximo com os autovalores de uma matriz 4×4 cujos elementos envolvem médias sobre a matriz hessiana de interação; o Método Estocástico, por sua vez, o relaciona com os autovalores de uma matriz 3×3 cujos elementos também envolvem médias sobre a hessiana. Os trabalhos de Barnett e colaboradores transparecem um interesse maior em uma possível conexão entre o expoente de Lyapunov máximo e o coeficiente de autodifusão do que com o estudo do expoente em si. Esta abordagem juntamente com a não continuidade de seus trabalhos, a utilização de uma notação pouco clara em alguns pontos e uma diferença na forma de se realizar a média não nos possibilitou estabelecer uma equivalência plena entre as duas teorias.

Como elemento comum ao Método Geométrico de Casetti & Pettini, à teoria de Barnett e ao Método Estocástico existe a expansão em cumulantes de van Kampen. Sob este prisma,

todas são teorias estocásticas. A teoria desenvolvida por Barnett e o Método Estocástico são construídas sobre primeiros princípios no que diz respeito ao cálculo do expoente de Lyapunov máximo, o que as tornam mais atrativas conceitualmente quando comparadas à abordagem geométrica. A construção sobre primeiro princípios e o caráter perturbativo bem definido do Método Estocástico encontraram particular relevância no presente trabalho, onde, como discutiremos oportunamente, a teoria foi submetida a regimes possivelmente além do alcance das aproximações presentes em sua exposição original.

O Método Estocástico obteve bom acordo com simulações numéricas para o caso do hamiltoniano XY de campo médio, o qual nos referiremos também como HMF, em uma dimensão (ver [2]). Aqui, aplicaremos a teoria a um sistema interagindo com um potencial do tipo Lennard–Jones em dimensão três. Esta diferença na dimensão pode ser convenientemente incorporada substituindo-se médias sobre objetos unidimensionais por médias sobre objetos representados por matrizes 3×3 . Uma grande vantagem operacional do Método Estocástico é sua capacidade de relacionar o expoente de Lyapunov máximo com os autovalores de uma matriz real 3×3 , facilmente diagonalizável. A relação em termos de uma matriz 3×3 é obtida ao realizarmos uma aproximação final, restringindo a dimensão da base, que para o caso do HMF em uma dimensão resulta em uma aproximação essencialmente exata, a menos de correções da ordem de $1/N$ para um sistema de N partículas, como demonstrado em [1]. Inicialmente suspeitávamos que esta aproximação seria muito forte para o sistema aqui tratado. Possivelmente em dimensão três para um potencial do tipo Lennard–Jones fosse necessário diagonalizarmos uma matriz maior, digamos, 4×4 , como sugeria a teoria de Barnett. Entretanto, constatamos que neste caso também é suficiente diagonalizarmos uma matriz 3×3 e que as correções envolvidas permanecem da ordem de $1/N$.

Uma segunda e mais profunda diferença decorre do HMF, ao contrário do potencial de Lennard–Jones, possuir interação de alcance infinito. Contudo, o Método Estocástico foi capaz de reproduzir os resultados esperados para o caso mais geral do hamiltoniano αXY para uma, duas e três dimensões (ver [3]). O hamiltoniano αXY foi proposto por Antenedo & Tsallis em [20] como uma generalização do hamiltoniano XY original. O alcance da interação em um sistema αXY é regulada pelo parâmetro α através de uma lei de potências em função da distância r com a forma $r^{-\alpha}$; para $\alpha = 0$ recupera-se o HMF de alcance infinito. A parte atrativa do potencial de Lennard–Jones, responsável pelo alcance da interação, possui dependência com a distância conforme a lei r^{-6} resultando, em dimensão $d = 3$, na razão $\alpha/d = 6/3 = 2 > 1$, que caracteriza uma interação de curto alcance para sistemas clássicos (ver Tsallis [21]). Em [3], para o sistema αXY , o Método Estocástico foi testado para valores de α/d compreendidos no intervalo $[0.0, 2.5]$, mostrando que o alcance da interação não é, em princípio, fator limitante para a teoria.

Os bons resultados obtidos com a aplicação do Método Estocástico aos sistemas HMF e αXY somado à possibilidade de se controlar e testar precisamente as aproximações realizadas em cada etapa do seu desenvolvimento, nos levaram a aplicar a teoria ao gás de Lennard–Jones. Porém, neste caso, o bom resultado não se repetiu. Obtivemos, no entanto,

um resultado global consistente. Os prováveis motivos que resultaram na diferença entre teoria e simulação assim como a maneira de contorná-la, serão discutidos em detalhes no capítulo 7.

Organização da Dissertação:

Os capítulos subseqüentes encontram-se assim organizados:

- **Capítulo 2:** Neste capítulo daremos a definição formal para o expoente de Lyapunov máximo de um sistema hamiltoniano. Discutiremos também o método de Benettin, que é o método numérico padrão para obter o expoente de Lyapunov a partir de sua definição. Utilizaremos os resultados numéricos obtidos através do método de Benettin para comparar com os obtidos através do Método Estocástico.
- **Capítulo 3:** Neste capítulo apresentaremos o Método Estocástico.
- **Capítulo 4:** Aqui discutiremos o potencial de Lennard–Jones e as modificações para melhor adequarmos a interação às simulações computacionais.
- **Capítulo 5:** Neste capítulo discutiremos como fora construído o programa principal que utilizamos para simular, através dos métodos da Dinâmica Molecular, um sistema de N partículas interagindo de acordo com o potencial de Lennard–Jones.
- **Capítulo 6:** Neste capítulo utilizaremos os dados obtidos com o programa principal para estudar os parâmetros do Método Estocástico.
- **Capítulo 7:** Aqui realizaremos a comparação entre os resultados esperados e o obtidos pela teoria e discutiremos as possíveis causas da diferença entre ambos.
- **Apêndices A, C e B:** Nestes apêndices encontram-se alguns cálculos e demonstrações que, para uma melhor leitura da dissertação, foram colocados no final.
- **Apêndice D:** Este apêndice é dedicado a um tema já estabelecido mas que apresenta muitas diferenças de notação e definições na literatura.
- **Apêndice E:** Para uma rápida consulta, apresentamos aqui as expressões que relacionam as unidades físicas e reduzidas das grandezas presentes neste trabalho.
- **Apêndice F:** Aqui se encontram apenas algumas informações sobre os programas utilizados.

Capítulo 2

Expoente de Lyapunov

Neste capítulo daremos a definição para o expoente de Lyapunov de um sistema hamiltoniano. Discutiremos também o método numérico de calculá-lo.

2.1 Expoente de Lyapunov para sistemas hamiltonianos

Seja um sistema hamiltoniano com n graus de liberdade. As equações canônicas de Hamilton são dadas por:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}; \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i}; \quad i = 1, \dots, n \quad (2.1)$$

onde $\mathcal{H}(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n)$ é a (função) hamiltoniana que assumiremos não depender explicitamente do tempo. Podemos arranjar as n coordenadas generalizadas q_i e os n momentos a elas canonicamente conjugados como um vetor coluna utilizando a notação combinada a seguir:

$$\mathbf{x} = \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_n \\ x_{n+1} \\ \vdots \\ x_{2n} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q_1 \\ \vdots \\ q_n \\ p_1 \\ \vdots \\ p_n \end{pmatrix}$$

Desta forma, as $2n$ equações (2.1) podem ser escritas como uma única equação matricial (notação simplética):

$$\dot{\mathbf{x}}(t) = \mathbf{J} \nabla \mathcal{H} \quad (2.2)$$

Onde \mathbf{J} é uma matriz quadrada, matriz simplética, definida como:

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \mathbf{1}_n \\ -\mathbf{1}_n & \mathbb{O} \end{pmatrix}; \quad \mathbf{1}_n = \text{matriz identidade } n \times n$$

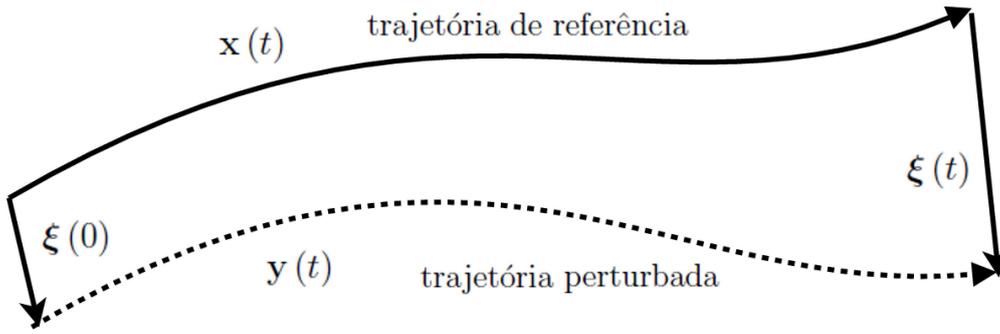


Figura 2.1: Ilustração com a construção do vetor $\xi(t)$ em função da separação entre duas trajetórias (inicialmente próximas) no espaço de fases.

O conjunto de equações (2.2) é um sistema dinâmico cujo campo vetorial é o produto $\mathbf{J} \nabla \mathcal{H}$, usualmente denotado por $\mathbf{X}_H(\mathbf{x})$ e chamado de campo vetorial hamiltoniano, isto é:

$$\mathbf{X}_H(\mathbf{x}) = \mathbf{J} \nabla \mathcal{H} \quad (2.3)$$

Por não depender explicitamente do tempo, o campo vetorial $\mathbf{X}_H(\mathbf{x})$ define um sistema dinâmico autônomo. Uma solução deste sistema determina uma trajetória no espaço de fases de dimensão $2n$ – trajetória de fase ou órbita. Seja $\mathbf{x}(t) = (x_1(t), \dots, x_{2n}(t))^T$ uma dessas trajetórias cuja condição inicial é $\mathbf{x}_0 = \mathbf{x}(0) = (x_1(0), \dots, x_{2n}(0))^T$. Agora consideremos uma segunda trajetória $\mathbf{y}(t)$, inicialmente próxima a $\mathbf{x}(t)$, e o seguinte vetor:

$$\xi(t) = \mathbf{y}(t) - \mathbf{x}(t) \quad (2.4)$$

Vemos que $\xi(t)$ descreve a separação entre as duas trajetórias no espaço de fases no instante t . Chamaremos $\mathbf{x}(t)$ de trajetória de referência e $\mathbf{y}(t)$ de trajetória perturbada, sendo $\xi(t)$ a perturbação (ver Fig. 2.1). Derivando a equação (2.4) com respeito ao tempo, obtemos:

$$\dot{\xi}(t) = \dot{\mathbf{y}}(t) - \dot{\mathbf{x}}(t) = \mathbf{X}_H(\mathbf{y}) - \mathbf{X}_H(\mathbf{x}) \quad (2.5)$$

Assumimos inicialmente que a separação entre as duas trajetórias de fase era pequena, como desdobramento vamos expandir $\mathbf{X}_H(\mathbf{y})$ até primeira ordem em torno \mathbf{x} :

$$\mathbf{X}_H(\mathbf{y}) = \mathbf{X}_H(\mathbf{x} + \xi) \approx \mathbf{X}_H(\mathbf{x}) + \nabla \mathbf{X}_H(\mathbf{x} + \xi) \Big|_{\xi=0} \xi$$

Ao substituirmos este último resultado na equação (2.5), obtemos o sistema que descreve a evolução do vetor $\xi(t)$:

$$\dot{\xi}(t) = \nabla \mathbf{X}_H(\mathbf{x}) \Big|_{\mathbf{x}(t)} \xi(t) \quad (2.6)$$

Formalmente a dinâmica do vetor $\boldsymbol{\xi}$ ocorre no espaço tangente $T_{\mathbf{x}(t)}\mathcal{M}$ do espaço de fases \mathcal{M} e, por isso, $\boldsymbol{\xi}$ é chamado de vetor tangente. O que acabamos de fazer é o procedimento usual de linearização utilizado ao estudarmos a estabilidade de sistemas dinâmicos não lineares na vizinhança de pontos de equilíbrio. Notar, no entanto, que nestes casos a matriz jacobiana $\nabla\mathbf{X}_H(\mathbf{x})$ é calculada num ponto específico ao passo que na equação (2.6) ela é calculada ao longo da trajetória $\mathbf{x} = \mathbf{x}(t)$ não sendo, portanto, constante. Para enfatizar esta dependência temporal, reescreveremos a equação (2.6) da seguinte maneira:

$$\dot{\boldsymbol{\xi}}(t) = \mathbf{A}(t) \boldsymbol{\xi}(t) \quad \text{com:} \quad \mathbf{A}(t) = \nabla\mathbf{X}_H(\mathbf{x}) \Big|_{\mathbf{x}(t)} \quad (2.7)$$

Para sermos mais precisos, deveríamos escrever $\mathbf{A} = \mathbf{A}(t; \mathbf{x}_0)$ em virtude da definição de \mathbf{A} em termos do gradiente de \mathbf{X}_H na trajetória $\mathbf{x} = \mathbf{x}(t; \mathbf{x}_0)$. No entanto, por simplicidade, explicitaremos apenas o t mas sem perdermos de vista que a solução de (2.7) resulta num vetor $\boldsymbol{\xi} = \boldsymbol{\xi}(t; \mathbf{x}_0, \boldsymbol{\xi}_0)$. É oportuno comentarmos que, para o caso em que os elementos da matriz $\mathbf{A}(t)$ são periódicos, seria possível, em princípio, resolver o sistema (2.7) (Método de Floquet, ver Meirovitch [5], Ott [22], entre outros). Contudo, periodicidade não constitui uma regra para sistemas hamiltonianos no geral.

A evolução detalhada de um sistema constituído de muitas partículas (com muitos graus de liberdade) é muito sensível a mudanças nas condições iniciais. Tais sistemas apresentam órbitas $\mathbf{x}(t)$ instáveis, com perturbações que crescem exponencialmente com o tempo:

$$\|\boldsymbol{\xi}(t)\| \propto e^{\lambda t} \quad (2.8)$$

onde $\|\boldsymbol{\xi}\|$ é a norma euclidiana do vetor $\boldsymbol{\xi}$ que, de acordo com sua definição (2.4), mede a separação entre as duas trajetórias como função do tempo no espaço de fases de dimensão $2n$:

$$\|\boldsymbol{\xi}(t)\| = \sqrt{\sum_{i=1}^{2n} \xi_i^2(t)} \quad (2.9)$$

A equação (2.8) descreve um crescimento assintótico da norma dos vetores tangentes. Desta forma, define-se o Expoente de Lyapunov λ de acordo com o limite:

$$\lambda = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \ln \frac{\|\boldsymbol{\xi}(t)\|}{\|\boldsymbol{\xi}(0)\|} \quad (2.10)$$

que fornece uma medida quantitativa para taxa assintótica de divergência exponencial entre duas trajetórias inicialmente próximas no espaço de fases. O inverso de λ possui dimensão de tempo, em particular λ^{-1} indica o menor intervalo de tempo que caracteriza a instabilidade dinâmica. A existência do limite mostrado em (2.10) é assegurado pelo teorema de Oseledec (ver [23, 24]). O teorema de Oseledec assegura também que, independentemente da infinidade de escolhas possíveis para os vetores iniciais \mathbf{x}_0 e $\boldsymbol{\xi}_0$, o expoente λ pode assumir

apenas um dentre os $2n$ valores:

$$\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_{2n} \quad (2.11)$$

O conjunto $\{\lambda_i\}$ é chamado de espectro de Lyapunov, estando cada λ_i associado a uma das $2n$ direções do espaço tangente. O espaço tangente, por sua vez, admite uma decomposição em subespaços lineares:

$$T_{\mathbf{x}(0)} \mathcal{M} = \mathcal{E}_1 \oplus \mathcal{E}_2 \oplus \dots \oplus \mathcal{E}_{2n}$$

de tal forma que um vetor inicial $\boldsymbol{\xi}_0$ pertencente a \mathcal{E}_i crescerá exponencialmente com o expoente λ_i (ou se contrairá, caso $\lambda_i < 0$).

Os expoentes de Lyapunov não são uma exclusividade de sistemas hamiltonianos, podem ser definidos para sistemas dinâmicos genéricos e para mapas. Contudo, existem propriedades importantes no espectro de Lyapunov que são particulares de sistemas hamiltonianos. Como exemplo, temos a simetria: $\lambda_i = -\lambda_{2n-i+1}$, que resulta da estrutura simplética das equações de Hamilton (2.2). A soma sobre todo o espectro está relacionada com a taxa de expansão do volume do espaço de fases. Sendo $\delta\mathcal{V}(t)$ este volume, pode-se mostrar que:

$$\delta\mathcal{V}(t) = \delta\mathcal{V}(0) \exp\left(t \sum_{i=1}^{2n} \lambda_i\right)$$

como sistemas hamiltonianos são conservativos, no sentido de Liouville, o volume é preservado durante a evolução: $\delta\mathcal{V}(t) = \delta\mathcal{V}(0)$, acarretando $\sum \lambda_i = 0$ (ver mais detalhes no livro de Lichtenberg & Leiberman [10]).

2.2 Expoente de Lyapunov máximo

O expoente de Lyapunov definido através do limite (2.10) pode ser calculado analiticamente para alguns casos[¶], porém, na maioria das vezes, é obtido através de métodos numéricos, como será discutido na próxima seção. Embora o limite pelo qual λ é definido possa convergir para qualquer um dos $2n$ valores do espectro, na prática, a evolução da norma do vetor tangente para tempos longos é sensível apenas ao maior dentre os expoentes, isto é, λ_1 . Isso ocorre pois uma condição inicial genérica $\boldsymbol{\xi}(0)$ terá uma componente diferente de zero no subespaço \mathcal{E}_1 , que divergirá com o expoente λ_1 , dominando assintoticamente o crescimento de $\|\boldsymbol{\xi}(t)\|$:

$$\|\boldsymbol{\xi}(t)\| = e^{\lambda_1 t} \|\boldsymbol{\xi}_1(0)\| \left(1 + \frac{\xi_2^2}{\xi_1^2} e^{2(\lambda_2 - \lambda_1)t} + \dots + \frac{\xi_{2n}^2}{\xi_1^2} e^{2(\lambda_{2n} - \lambda_1)t}\right)^{1/2} \sim e^{\lambda_1 t} \|\boldsymbol{\xi}_1(0)\|$$

Em outras palavras, escolhendo-se $\boldsymbol{\xi}(0)$ aleatoriamente, teremos $\lambda = \lambda_1$ com probabilidade um. Desta forma, o limite (2.10) define o expoente de Lyapunov máximo que usaremos

[¶]Ver, por exemplo, o cálculo para o mapa triangular no livro de Ferrara & C. do Prado [25], pág. 147.

como sinônimo de λ_1 , expoente de Lyapunov ou simplesmente λ . Essa característica terá implicações no desenvolvimento do modelo teórico que discutiremos no próximo capítulo.

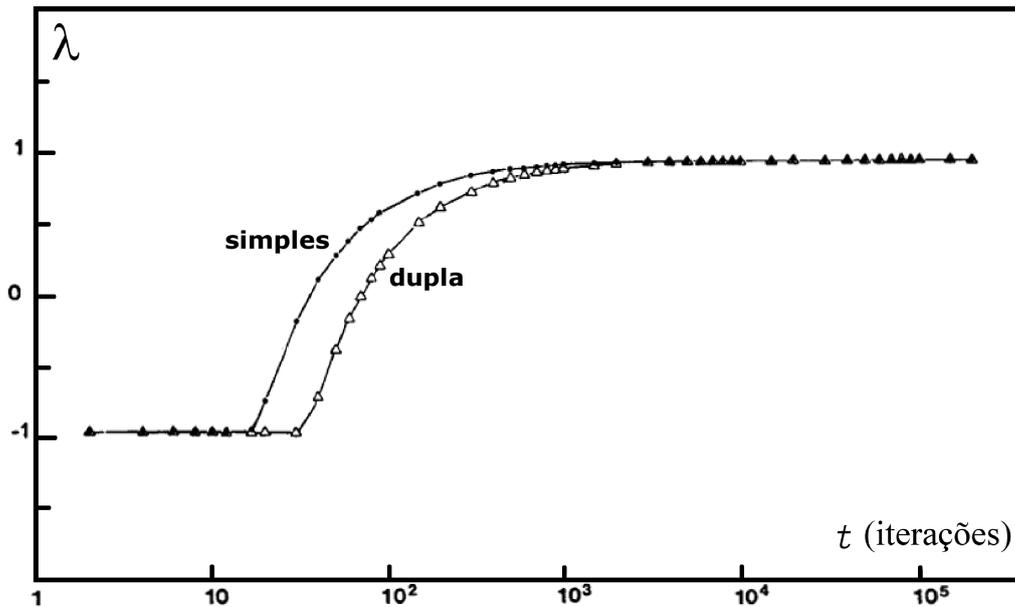


Figura 2.2: Expoente de Lyapunov máximo para o mapa de Anosov (adaptado de [26]).

2.2.1 Exemplo: Mapa de Anosov

Um exemplo bastante ilustrativo de como a divergência de $\|\xi(t)\|$ é dominada pelo expoente de Lyapunov máximo é dado pelo experimento numérico realizado com o mapa de Anosov:

$$x'_1 = 2x_1 + x_2 \quad x'_2 = x_1 + x_2 \quad (\text{módulo } 1)$$

O mapa possui dois expoentes de Lyapunov: $\lambda_{1,2} \approx \pm 0.96242$. O gráfico mostrado na figura 2.2 apresenta o resultado simulacional para a equação (2.10) (sem o limite) calculado com a dinâmica gerada pelo mapa de Anosov. A condição inicial escolhida foi:

$$\xi(0) = c_1 \xi_1(0) + c_2 \xi_2(0)$$

com $c_1 = 0$ e $c_2 = 1$, ou seja, iniciou-se a propagação da trajetória ao longo da direção que possui o menor expoente (a “pior” escolha). Iterando-se o mapa algumas vezes, 15 vezes para precisão simples e 30 para dupla, erros numéricos de arredondamento introduzem uma componente ao longo de ξ_1 , isto é, tornam $c_1 \neq 0$, o que faz λ tender para λ_1 para tempos longos (ver Benettin *et al.* [26] e Hénon [11] para mais detalhes).

2.3 Método de Benettin

Uma teoria analítica para obter o expoente de Lyapunov deve ser capaz de reproduzir o resultado do limite (2.10) com o vetor $\xi(t)$ calculado de acordo com a dinâmica subjacente ao problema. Numericamente, o expoente de Lyapunov máximo é calculado através do método de Benettin (ver Benettin *et al.* [24, 26]) que consiste em computar a trajetória de

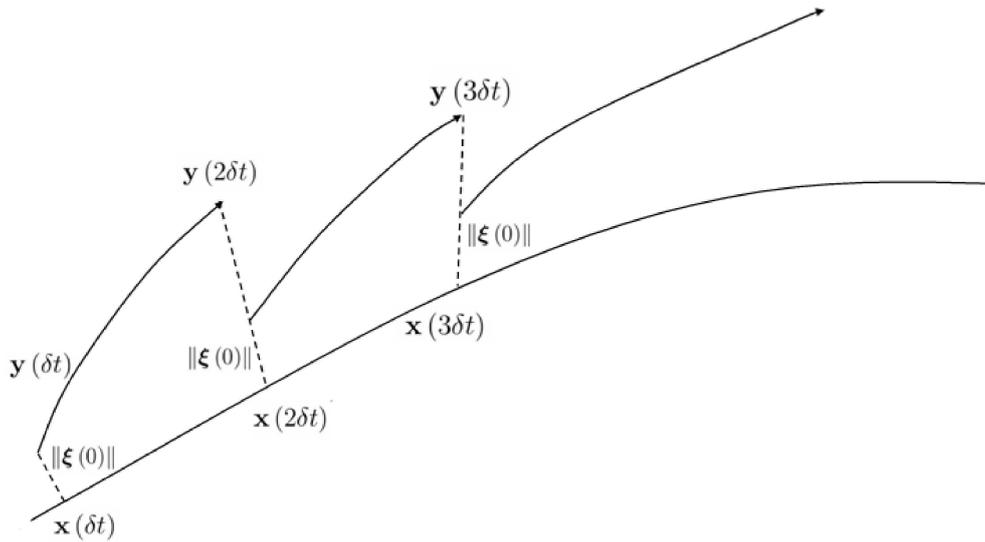


Figura 2.3: Ilustração da normalização periódica realizada sobre os vetores tangentes no decorrer da simulação (adaptado de [10]).

referência $\mathbf{x}(t)$ e a trajetória perturbada $\mathbf{y}(t)$ usando-se as equações de movimento que, para o nosso caso, são as equações de Hamilton (2.2). A partir destas duas trajetórias, calcula-se a separação $\boldsymbol{\xi} = \mathbf{x} - \mathbf{y}$ para instantes de tempo discretos, obtendo-se assim a seqüência de vetores $\{\boldsymbol{\xi}(\delta t), \boldsymbol{\xi}(2\delta t), \dots, \boldsymbol{\xi}(m\delta t), \dots\}$ que pode ser usada para estimar o limite mostrado a seguir:

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \frac{1}{m\delta t} \ln \frac{\|\boldsymbol{\xi}(m\delta t)\|}{\|\boldsymbol{\xi}(0)\|} \quad (2.12)$$

A seqüência de números obtida calculando-se a norma dos vetores tangentes nos instantes $m\delta t$ aproxima-se assintoticamente de um valor constante conforme m cresce e é neste sentido que o limite na equação anterior deve ser entendido, uma vez que o limite $m \rightarrow \infty$ é inacessível computacionalmente. Em um gráfico de λ contra $m\delta t$, o valor assintótico é estimado quando a curva torna-se aproximadamente horizontal, quando isso ocorre, a simulação é interrompida. O expoente de Lyapunov máximo é calculado realizando-se diversas simulações com condições iniciais $\boldsymbol{\xi}(0)$ aleatoriamente escolhidas e depois efetuando-se uma média sobre todos os valores *assintóticos* obtidos:

$$\lambda = \left\langle \frac{1}{m_{\text{ass}}\delta t} \ln \frac{\|\boldsymbol{\xi}(m_{\text{ass}}\delta t)\|}{\|\boldsymbol{\xi}(0)\|} \right\rangle \quad (2.13)$$

onde m_{ass} indica o valor de m para o qual a norma do vetor tangente, e portanto λ , pára de crescer, isto é, m_{ass} é uma estimativa para o valor limite $m \rightarrow \infty$.

Existe uma dificuldade na aplicação da equação (2.12) que ocorre devido à divergência exponencial das trajetórias com o tempo, algumas vezes resultando em *overflows* numéricos e que torna a aproximação linear para a evolução do vetor $\boldsymbol{\xi}(t)$ inadequada antes do limite aproximar-se de um valor assintótico. A fim de acompanhar a evolução da norma

do vetor tangente por um período maior, realiza-se uma normalização periódica convertendo $\|\xi(m\delta t)\|$ ao valor fixo inicial $\|\xi(0)\|$ (ver Fig. 2.3). Desta forma, substitui-se a equação (2.12) como estimativa para o valor assintótico do expoente de Lyapunov máximo pelo limite a seguir:

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \frac{1}{m\delta t} \sum_{k=1}^m \ln \frac{\|\xi(k\delta t + \delta t)\|}{\|\xi(k\delta t)\|} \quad (2.14)$$

A figura 2.4 apresenta diversas realizações da equação anterior, cada uma com condição inicial $\xi(0)$ aleatoriamente escolhida, para dois valores de densidade[¶] numérica ρ_0 .

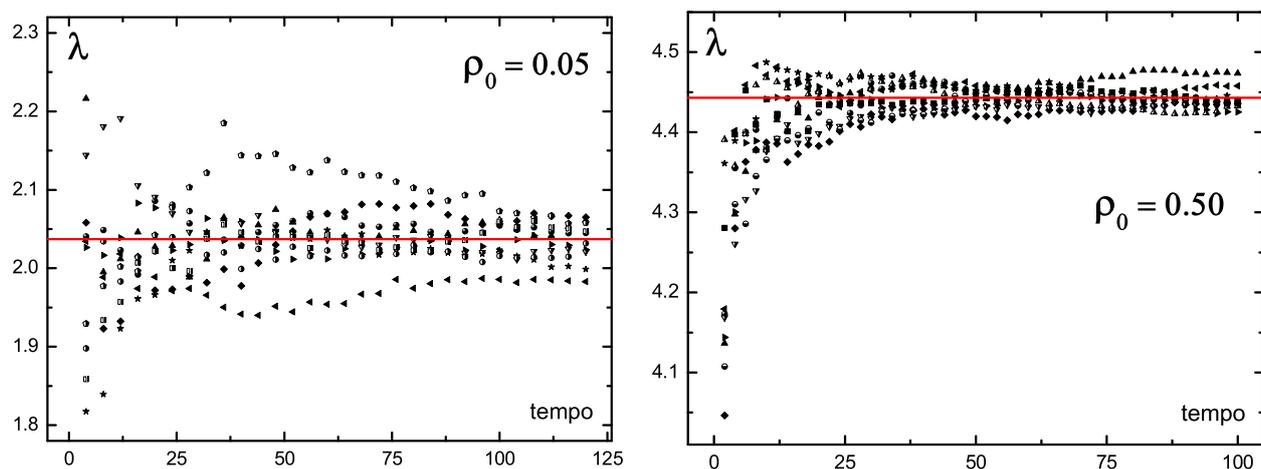


Figura 2.4: Expoente de Lyapunov máximo como função do tempo calculado através do método de Benettin para um sistema interagindo com um potencial do tipo Lennard-Jones. Os gráficos apresentam diversas realizações da equação (2.14) (sem o limite) para dois valores de densidade numérica. Cada símbolo representa uma condição inicial distinta aleatoriamente escolhida. A curva horizontal é o valor médio calculado com a estimativa para o valor assintótico obtido em cada realização. Dados cedidos por C. Anteneodo.

2.4 Médias *temperada e recozida*

No próximo capítulo discutiremos o Método Estocástico, que é uma teoria analítica capaz de obter o expoente de Lyapunov máximo para um sistema hamiltoniano com muitos graus de liberdade. Os resultados obtidos com a teoria serão comparados com os valores numéricos resultantes do Método de Bennetin que acabamos de analisar. No Método Estocástico, com a finalidade de contornarmos dificuldades técnicas importantes, invertemos a ordem entre a operação de média e o cálculo do logaritmo na equação (2.13), definindo:

$$\lambda^* = \frac{1}{m_{\text{ass}}\delta t} \ln \left\langle \frac{\|\xi(m_{\text{ass}}\delta t)\|}{\|\xi(0)\|} \right\rangle \quad (2.15)$$

[¶]Os gráficos das figuras 2.4 e 2.5 estão em unidades reduzidas apropriadas para um sistema interagindo com um potencial do tipo Lennard-Jones. Ver detalhes mais adiante no capítulo 5 e particularmente no apêndice E.

Como veremos, a média teórica será uma média microcanônica. Chamaremos o expoente de Lyapunov λ , calculado através da média do logaritmo, de *temperado* (*quenched*) e o expoente λ^* , calculado através do logaritmo da média, de *recozido* (*annealed*). A validade deste procedimento assenta-se em testes numéricos os quais, como mostrado nos gráficos da figura 2.5, resultam em valores bastante próximos para os expoentes λ e λ^* quando as simulações são realizadas para um sistema interagindo com um potencial do tipo Lennard–Jones, que é o sistema de nosso interesse.

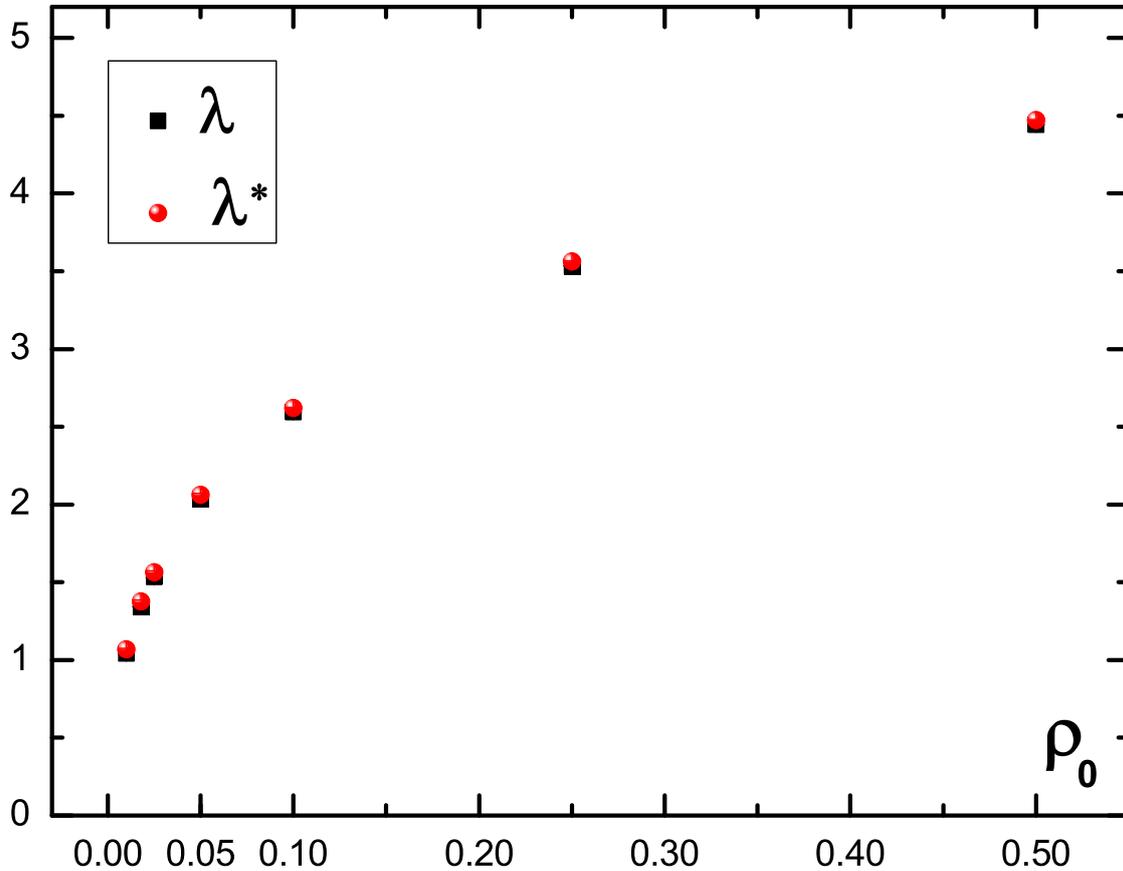


Figura 2.5: Expoente de Lyapunov máximo como função da densidade, com temperatura fixa, calculado através do Método de Bennetin para um sistema interagindo com um potencial do tipo Lennard–Jones. O valor da temperatura é $T = 1.50$ em unidades reduzidas. O gráfico apresenta os resultados para o expoente *temperado* λ (Eq. (2.13)) e *recozido* λ^* (Eq. (2.15)). As incertezas são menores que os símbolos. Mais detalhes sobre a interação do sistema serão apresentados no capítulo 4 e a comparação entre estes resultados e os obtidos através do Método Estocástico, no capítulo 6. Dados cedidos por C. Anteneodo, ver também [27] com resultados equivalentes.

Capítulo 3

Método Estocástico

Neste capítulo, discutiremos um método analítico para obter o expoente de Lyapunov máximo de um sistema hamiltoniano de muitos graus de liberdade. A teoria, chamada de Método Estocástico, foi apresentada em [1] e utilizada em aplicações em [2] e [3], além da Dissertação de Mestrado [4]. Aqui seguiremos de perto o que foi exposto nestas quatro referências.

3.1 Expoente de Lyapunov como média microcanônica

Para uma função hamiltoniana quadrática nos momentos e com potencial U dependente exclusivamente das coordenadas:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^n p_i^2 + U(q_1, \dots, q_n) \quad (3.1)$$

a matriz $\mathbf{A}(t)$, que determina a dinâmica do vetor tangente $\boldsymbol{\xi}(t)$, terá a seguinte estrutura:

$$\mathbf{A}(t) = \nabla \mathbf{X}_H(\mathbf{x}) \Big|_{\mathbf{x}(t)} = \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \mathbf{1}_{n/m} \\ -\mathbf{V}(t) & \mathbb{O} \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

sendo $\mathbf{V}(t) = \mathbf{V}(t; \mathbf{x}_0)$ a hessiana do potencial: matriz $n \times n$ cujos elementos são:

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j}; \quad i, j = 1, 2, \dots, n \quad (3.3)$$

Para referência futura, notemos que $\mathbf{A}(t)$ pode ser decomposto na soma de duas matrizes como a seguir:

$$\mathbf{A}(t) = \mathbf{A}_0 + \alpha \mathbf{A}_1(t) = \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \mathbf{1}_{n/m} \\ \mathbb{O} & \mathbb{O} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \mathbb{O} \\ -\mathbf{V}(t) & \mathbb{O} \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

A matriz \mathbf{A}_0 , que independe do tempo, está associada a evolução de um sistema cuja hamiltoniana é puramente cinética – sem interação. Em todos os resultados subsequentes adotaremos $m = 1$.

É importante observarmos que a equação (3.3) exige que o potencial U seja ao menos duas vezes diferenciável no domínio de interesse e é neste sentido que a expressão *suave* foi

empregada na introdução. Por envolver a hessiana em sua construção, o Método Estocástico não se aplica, por exemplo, ao gás de esferas rígidas estudado por Krylov.

Como discutido no capítulo 2, embora o vetor tangente $\boldsymbol{\xi} = \boldsymbol{\xi}(t; \mathbf{x}_0, \boldsymbol{\xi}_0)$ dependa de $\boldsymbol{\xi}_0 = \boldsymbol{\xi}(0)$, o expoente de Lyapunov máximo é determinado unicamente pela componente de $\boldsymbol{\xi}_0$ ao longo da direção associada a λ_1 . Agora vamos assumir que para qualquer condição inicial \mathbf{x}_0 , a trajetória de fase $\mathbf{x}(t)$ seja ergódica na superfície de energia $\mathcal{H}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = E = \text{cte.}$, acarretando na independência da órbita $\mathbf{x}(t)$ com respeito a \mathbf{x}_0 , o mesmo ocorrendo com $\boldsymbol{\xi}$ e com λ . Para sistemas hamiltonianos com muitos graus de liberdade, é esperado que as regiões do espaço de fases descritas por uma distribuição de probabilidade microcanônica (por uma *medida* microcanônica) sejam muito maiores do que as possíveis regiões regulares [7, 12]. Desta forma, podemos expressar o expoente de Lyapunov como uma média microcanônica com respeito às condições iniciais:

$$\lambda = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \left\langle \ln \|\boldsymbol{\xi}(t; \mathbf{x}_0, \boldsymbol{\xi}_0)\|^2 \right\rangle \quad (3.5)$$

onde fizemos $\|\boldsymbol{\xi}_0\| = 1$ e usamos a definição equivalente elevando a norma ao quadrado e dividindo pelo fator 2 por motivos que ficarão claros na próxima seção. Uma média sobre o logaritmo de uma função apresenta importantes dificuldades técnicas, por isso, trocaremos para a média *recozida*:

$$\lambda \simeq \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \ln \left\langle \|\boldsymbol{\xi}(t; \mathbf{x}_0, \boldsymbol{\xi}_0)\|^2 \right\rangle \quad (3.6)$$

Formalmente podemos obter uma relação entre as equações (3.5) e (3.6) utilizando o truque das réplicas, contudo estas duas expressões são passíveis de testes numéricos e, como vimos na seção 2.4, ambos os expoentes possuem valores bastante próximos para uma interação do tipo Lennard–Jones (ver discussão sobre expoentes *cozido* e *recozido* e sobre a formulação do expoente de Lyapunov no contexto da Mecânica Estatística em [28] e em suas referências).

Ao tratarmos \mathbf{x}_0 como uma variável aleatória com propriedades estatísticas conhecidas (distribuição microcanônica), $\mathbf{V}(t; \mathbf{x}_0)$ define um processo estocástico e a equação (2.7) pode ser considerada uma equação diferencial estocástica. O parâmetro α na equação (3.4) quantifica a magnitude das flutuações nos coeficientes de $\mathbf{V}(t)$. Assumiremos que $\mathbf{A}_1(t) = \mathbf{A}_1(t; \mathbf{x}_0)$ possui um tempo de (auto)correlação τ_c finito de modo que os elementos de $\mathbf{A}_1(t_a)$ e $\mathbf{A}_1(t_b)$ sejam estatisticamente independentes sempre que $|t_a - t_b| \gtrsim \tau_c$, acarretando na fatoração dos momentos: $\langle \mathbf{A}_1(t_a) \mathbf{A}_1(t_b) \rangle = \langle \mathbf{A}_1(t_a) \rangle \langle \mathbf{A}_1(t_b) \rangle$.

3.2 Definição do superoperador $\hat{\mathbf{A}}$ e da matriz densidade ρ

Antes de aplicarmos os métodos utilizados na solução de equações diferenciais estocásticas, notemos, conforme a equação (3.6), que não é necessário conhecermos $\boldsymbol{\xi}(t)$ para o cálculo

de λ , mas sim a sua norma. Baseado nisso, vamos construir a seguinte matriz:

$$\boldsymbol{\xi}\boldsymbol{\xi}^\top = \begin{pmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \\ \vdots \\ \xi_{2n} \end{pmatrix} (\xi_1 \ \xi_2 \ \cdots \ \xi_{2n}) = \begin{pmatrix} \xi_1^2 & \xi_1\xi_2 & \cdots & \xi_1\xi_{2n} \\ \xi_2\xi_1 & \xi_2^2 & \cdots & \xi_2\xi_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \xi_{2n}\xi_1 & \xi_{2n}\xi_2 & \cdots & \xi_{2n}^2 \end{pmatrix}$$

claro está que:

$$\text{Tr} [\boldsymbol{\xi}\boldsymbol{\xi}^\top] = \sum_{i=1}^{2n} \xi_i^2 = \|\boldsymbol{\xi}\|^2$$

Se derivarmos com respeito ao tempo o produto $\boldsymbol{\xi}\boldsymbol{\xi}^\top$ e utilizarmos (2.7), obtemos:

$$\frac{d}{dt} (\boldsymbol{\xi}\boldsymbol{\xi}^\top) = \mathbf{A} \boldsymbol{\xi}\boldsymbol{\xi}^\top + \boldsymbol{\xi}\boldsymbol{\xi}^\top \mathbf{A}^\top = \widehat{\mathbf{A}} \boldsymbol{\xi}\boldsymbol{\xi}^\top \quad (3.7)$$

onde definimos o superoperador linear $\widehat{\mathbf{A}}$. Superoperador no sentido do objeto em que ele atua: ao passo que o operador linear \mathbf{A} atua no vetor $\boldsymbol{\xi}$, o superoperador $\widehat{\mathbf{A}}$ atua na matriz $\boldsymbol{\xi}\boldsymbol{\xi}^\top$. Em analogia com a mecânica quântica, chamaremos o produto $\boldsymbol{\xi}\boldsymbol{\xi}^\top$ de “matriz densidade”, denotando-o por ρ , ou seja:

$$\rho(t) = \boldsymbol{\xi}(t) \boldsymbol{\xi}^\top(t)$$

Desta forma, a equação (3.7) passa a ser escrita como:

$$\frac{d}{dt} \rho(t) = \widehat{\mathbf{A}}(t) \rho(t) \quad (3.8)$$

e, conforme a equação (3.6), o expoente de Lyapunov em termos da média da matriz densidade se escreve:

$$\lambda \simeq \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \ln \langle \text{Tr} \rho(t) \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \ln \text{Tr} \langle \rho(t) \rangle \quad (3.9)$$

Como calcular a média de $\rho(t)$ será discutido na próxima seção. Antes, notemos que a decomposição mostrada em (3.4) para a matriz $\mathbf{A}(t)$ possui seu análogo também no caso do superoperador $\widehat{\mathbf{A}}(t)$. Com efeito, partindo de sua definição dada em (3.7) e utilizando (3.4), obtemos:

$$\begin{aligned} \widehat{\mathbf{A}} \rho &= \mathbf{A} \rho + \rho \mathbf{A}^\top = (\mathbf{A}_0 + \alpha \mathbf{A}_1) \rho + \rho (\mathbf{A}_0 + \alpha \mathbf{A}_1)^\top \\ &= (\mathbf{A}_0 \rho + \rho \mathbf{A}_0^\top) + \alpha (\mathbf{A}_1 \rho + \rho \mathbf{A}_1^\top) \\ &= (\widehat{\mathbf{A}}_0 + \alpha \widehat{\mathbf{A}}_1) \rho \end{aligned} \quad (3.10)$$

No decorrer deste capítulo, definiremos outros objetos que são superoperadores. Todos

serão simbolizados em negrito e com chapéu “ $\hat{}$ ”. Assumiremos que a exponencial de um superoperador admite uma expansão em potências análoga ao caso matricial, por exemplo:

$$e^{t\hat{\mathbf{A}}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{t^k}{k!} \hat{\mathbf{A}}^k = \mathbf{1}_{2n} + t\hat{\mathbf{A}} + \frac{t^2}{2!} \hat{\mathbf{A}}^2 + \dots$$

sendo o primeiro termo da expansão igual a identidade $\mathbf{1}_{2n}$ em virtude dos superoperadores serem aqui definidos quando atuando em matrizes $2n \times 2n$. Desta forma, a exponencial de um superoperador quando aplicada a uma matriz $2n \times 2n$ qualquer \mathbf{Q} pode ser obtida calculando-se termo a termo da expansão, resultado:

$$e^{t\hat{\mathbf{A}}} \mathbf{Q} = e^{t\mathbf{A}} \mathbf{Q} e^{t\mathbf{A}^\top}$$

3.3 Método de van Kampen

Como havíamos comentado, tratando \mathbf{x}_0 como uma variável aleatória, a equação (2.7) assume o caráter de uma equação diferencial estocástica. No entanto, nosso interesse é estudar a evolução da matriz densidade e, por isso, aplicaremos os métodos utilizados na solução de equações estocásticas à equação (3.8) para obter a média de $\rho(t)$ e depois calcular o expoente de Lyapunov através de (3.9). Aqui, apresentaremos brevemente o que é tratado em detalhes e com inúmeros exemplos no livro [29] e no artigo de revisão [30] ambos de autoria de N. G. van Kampen que fez contribuições muito importantes na área.

3.3.1 Expansão em momentos

Iniciaremos passando a equação (3.8) para a representação da interação associada a \mathbf{A}_0 como mostrado a seguir:

$$\rho(t) = e^{t\hat{\mathbf{A}}_0} u(t) \tag{3.11}$$

Derivando a equação anterior com respeito ao tempo, utilizando (3.8) e a decomposição de $\hat{\mathbf{A}}$ mostrada em (3.10), obtemos a equação para a evolução da matriz $u(t)$:

$$\frac{d}{dt} u(t) = \alpha e^{-t\hat{\mathbf{A}}_0} \hat{\mathbf{A}}_1(t) e^{t\hat{\mathbf{A}}_0} u(t) = \alpha \hat{\mathbf{L}}(t) u(t)$$

onde a igualdade mais à direita define o superoperador $\hat{\mathbf{L}}$. Este último resultado possui a solução formal:

$$\begin{aligned} u(t) &= \left[\mathbf{1}_{2n} + \alpha \int_0^t dt_1 \hat{\mathbf{L}}(t_1) + \alpha^2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \hat{\mathbf{L}}(t_1) \hat{\mathbf{L}}(t_2) + \dots \right] u(0) \\ &= \left[\mathbf{1}_{2n} + \sum_{k=1}^{\infty} \alpha^k \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \dots \int_0^{t_{k-1}} dt_k \hat{\mathbf{L}}(t_1) \hat{\mathbf{L}}(t_2) \dots \hat{\mathbf{L}}(t_k) \right] u(0) \end{aligned}$$

Quando os objetos $\widehat{\mathbf{L}}(t_a)$ e $\widehat{\mathbf{L}}(t_b)$ comutam, podemos estender todas as integrais de $t_k = 0$ até $t_k = t$ tendo o cuidado apenas de dividir o respectivo termo da série[‡] por $k!$. No entanto, mesmo quando isso não ocorre, podemos escrever:

$$u(t) = \left[\mathbf{1}_{2n} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\alpha^k}{k!} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \cdots \int_0^{t_{k-1}} dt_k \mathbf{T} \left[\widehat{\mathbf{L}}(t_1) \widehat{\mathbf{L}}(t_2) \cdots \widehat{\mathbf{L}}(t_k) \right] \right] u(0) \quad (3.12)$$

onde introduzimos $\mathbf{T}[\cdots]$ que é o símbolo de ordenamento temporal, sua função é ordenar os termos em ordem decrescente de seus argumentos temporais o que nos possibilita comutar o integrando. Explicitamente, o símbolo $\mathbf{T}[\cdots]$ realiza a seguinte operação:

$$\mathbf{T} \left[\widehat{\mathbf{L}}(t_1) \widehat{\mathbf{L}}(t_2) \right] = \begin{cases} \widehat{\mathbf{L}}(t_1) \widehat{\mathbf{L}}(t_2) & \text{se } t_1 \geq t_2 \\ \widehat{\mathbf{L}}(t_2) \widehat{\mathbf{L}}(t_1) & \text{se } t_1 < t_2 \end{cases}$$

Podemos ainda reescrever a equação (3.12) compactamente como a seguir:

$$u(t) = \mathbf{T} \left[\exp \left(\alpha \int_0^t dt' \widehat{\mathbf{L}}(t') \right) \right] u(0) \quad (3.13)$$

Aparentemente este último resultado é suficiente para resolver o nosso problema, bastaria tirarmos a média de $u(t)$ e depois voltarmos para a representação original usando a equação (3.11). Mas olhemos em mais detalhes a média de $u(t)$:

$$\langle u(t) \rangle = \left[\mathbf{1}_{2n} + \alpha \int_0^t dt_1 \langle \widehat{\mathbf{L}}(t_1) \rangle + \alpha^2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \langle \widehat{\mathbf{L}}(t_1) \widehat{\mathbf{L}}(t_2) \rangle + \cdots \right] u(0) \quad (3.14)$$

onde usamos o fato de $u(0)$ ser uma matriz não aleatória. Os termos sucessivos desta série possuem potências crescentes não apenas do parâmetro α mas também do tempo, sendo válida, portanto, apenas para tempos curtos. Uma maneira rápida de enxergarmos este resultado é supor $\widehat{\mathbf{L}}$ estacionário, desta forma teríamos o primeiro termo da ordem de $(\alpha t)^0$, o segundo da ordem de $(\alpha t)^1$, o terceiro, $(\alpha t)^2$ e assim por diante. Como o expoente de Lyapunov máximo é definido no limite $t \rightarrow \infty$, uma série em potências de αt não é adequada.

3.3.2 Expansão em cumulantes

A equação (3.14) para a média $\langle u(t) \rangle$ é uma expansão em momentos que fornece uma série em potências de (αt) . Uma maneira de contornarmos este inconveniente é usarmos uma expansão em cumulantes. Formalmente os cumulantes são definidos através da função

[‡]Basta lembrarmos que: $\left[\int_0^t dt f(t) \right]^2 = 2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 f(t_1) f(t_2)$.

geratriz de momentos (funcional para o nosso caso):

$$\left\langle \exp \left(-\alpha \int_0^t dt' B(t') \right) \right\rangle = \exp \left(\sum_{k=1}^{\infty} (-\alpha)^k \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \cdots \int_0^{t_{k-1}} dt_k \langle\langle B(t_1) B(t_2) \cdots B(t_k) \rangle\rangle \right)$$

Expandindo a exponencial do lado esquerdo desta equação obtemos uma série em momentos análoga[¶] a (3.14). Após a expansão, tira-se o logaritmo natural de ambos os lados. Realiza-se uma nova expansão, agora da forma $\ln(x+1)$ e compara-se as mesmas potências de α . Ao final deste processo, obtém-se a hierarquia de equações que relaciona os momentos $\langle \cdot \rangle$ com os cumulantes $\langle\langle \cdot \rangle\rangle$ cujo resultado para os dois primeiros termos é:

$$\begin{aligned} \langle B(t) \rangle &= \langle\langle B(t) \rangle\rangle \\ \langle B(t_1) B(t_2) \rangle &= \langle\langle B(t_1) B(t_2) \rangle\rangle + \langle\langle B(t_1) \rangle\rangle \langle\langle B(t_2) \rangle\rangle \end{aligned}$$

E as relações inversas se escrevem:

$$\begin{aligned} \langle\langle B(t) \rangle\rangle &= \langle B(t) \rangle \\ \langle\langle B(t_1) B(t_2) \rangle\rangle &= \langle B(t_1) B(t_2) \rangle - \langle B(t_1) \rangle \langle B(t_2) \rangle \end{aligned} \tag{3.15}$$

Notemos na equação acima que o segundo cumulante é a covariância. Esta relação nos mostra a conveniência em usarmos uma expansão em cumulantes: quando o objeto $B(t_a)$ torna-se estatisticamente independente de $B(t_b)$, e estamos assumindo para o nosso caso que isto ocorre para uma diferença $|t_a - t_b|$ finita, os momentos se fatoram ao passo que os cumulantes se anulam. É dito que os momentos possuem a propriedade do produto e os cumulantes a propriedade de *aglomerado* (*cluster*). Embora não tenhamos explicitado mais termos na equação (3.15), a propriedade de aglomerado se aplica a cumulantes de qualquer ordem, ou seja, $\langle\langle B(t_1) B(t_2) \cdots B(t_k) \rangle\rangle$ é nulo sempre que a seqüência temporal t_1, t_2, \dots, t_k apresentar um hiato da ordem de τ_c .

Vamos aplicar a expansão em cumulantes à equação (3.13). Como dito, dentro do símbolo de ordenamento temporal podemos comutar livremente os objetos $\widehat{\mathbf{L}}(t)$, além disso, a operação de média comuta com $\mathbf{T}[\dots]$. Desta forma, obtemos:

$$\langle u(t) \rangle = \mathbf{T} \left[\exp \left(\alpha \int_0^t dt_1 \langle\langle \widehat{\mathbf{L}}(t_1) \rangle\rangle + \alpha^2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \langle\langle \widehat{\mathbf{L}}(t_1) \widehat{\mathbf{L}}(t_2) \rangle\rangle + \cdots \right) \right] u(0) \tag{3.16}$$

A propriedade de aglomerado dos cumulantes faz com que o primeiro termo na série no argumento da exponencial seja da ordem de αt , o segundo da ordem $(\alpha t)(\alpha \tau_c)$ e o termo geral da ordem $(\alpha t)(\alpha \tau_c)^{k-1}$; estamos lidando então com uma relação linear com o tempo. O

[¶]Estamos assumindo que os objetos $B(t)$ comutam para tempos distintos. Podemos também pensar neles neste momento como funções e não matrizes, sem perda de generalidade.

produto $(\alpha\tau_c)$ é chamado de número de Kubo, sendo o parâmetro perturbativo da expansão em cumulantes. A hessiana $\mathbf{V}(t)$ apresenta invariância por translação temporal devido à dinâmica hamiltoniana, tornando a média de $\widehat{\mathbf{L}}(t)$ estacionária e o cumulante $\langle\langle\widehat{\mathbf{L}}(t_1)\widehat{\mathbf{L}}(t_2)\rangle\rangle$ dependente apenas da diferença $t_1 - t_2$. Substituindo $\tau = t_1 - t_2$ a equação (3.16) fica:

$$\langle u(t) \rangle = \mathbf{T} \left[\exp \left(\alpha t \langle \widehat{\mathbf{L}} \rangle + \alpha^2 t \int_0^t d\tau \langle\langle \widehat{\mathbf{L}}(t) \widehat{\mathbf{L}}(t-\tau) \rangle\rangle + \dots \right) \right] u(0)$$

Podemos substituir o limite superior da integral em τ na equação anterior por $t = \infty$, uma vez que o cumulante se anula quando $\tau \gtrsim \tau_c$. Fazendo isso e passando para a representação original de acordo com a equação (3.11), obtemos a evolução da média da matriz densidade até segunda ordem na expansão em cumulantes:

$$\langle \rho(t) \rangle = e^{t\widehat{\mathbf{\Lambda}}} \rho(0) \quad (3.17)$$

onde utilizamos a seguinte definição para o superoperador $\widehat{\mathbf{\Lambda}}$:

$$\widehat{\mathbf{\Lambda}} = \widehat{\mathbf{A}}_0 + \alpha \langle \widehat{\mathbf{A}}_1 \rangle + \alpha^2 \int_0^\infty d\tau \langle \delta \widehat{\mathbf{A}}_1(t) e^{\tau \widehat{\mathbf{A}}_0} \delta \widehat{\mathbf{A}}_1(t-\tau) e^{-\tau \widehat{\mathbf{A}}_0} \rangle \quad (3.18)$$

Utilizamos também a abreviação: $\delta \widehat{\mathbf{A}}_1(t) = \widehat{\mathbf{A}}_1(t) - \langle \widehat{\mathbf{A}}_1 \rangle$. O símbolo de ordenamento temporal pôde ser dispensado pois, ao truncarmos a série na segunda ordem, o produto dos operadores $\widehat{\mathbf{L}}$ já se encontra em ordem decrescente de seus argumentos temporais.

3.4 Média sobre vetores tangentes iniciais

Com a expansão em cumulantes, obtemos a evolução da média da matriz densidade. O superoperador $\widehat{\mathbf{\Lambda}}$ não depende do tempo, conseqüentemente o expoente de Lyapunov máximo está relacionado com seus autovalores. Mais precisamente, λ é a metade da maior parte real dentre os autovalores do superoperador, relação que decorre ao substituirmos na equação (3.9) a solução para $\langle \rho(t) \rangle$ mostrada em (3.17). Para extrairmos os autovalores, buscaremos uma maneira de escrever explicitamente $\widehat{\mathbf{\Lambda}}$ como uma matriz, para isso, necessitaremos de uma base que o expanda. Como $\widehat{\mathbf{\Lambda}}$ é um superoperador, a base será formada por operadores, isto é, por matrizes. Iniciaremos escrevendo o seguinte resultado:

$$e^{t\widehat{\mathbf{A}}_0} \mathbf{Q} = e^{t\mathbf{A}_0} \mathbf{Q} e^{t\mathbf{A}_0^T} = [\mathbf{1}_{2n} + t\mathbf{A}_0] \mathbf{Q} [\mathbf{1}_{2n} + t\mathbf{A}_0^T] \quad (3.19)$$

onde \mathbf{Q} é uma matriz $2n \times 2n$ qualquer. A igualdade mais à direita vem ao notarmos que \mathbf{A}_0 é uma matriz nilpotente, isto é, $\mathbf{A}_0^k = 0$ para $k \geq 2$, resultado que pode ser diretamente obtido de sua definição em (3.4). Agora consideremos uma matriz simétrica \mathbf{S} também com $2n \times 2n$ entradas. Devido à simetria, a ação de qualquer superoperador sobre \mathbf{S}

pode ser escrita como:

$$\widehat{\Lambda} \mathbf{S} = \Lambda \mathbf{S} + \mathbf{S} \Lambda^\top = \Lambda \mathbf{S} + (\Lambda \mathbf{S})^\top$$

Esta propriedade, juntamente com a equação (3.19) e a definição de $\widehat{\Lambda}$ dada em (3.18) fornece:

$$\widehat{\Lambda} \mathbf{S} = (\mathbf{A}_0 + \alpha \langle \mathbf{A}_1 \rangle) \mathbf{S} + \alpha^2 \int_0^\infty d\tau \left\langle \delta \mathbf{A}_1(t) \left[\delta \widetilde{\mathbf{A}}_1(t-\tau) \mathbf{S} + \mathbf{S} \delta \widetilde{\mathbf{A}}_1^\top(t-\tau) \right] \right\rangle + (\dots)^\top \quad (3.20)$$

onde $(\dots)^\top$ representa todos os termos anteriores transpostos. Definimos também:

$$\delta \widetilde{\mathbf{A}}_1(t-\tau) = e^{\tau \mathbf{A}_0} \delta \mathbf{A}_1(t-\tau) e^{-\tau \mathbf{A}_0^\top} = [\mathbf{1}_{2n} + \tau \mathbf{A}_0] \delta \mathbf{A}_1(t-\tau) [\mathbf{1}_{2n} - \tau \mathbf{A}_0^\top]$$

Agora, substituindo na equação (3.20) as definições das matrizes \mathbf{A}_0 e $\mathbf{A}_1(t)$ mostradas em (3.4), obtemos:

$$\begin{aligned} \widehat{\Lambda} \mathbf{S} = & \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \mathbf{1}_n \\ -\langle \mathbf{V} \rangle & \mathbb{O} \end{pmatrix} \mathbf{S} + 2 \int_0^\infty d\tau \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \mathbb{O} \\ \tau & -\tau^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \langle \delta \mathbf{V}(t) \delta \mathbf{V}(t') \rangle & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & \langle \delta \mathbf{V}(t) \delta \mathbf{V}(t') \rangle \end{pmatrix} \mathbf{S} + \\ & + \int_0^\infty d\tau \left\langle \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \mathbb{O} \\ \delta \mathbf{V}(t) & \mathbb{O} \end{pmatrix} \mathbf{S} \begin{pmatrix} \delta \mathbf{V}(t') & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & \delta \mathbf{V}(t') \end{pmatrix} \right\rangle \begin{pmatrix} \tau & \mathbf{1}_n \\ -\tau^2 & -\tau \end{pmatrix} + (\dots)^\top \quad (3.21) \end{aligned}$$

onde usamos $\delta \mathbf{V}(t) = \mathbf{V}(t) - \langle \mathbf{V} \rangle$ e $t' = t - \tau$; evitamos também escrever explicitamente $\tau \mathbf{1}_n$, certos de não haver confusão. Notemos que com está notação, o cumulante, de acordo com a equação (3.15), se escreve em função do momento:

$$\langle\langle \mathbf{V}(t) \mathbf{V}(t') \rangle\rangle = \langle \delta \mathbf{V}(t) \delta \mathbf{V}(t') \rangle$$

Para tempos longos, o expoente de Lyapunov máximo dominará. Isso significa que λ não depende da orientação do vetor tangente inicial $\boldsymbol{\xi}(0)$ mesmo que este vetor tenha componentes diferentes de zero em diversas direções: o limite mostrado na equação (2.10) converge para λ_1 , o maior dentre os expoentes do espectro de Lyapunov (2.11). Isso nos dá a liberdade de realizar uma média sobre um conjunto ortonormal de vetores tangentes iniciais apropriadamente escolhidos, por exemplo, uma média sobre as $2n$ direções ortogonais do espaço tangente. Como estamos interessados na matriz densidade, vamos escrever:

$$\langle \rho(0) \rangle_{\{\boldsymbol{\xi}_0\}} = \langle \rho(0) \rangle_{\{\rho_0\}} = \frac{1}{2n} \sum_{j=1}^{2n} \rho_0^{(j)} \quad (3.22)$$

onde as matrizes $\rho_0^{(j)}$ possuem a seguinte estrutura:

$$\rho_0^{(1)} = \boldsymbol{\xi}_0^{(1)} \boldsymbol{\xi}_0^{(1)\top} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} (1 \ 0 \ \cdots \ 0) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 0 \end{pmatrix}$$

$$\rho_0^{(2)} = \boldsymbol{\xi}_0^{(2)} \boldsymbol{\xi}_0^{(2)\top} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} (0 \ 1 \ \cdots \ 0) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 0 \end{pmatrix}$$

e assim sucessivamente até $j = 2n$. Desta forma, a equação (3.22) é uma média com pesos iguais para todas as direções. Essa escolha fornece:

$$\langle \rho(0) \rangle_{\{\rho_0\}} = \frac{1}{2n} \mathbf{1}_{2n}$$

A média da matriz densidade num instante t , por sua vez, passa a ser escrita como:

$$\langle \rho(t) \rangle = e^{\hat{\Lambda}t} \langle \rho(0) \rangle_{\{\rho_0\}} = \frac{1}{2n} e^{\hat{\Lambda}t} \mathbf{1}_{2n} \quad (3.23)$$

Este último resultado nos possibilita restringir $\langle \rho(t) \rangle$ ao subespaço gerado pelas matrizes $\hat{\Lambda}^k \mathbf{1}_{2n}$ com $k = 0, 1, 2, \dots$. Isso é mais claramente percebido ao escrevermos a expansão da exponencial como mostrado a seguir:

$$e^{\hat{\Lambda}t} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{t^k}{k!} \hat{\Lambda}^k = \mathbf{1}_{2n} + t \hat{\Lambda} + \frac{t^2}{2!} \hat{\Lambda}^2 + \dots \quad (3.24)$$

Então, se considerarmos o subespaço gerado pela base $\beta = \{ \mathbf{1}_{2n}, \hat{\Lambda} \mathbf{1}_{2n}, \dots, \hat{\Lambda}^k \mathbf{1}_{2n}, \dots \}$, resulta que $\langle \rho(t) \rangle$ estará neste subespaço (ver Fig. 3.1).

A questão que se coloca é: será necessário a base β completa, isto é, deveremos levar em conta todos os termos na expansão mostrada na equação (3.24)? Ou seja, o conjunto de matrizes β é linearmente independente? Não seguiremos o caminho formal para responder esta questão, o que faremos será analisar a estrutura das matrizes obtidas através das sucessivas aplicações do superoperador $\hat{\Lambda}$ sobre a matriz identidade $\mathbf{1}_{2n}$ e buscar simplificações possíveis de forma a diminuir a dimensionalidade da base. Iniciaremos substituindo \mathbf{S} por $\mathbf{1}_{2n}$ na equação (3.21). O resultado é:

$$\hat{\Lambda} \mathbf{1}_{2n} = \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \mathbf{1}_n - \langle \mathbf{V} \rangle \\ \mathbf{1}_n - \langle \mathbf{V} \rangle & \mathbb{O} \end{pmatrix} + 2 \int_0^\infty d\tau \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \tau \langle \delta \mathbf{V}(t) \delta \mathbf{V}(t-\tau) \rangle \\ \tau \langle \delta \mathbf{V}(t) \delta \mathbf{V}(t-\tau) \rangle & (1-\tau^2) \langle \delta \mathbf{V}(t) \delta \mathbf{V}(t-\tau) \rangle \end{pmatrix} \quad (3.25)$$

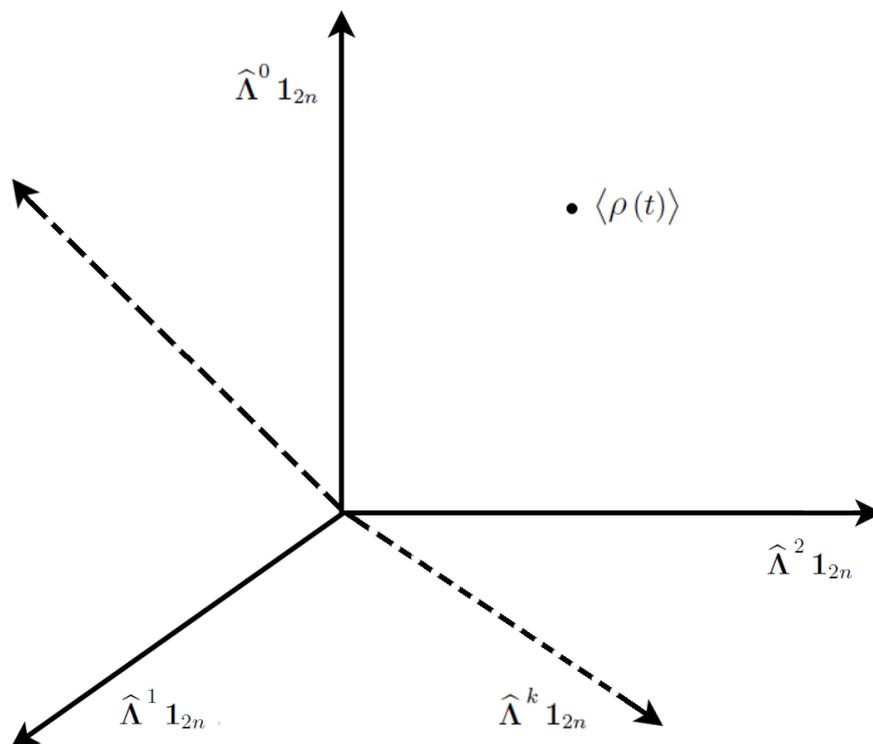


Figura 3.1: Visão esquemática da média da matriz densidade $\rho(t)$ no subespaço expandido pelas matrizes $\hat{\Lambda}^k \mathbf{1}_{2n}$, $k = 0, 1, 2, \dots$.

Para avançarmos na análise, deveremos avaliar com mais detalhes as médias envolvendo a hessiana \mathbf{V} . Como antecipado na equação (3.3), a hessiana é uma matriz $n \times n$, onde n é o número de graus de liberdade, cujos elementos envolvem as derivadas segundas do potencial. A fim de facilitar a descrição, vamos particularizar o resultado assumindo que o sistema em análise seja constituído por N partículas sem estrutura em dimensão 3. Assumiremos também que as partículas são idênticas, o que significa massas iguais no caso de partículas clássicas sem estrutura, fato que terá conseqüências mais adiante. Ao fazermos isso, podemos associar as $n = 3N$ coordenadas generalizadas com o vetor posição das N partículas e escrever o potencial da seguinte maneira:

$$U = U(q_1, q_2, q_3, \dots, q_{3N}) = U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$

sendo \mathbf{r}_i o vetor posição da partícula i , ou seja, $|\mathbf{r}_i|^2 = x_i^2 + y_i^2 + z_i^2$ para um sistema cartesiano de coordenadas. Fisicamente, um potencial que dependa apenas das coordenadas de posição descreve a interação entre moléculas esfericamente simétricas, como as moléculas dos gases nobres (ver [31] para mais detalhes). Desta forma, podemos escrever a matriz \mathbf{V}

como:

$$\mathbf{V} = \underbrace{\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial q_1^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial q_1 \partial q_2} & \frac{\partial^2 U}{\partial q_1 \partial q_3} & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial q_1 \partial q_{3N}} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial q_2 \partial q_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial q_2^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial q_2 \partial q_3} & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial q_2 \partial q_{3N}} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial q_3 \partial q_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial q_3 \partial q_2} & \frac{\partial^2 U}{\partial q_3^2} & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial q_3 \partial q_{3N}} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 U}{\partial q_{3N} \partial q_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial q_{3N} \partial q_2} & \frac{\partial^2 U}{\partial q_{3N} \partial q_3} & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial q_{3N}^2} \end{pmatrix}}_{3N \times 3N \text{ Elementos}} = \underbrace{\begin{pmatrix} \mathbf{V}_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_1} & \mathbf{V}_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2} & \cdots & \mathbf{V}_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_N} \\ \mathbf{V}_{\mathbf{q}_2 \mathbf{q}_1} & \mathbf{V}_{\mathbf{q}_2 \mathbf{q}_2} & \cdots & \mathbf{V}_{\mathbf{q}_2 \mathbf{q}_N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{V}_{\mathbf{q}_N \mathbf{q}_1} & \mathbf{V}_{\mathbf{q}_N \mathbf{q}_2} & \cdots & \mathbf{V}_{\mathbf{q}_N \mathbf{q}_N} \end{pmatrix}}_{N \times N \text{ Matrizes}} \quad (3.26)$$

onde $\mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_j}$ são matrizes 3×3 definidas por:

$$\mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_j} = \frac{\partial^2 U}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_j}$$

Concluimos, então, que o cálculo da média da matriz maior \mathbf{V} , resume-se ao cálculo da média das matrizes menores $\mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_j}$. Notemos que a matriz maior é simétrica com relação as matrizes menores, uma vez que $\mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_j} = \mathbf{V}_{\mathbf{q}_j \mathbf{q}_i}$, embora estas matrizes menores não sejam necessariamente simétricas, com exceção das pertencentes à diagonal[¶]. Observando a equação (3.25), vemos que também é necessário avaliarmos a covariância, isto é, a média do produto de hessianas em dois tempos distintos:

$$\langle \delta \mathbf{V}(t) \delta \mathbf{V}(t - \tau) \rangle = \langle \mathbf{V}(t) \mathbf{V}(t - \tau) \rangle - \langle \mathbf{V}(t) \rangle \langle \mathbf{V}(t - \tau) \rangle \quad (3.27)$$

O produto das médias, termo mais à direita na equação acima, é uma matriz $3N \times 3N$ que também pode ser escrita em termos de matrizes menores 3×3 . Estas matrizes menores escrevem-se:

$$\left[\langle \mathbf{V}(t) \rangle \langle \mathbf{V}(t - \tau) \rangle \right]_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_j} = \sum_{k=1}^N \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_k}(t) \rangle \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_k \mathbf{q}_j}(t - \tau) \rangle \quad (3.28)$$

Situação semelhante ocorre com a média do produto, onde as matrizes menores 3×3 possuem a seguinte estrutura:

$$\langle \mathbf{V}(t) \mathbf{V}(t - \tau) \rangle_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_j} = \sum_{k=1}^N \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_k}(t) \mathbf{V}_{\mathbf{q}_k \mathbf{q}_j}(t - \tau) \rangle \quad (3.29)$$

[¶]Nos referiremos às matrizes menores $\mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_j}$ com $i = j$ como pertencentes à diagonal da matriz maior \mathbf{V} . Embora apenas os elementos da diagonal de $\mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_i}$ estejam verdadeiramente na diagonal de \mathbf{V} .

3.5 Simetrias do potencial

Até este ponto, nenhuma suposição sobre a forma do potencial foi assumida. Sabemos apenas que U descreve a interação entre N partículas idênticas e sem estrutura. Existem, no entanto, simetrias que podemos explorar. Iniciaremos assumindo que $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ seja invariante sobre permutação de seus argumentos. Vamos assumir também invariância por translação:

$$U(\mathbf{r}_1 + \mathbf{a}, \dots, \mathbf{r}_N + \mathbf{a}) = U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (3.30)$$

onde \mathbf{a} é um vetor constante arbitrário. Um sistema isolado, isto é, onde não atuam forças externas, interagindo com um potencial invariante por translação, conserva o momento linear total (ver Lemos [32]). Uma consequência da invariância translacional sobre as matrizes menores $\mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_j}$ advém ao notarmos que, tendo U a propriedade mostrada em (3.30), podemos escrever:

$$\sum_{j=1}^N \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_j} = \vec{0}$$

acarretando:

$$\sum_{j=1}^N \frac{\partial^2 U}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_j} = \sum_{j=1}^N \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_j} = \mathbb{0} \quad (3.31)$$

que será um resultado bastante utilizado mais à frente.

Sob argumentos bastante gerais (ver [31] e [33]), podemos escrever univocamente U como a soma de potenciais de s corpos:

$$U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \Phi^{(1)} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \Phi^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{k>j>i}^N \Phi^{(3)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \quad (3.32)$$

sendo os potenciais $\Phi^{(s)}$, $s = 1, 2, \dots, N$, também invariantes por translação e por permutações de seus argumentos. Devido à invariância por translação, $\Phi^{(1)}$ é uma constante, que pode ser tomada como zero reescalando-se o valor mínimo de U , e o potencial de dois corpos $\Phi^{(2)}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b)$, ou potencial de pares, depende apenas[¶] de $\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b$. Assumiremos também simetria por rotações. Seja R uma rotação euclidiana, se:

$$\Phi^{(s)}(R\mathbf{r}_1, \dots, R\mathbf{r}_s) = \Phi^{(s)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s)$$

dizemos que $\Phi^{(s)}$ é invariante por rotações. Neste caso, $\Phi^{(2)}$ é esfericamente simétrico, isto

[¶]Em virtude da simetria translacional, $\Phi^{(s)}$ depende de $s - 1$ variáveis. Ver apêndice D onde esta propriedade também é tratada.

é, depende da norma euclidiana de seu argumento:

$$\Phi^{(2)}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) = \Phi^{(2)}(|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b|)$$

A força derivada de $\Phi^{(2)}$ com a propriedade acima é central e um sistema isolado interagindo com um potencial deste tipo conserva o momento angular total.

Os gases nobres são satisfatoriamente descritos por um potencial de pares esfericamente simétrico. Em estudos mais detalhados, leva-se em conta o termo de três corpos $\Phi^{(3)}$ cujo efeito nas propriedades termodinâmicas, mesmo nestes casos, podem ser incluídos através de técnicas perturbativas (ver [31]). Quando desprezamos $\Phi^{(1)}$ (uma constante) e todos os outros termos além de $s = 2$ na equação (3.32), obtemos o que comumente é chamado de um fluido simples: um sistema clássico composto por N partículas idênticas e sem estrutura interagindo via soma de potenciais de dois corpos esfericamente simétricos [34]. Então, tratando-se de um fluido simples, podemos escrever:

$$U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{a=1}^{N-1} \sum_{b>1}^N \Phi(|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b|) \quad (3.33)$$

Nos deteremos aqui neste tipo de sistema. Uma consequência imediata de trabalharmos com o potencial da forma (3.33) é ganharmos a simetria das matrizes menores $\mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_j}$ mesmo quando $i \neq j$:

$$(\mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_j})_{ab} = (\mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_j})_{ba} \quad \forall i, j$$

Nas equações subseqüentes, escreveremos simplesmente Φ no lugar de $\Phi^{(2)}$ estando subentendida uma interação de pares.

3.6 Médias da hessiana

Retornemos a atenção novamente à média da hessiana. Com um potencial da forma (3.33), a matriz menor 3×3 $\mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_j}$ se escreve (ver detalhes no apêndice C):

$$\mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_j} = \frac{\partial^2 U}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_j} = \delta_{ij} \sum_{\substack{b=1 \\ b \neq i}}^N \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_b|) - (1 - \delta_{ij}) \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \quad (3.34)$$

Avançando mais um pouco nos cálculos, obtemos:

$$\mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_j} = \begin{cases} \sum_{\substack{b=1 \\ b \neq i}}^N \frac{\partial^2 \Phi(r_{ib})}{\partial \mathbf{r}_i^2} = \sum_{\substack{b=1 \\ b \neq i}}^N [f(r_{ib}) \mathbf{r}_{ib} \mathbf{r}_{ib}^\top + h(r_{ib}) \mathbf{1}_3] & \text{se } i = j \\ -\frac{\partial^2 \Phi(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i^2} = -f(r_{ij}) \mathbf{r}_{ij} \mathbf{r}_{ij}^\top - h(r_{ij}) \mathbf{1}_3 & \text{se } i \neq j \end{cases} \quad (3.35)$$

onde $r_{ab} = |\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b|$ e $\mathbf{1}_3$ é a matriz identidade 3×3 . Definimos também as funções auxiliares $f(r_{ab})$ e $h(r_{ab})$ que envolvem as derivadas do potencial $\Phi(r_{ab})$ como mostrado a seguir:

$$h(r_{ab}) = \frac{1}{r_{ab}} \frac{d\Phi(r_{ab})}{dr_{ab}} \quad \text{e} \quad f(r_{ab}) = \frac{1}{r_{ab}} \frac{dh(r_{ab})}{dr_{ab}} \quad (3.36)$$

O objeto $\mathbf{r}_{ab} \mathbf{r}_{ab}^\top$ é uma matriz simétrica 3×3 que, em coordenadas cartesianas, possui a seguinte estrutura:

$$\mathbf{r}_{ab} \mathbf{r}_{ab}^\top = (\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b)(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b)^\top = \begin{pmatrix} (x_a - x_b)^2 & (x_a - x_b)(y_a - y_b) & (x_a - x_b)(z_a - z_b) \\ (y_a - y_b)(x_a - x_b) & (y_a - y_b)^2 & (y_a - y_b)(z_a - z_b) \\ (z_a - z_b)(x_a - x_b) & (z_a - z_b)(y_a - y_b) & (z_a - z_b)^2 \end{pmatrix}$$

Escrevendo $x_{ab} = x_a - x_b$ com expressões análogas para as coordenadas y e z , obtemos a matriz $\mathbf{r}_{ab} \mathbf{r}_{ab}^\top$ na forma em que será empregada nos cálculos subseqüentes:

$$\mathbf{r}_{ab} \mathbf{r}_{ab}^\top = \begin{pmatrix} x_{ab}^2 & x_{ab} y_{ab} & x_{ab} z_{ab} \\ y_{ab} x_{ab} & y_{ab}^2 & y_{ab} z_{ab} \\ z_{ab} x_{ab} & z_{ab} y_{ab} & z_{ab}^2 \end{pmatrix}$$

Necessitamos calcular $\langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_j} \rangle$. Esta média, já adiantando o resultado, é uma matriz com a seguinte forma:

$$\langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_j} \rangle = \frac{1}{3} \text{Tr} \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_j} \rangle \mathbf{1}_3 \quad (3.37)$$

tanto para $i = j$ quanto para $i \neq j$, devido à simetria rotacional do potencial. Chamamos a atenção para a relação com a identidade $\mathbf{1}_3$ na equação anterior, fato mais relevante no momento. Para demonstrarmos este resultado, olhemos a média envolvendo a matriz $\mathbf{r}_{ab} \mathbf{r}_{ab}^\top$. De acordo com a equação (3.35) deveremos calcular quantidades como a seguir:

$$\langle f(r_{ab}) \mathbf{r}_{ab} \mathbf{r}_{ab}^\top \rangle = \left\langle f(r_{ab}) \begin{pmatrix} x_{ab}^2 & x_{ab} y_{ab} & x_{ab} z_{ab} \\ y_{ab} x_{ab} & y_{ab}^2 & y_{ab} z_{ab} \\ z_{ab} x_{ab} & z_{ab} y_{ab} & z_{ab}^2 \end{pmatrix} \right\rangle \quad (3.38)$$

Independentemente do ensemble escolhido, o cálculo das médias em um sistema clássico envolve integrais sobre as variáveis de posição e momento. Em particular, a média mostrada na equação (3.38) pode se expressa da seguinte maneira:

$$\langle f(r_{ab}) \mathbf{r}_{ab} \mathbf{r}_{ab}^\top \rangle = \int f(r_{ab}) \mathbf{r}_{ab} \mathbf{r}_{ab}^\top F(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N) d^3 r_1 d^3 p_1 \dots d^3 r_N d^3 p_N$$

onde $F(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N)$ é a distribuição de probabilidade no espaço de fases, conforme discutido no apêndice D. Agora consideremos apenas o elemento (1, 1) associado à diagonal

da matriz $\mathbf{r}_{ab} \mathbf{r}_{ab}^\top$. No ensemble canônico[¶], podemos escrever:

$$\left\langle f(r_{ab}) \mathbf{r}_{ab} \mathbf{r}_{ab}^\top \right\rangle_{11} = \left\langle f(r_{ab}) x_{ab}^2 \right\rangle \propto \int f(r_{ab}) x_{ab}^2 f_{2q}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) d^3 r_a d^3 r_b$$

sendo $f_{2q}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) = f_{2q}(r_{ab})$ (fluido simples) a parte configuracional da função de distribuição reduzida de duas partículas. Vamos nos ater no termo mais à direita da equação anterior. Ao realizarmos a mudança das variáveis de integração de \mathbf{r}_a e \mathbf{r}_b para as coordenadas relativas $\mathbf{r}_{ab} = \mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b$ e de centro de massa $\mathbf{R}_{ab} = (\mathbf{r}_a + \mathbf{r}_b)/2$, e tendo em vista que o módulo do jacobiano desta transformação é igual a um, obtemos:

$$\left\langle f(r_{ab}) \mathbf{r}_{ab} \mathbf{r}_{ab}^\top \right\rangle_{11} = \left\langle f(r_{ab}) x_{ab}^2 \right\rangle \propto \int f(r_{ab}) x_{ab}^2 f_{2q}(r_{ab}) d^3 r_{ab} d^3 R_{ab}$$

Escrevendo $x_{ab} = r_{ab} \cos \varphi \sin \theta$ e $d^3 r_{ab} = r_{ab}^2 \sin \theta d\theta d\varphi dr_{ab}$, onde θ e φ são as coordenadas esféricas usuais, a equação anterior fica:

$$\begin{aligned} \left\langle f(r_{ab}) x_{ab}^2 \right\rangle &\propto \int d^3 R_{ab} dr_{ab} f(r_{ab}) r_{ab}^4 f_{2q}(r_{ab}) \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \cos^2 \varphi \sin^3 \theta = \\ &= \frac{4\pi}{3} \int d^3 R_{ab} dr_{ab} f(r_{ab}) r_{ab}^4 f_{2q}(r_{ab}) \propto \left\langle f(r_{ab}) r_{ab}^2 \right\rangle \end{aligned}$$

Procedendo da mesma maneira com os outros elementos da diagonal, veremos que eles são iguais, ou seja:

$$\left\langle f(r_{ab}) x_{ab}^2 \right\rangle = \left\langle f(r_{ab}) y_{ab}^2 \right\rangle = \left\langle f(r_{ab}) z_{ab}^2 \right\rangle = \frac{1}{3} \left\langle f(r_{ab}) r_{ab}^2 \right\rangle$$

Este resultado está em consonância com as condições físicas do problema uma vez que estamos lidando com um sistema que possui isotropia rotacional, não havendo, portanto, direção privilegiada no cálculo das médias[‡]. Argumentos de simetria análogos são empregados, por exemplo, na derivação das propriedades da distribuição de velocidades de Maxwell (ver Reif [35], entre outros).

Vamos avaliar agora as médias envolvendo os elementos de fora da diagonal da matriz $\mathbf{r}_{ab} \mathbf{r}_{ab}^\top$. Como antecipado através da equação (3.37), essas médias são nulas. Para enxergarmos melhor este resultado, consideremos o elemento (1, 2):

$$\left\langle f(r_{ab}) \mathbf{r}_{ab} \mathbf{r}_{ab}^\top \right\rangle_{12} = \left\langle f(r_{ab}) x_{ab} y_{ab} \right\rangle \propto \int f(r_{ab}) x_{ab} y_{ab} f_{2q}(r_{ab}) d^3 r_{ab} d^3 R_{ab}$$

Procedendo como antes, podemos escrever: $x_{ab} = r_{ab} \cos \varphi \sin \theta$ e $y_{ab} = r_{ab} \sin \varphi \sin \theta$. Ao fazermos isso, notaremos que a parte angular da integral se anula. O mesmo ocorrendo com

[¶]Por motivos técnicos e baseado na equivalência entre os ensembles no limite termodinâmico, nossos cálculos analíticos serão realizados no ensemble canônico. Ver seção 6.2.

[‡]Estamos desprezando efeitos de superfície.

os outros elementos de fora da diagonal. Como resultado final, teremos:

$$\langle f(r_{ab}) x_{ab} y_{ab} \rangle = \langle f(r_{ab}) x_{ab} z_{ab} \rangle = \langle f(r_{ab}) y_{ab} z_{ab} \rangle = 0$$

Desta forma, a equação (3.38) fica:

$$\begin{aligned} \langle f(r_{ab}) \mathbf{r}_{ab} \mathbf{r}_{ab}^T \rangle &= \left\langle f(r_{ab}) \begin{pmatrix} x_{ab}^2 & x_{ab} y_{ab} & x_{ab} z_{ab} \\ y_{ab} x_{ab} & y_{ab}^2 & y_{ab} z_{ab} \\ z_{ab} x_{ab} & z_{ab} y_{ab} & z_{ab}^2 \end{pmatrix} \right\rangle = \\ &= \left\langle f(r_{ab}) \frac{r_{ab}^2}{3} \right\rangle \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{3} \text{Tr} \langle f(r_{ab}) \mathbf{r}_{ab} \mathbf{r}_{ab}^T \rangle \mathbf{1}_3 \end{aligned} \quad (3.39)$$

e a média de (3.35) assume a seguinte estrutura:

$$\langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_j} \rangle = \begin{cases} \sum_{\substack{b=1 \\ b \neq i}}^N \left\langle f(r_{ib}) \frac{r_{ib}^2}{3} + h(r_{ib}) \right\rangle \mathbf{1}_3 & \text{se } i = j \\ - \left\langle f(r_{ij}) \frac{r_{ij}^2}{3} + h(r_{ij}) \right\rangle \mathbf{1}_3 & \text{se } i \neq j \end{cases} \quad (3.40)$$

Assim obtivemos o resultado que fora adiantado na equação (3.37).

Para um fluido simples, partículas idênticas e sem estrutura, as médias presentes na equação (3.40) não dependem do específico par de partículas sobre o qual ela é calculada. Por exemplo, considerando a função h em particular, esta independência implica na seguinte igualdade:

$$\langle h(r_{12}) \rangle = \langle h(r_{13}) \rangle = \langle h(r_{47}) \rangle = \dots$$

igualdade esta válida para todos os $N(N-1)/2$ possíveis pares ab distintos entre N partículas idênticas. Esta equivalência estatística significa que, essencialmente, estamos lidando com dois tipos de objetos: a média das matrizes menores $\mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_i}$ da diagonal de \mathbf{V} , todas com o mesmo valor numérico e proporcionais a $\mathbf{1}_3$ independentemente da partícula i , e a média das matrizes menores $\mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_j}$ de fora da diagonal de \mathbf{V} , todas também com o mesmo valor e proporcionais à identidade independentemente do par ij . Vamos denotar a média das matrizes da diagonal como $\langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_1} \rangle$ e as de fora da diagonal como $\langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2} \rangle$, desta

¶As médias $\langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_j} \rangle$, como veremos, dependem da temperatura e da densidade. As constante de proporcionalidade serão na verdade funções destas duas variáveis.

forma, a média da hessiana se escreve:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{V} \rangle &= \begin{pmatrix} \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_1} \rangle & \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2} \rangle & \cdots & \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_N} \rangle \\ \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_2 \mathbf{q}_1} \rangle & \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_2 \mathbf{q}_2} \rangle & \cdots & \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_2 \mathbf{q}_N} \rangle \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_N \mathbf{q}_1} \rangle & \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_N \mathbf{q}_2} \rangle & \cdots & \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_N \mathbf{q}_N} \rangle \end{pmatrix} = \\ &= \frac{1}{3} \text{Tr} \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_1} \rangle \begin{pmatrix} \mathbf{1}_3 & \mathbb{O} & \cdots & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & \mathbf{1}_3 & \cdots & \mathbb{O} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbb{O} & \mathbb{O} & \cdots & \mathbf{1}_3 \end{pmatrix} + \frac{1}{3} \text{Tr} \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2} \rangle \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \mathbf{1}_3 & \cdots & \mathbf{1}_3 \\ \mathbf{1}_3 & \mathbb{O} & \cdots & \mathbf{1}_3 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{1}_3 & \mathbf{1}_3 & \cdots & \mathbb{O} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Ou, ainda:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{V} \rangle &= \frac{1}{3} \text{Tr} \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_1} \rangle \mathbf{1}_{3N} + \frac{1}{3} \text{Tr} \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2} \rangle (\mathbf{Y}_{3N} - \mathbf{1}_{3N}) = \\ &= \frac{1}{3} \text{Tr} \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_1} \rangle \mathbf{1}_{3N} + \frac{1}{3} \text{Tr} \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2} \rangle \tilde{\mathbf{Y}}_{3N} \end{aligned} \quad (3.41)$$

onde as matrizes \mathbf{Y}_{3N} e $\tilde{\mathbf{Y}}_{3N}$ são definidas como a seguir:

$$\mathbf{Y}_{3N} = \begin{pmatrix} \mathbf{1}_3 & \mathbf{1}_3 & \cdots & \mathbf{1}_3 \\ \mathbf{1}_3 & \mathbf{1}_3 & \cdots & \mathbf{1}_3 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{1}_3 & \mathbf{1}_3 & \cdots & \mathbf{1}_3 \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad \tilde{\mathbf{Y}}_{3N} = \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \mathbf{1}_3 & \cdots & \mathbf{1}_3 \\ \mathbf{1}_3 & \mathbb{O} & \cdots & \mathbf{1}_3 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{1}_3 & \mathbf{1}_3 & \cdots & \mathbb{O} \end{pmatrix}$$

Notar que $(\mathbf{Y}_{3N})^2 = N \mathbf{Y}_{3N}$, como consequência:

$$\begin{aligned} (\tilde{\mathbf{Y}}_{3N})^2 &= (\mathbf{Y}_{3N} - \mathbf{1}_{3N})^2 = (\mathbf{Y}_{3N})^2 - 2 \mathbf{Y}_{3N} + \mathbf{1}_{3N} = \\ &= (N - 2) \tilde{\mathbf{Y}}_{3N} + (N - 1) \mathbf{1}_{3N} \end{aligned} \quad (3.42)$$

resultado que será usado mais adiante. Um outro resultado importante, que também será empregado em cálculos subsequentes, é obtido da multiplicação da hessiana \mathbf{V} com a matriz \mathbf{Y}_{3N} . Ao utilizarmos a invariância translacional de U , expressa através da equação (3.31), esta multiplicação resulta:

$$\mathbf{V} \mathbf{Y}_{3N} = \mathbb{O}$$

Conseqüentemente:

$$\begin{aligned} \mathbf{V} \tilde{\mathbf{Y}}_{3N} &= \mathbf{V} (\mathbf{Y}_{3N} - \mathbf{1}_{3N}) = -\mathbf{V} \\ \delta \mathbf{V} \tilde{\mathbf{Y}}_{3N} &= (\mathbf{V} - \langle \mathbf{V} \rangle) \tilde{\mathbf{Y}}_{3N} = \mathbf{V} \tilde{\mathbf{Y}}_{3N} - \langle \mathbf{V} \tilde{\mathbf{Y}}_{3N} \rangle = -\delta \mathbf{V} \end{aligned} \quad (3.43)$$

onde a segunda equação acima advém de $\tilde{\mathbf{Y}}_{3N}$ ser uma matriz constante, não sendo afetada

pela média. Notar também que, devido à igualdade entre as N médias $\langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_i} \rangle$, podemos escrever:

$$\frac{1}{3} \text{Tr} \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_1} \rangle \mathbf{1}_3 = \frac{1}{3N} \text{Tr} \langle \mathbf{V} \rangle \mathbf{1}_3 \quad (3.44)$$

visto que:

$$\text{Tr} \langle \mathbf{V} \rangle = \sum_{i=1}^N \text{Tr} \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_i} \rangle = N \text{Tr} \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_1} \rangle$$

resultado que pode ser diretamente obtido ao tirarmos o traço da equação (3.41). Ao combinarmos a igualdade entre as médias das matrizes menores com a equação (3.31), obtemos:

$$\langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_i} \rangle = - \sum_{j \neq i}^N \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_j} \rangle \Rightarrow \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_1} \rangle = - (N - 1) \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2} \rangle$$

substituindo o lado direito da equação acima em (3.41) e utilizando (3.44), podemos escrever:

$$\langle \mathbf{V} \rangle = \frac{1}{3N} \text{Tr} \langle \mathbf{V} \rangle \left[\mathbf{1}_{3N} - \frac{1}{N-1} \tilde{\mathbf{Y}}_{3N} \right] \quad (3.45)$$

Retornemos a atenção agora a média do produto das hessianas. Como mostrado na equação (3.27), a covariância $\langle \delta \mathbf{V}(t) \delta \mathbf{V}(t - \tau) \rangle$, que envolve o produto das matrizes maiores $3N \times 3N$, pode ser dividida em duas partes: uma envolvendo o produto entre as médias das matrizes menores 3×3 , conforme equação (3.28), e outra envolvendo a média do produto, conforme equação (3.29). Pela propriedade de simetria de translação temporal do sistema, a média das matrizes $\mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_j}$ é uma quantidade independente do tempo. Isso nos possibilita escrever simplesmente:

$$\langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_k}(t) \rangle \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_k \mathbf{q}_j}(t - \tau) \rangle = \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_k} \rangle \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_k \mathbf{q}_j} \rangle$$

sem a necessidade de explicitar a dependência em t . Como a média $\langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_j} \rangle$ é proporcional à identidade (ver Eq. (3.40)), temos que o produto entre as médias também será proporcional à identidade. Logicamente, a invariância por translação temporal afeta a hessiana como um todo e não apenas as matrizes menores separadamente, ou seja:

$$\langle \mathbf{V}(t) \rangle \langle \mathbf{V}(t - \tau) \rangle = \langle \mathbf{V} \rangle^2$$

Ao substituirmos o resultado mostrado em (3.45) na equação anterior, obtemos:

$$\langle \mathbf{V} \rangle^2 = \left[\frac{1}{3N} \text{Tr} \langle \mathbf{V} \rangle \right]^2 \left[\mathbf{1}_{3N} + \frac{1}{(N-1)^2} (\tilde{\mathbf{Y}}_{3N})^2 - \frac{2}{N-1} \tilde{\mathbf{Y}}_{3N} \right]$$

Agora, substituindo $(\tilde{\mathbf{Y}}_{3N})^2$ de acordo com (3.42), vem:

$$\langle \mathbf{V} \rangle^2 = \left[\frac{1}{3N} \text{Tr} \langle \mathbf{V} \rangle \right]^2 \left[\frac{N}{N-1} \mathbf{1}_{3N} - \frac{N}{(N-1)^2} \tilde{\mathbf{Y}}_{3N} \right] \quad (3.46)$$

A equação (3.46) é o resultado para o produto das médias; nos falta avaliar a média do produto das hessianas em dois instantes distintos: $\langle \mathbf{V}(t) \mathbf{V}(t-\tau) \rangle$. Semelhante ao resultado obtido para $\langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_j} \rangle$, a propriedade de isotropia rotacional do nosso sistema torna a média do produto entre as matrizes menores também proporcional à identidade, ou seja:

$$\langle \mathbf{V}(t) \mathbf{V}(t-\tau) \rangle_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_j} = \sum_{k=1}^N \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_k}(t) \mathbf{V}_{\mathbf{q}_k \mathbf{q}_j}(t-\tau) \rangle = \sum_{k=1}^N \frac{1}{3} \text{Tr} \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_k}(t) \mathbf{V}_{\mathbf{q}_k \mathbf{q}_j}(t-\tau) \rangle \mathbf{1}_3$$

Não entraremos nos detalhes aqui (ver argumentação no apêndice C). Desta forma, esta última equação juntamente com a equivalência estatística entre os pares de partículas fornece:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{V}(t) \mathbf{V}(t-\tau) \rangle_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_j} &= \begin{cases} \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_i}(t) \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_i}(t') \rangle + \sum_{k \neq i}^N \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_k}(t) \mathbf{V}_{\mathbf{q}_k \mathbf{q}_i}(t') \rangle & i = j \\ \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_i}(t) \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_j}(t') \rangle + \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_j}(t) \mathbf{V}_{\mathbf{q}_j \mathbf{q}_j}(t') \rangle + \sum_{\substack{k \neq i \\ k \neq j}}^N \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_k}(t) \mathbf{V}_{\mathbf{q}_k \mathbf{q}_j}(t') \rangle & i \neq j \end{cases} \\ &= \begin{cases} \frac{1}{3} \text{Tr} \left[\langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_1}(t) \mathbf{V}_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_1}(t') \rangle + (N-1) \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2}(t) \mathbf{V}_{\mathbf{q}_2 \mathbf{q}_1}(t') \rangle \right] \mathbf{1}_3 & i = j \\ \frac{1}{3} \text{Tr} \left[2 \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_1}(t) \mathbf{V}_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2}(t') \rangle + (N-2) \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2}(t) \mathbf{V}_{\mathbf{q}_2 \mathbf{q}_3}(t') \rangle \right] \mathbf{1}_3 & i \neq j \end{cases} \end{aligned}$$

O análogo da equação (3.45) para a média do produto das hessianas então se escreve:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{V}(t) \mathbf{V}(t') \rangle &= \frac{1}{3} \text{Tr} \left[\langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_1}(t) \mathbf{V}_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_1}(t') \rangle + (N-1) \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2}(t) \mathbf{V}_{\mathbf{q}_2 \mathbf{q}_1}(t') \rangle \right] \mathbf{1}_{3N} + \\ &+ \frac{1}{3} \text{Tr} \left[2 \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_1}(t) \mathbf{V}_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2}(t') \rangle + (N-2) \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2}(t) \mathbf{V}_{\mathbf{q}_2 \mathbf{q}_3}(t') \rangle \right] \tilde{\mathbf{Y}}_{3N} \end{aligned} \quad (3.47)$$

A equação (3.47) acima juntamente com as equações (3.45) e (3.46) são os três resultados mais importantes no momento. Independentemente da complexidade envolvida no cálculo dos objetos presentes nestas equações, vamos escrevê-las, por enquanto, simplesmente como:

$$\langle \mathbf{V} \rangle = \alpha_1 \mathbf{1}_{3N} + \beta_1 \tilde{\mathbf{Y}}_{3N} \quad \text{e} \quad \langle \delta \mathbf{V}(t) \delta \mathbf{V}(t-\tau) \rangle = \alpha_2 \mathbf{1}_{3N} + \beta_2 \tilde{\mathbf{Y}}_{3N} \quad (3.48)$$

Faremos isso para realçar a dependência com as matrizes $\mathbf{1}_{3N}$ e $\tilde{\mathbf{Y}}_{3N}$, que nos será útil na próxima seção.

3.7 Base que expande a média da matriz densidade

Agora estamos aptos a retomar à discussão sobre a dimensionalidade da base que expande a média da matriz densidade $\rho(t)$. Ao substituirmos na equação (3.25) os resultados para $\langle \mathbf{V}(t) \rangle$ e $\langle \delta \mathbf{V}(t) \delta \mathbf{V}(t - \tau) \rangle$ como mostrados em (3.48), obtemos:

$$\begin{aligned} \widehat{\Lambda} \mathbf{1}_{2n} = \widehat{\Lambda} \mathbf{1}_{6N} = & \begin{pmatrix} \mathbb{O} & (1 - \alpha_1) \mathbf{1}_{3N} - \beta_1 \widetilde{\mathbf{Y}}_{3N} \\ (1 - \alpha_1) \mathbf{1}_{3N} - \beta_1 \widetilde{\mathbf{Y}}_{3N} & \mathbb{O} \end{pmatrix} + \\ & + 2 \int_0^\infty d\tau \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \tau (\alpha_2 \mathbf{1}_{3N} - \beta_2 \widetilde{\mathbf{Y}}_{3N}) \\ \tau (\alpha_2 \mathbf{1}_{3N} - \beta_2 \widetilde{\mathbf{Y}}_{3N}) & (1 - \tau^2) (\alpha_2 \mathbf{1}_{3N} - \beta_2 \widetilde{\mathbf{Y}}_{3N}) \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Este resultado nos diz que a expansão da média da matriz densidade até primeira ordem em t (ver equação (3.23) e (3.24)) pode ser expressa da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \langle \rho(t) \rangle &= \frac{1}{6N} e^{\widehat{\Lambda} t} \mathbf{1}_{6N} = \frac{1}{6N} \left[\mathbf{1}_{6N} + t \widehat{\Lambda} \mathbf{1}_{6N} + \dots \right] = \\ &= a_1 \begin{pmatrix} \mathbf{1}_{3N} & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & \mathbb{O} \end{pmatrix} + a_2 \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & \mathbf{1}_{3N} \end{pmatrix} + a_3 \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \mathbf{1}_{3N} \\ \mathbf{1}_{3N} & \mathbb{O} \end{pmatrix} + a_4 \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & \widetilde{\mathbf{Y}}_{3N} \end{pmatrix} + a_5 \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \widetilde{\mathbf{Y}}_{3N} \\ \widetilde{\mathbf{Y}}_{3N} & \mathbb{O} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.49)$$

não nos preocuparemos com os objetos a_i , focaremos, no momento, apenas nas matrizes. Esta última equação nos sugere que estas cinco matrizes formam uma base, que, até primeira ordem em t , expande a média da matriz densidade. No entanto, não pararemos na primeira ordem. Vamos continuar considerando mais um termo na expansão. Para tanto, deveremos analisar a aplicação $\widehat{\Lambda}$ sobre as cinco matrizes presentes na equação (3.49); como todas são simétricas, podemos continuar utilizando a equação (3.21). Ao fazermos isso (os detalhes estão no apêndice A), notaremos que surgirá apenas mais uma matriz além das cinco que já aparecem até a primeira ordem, a saber:

$$\begin{pmatrix} \widetilde{\mathbf{Y}}_{3N} & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & \mathbb{O} \end{pmatrix} \quad (3.50)$$

que também é simétrica. Além disso, a aplicação de $\widehat{\Lambda}$ sobre esta nova matriz não resulta em nenhuma nova matriz. Isso quer dizer que o subespaço expandido por essas seis matrizes, as cinco presentes na equação (3.49) mais a mostrada em (3.50), é completo, no sentido de que qualquer potência do superoperador $\widehat{\Lambda}$ aplicada à identidade $\mathbf{1}_{6N}$ pode ser escrito como uma combinação linear delas:

$$\widehat{\Lambda}^k \mathbf{1}_{6N} = \sum_{i=1}^3 \alpha_{i,k} \mathbf{I}_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{i,k} \widetilde{\mathbf{Y}}_i, \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (3.51)$$

onde passaremos a usar a seguinte definição para as seis matrizes da base:

$$\begin{aligned}
\mathbf{I}_1 &= \begin{pmatrix} \mathbf{1}_{3N} & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & \mathbb{O} \end{pmatrix} & \mathbf{I}_2 &= \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & \mathbf{1}_{3N} \end{pmatrix} & \mathbf{I}_3 &= \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \mathbf{1}_{3N} \\ \mathbf{1}_{3N} & \mathbb{O} \end{pmatrix} \\
\tilde{\mathbf{Y}}_1 &= \begin{pmatrix} \tilde{\mathbf{Y}}_{3N} & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & \mathbb{O} \end{pmatrix} & \tilde{\mathbf{Y}}_2 &= \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & \tilde{\mathbf{Y}}_{3N} \end{pmatrix} & \tilde{\mathbf{Y}}_3 &= \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \tilde{\mathbf{Y}}_{3N} \\ \tilde{\mathbf{Y}}_{3N} & \mathbb{O} \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{3.52}$$

3.8 Elementos matriciais

Lembremos que o expoente de Lyapunov está relacionado com o autovalor de $\hat{\Lambda}$ que possui a maior parte real. Para obtermos os autovalores do superoperador, devemos expressá-lo matricialmente em alguma base. A equação (3.51) nos diz que a média da matriz densidade pode ser escrita como uma combinação linear das matrizes \mathbf{I}_i e $\tilde{\mathbf{Y}}_i$. Em verdade, a equação (3.51) possui um significado mais importante do que pode aparentar. Como está demonstrado no apêndice B, a base formada pelas seis matrizes que aparecem nesta equação, constitui o subespaço relevante na diagonalização de $\hat{\Lambda}$. Desta forma, nosso objeto de interesse passa a ser uma matriz 6×6 dada pelo superoperador $\hat{\Lambda}$ expresso na base β que passaremos a denotar como a seguir:

$$\beta = \left\{ \mathbf{Z}_1, \mathbf{Z}_2, \mathbf{Z}_3, \mathbf{Z}_4, \mathbf{Z}_5, \mathbf{Z}_6 \right\} = \left\{ \mathbf{I}_1, \mathbf{I}_2, \mathbf{I}_3, \tilde{\mathbf{Y}}_1, \tilde{\mathbf{Y}}_2, \tilde{\mathbf{Y}}_3 \right\} \tag{3.53}$$

Pela definição das seis matrizes dada em (3.52), notamos que os elementos da base são mutuamente ortogonais no sentido expresso a seguir:

$$\text{Tr} \left[\mathbf{Z}_j \mathbf{Z}_i^\top \right] \propto \delta_{ij} \quad i, j = 1, 2, \dots, 6$$

Os produtos escalares diferentes de zero, também podem ser diretamente calculados de (3.52), resultando:

$$\begin{aligned}
\text{Tr} \left[\mathbf{Z}_1 \mathbf{Z}_1^\top \right] &= 3N & \text{Tr} \left[\mathbf{Z}_4 \mathbf{Z}_4^\top \right] &= 3N(N-1) \\
\text{Tr} \left[\mathbf{Z}_2 \mathbf{Z}_2^\top \right] &= 3N & \text{Tr} \left[\mathbf{Z}_5 \mathbf{Z}_5^\top \right] &= 3N(N-1) \\
\text{Tr} \left[\mathbf{Z}_3 \mathbf{Z}_3^\top \right] &= 6N & \text{Tr} \left[\mathbf{Z}_6 \mathbf{Z}_6^\top \right] &= 6N(N-1)
\end{aligned} \tag{3.54}$$

Os 36 elementos de $\widehat{\Lambda}$ com respeito a base β mostrada em (3.53) são então calculados[¶] usando:

$$\Lambda_{ij} = \frac{\text{Tr} \left[\widehat{\Lambda} \mathbf{Z}_j \mathbf{Z}_i^\top \right]}{\text{Tr} \left[\mathbf{Z}_i \mathbf{Z}_i^\top \right]} \quad i, j = 1, 2, \dots, 6 \quad (3.55)$$

Chamaremos de $\Lambda_{6 \times 6}$ a matriz 6×6 que representa o superoperador $\widehat{\Lambda}$ na base β . Organiznado a base na ordem em que aparece em (3.53), esta matriz possui a seguinte estrutura:

$$\Lambda_{6 \times 6} = \begin{pmatrix} \Lambda^{\mathbf{II}} & \Lambda^{\mathbf{IY}} \\ \Lambda^{\mathbf{YI}} & \Lambda^{\mathbf{YY}} \end{pmatrix} \quad (3.56)$$

onde $\Lambda^{\mathbf{II}}$, $\Lambda^{\mathbf{IY}}$, $\Lambda^{\mathbf{YI}}$ e $\Lambda^{\mathbf{YY}}$ são matrizes 3×3 . Estas submatrizes estão associadas aos setores da base. Por exemplo, $\Lambda^{\mathbf{II}}$ está associada ao setor \mathbf{I} , sendo que o cálculo de seus nove elementos envolve apenas $\{\mathbf{I}_1, \mathbf{I}_2, \mathbf{I}_3\}$ através da equação (3.55). Chamamos a atenção para a ordem das operações no numerador da equação (3.55), o superoperador deve sempre atuar primeiro na matriz à sua direita:

$$\widehat{\Lambda} \mathbf{Z}_j \mathbf{Z}_i^\top = \left(\widehat{\Lambda} \mathbf{Z}_j \right) \mathbf{Z}_i^\top$$

O resultado completo para todos os elementos de $\Lambda_{6 \times 6}$ encontra-se no apêndice A. Aqui, para ilustrar o procedimento, vamos calcular apenas dois deles. Começemos por Λ_{11} . Pela equação (3.55), vemos que é necessário avaliarmos $\widehat{\Lambda} \mathbf{Z}_1$. Como todas as matrizes da base são simétricas, podemos usar (3.21) mais uma vez, resultando:

$$\widehat{\Lambda} \mathbf{Z}_1 = \widehat{\Lambda} \mathbf{I}_1 = - \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \langle \mathbf{V} \rangle \\ \langle \mathbf{V} \rangle & \mathbb{O} \end{pmatrix} + 2 \int_0^\infty d\tau \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \tau \langle \delta \mathbf{V}(t) \delta \mathbf{V}(t') \rangle \\ \tau \langle \delta \mathbf{V}(t) \delta \mathbf{V}(t') \rangle & \langle \delta \mathbf{V}(t) \delta \mathbf{V}(t') \rangle \end{pmatrix} \quad (3.57)$$

Desta forma:

$$\widehat{\Lambda} \mathbf{Z}_1 \mathbf{Z}_1^\top = \widehat{\Lambda} \mathbf{I}_1 \mathbf{I}_1^\top = - \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \mathbb{O} \\ \langle \mathbf{V} \rangle & \mathbb{O} \end{pmatrix} + 2 \int_0^\infty d\tau \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \mathbb{O} \\ \tau \langle \delta \mathbf{V}(t) \delta \mathbf{V}(t') \rangle & \mathbb{O} \end{pmatrix}$$

que é uma matriz de traço nulo, acarretando, pela equação (3.55), em $\Lambda_{11} = 0$. Consideremos um exemplo mais ilustrativo: vamos calcular Λ_{21} . Podemos aproveitar a equação (3.57) e

[¶]Compara com o problema freqüentemente tratado em Mecânica Quântica. Seja \widehat{A} um operador linear e $\{\varphi_n\}$ uma base ortonormal. Neste caso, $\widehat{A} = \sum_{n,m} A_{nm} |\varphi_n\rangle \langle \varphi_m|$ com $A_{nm} = \langle \varphi_n | \widehat{A} | \varphi_m \rangle = \text{Tr} \left[\widehat{A} (|\varphi_n\rangle \langle \varphi_m|)^\top \right]$. Caso a base não seja ortonormal, mas apenas ortogonal, teremos: $A_{nm} = \frac{\text{Tr} \left[\widehat{A} |\varphi_m\rangle \langle \varphi_n| \right]}{\text{Tr} [|\varphi_n\rangle \langle \varphi_n|]}$ que é análoga a equação (3.55). Ver, por exemplo, Cohen-Tannoudji, Vol. 1 pág. 203 [36].

obter:

$$\widehat{\Lambda} \mathbf{Z}_1 \mathbf{Z}_2^\top = \widehat{\Lambda} \mathbf{I}_1 \mathbf{I}_2^\top = - \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \langle \mathbf{V} \rangle \\ \mathbb{O} & \mathbb{O} \end{pmatrix} + 2 \int_0^\infty d\tau \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \tau \langle \delta \mathbf{V}(t) \delta \mathbf{V}(t') \rangle \\ \mathbb{O} & \langle \delta \mathbf{V}(t) \delta \mathbf{V}(t') \rangle \end{pmatrix}$$

Então, substituindo este último resultado em (3.55) e usando (3.54), vem:

$$\Lambda_{21} = \frac{\text{Tr} [\widehat{\Lambda} \mathbf{I}_1 \mathbf{I}_2^\top]}{\text{Tr} [\mathbf{I}_2 \mathbf{I}_2^\top]} = \frac{2}{3N} \int_0^\infty d\tau \text{Tr} \langle \delta \mathbf{V}(t) \delta \mathbf{V}(t') \rangle$$

3.9 Aproximação isotrópica

A matriz $\Lambda_{6 \times 6}$ possui seis autovalores que necessitamos calcular para obtermos o expoente de Lyapunov. No entanto, três destes autovalores são iguais a zero e os outros três, a menos de correções da ordem de N^{-1} , são os autovalores da matriz Λ^{II} associada ao setor \mathbf{I} da base (ver demonstração no apêndice A). Baseando neste resultado, doravante voltaremos nossa atenção apenas para a matriz Λ^{II} , que passaremos a denotar por $\Lambda_{3 \times 3}$, isto é:

$$\Lambda_{3 \times 3} = \Lambda^{\text{II}}$$

Ao processo de descartar termos da ordem de N^{-1} e obter a equivalência entre as matrizes $\Lambda_{6 \times 6}$ e $\Lambda_{3 \times 3}$ no que tange a seus autovalores, chamaremos de aproximação isotrópica. Formalmente, a aproximação isotrópica consiste em restringir o superoperador $\widehat{\Lambda}$ ao setor \mathbf{I} da base.

Como comentamos na seção anterior, o cálculo completo de todos os 36 elementos de $\Lambda_{6 \times 6}$ encontra-se no apêndice A. Os nove elementos da aproximação isotrópica que formam a matriz $\Lambda_{3 \times 3}$ são:

$$\Lambda_{3 \times 3} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 2 \\ 2\sigma_\lambda^2 \tau_c^{(1)} & -2\sigma_\lambda^2 \tau_c^{(3)} & -2\mu \\ -\mu + 2\sigma_\lambda^2 \tau_c^{(2)} & 1 & -2\sigma_\lambda^2 \tau_c^{(3)} \end{pmatrix} \quad (3.58)$$

onde estamos usando as seguintes definições (compare com os resultados para Λ_{11} e Λ_{21} obtidos na seção anterior):

$$\mu = \frac{1}{3N} \text{Tr} \langle \mathbf{V} \rangle, \quad \sigma_\lambda^2 = \frac{1}{3N} \text{Tr} \langle (\delta \mathbf{V})^2 \rangle \quad (3.59)$$

e:

$$\tau_c^{(k+1)} = \int_0^\infty d\tau \tau^k f_c(\tau) \quad (3.60)$$

sendo $f_c(\tau)$ a função de (auto)correlação normalizada:

$$f_c(\tau) = \frac{1}{3N\sigma_\lambda^2} \text{Tr} \langle \delta \mathbf{V}(0) \delta \mathbf{V}(\tau) \rangle \quad (3.61)$$

Vemos então que, na aproximação isotrópica, o expoente de Lyapunov máximo está associado aos quatro parâmetros: μ e $\sigma_\lambda^2 \tau_c^{(k)}$, $k = 1, 2, 3$. Os parâmetros μ e σ_λ^2 são, respectivamente, a média e variância do processo estocástico $\mathbf{V}(t)$. O tempo característico $\tau_c^{(1)}$ é interpretado como o tempo de correlação de $\mathbf{V}(t)$, sendo $f_c(\tau)$ a função de correlação relevante. Notemos que a normalização de $f_c(\tau)$ é tal que:

$$f_c(0) = \frac{1}{3N\sigma_\lambda^2} \text{Tr} \langle \delta \mathbf{V}(0) \delta \mathbf{V}(0) \rangle = 1$$

Para obtermos os autovalores da matriz $\mathbf{\Lambda}_{3 \times 3}$ mostrada em (3.58), podemos calcular seu polinômio característico da maneira usual através da equação secular:

$$\text{Det} [\mathbf{\Lambda}_{3 \times 3} - \mathbf{L} \mathbf{1}_3] = 0$$

O resultado desta última equação é:

$$\mathbf{L}^3 + a_2 \mathbf{L}^2 + a_1 \mathbf{L} + a_0 = 0, \quad \text{onde:} \quad \begin{cases} a_0 = -4\sigma_\lambda^2 \tau_c^{(1)} + [\mu - 2\sigma_\lambda^2 \tau_c^{(2)}] 4\sigma_\lambda^2 \tau_c^{(3)} \\ a_1 = -4\sigma_\lambda^2 \tau_c^{(2)} + [2\sigma_\lambda^2 \tau_c^{(3)}]^2 + 4\mu \\ a_2 = 4\sigma_\lambda^2 \tau_c^{(3)} \end{cases} \quad (3.62)$$

Dos três autovalores que resultam da solução do polinômio de terceiro grau para \mathbf{L} , um é real e dois são complexos conjugados entre si ($\mathbf{\Lambda}_{3 \times 3}$ é uma matriz real). Seja $\mathbf{L}_{\text{Máx.}}$ o autovalor que possui a maior parte real; o expoente de Lyapunov máximo será a metade da parte real de $\mathbf{L}_{\text{Máx.}}$:

$$\lambda = \frac{1}{2} \text{Re} (\mathbf{L}_{\text{Máx.}}) \quad (3.63)$$

No capítulo 6 calcularemos os parâmetros μ , σ_λ^2 e $\tau_c^{(k)}$. Como veremos, para densidades baixas o suficiente, o termo envolvendo o produto $\sigma_\lambda^2 \tau_c^{(1)}$ na matriz (3.58) será predominante em valor absoluto frente aos termos envolvendo $\sigma_\lambda^2 \tau_c^{(2)}$, $\sigma_\lambda^2 \tau_c^{(3)}$ e μ . Mantendo apenas este termo na equação (3.62) e depois usando (3.63), obtemos uma aproximação para o expoente de Lyapunov alternativa à solução do polinômio característico completo:

$$\lambda \approx \left(\frac{\sigma_\lambda^2 \tau_c^{(1)}}{2} \right)^{1/3} \quad (3.64)$$

Capítulo 4

Gás de Lennard–Jones

Este capítulo é dedicado ao potencial de Lennard–Jones, o potencial de pares esfericamente simétrico utilizado em nosso trabalho. Discutiremos também as modificações necessárias ao método numérico empregado nos capítulos subseqüentes.

4.1 Potencial de Lennard–Jones

Embora tenhamos restringido a teoria desenvolvida no capítulo 3 a um fluido simples, que é um modelo com certo grau de idealização (partículas clássicas idênticas, sem estrutura e interagindo via potencial de pares aditivo), usaremos para descrever a interação entre as partículas o potencial de Lennard–Jones, que é largamente empregado em aplicações físicas reais, tanto em fluidos – líquido ou gás (ver Hansen & McDonald [37]), como em sólidos cristalinos (ver Ashcroft & Mermin [38]). O potencial de Lennard–Jones, definido pela seguinte equação:

$$\Phi^{\text{LJ}}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (4.1)$$

é fortemente repulsivo a curtas distâncias, atrativo a longas e possui dois parâmetros livres. A equação (4.1) é um resultado semi-empírico: sua parte atrativa, proporcional a r^{-6} , possui justificativa teórica, pode ser obtida através da Mecânica Quântica aplicada a átomos neutros e é chamada de interação de van der Waals (ver Bransden & Joachain [39], ver também [40]), além de ir a zero mais rapidamente que r^{-3} , o que assegura a existência do limite termodinâmico em três dimensões (ver Ruelle [33] e Tsallis [21]). A parte repulsiva, proporcional a r^{-12} , não possui justificativa teórica, havendo apenas a necessidade de seu expoente ser maior que 6. O parâmetro constante ε corresponde ao valor mínimo do potencial e $2^{1/6}\sigma$ dá a separação entre as partículas neste ponto de mínimo (quando $\Phi^{\text{LJ}} = 0$, $r = \sigma$, ver figura 4.1). Usando 6 e 12 como os expoentes da parte atrativa e repulsiva, respectivamente, as propriedades termodinâmicas para os gases nobres Ne, Ar, Kr e Xe a baixas densidades, podem ser reproduzidas pelo ajuste dos parâmetros ε e σ usando-se dados obtidos através de experimentos de espalhamento. Desvios da equação (4.1) em estudos mais precisos envolvendo gases nobres são discutidos no livro do Hansen & McDonald [37].

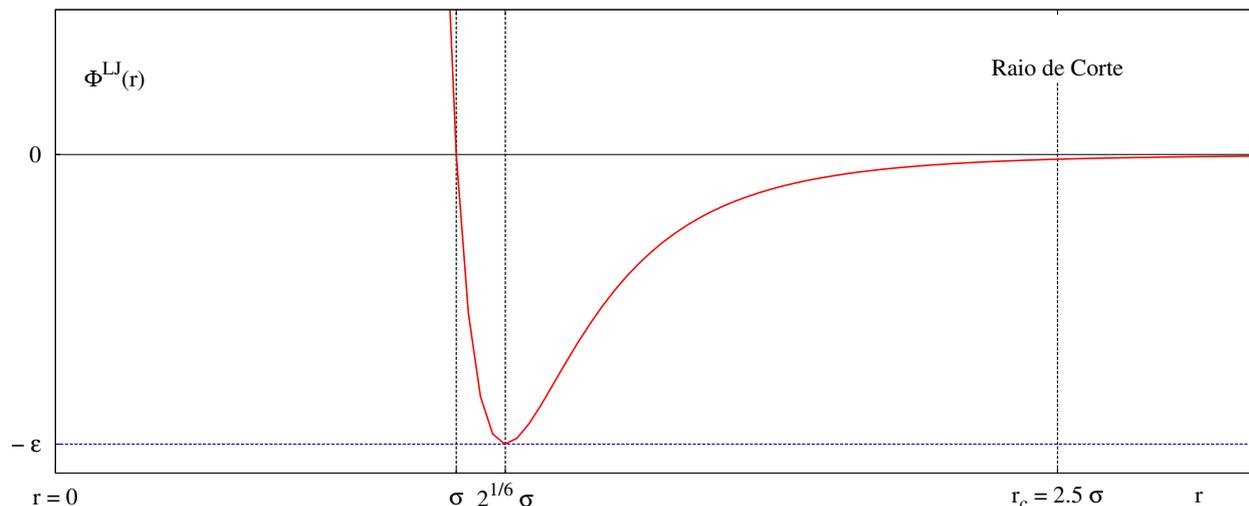


Figura 4.1: Potencial de Lennard–Jones (ver Eq. (4.1)) com destaque para seus pontos importantes. $r_c = 2.5\sigma$ é a distância que será usada como raio de corte nas simulações, conforme discutido no texto.

Tabela 4.1: Parâmetros do potencial de Lennard–Jones para alguns gases nobres (Retirado de Ashcroft & Mermin [38]).

	Ne	Ar	Kr	Xe
ε (eV)	0.0031	0.0104	0.0140	0.0200
σ (Å)	2.74	3.40	3.65	3.98

4.2 Potencial de Lennard–Jones modificado

O potencial de Lennard–Jones aproxima-se de zero conforme a separação entre as moléculas aumenta, sendo este valor alcançado apenas no limite $r \rightarrow \infty$. Isso é um inconveniente quando o intuito é realizar simulações baseadas no método da dinâmica molecular, que será discutido no próximo capítulo. Em dinâmica molecular, forças entre pares de partículas são explicitamente calculadas. Para um sistema constituído de N partículas, isso significa que existem $N(N - 1)/2$ pares distintos sobre o qual deve-se calcular a força, o que demanda um grande tempo computacional. Uma maneira de reduzir este tempo, é definindo um raio de corte r_c a partir do qual a interação seja zero, ou seja, trunca-se o potencial. No entanto, o truncamento gera uma descontinuidade em r_c (ver Fig. 4.2), o que também não é desejado numa simulação. Para contornar este inconveniente, desloca-se o mínimo do potencial pelo valor da descontinuidade gerada pelo truncamento, conforme a equação a seguir:

$$\Phi^s(r) = \begin{cases} \Phi^{\text{LJ}}(r) - \Phi^{\text{LJ}}(r_c) & \text{se } r \leq r_c \\ 0 & \text{se } r > r_c \end{cases} \quad (4.2)$$

onde “s” responde por *Shifted*. Desta forma, obtém-se uma interação que se aproxima de zero suavemente e para um raio finito, conforme o gráfico de baixo na figura 4.2.

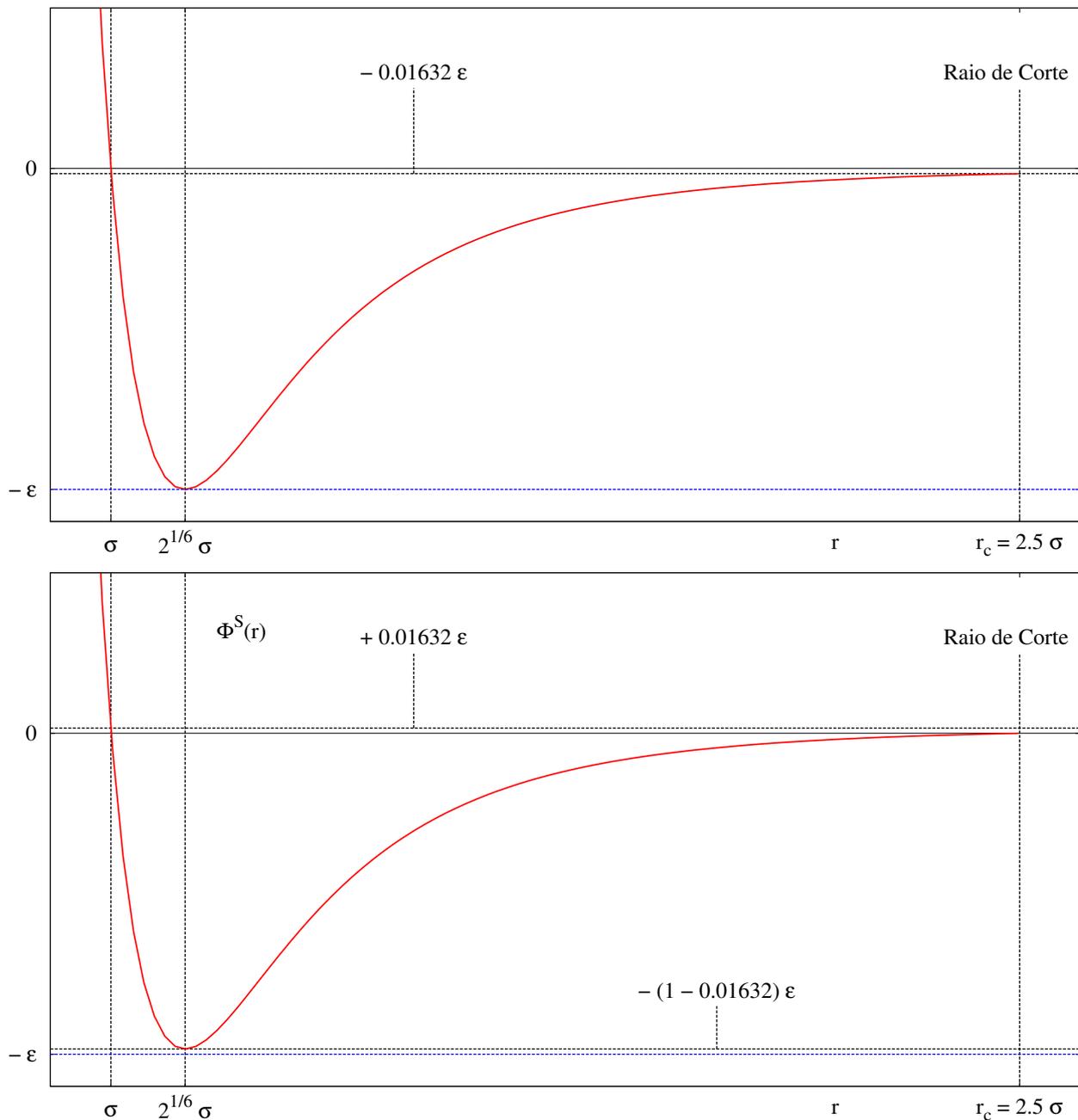


Figura 4.2: Acima: Potencial de Lennard–Jones truncado. Perceba que ele não é contínuo no raio de corte. O valor da descontinuidade para $r_c = 2.5\sigma$ é $\Phi^{\text{LJ}}(r_c) \approx -0.01632\epsilon$ como indicado. Abaixo: Potencial de Lennard–Jones deslocado (ver Eq. (4.2)). Para $r = \sigma$, temos $\Phi^S(\sigma) \approx +0.01632\epsilon$. Para melhorar a visualização, a origem $r = 0$ está à esquerda da figura em ambos os gráficos.

Um dos principais motivos de se buscar uma função que não possua descontinuidades, no que concerne aos cálculos numéricos, reside na conservação da energia. Um sistema descrito por uma hamiltoniana da forma (3.1) conserva a energia, fato que não se observa em simulações mesmo usando-se apenas funções contínuas. Isso ocorre devido às inerentes limitações computacionais quanto à precisão: os arredondamentos internos dos processadores transformam inevitavelmente funções contínuas em descontínuas. O que se busca, então, é minimizar estes erros evitando-se introduzir funções que sejam *a priori* descontínuas. Quanto

aos erros de arredondamento internos e inevitáveis, busca-se uma relação de compromisso entre tempo de simulação e conservação da energia total: quando maior a precisão utilizada, melhores serão os resultados, porém com uma duração maior; havendo um limite nesta conservação associado à precisão máxima da máquina usada. É importante comentar que é permitido a energia flutuar, desde que as flutuações sejam limitadas e que, caso haja necessidade, seja possível realizar correções posteriores. Na série de trabalhos *Computer “Experiments” on Classical Fluids* de Verlet *et al.* [41–44], por exemplo, as simulações foram realizadas com o potencial apenas truncado, ou seja, descontínuo. Voltaremos à discussão sobre conservação da energia no próximo capítulo.

O potencial mostrado na equação (4.2) foi e é bastante utilizado em trabalhos que estudam propriedades de sistemas tipo Lennard–Jones (*e.g.*, [27, 45]). Embora ele seja contínuo, sua primeira derivada (a força) não o é. Os objetos que necessitamos simular dependem, por exemplo, da função $f(r)$ definida em (3.36) que envolve a segunda derivada de $\Phi(r)$. Optamos então por utilizar não o potencial (4.2), mas uma modificação, primeiramente proposta em [46], que possua também a primeira derivada contínua, a saber:

$$\Phi^{\text{SF}}(r) = \begin{cases} \Phi^{\text{LJ}}(r) - \Phi^{\text{LJ}}(r_c) - \frac{1}{2r_c} \left. \frac{d\Phi^{\text{LJ}}(r)}{dr} \right|_{r_c} (r^2 - r_c^2) & \text{se } r \leq r_c \\ 0 & \text{se } r > r_c \end{cases} \quad (4.3)$$

onde “SF” responde por *Shifted–Force*; o *Shifted* vem do deslocamento realizado no potencial de Lennard–Jones original para deixá-lo contínuo após o truncamento e o *Force*, do segundo deslocamento para deixar a derivada contínua, ou seja, a força (ver Allen & Tildesley [47]). O gráfico da equação (4.3) é mostrado na figura 4.3. Para referência futura, as funções auxiliares h e f calculadas utilizando-se o potencial $\Phi^{\text{SF}}(r)$ para $r \leq r_c$ são dadas por:

$$\begin{aligned} h(r) &= \frac{1}{r} \frac{d\Phi^{\text{SF}}(r)}{dr} = -24\varepsilon \left[\left(2 \frac{\sigma^{12}}{r^{14}} - \frac{\sigma^6}{r^8} \right) + \left(-2 \frac{\sigma^{12}}{r_c^{14}} + \frac{\sigma^6}{r_c^8} \right) \right] = \frac{\varepsilon}{\sigma^2} h^*(r^*) \\ f(r) &= \frac{1}{r} \frac{dh(r)}{dr} = 96\varepsilon \left[7 \frac{\sigma^{12}}{r^{16}} - 2 \frac{\sigma^6}{r^{10}} \right] = \frac{\varepsilon}{\sigma^4} f^*(r^*) \end{aligned} \quad (4.4)$$

onde o asterisco “*” indica unidades reduzidas, conforme discutido no apêndice E.

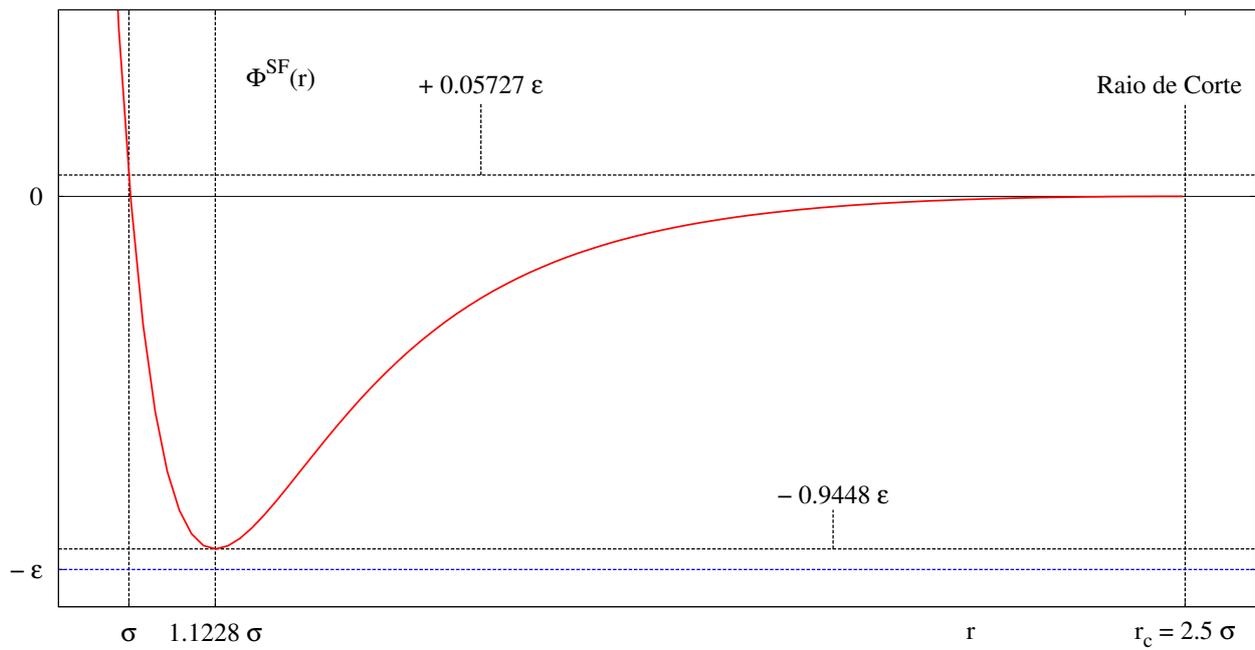


Figura 4.3: Potencial de Lennard–Jones truncado, deslocado e deslocado na força (*Shifted-Force*), conforme equação (4.3). Este é o potencial utilizado em nossas simulações. Perceba que ele é contínuo no raio de corte $r_c = 2.5\sigma$, assim como sua primeira derivada. Para melhorar a visualização, a origem $r = 0$ está à esquerda da figura.

Capítulo 5

Dinâmica Molecular: Teoria

Neste capítulo trataremos do método de simulação chamado Dinâmica Molecular. Daremos uma idéia geral sobre o assunto com ênfase na construção do programa principal, cujos resultados usaremos para testar elementos da teoria exposta no capítulo 3. A principal referência utilizada é o livro do Allen & Tildesley [47].

5.1 Dinâmica Molecular

O comportamento microscópico da matéria em seu estado sólido, líquido ou gasoso, normalmente é simulado de duas maneiras: pelo método estocástico de Monte Carlo (MC) ou através do método determinístico da Dinâmica Molecular (MD). Em nosso trabalho utilizamos simulações MD que possuem a vantagem de permitir o estudo de quantidades dinâmicas, como a função de correlação $f_c(\tau)$ definida em (3.61). Simulações MD baseiam-se na evolução clássica, newtoniana, das trajetórias das partículas, isto é, consistem em computar a trajetória no espaço de fases de uma coleção de moléculas que individualmente obedecem a leis clássicas do movimento. O ponto de partida no método da Dinâmica Molecular é uma descrição microscópica precisa do sistema físico em análise. Como nosso interesse será simular um fluido simples, cujas partículas não possuem estrutura, uma descrição precisa assenta-se na solução das equações de movimento para N partículas pontuais, interagindo aos pares de acordo com o potencial de Lennard–Jones $\Phi^{\text{SF}}(r)$ discutido no capítulo 4, não existindo a necessidade de incluir graus de liberdade internos, tais como rotação e vibração, como ocorre no estudo de moléculas complexas.

5.2 Médias em simulações MD

Médias de ensemble não são acessíveis em simulações MD. Uma quantidade \mathcal{A} dependente das variáveis canônicas é avaliada, em Dinâmica Molecular, ao longo de uma trajetória no espaço de fases, de tal forma que a média acessível é uma média temporal:

$$\langle \mathcal{A} \rangle_{\text{Tempo}} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t \mathcal{A}(\mathbf{x}(\tau)) \, d\tau \quad (5.1)$$

onde utilizamos a notação do capítulo 2, denotando por \mathbf{x} um ponto no espaço de fases. Supondo que a dinâmica seja ergódica, a média temporal da equação anterior é assumida

como idêntica à média no ensemble apropriado:

$$\langle \mathcal{A} \rangle_{\text{Tempo}} = \langle \mathcal{A} \rangle \quad (5.2)$$

Não é possível realizarmos uma simulação com duração infinita, como sugere a equação (5.1). Podemos acompanhar a evolução do sistema por um período longo, porém finito. Desta forma, a igualdade (5.2), numa simulação, é entendida no sentido aproximado a seguir:

$$\langle \mathcal{A} \rangle \approx \langle \mathcal{A} \rangle_{\text{Tempo}} = \frac{1}{t_{\text{obs}}} \int_0^{t_{\text{obs}}} \mathcal{A}(\mathbf{x}(t)) dt \quad (5.3)$$

onde t_{obs} é o tempo de observação, ou seja, a duração efetiva da simulação. Como veremos mais à frente, o intervalo $t = [0, t_{\text{obs}}]$ não corresponde ao tempo total da simulação, $t = 0$ demarca o início da fase das *medições*, existindo todo um intervalo preliminar utilizado para a *equilibração* do sistema.

Discussão acerca da hipótese ergódica, no contexto das simulações computacionais, pode ser encontrada no livro de Allen & Tildesley, citado mais acima, e no livro de Heermann [48].

5.3 Ensembles em simulações MD

Nossas simulações foram realizadas no ensemble microcanônico ou NVE , onde o número de partículas N , o volume V e a energia total E são mantidos fixos durante a evolução. Embora não seja o único possível, o ensemble microcanônico é o ensemble natural para simulações em Dinâmica Molecular, uma vez que um sistema clássico, com a dinâmica determinada pela hamiltoniana (3.1), conserva a energia e, numa simulação MD convencional, as equações de movimento para um número N fixo de partículas são integradas numericamente em uma célula de volume V também fixo[¶]. Particular referência com discussão de como obter trajetórias no espaço de fases que respeitam o ensemble canônico ou NVT é o artigo de S. Nosé [49].

5.3.1 Exemplo: Temperatura

Para uma função hamiltoniana quadrática nas velocidades, podemos utilizar o teorema da equipartição da energia:

$$\frac{1}{2} m \sum_{i=1}^N v_i^2(t) = \frac{3}{2} N \kappa_B \mathcal{T}(t) \quad \Rightarrow \quad \mathcal{T}(t) = \frac{m}{3N \kappa_B} \sum_{i=1}^N v_i^2(t) \quad (5.4)$$

No ensemble microcanônico, a temperatura não é uma grandeza fixa. Para obtermos a temperatura termodinâmica $\langle T \rangle = T$, deveremos, de acordo com a equação (5.3), efetuar uma média sobre a trajetória no espaço de fases associada à temperatura instantânea $\mathcal{T}(t)$. Como a trajetória gerada durante a simulação não é contínua, a média deve ser calculada

[¶]Rigorosamente, temos um subconjunto do ensemble microcanônico denotado por $NVE\mathbf{P}$, pois, para um sistema isolado, também há a conservação do momento linear total \mathbf{P} .

sobre valores discretos, isto é, sobre diversas medições de $\mathcal{T}(t)$. Se foram realizadas M medições no decorrer da simulação, teremos:

$$T \approx \langle \mathcal{T}(t) \rangle_{\text{Tempo}} = \frac{1}{M} \sum_{\tau=1}^M \mathcal{T}(\tau)$$

É oportuno mencionarmos o modo de calcularmos funções de correlação em uma simulação. Se M medições forem tomadas em intervalos de Δt igualmente espaçados, teremos para a (auto)correlação não normalizada de uma determinada quantidade \mathcal{A} :

$$\langle \mathcal{A}(0) \mathcal{A}(n \Delta t) \rangle_{\text{Tempo}} = \frac{1}{M-n} \sum_{m=1}^{M-n} \mathcal{A}(m \Delta t) \mathcal{A}([m+n] \Delta t) \quad (5.5)$$

com $n = 0, 1, 2, \dots, < M$. Esta equação será aplicada para obtermos $f_c(\tau)$ ($\tau = n\Delta t$) no capítulo 6.

É possível estimarmos uma incerteza estatística para os valores médios obtidos em simulações MD. Através das M medições de \mathcal{A} , a variância, $\sigma^2(\mathcal{A})$, é calculada usando:

$$\sigma^2(\mathcal{A}) = \frac{1}{M} \sum_{\tau=1}^M [\mathcal{A}(\tau) - \langle \mathcal{A} \rangle_{\text{Tempo}}]^2 = \langle \mathcal{A}^2 \rangle_{\text{Tempo}} - \langle \mathcal{A} \rangle_{\text{Tempo}}^2$$

Se os resultados das medições forem estatisticamente independentes, a variância da média será:

$$\sigma^2(\langle \mathcal{A} \rangle) = \frac{\sigma^2(\mathcal{A})}{M}$$

O desvio padrão obtido através da variância da média, $\sqrt{\sigma^2(\mathcal{A})/M}$, é a estimativa mais simples para o erro estatístico dos resultados computacionais.

5.4 Algoritmo de integração

Um dos métodos mais utilizados para integração das equações de movimento é o algoritmo inicialmente empregado por Verlet no estudo das propriedades de um fluido interagindo com um potencial de Lennard–Jones (Verlet, 1967 [41]). O método consiste na solução das $3N$ equações acopladas de Newton: $m \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i$. Para deduzi-lo, realiza-se uma expansão em Taylor da posição em torno de $\delta t = 0$ para frente e para trás no tempo:

$$\mathbf{r}_i(t \pm \delta t) = \mathbf{r}_i(t) \pm \delta t \dot{\mathbf{r}}_i(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \ddot{\mathbf{r}}_i(t) \pm \mathcal{O}(\delta t^3)$$

Somando e subtraindo estas duas expressões, obtemos o algoritmo de Verlet:

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \delta t) + \frac{1}{m}\delta t^2 \mathbf{F}_i(t) + \mathcal{O}(\delta t^4) \quad (5.6a)$$

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{1}{2\delta t} [\mathbf{r}_i(t + \delta t) - \mathbf{r}_i(t - \delta t)] + \mathcal{O}(\delta t^2) \quad (5.6b)$$

A velocidade $\mathbf{v} = \dot{\mathbf{r}}$ não é necessária para computar a trajetória, porém ela entra no cálculo da energia. Perceba que o erro na posição é menor do que o da velocidade e que seu cálculo encontra-se sempre um passo na frente. Em nosso trabalho não utilizamos o algoritmo original de Verlet mas uma modificação denominada *Velocity Verlet* de 1982. Embora sua aplicação seja um pouco mais complexa, pois envolve um passo a mais, o Velocity Verlet possui a vantagem de sincronizar a evolução da posição e da velocidade e diminuir erros de arredondamentos. Sua estrutura é:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i(t + \delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2m} \delta t^2 \mathbf{F}_i(t) \\ \mathbf{v}_i(t + \delta t) &= \mathbf{v}_i(t + \delta t/2) + \frac{1}{2m} \delta t \mathbf{F}_i(t + \delta t) \end{aligned} \quad (5.7)$$

sendo a velocidade no passo intermediário calculada através de:

$$\mathbf{v}_i(t + \delta t/2) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2m} \delta t \mathbf{F}_i(t)$$

Embora não seja um resultado imediato, o par de equações (5.7) que define o algoritmo Velocity Verlet, é equivalente à equação (5.6a) que fornece a trajetória no algoritmo de Verlet original (ver [50]). Discussão sobre os motivos que tornam os algoritmos de Verlet, ainda que simples, tão eficientes quanto esquemas de integração de ordem maior, pode ser encontrada em [37]. No quadro a seguir é apresentado esquematicamente os três passos que implementam o Velocity Verlet em um programa:

```
=====
Velocity Verlet
=====
Inicialmente temos:   $\mathbf{r}(t)$ ,  $\mathbf{v}(t)$  e  $\mathbf{F}(t)$  para as  $N$  partículas.
1 - Calculamos  $\mathbf{r}(t + \delta t)$  usando  $\mathbf{r}(t)$ ,  $\mathbf{v}(t)$  e  $\mathbf{F}(t)$ 
   Calculamos  $\mathbf{v}(t + \delta t/2)$  usando  $\mathbf{v}(t)$  e  $\mathbf{F}(t)$ 
   Agora temos:   $\mathbf{r}(t + \delta t)$ ,  $\mathbf{v}(t + \delta t/2)$  e  $\mathbf{F}(t)$ 
2 - Calculamos  $\mathbf{F}(t + \delta t)$  usando as distancias  $\mathbf{r}(t + \delta t)$ 
   Agora temos:   $\mathbf{r}(t + \delta t)$ ,  $\mathbf{v}(t + \delta t/2)$  e  $\mathbf{F}(t + \delta t)$ 
3 - Calculamos  $\mathbf{v}(t + \delta t)$  usando  $\mathbf{v}(t + \delta t/2)$  e  $\mathbf{F}(t + \delta t)$ 
   Temos no final:   $\mathbf{r}(t + \delta t)$ ,  $\mathbf{v}(t + \delta t)$  e  $\mathbf{F}(t + \delta t)$ 
=====
```

5.4.1 Escolha do passo δt

A escolha do tamanho do passo δt de integração das equações do movimento é baseada na conservação da energia total. Cada algoritmo possui suas particularidades no tocante à conservação da energia no decorrer da simulação, mas, normalmente, quanto menor o δt , melhor serão os resultados, isto é, menores serão as flutuações. Um passo muito grande pode até mesmo resultar num deslocamento secular da energia total.

Tratando os átomos do sistema como esferas rígidas com diâmetro igual ao parâmetro de Lennard–Jones σ (ver tabela 4.1), podemos estimar o intervalo de tempo médio τ entre colisões sucessivas usando[¶]:

$$\tau = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 \rho_0 v_{\text{rms}}} \quad (5.8)$$

onde d é o diâmetro, ρ_0 é a densidade numérica e v_{rms} a velocidade quadrática média que, para o caso de uma distribuição maxwelliana de velocidades, a saber:

$$P(v, T) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi\kappa_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2\kappa_B T}} \quad (5.9)$$

só depende da temperatura: $v_{\text{rms}} = \sqrt{3\kappa_B T/m}$. Se usarmos o parâmetro d e a massa m referentes ao Ar ($d_{\text{Ar}} = \sigma_{\text{Ar}} = 3.40 \times 10^{-10} \text{ m}$ e $m_{\text{Ar}} = 6.63 \times 10^{-26} \text{ Kg}$), a densidade $\rho_0 = 1.27 \times 10^{28}/\text{m}^3$ e a temperatura $T = 179 \text{ K}$, obtemos:

$$\tau \approx 4.6 \times 10^{-13} \text{ s}$$

Um nível de conservação da energia aceitável para o Ar sob tais condições é obtido com passos de 10^{-14} s , ou seja, uma ordem de grandeza menor que a estimativa para o tempo médio entre colisões sucessivas (resultado fisicamente razoável, ver [37]).

O cálculo que acabamos de realizar foi feito em unidades físicas que, conforme discutido no apêndice E, não são convenientes em simulações computacionais; por isso, trabalharemos com unidades reduzidas. Por exemplo, para o caso do Ar, $\rho_0 = 1.27 \times 10^{28}/\text{m}^3$ corresponde à $\rho_0^* = 0.50$ em unidades reduzidas e $T = 179.7 \text{ K}$ à $T^* = 1.50$ (ver tabela E.2 para uma comparação entre unidades físicas e reduzidas de diversas grandezas para o Ar e Ne).

O tamanho do passo utilizado em nossas simulações foi $\delta t^* = 0.001$ que, continuando com o exemplo do Ar, corresponde à $\delta t = 2.16 \times 10^{-15} \text{ s}$. Isso significa que uma simulação com um milhão de passos, duração típica das simulações aqui realizadas, corresponde a uma evolução real do sistema da ordem de $10^{-9} \text{ s} = 1 \text{ ns}$.

[¶]Para uma dedução intuitiva desta expressão ver Nussenzveig [51], Pág. 256, para uma mais rigorosa, ver Sone [52], Pág. 551.

5.5 Condições de contorno periódicas e convenção da imagem mínima

Simulações ocorrem em regiões delimitadas espacialmente, que possuem forma e tamanho adequados. Podemos considerar os limites como paredes rígidas contra as quais os átomos colidem quando rumam para o exterior. No caso de um sistema tridimensional homogêneo com N átomos e densidade correspondente a um líquido ou gás, aproximadamente $N^{2/3}$ destes átomos estarão em regiões próximas as paredes. Em sistemas macroscópicos isso implica que apenas uma pequena fração dos átomos sofrerá os efeitos das bordas, prevalecendo então as propriedades referentes ao interior do sistema (propriedades de *bulk*). Com efeito, para N da ordem do número de Avogadro apenas 1 a cada 10^8 átomos estará em regiões próximas às paredes. Já o mesmo não ocorre para valores N típicos utilizados em simulações MD, que são da ordem de 10^2 e 10^3 átomos, $N = 108$ para o nosso caso particular. Para estes valores, 50 % ou mais dos átomos encontram-se em regiões cujos efeitos das bordas são relevantes. A menos que o interesse seja estudar a influência das paredes rígidas sobre o sistema, uma maneira de suplantá-las deve ser buscada.

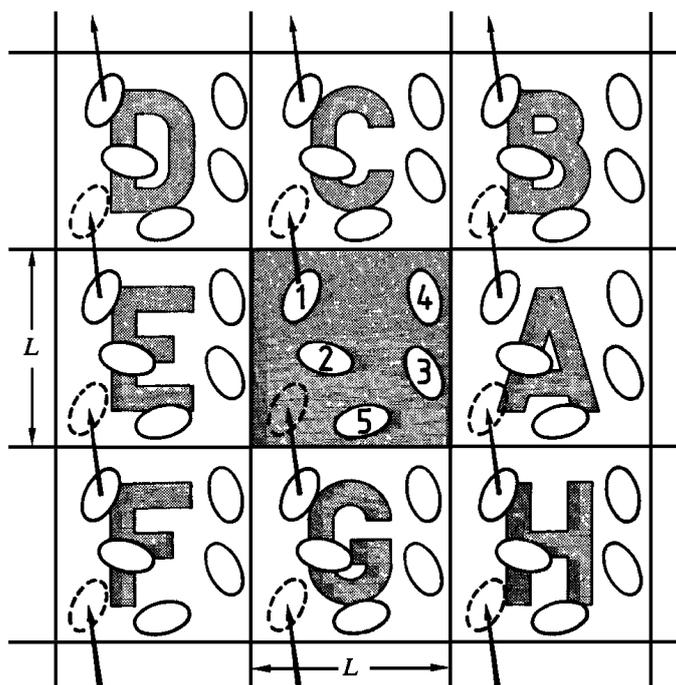


Figura 5.1: Condições de contorno periódicas para um sistema em duas dimensões. Sempre que uma partícula sai (ou entra) da célula central, uma de suas imagens periódicas entra (ou sai) pelo lado oposto. Em duas dimensões, a caixa central é circundada por oito caixas idênticas; para um sistema tridimensional, teríamos 26 caixas cúbicas em contato com a célula central. Retirado de Allen & Tildesley [47].

Para eliminar os efeitos da superfície e obter resultados mais próximos possíveis dos esperados para sistemas macroscópicos, são usadas condições de contorno periódicas, que limitam espacialmente o sistema, porém deixando-o livre de paredes rígidas. Inicialmente N átomos encontram-se numa região com forma e tamanho particular. A caixa cúbica tem

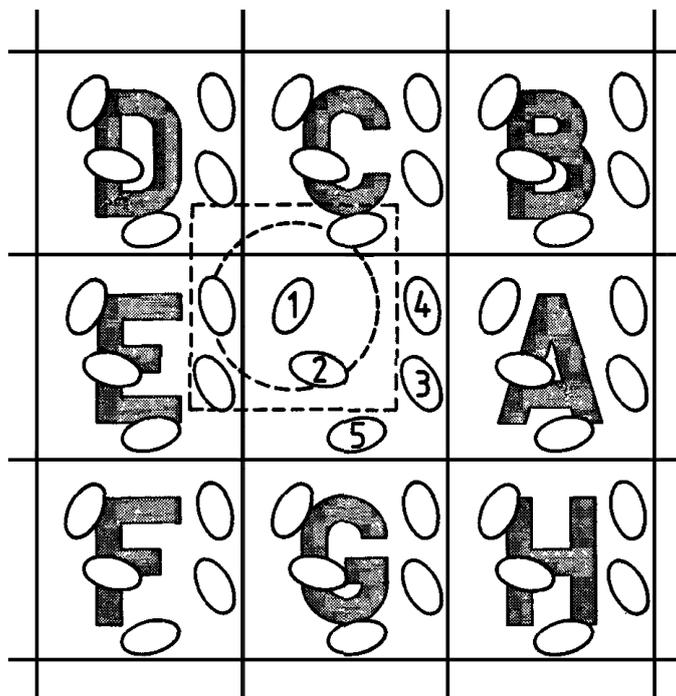


Figura 5.2: Ilustração da convenção da imagem mínima para um sistema bidimensional. A célula central possui cinco moléculas. A caixa tracejada, com a mesma forma e tamanho da caixa central, construída em torno da molécula 1, também possui cinco moléculas. A partícula 1 não interagirá com a partícula 5, mas sim com sua imagem mais próxima presente na célula C. O círculo tracejado representa o raio de corte. Retirado de Allen & Tildesley [47].

sido a escolha quase exclusiva em simulações computacionais, principalmente devido à sua simplicidade geométrica. Condições de contorno periódicas são obtidas replicando-se a caixa inicial por todos os lados como mostrado na figura 5.1 para duas dimensões. Obtém-se assim um sistema de células idênticas que, a princípio, preenchem todo o espaço. Cada um dos N átomos na célula central terá sua respectiva imagem nas células adjacentes, possuindo a mesma velocidade e a mesma posição relativa aos outros átomos. Desta forma, sempre que uma determinada partícula sai (ou entra) da caixa central, uma de suas imagens entra (ou sai) pelo lado oposto, permanecendo fixo, portanto, o número N de átomos na região delimitada de interesse e, por conseguinte, também a densidade.

Quando aplicamos condições de contorno periódicas, cada átomo da célula central interagirá com todos os outros, isto é, com os $N - 1$ átomos que compartilham a mesma célula e com as imagens periódicas, incluindo a do próprio átomo, presentes nas infinitas réplicas da caixa central. Se o objetivo for calcular a energia potencial total para um sistema cujo potencial seja aditivo aos pares (Eq. (3.33)), condições de contorno periódicas implicariam numa soma infinita de termos. Esta inconveniência do método, na prática, acaba não existindo, pois frequentemente lidamos com potenciais de curto alcance, possibilitando que a interação seja truncada quando a separação intermolecular ultrapassa uma determinada distância de corte r_c . Potencial de curto alcance, neste contexto, significa que a energia potencial total de um determinado átomo na posição \mathbf{r}_i é dominada pelas contribuições das

interações apenas dos átomos vizinhos que se encontram dentro do raio de corte r_c . O erro introduzido ao truncarmos a interação pode ser feito arbitrariamente pequeno com a escolha de r_c suficientemente grande [50]. No entanto, para mantermos a consistência com um outro importante ingrediente da simulação que é a convenção da *imagem mínima* ou do vizinho mais próximo, a distância de corte não deve ultrapassar a metade do lado L da caixa cúbica central, ou seja, $r_c \leq L/2$. A convenção da imagem mínima é ilustrada na figura 5.2. Ela consiste em considerar que uma determinada partícula i da célula central interagirá sempre com a imagem mais próxima de qualquer outra partícula j ou com a própria partícula j pertencente à mesma célula. O efeito da convenção da imagem mínima é colocar qualquer partícula do sistema no centro de uma região com a mesma forma e tamanho da região de simulação original. Condições de contorno periódicas e a convenção da imagem mínima atuam em conjunto para fornecer ao sistema as propriedades de interior de sistemas com grande número de partículas.

No quadro a seguir é ilustrado os passos para se implementar as condições de contorno periódicas, convenção da imagem mínima e a distância de corte em um programa (supondo uma caixa cúbica de lado L):

```

=====
Condições de contorno periódicas:
=====
Se  $x_i > L/2$ , faça:  $x_i = x_i - L$ 
Se  $x_i < -L/2$ , faça:  $x_i = x_i + L$ 
O mesmo para  $y_i$  e  $z_i$  com  $i$  varrendo as  $N$  partículas.
=====
Convenção da imagem mínima:
=====
Se  $x_{ij} > L/2$ , faça:  $x_{ij} = x_{ij} - L$ 
Se  $x_{ij} < -L/2$ , faça:  $x_{ij} = x_{ij} + L$ 
O mesmo para  $y_{ij}$  e  $z_{ij}$  com  $i$  e  $j$  varrendo os  $N(N-1)/2$  pares
distintos de partículas.
=====
Raio de corte:
=====
Se  $r_{ij} = \sqrt{x_{ij}^2 + y_{ij}^2 + z_{ij}^2} > r_c$ , faça:  $\Phi(r_{ij}) = 0$ 
=====

```

Conforme discutido no capítulo 4, a interação entre as N partículas do nosso sistema será regida pelo potencial de Lennard–Jones deslocado, deslocado na força e truncado (ver Eq. (4.3)). Usaremos como raio de corte o valor $r_c = 2.5\sigma$ que, em unidades reduzidas, corresponde a $r_c^* = r_c/\sigma = 2.5$. Nas seções subseqüentes, trabalharemos diretamente com unidades reduzidas, sem, no entanto, manter explicitamente o asterisco “*”. Reforçamos que o apêndice E é dedicado à conversão entre unidades físicas e reduzidas das grandezas aqui presentes.

5.6 Estrutura do programa

Definido o método de simulação (Dinâmica Molecular), o ensemble (microcanônico), o algoritmo de integração (Velocity Verlet), a forma da interação (potencial de Lennard–Jones *Shifted-Force*), e algumas importantes técnicas subsidiárias (condições de contorno periódicas, convenção da mínima imagem e raio de corte) estamos aptos a iniciar os experimentos numéricos. A estrutura do programa consistiu de três etapas principais:

- Ajuste das condições iniciais.
- Fase de equilibração.
- Fase das medições

5.6.1 Condições iniciais: posição, velocidade e temperatura

Inicialmente os $N = 108$ átomos foram dispostos em pontos que formam uma estrutura de rede FCC. A região de simulação escolhida foi uma caixa cúbica de lado L , volume $V = L^3$. Variando o tamanho da caixa, mantendo N fixo, realizamos simulações para 14 valores distintos de densidade compreendidos no intervalo $\rho_0 = [0.01, 0.50]$. A tabela 5.1 apresenta a relação entre o lado L da caixa e a respectiva densidade para alguns destes valores e a figura 5.3 apresenta a disposição inicial das partículas para a situação de maior densidade – a menor caixa.

Tabela 5.1: Relação entre o lado L da caixa cúbica e a respectiva densidade para um número N fixo de partículas.

L	ρ_0
22.104	0.01
17.544	0.02
15.326	0.03
...	...
6.463	0.40
6.000	0.50

Após o posicionamento inicial, um sorteio aleatório de velocidades foi realizado. A cada átomo foi atribuída uma velocidade inicial aleatória uniformemente distribuída no intervalo $[-1.0, 1.0]$. A etapa seguinte foi fazer a velocidade do centro de massa igual zero, evitando assim que o sistema como um todo se mova:

$$\sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i = 0$$

Este resultado foi obtido reescalando-se a velocidade das N partículas de acordo com a

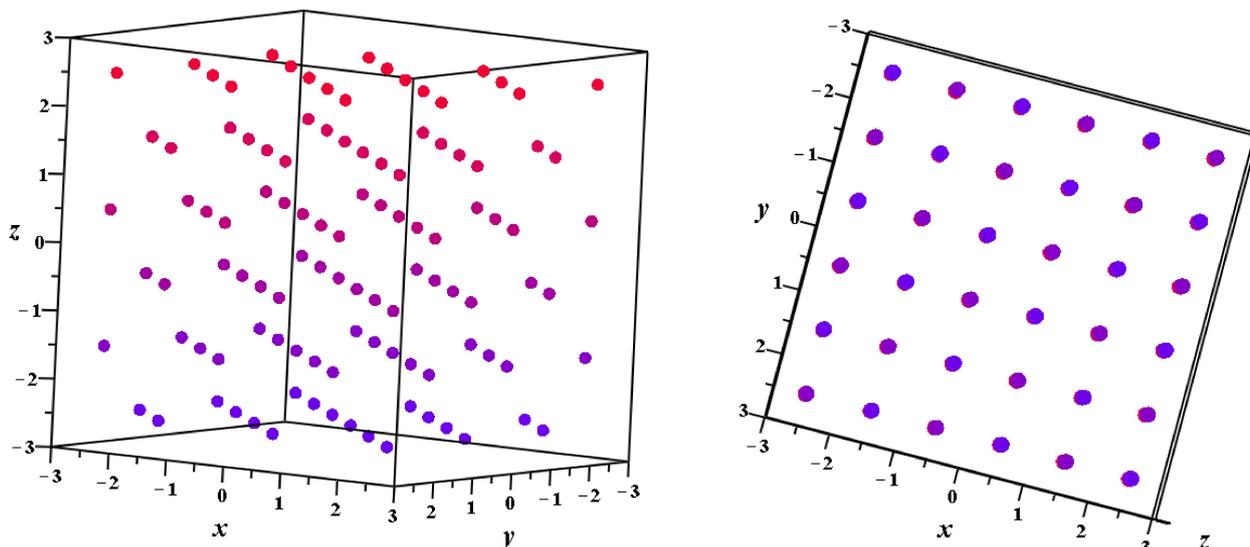


Figura 5.3: Posição inicial dos átomos em nossas simulações. As figuras mostram os $N = 108$ átomos dispostos em pontos que formam uma rede FCC. O lado da caixa é $L = 6.00$ que corresponde a $\rho_0 = N/L^3 = 0.50$, a maior densidade estudada, isto é, a menor caixa.

equação a seguir:

$$\mathbf{v}_i \longrightarrow \mathbf{v}_i - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i, \quad i = 1, \dots, N$$

O momento linear total para um sistema isolado é uma grandeza conservada e, por isso, foi possível escolhermos a velocidade do centro de massa igual a zero. Fica garantido também que, uma vez sendo zero esta velocidade, este valor se manterá por toda a evolução subsequente do sistema (ver Fig. 5.12 no final do capítulo).

Atribuindo velocidade aos átomos, nosso sistema passa a ter uma temperatura instantânea. Ao incluirmos os três vínculos associados à conservação do momento linear total, a temperatura instantânea será dada por:

$$\mathcal{T}(t) = \frac{1}{3(N-1)} \sum_{i=1}^N v_i^2(t) \quad (5.10)$$

Este último resultado é obtido a partir da equação (5.4) escrita em unidades reduzidas. Embora, como discutido no apêndice E, a conversão entre unidades físicas e reduzidas envolva expressões possuindo combinações entre os parâmetros dimensionais do sistema de variadas formas, podemos, para todos os efeitos práticos, considerar estes parâmetros como iguais a um. Para o caso particular da passagem da equação (5.4) para a (5.10), bastaríamos tomar $m = 1$ e $\kappa_B = 1$.

Com o propósito de modificar a temperatura para um valor controlado de referência, $T_{\text{ref.}} = 1.50$ no caso, reescalamos as velocidades novamente por um fator β_T :

$$\mathbf{v}_i \longrightarrow \beta_T \mathbf{v}_i, \quad i = 1, \dots, N \quad (5.11)$$

onde:

$$\beta_T = \sqrt{\frac{T_{\text{ref.}}}{T(t)}} = \sqrt{\frac{3(N-1)T_{\text{ref.}}}{\sum_{i=1}^N v_i^2(t)}}$$

Agora nosso sistema possui velocidade do centro de massa nula e temperatura instantânea igual a $T_{\text{ref.}}$. Nosso interesse será estudar o sistema com temperatura próxima a $T = 1.50$, para tanto, a operação acima de colocar o sistema numa temperatura instantânea de referência, será feita mais vezes no decorrer da fase de equilibração.

5.6.2 Fase de equilibração

Entramos agora no período destinado a equilibrar o sistema. A fase de equilibração consistiu em deixar o sistema evoluir durante 500 000 passos com a velocidade das partículas ajustada de acordo com a equação (5.11) a cada passo. Os gráficos da figura 5.4 apresentam o comportamento da energia cinética, energia potencial e energia total (por partícula) para três valores de densidade durante esta fase. Não existe um critério rigoroso que defina a duração ideal para a fase de equilibração. Por tratar-se de um período de simulação cujos resultados não serão utilizados nos cálculos das médias termodinâmicas, podemos, por exemplo, aumentar a temperatura instantânea além do valor de interesse, reescalando as velocidades das partículas através da equação (5.11), com o objetivo de levar o sistema mais rapidamente ao equilíbrio, e depois retornar para a temperatura de referência original. Uma segunda possibilidade é atribuir aos átomos uma velocidade inicial aleatória sorteada a partir de uma distribuição gaussiana e não uniforme como discutimos na seção anterior. Desta forma, iniciariamos a simulação com o sistema já exibindo, no que tange à distribuição de velocidades, uma propriedade do equilíbrio e poderíamos diminuir o intervalo de equilibração. No entanto, não podemos nos esquecer que, mesmo a partir de uma distribuição gaussiana de velocidades, é necessário esperar o sistema liquefazer (*melting*) uma vez que o posicionamento inicial dos átomos é uma estrutura de rede FCC. Para uma discussão mais detalhada a respeito do período de equilibração e sugestões de variáveis que podem ser utilizadas como variáveis de controle durante esta fase, ver seção 5.7.3, pág. 171, de Allen & Tildesley [47]. Um trabalho recente realizado com um sistema interagindo com um potencial do tipo de Lennard–Jones, foi o de Romero-Bastida & Braun [27]. Nos seus estudos, também utilizando $N = 108$ partículas e temperatura de referência $T = 1.50$, os autores, a partir de uma distribuição gaussiana de velocidades, deixaram o sistema equilibrar por 100 000 passos.

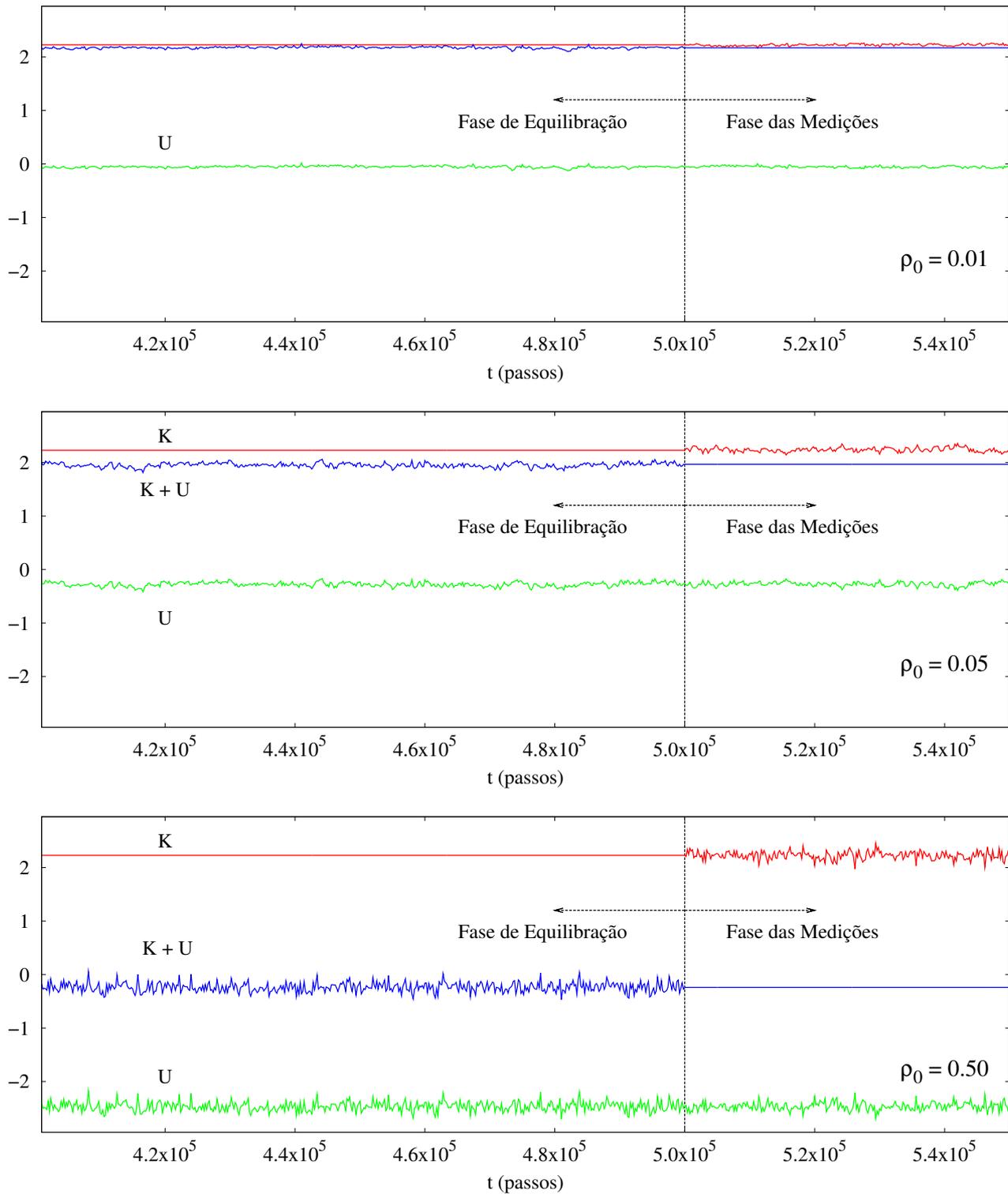


Figura 5.4: Comportamento da energia durante as fases de equilíbrio e medições para três valores de densidade. Os gráficos mostram a energia cinética K , energia potencial U e a energia total por partícula, isto é, dividido por $N = 108$. A fase de equilíbrio consistiu de 500 000 passos, sendo a velocidade ajustada a cada passo de acordo com a equação (5.11). O ajuste da velocidade tem efeito sobre a energia cinética, que permanece fixa durante este período e começa a flutuar quando o sistema entra na fase das medições; o inverso ocorrendo com a energia total. Ver figura 5.9 mais a frente onde é apresentada a continuação temporal destes três gráficos.

5.6.3 Fase das medições

Após a equilibração, o sistema passa a exibir as propriedades termodinâmicas do equilíbrio. Entramos, então, no período de produção, ou seja, a fase das medições. Nesta fase, deixamos o sistema evoluir livremente, sem ajustar a temperatura, por mais um milhão de passos, excetuando as duas densidades mais baixas, cuja fase das medições consistiu de três milhões de passos.

As medições necessárias para o cálculo das médias temporais foram realizadas a cada 200 passos. Para as duas menores densidades, a fase das medições teve uma duração de três milhões de passos, perfazendo um total de 15 000 medições. Para as demais 12 densidades, este número foi 5 000 medições. Estas informações foram utilizadas na construção dos diversos gráficos apresentados a seguir.

Nas figuras 5.5 e 5.6 são apresentadas, respectivamente, a trajetória de uma única partícula e o estado final do sistema após o encerramento da fase das medições para a maior densidade estudada ($\rho_0 = 0.50$). Na figura 5.7 é apresentada o perfil da temperatura instantânea ao longo do tempo (ver Eq. (5.10)) para três valores típicos de densidade. O valor da temperatura média para todas as 14 densidades analisadas será apresentado no próximo capítulo.

Indícios do correto funcionamento do programa podem ser obtidos medindo-se a velocidade das partículas. No equilíbrio, é esperado que o sistema exiba uma distribuição maxwelliana de velocidades (ver Eq. (5.9)). Os gráficos da figura 5.8 apresentam os histogramas das velocidades para três valores típicos de densidade e também as distribuições de Maxwell de velocidades traçadas com as respectivas temperaturas médias. Como podemos observar, o sistema, a partir de uma distribuição inicial uniforme de velocidades, alcançou a distribuição de equilíbrio esperada. Ver também a figura 5.12 no final do capítulo onde é confrontada a distribuição inicial de velocidades com a distribuição final.

Na figura 5.9 é mostrada a continuação temporal dos gráficos apresentados na figura 5.4 contendo o perfil da energia cinética, energia potencial e energia total, por partícula, para três valores de densidade. Ao entrar na fase das medições, o ajuste da temperatura é interrompido e o sistema passa a evoluir com energia total constante (a menos de erros numéricos). Como podemos observar, a energia total permanece sem deslocamento secular, um outro indício do correto funcionamento do programa, como discutimos na seção 5.4.1. Na figura 5.10 é apresentada a ampliação da energia total até a escala onde as flutuações passam a ser exibidas.

Na figura 5.11 é apresentada a função de distribuição radial, que denotaremos por $g_2(r)$, para três valores de densidade. Superposto aos pontos obtidos com a simulação, encontra-se a aproximação analítica para baixas densidades da função $g_2(r)$ traçada com a respectiva temperatura média. Esta aproximação será empregada no próximo capítulo no cálculo analítico das médias termodinâmicas dos parâmetros do Método Estocástico. Sugestão de algoritmo para a construção da função de distribuição radial pode ser encontrado no livro

de Allen & Tildesley [47] ou no livro de Frenkel & Smit [50]. Para uma abordagem teórica sobre o tema, ver o livro de Boon & Yip [53], o de Hansen & McDonald [37] entre outros. Ver mais detalhes a respeito da função de distribuição radial e sobre a aproximação para baixas densidades no apêndice D.

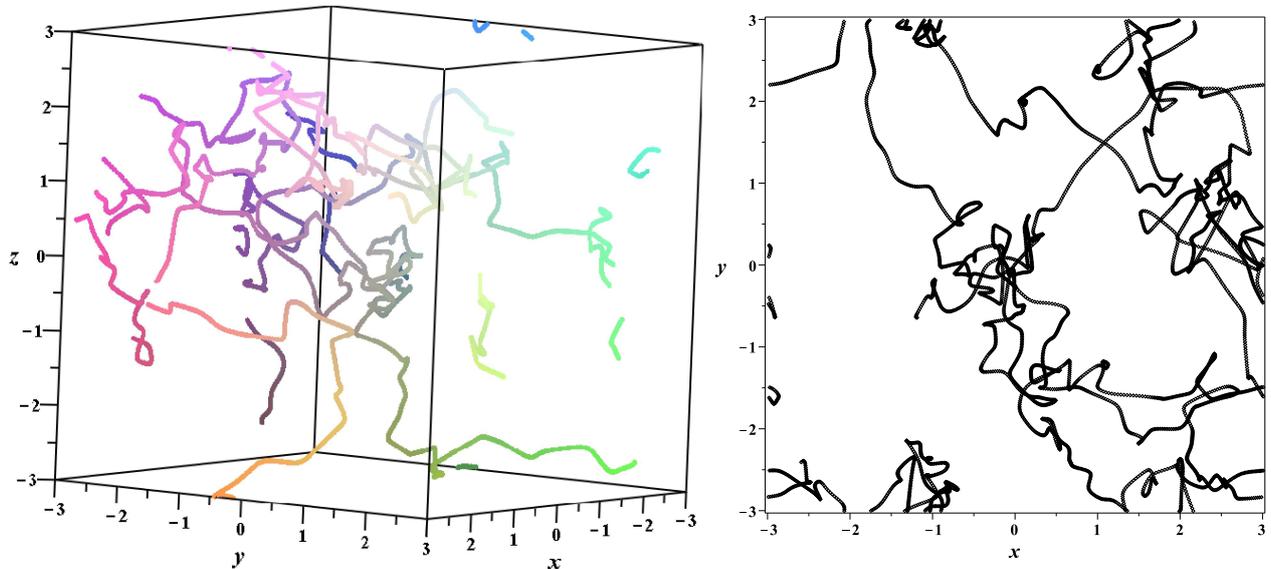


Figura 5.5: Trajetória típica de uma única partícula durante a fase das medições para $\rho_0 = 0.50$, a maior densidade estudada. As figuras mostram a evolução da posição da partícula durante 60 000 passos. Os dados foram tomados a cada 10 passos. Podemos observar o efeito das condições de contorno periódicas.

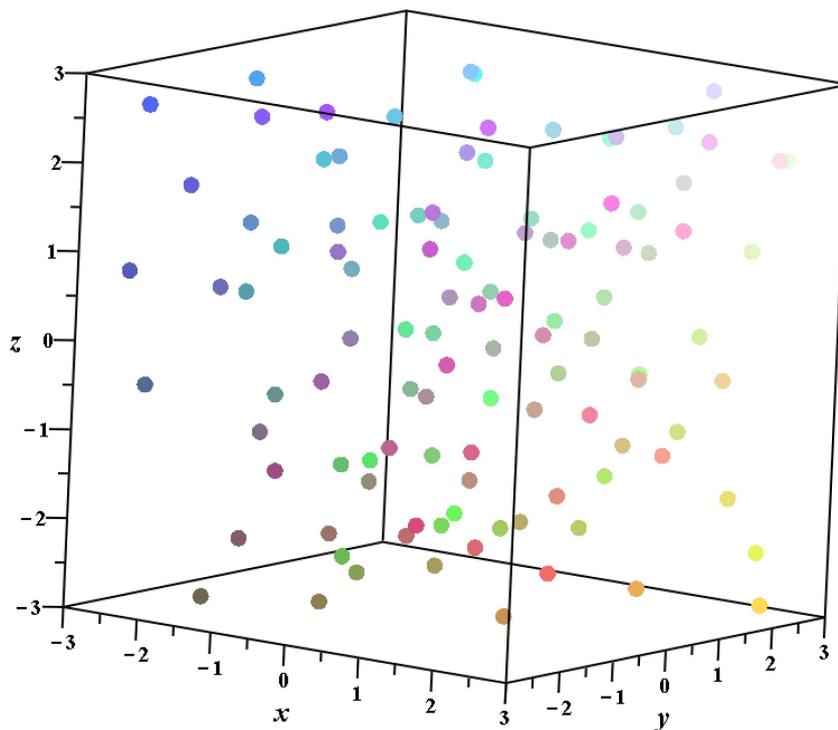


Figura 5.6: Posição final das N partículas. O gráfico apresenta uma “fotografia” do sistema ao final da fase das medições para a densidade $\rho_0 = 0.50$.

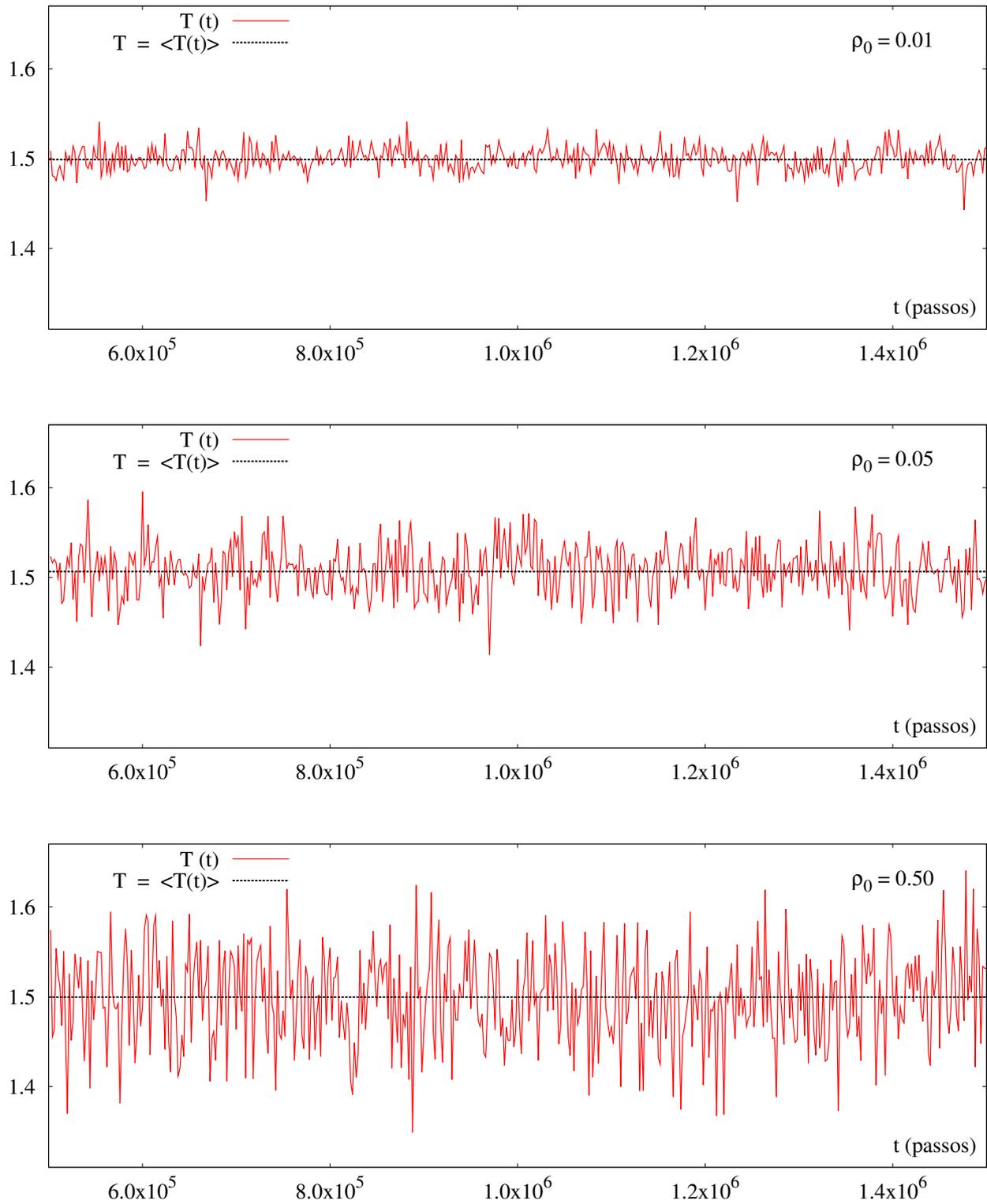


Figura 5.7: Temperatura contra o tempo, obtida através da equação (5.10), durante a fase das medições para três valores de densidade. A linha tracejada corresponde à temperatura média calculada com medições realizadas a cada 200 passos. Para a densidade mais baixa, $\rho_0 = 0.01$, cuja fase das medições teve uma duração maior, é mostrado apenas os primeiros 10^6 passos. A temperatura média para todas as 14 densidades estudadas é apresentada no próximo capítulo.

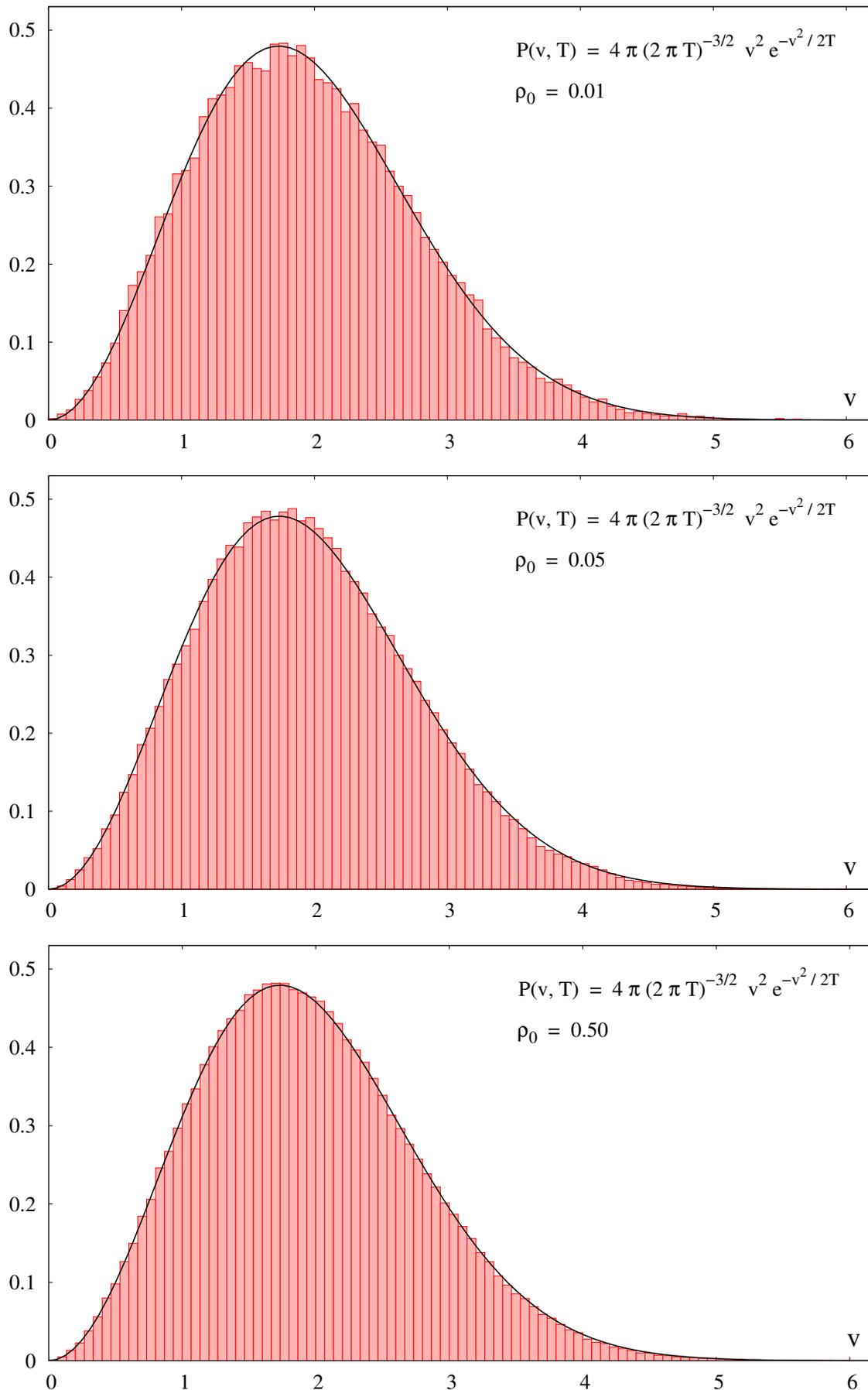


Figura 5.8: Histograma da velocidade para três densidades distintas. As curvas correspondem à distribuição de Maxwell de velocidades com as respectivas temperaturas médias.

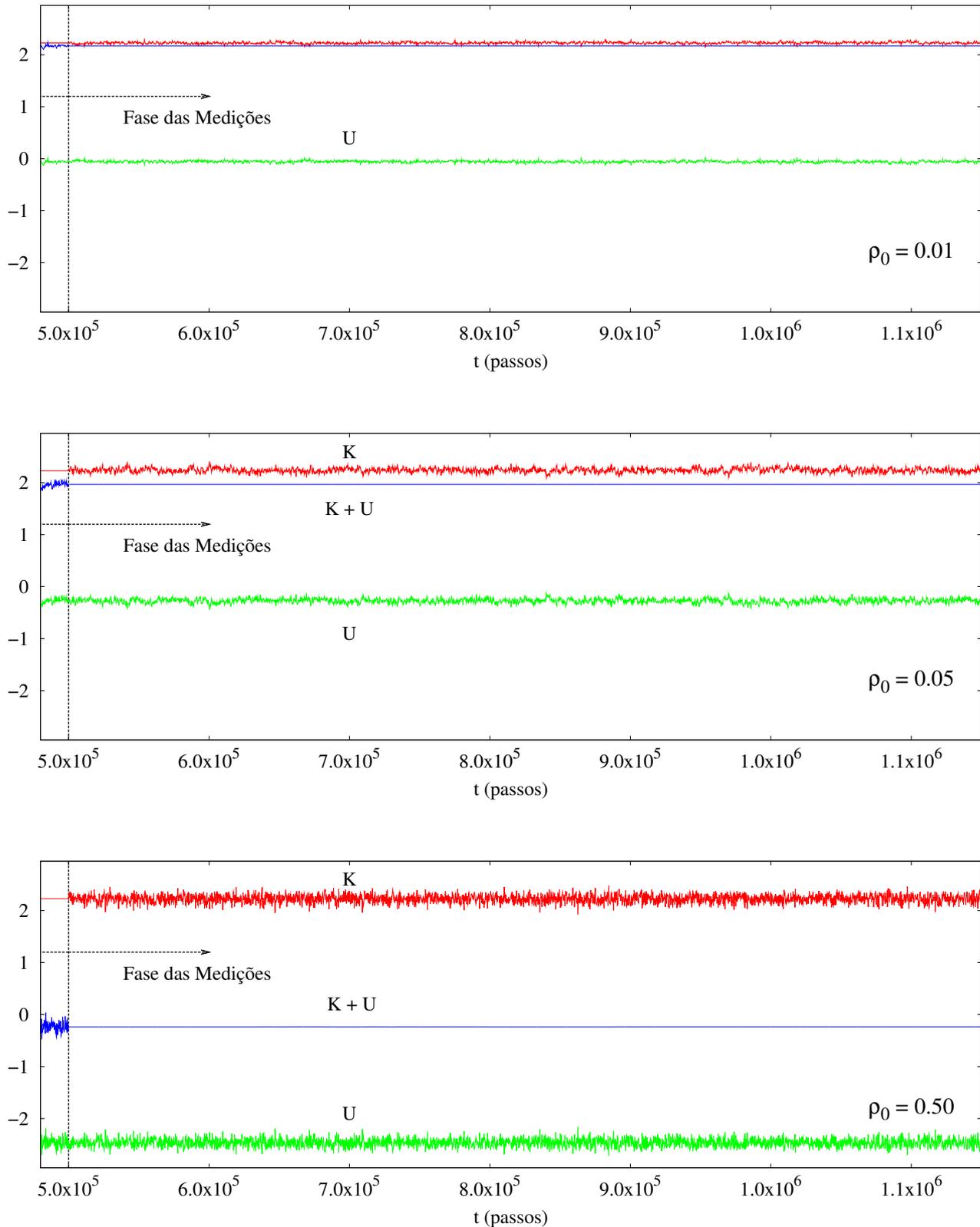


Figura 5.9: Continuação temporal dos gráficos mostrados na figura 5.4. Ao entrar na fase das medições, o ajuste da temperatura é interrompido e o sistema passa a evoluir livremente. A energia total (por partícula) $E = K + U$ permanece praticamente constante (a menos de erros numéricos) durante este período. Os gráficos mostrados na figura 5.10 apresentam uma ampliação da energia total.

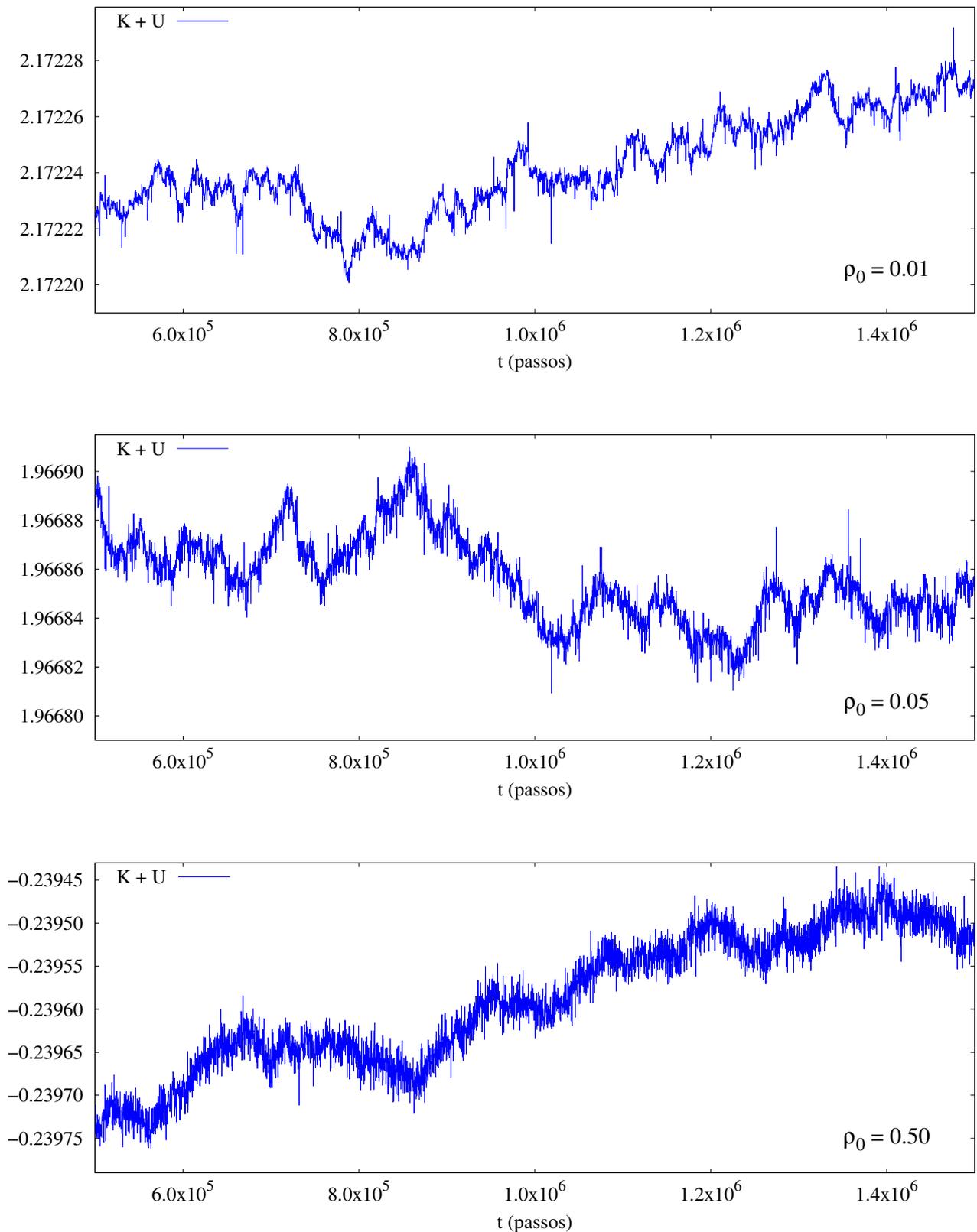


Figura 5.10: Energia total por partícula durante a fase das medições. Os gráficos apresentam uma *super* ampliação da energia total mostrando sua flutuação. Flutuação relativa variando entre $\Delta E/E \sim 10^{-5}$ para a menor densidade estudada ($\rho_0 = 0.01$), até $\sim 10^{-3}$, para a maior ($\rho_0 = 0.50$).

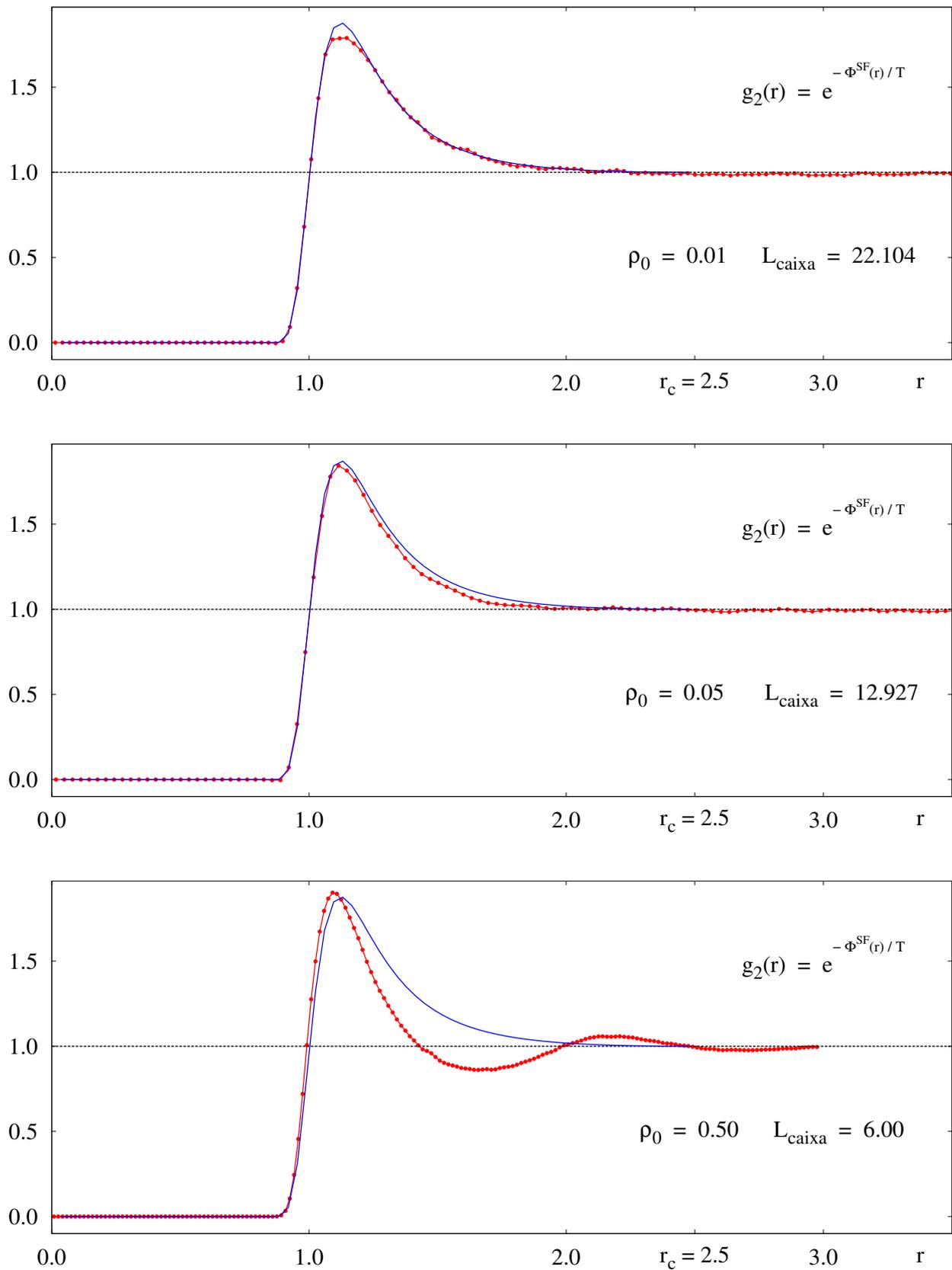


Figura 5.11: Função de distribuição radial para três densidades típicas estudadas. A curva contínua corresponde à aproximação para baixas densidades de $g_2(r)$ traçada com a respectiva temperatura média. Conforme a densidade aumenta, esta aproximação torna-se pior, resultado que terá implicações no próximo capítulo. Ver o apêndice D para uma discussão sobre a função de distribuição radial.

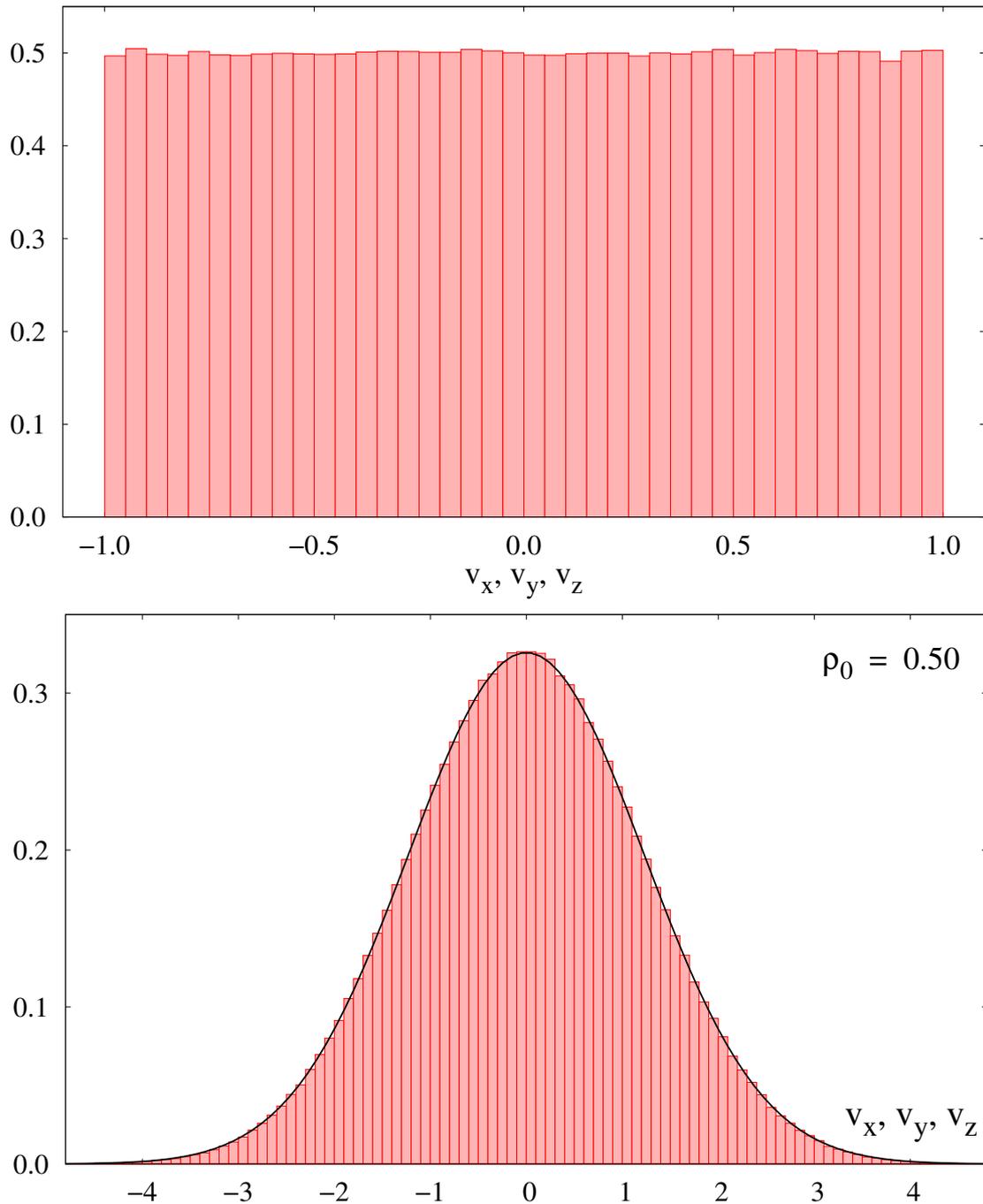


Figura 5.12: Histogramas com a velocidade inicial e final. O gráfico de cima apresenta a velocidade inicial do sistema: distribuição uniforme no intervalo $[-1.0, 1.0]$. O sorteio uniforme foi realizado para cada componente v_x, v_y, v_z das N partículas. O gráfico mostra as três componentes no mesmo eixo. Conforme fora discutido, após o sorteio, a velocidade do centro de massa foi colocada igual a zero. O sistema então atravessou a fase de equilíbrio e entrou na fase das medições. Foram realizadas 5 000 medições das velocidades durante este período e com esses dados foi construído o gráfico de baixo. Como esperado, obtemos uma distribuição maxwelliana de velocidades. A diferença entre o gráfico de baixo e aqueles mostrados anteriormente na figura 5.8 é que aqui construímos o histograma correspondente às componentes da velocidade, isto é, $P(v_x, T) = (2\pi T)^{-1/2} e^{-v_x^2/(2T)}$ com expressões análogas para v_y e v_z , que nos mostra mais claramente que a velocidade do centro de massa permanece igual a zero. Como no caso da distribuição uniforme, as três componentes foram adicionadas no mesmo eixo. A curva contínua foi traçada com temperatura média.

Capítulo 6

Dinâmica Molecular: Aplicação

*The only computer experiments worth doing
are those that yield a surprise!*

Dima Arnol'd citado em [9], Pág. 274.

Neste capítulo utilizaremos os resultados obtidos através do programa principal, construído no capítulo anterior, para estudarmos os elementos μ , σ_λ^2 e $\tau_c^{(k)}$ do Método Estocástico.

6.1 Informações sobre a simulação

Ao contrário da frase de Dima Arnol'd, reproduzida acima, nosso objetivo aqui é, digamos, bem mais singelo: comparar os resultados obtidos através da análise dos dados simulacionais com os analíticos. Os resultados numéricos são nossos dados experimentais. No capítulo 5, discutimos como fora a construção do programa principal, capaz de fornecer os dados para o cálculo dos parâmetros do Método Estocástico μ , σ_λ^2 e $\tau_c^{(k)}$, necessários para obtermos o expoente de Lyapunov.

O programa principal foi construído para simular, através do método da Dinâmica Molecular, um sistema constituído por $N = 108$ partículas idênticas e sem estrutura em uma caixa cúbica de volume V , inicialmente dispostas numa estrutura FCC e interagindo com um potencial de Lennard–Jones truncado em $r_c = 2.5$, deslocado e deslocado na força (*Shifted-Force*). Condições de contorno periódicas e a convenção da mínima imagem foram empregadas; o ensemble utilizado foi o ensemble microcanônico. Cada partícula recebeu uma velocidade inicial aleatória uniformemente distribuída no intervalo $[-1.0, 1.0]$. O sistema atravessou uma fase de equilibração de 5×10^5 passos na qual a velocidade foi reescalada a cada passo com o objetivo de levarmos a temperatura do sistema para um valor de referência, no caso, $T = 1.50$. Estudamos um total de 14 densidades distintas compreendidas no intervalo $\rho_0 = [0.01, 0.50]$, sendo a variação de ρ_0 determinada pela variação do lado L da caixa, ou seja, N foi sempre mantido fixo.

Após a fase de equilibração, deixamos o sistema evoluir livremente. Entramos então na fase das medições, que teve uma duração de 1×10^6 passos, com exceção das duas menores densidades, 0.01 e 0.02, cuja fase das medições foi de 3×10^6 passos. Durante esta fase, realizamos medições das posições das N partículas a cada 200 passos, perfazendo um total de 15 000 medições para as duas densidades mais baixas e 5 000 medições para as outras 12 maiores. A velocidade e a energia também foram medidas (ver Fig. 5.8 e 5.9), utilizamos

estas informações no cálculo da temperatura média e para atestar o bom funcionamento do programa principal, contudo, apenas as posições entram no cálculo dos parâmetros μ , σ_λ^2 e $\tau_c^{(k)}$. Os dados necessários para o cálculo da função de correlação $f_c(\tau)$, que é uma grandeza dinâmica, foram tomados em intervalos mais curtos, como será discutido em mais detalhes na seção (6.5).

6.2 Equivalência entre ensembles

Como havíamos comentado na seção (5.3), o ensemble microcanônico ou NVE é o ensemble natural para simulações com o método da Dinâmica Molecular. Contudo, nossos cálculos analíticos, cujos resultados compararemos com os valores médios computacionais, serão efetuados no ensemble canônico ou NVT . Seguiremos essa abordagem devido ao considerável aumento da complexidade envolvida na passagem do ensemble microcanônico para o canônico em simulações MD, com o oposto ocorrendo com os cálculos analíticos. No entanto, no limite termodinâmico, onde $N, V \rightarrow \infty$, porém $N/V = \rho_0 = \text{cte.}$, existe a equivalência entre os ensembles, significando que o valor médio de um determinado observável \mathcal{A} , calculado no ensemble onde N, V e E são constantes, será igual ao valor médio calculado no ensemble onde N, V e T são as quantidades mantidas fixas desde que E e T sejam consistentemente escolhidos de forma a termos $\langle E \rangle_{NVT} = E$.

A equivalência entre os valores médios calculados em ensembles distintos, incluindo métodos de transformações entre eles em simulações, é discutido no livro de Allen & Tildesley [47]. O livro de Hill [54], oferece uma abordagem mais formal sobre o tema e o livro de Salinas [55], apresenta a equivalência entre o ensemble microcanônico e o canônico no limite termodinâmico através do cálculo explícito de grandezas termodinâmicas para diversos sistemas (paramagneto ideal de spin 1/2, sólido de Einstein, etc).

Nossas simulações foram realizadas com $N = 108$ partículas em um volume V fixo para cada densidade. Decerto, $N = 108$ não é um número grande o suficiente para acreditarmos na equivalência entre os ensembles *a priori*. A postura que adotamos aqui foi a de justificativa *a posteriori*, isto é, sustentada nos resultados obtidos, que é uma atitude usual tanto em simulações computacionais quanto em Mecânica Estatística teórica. Lembremos também que condições de contorno periódicas e a convenção da mínima imagem foram empregadas, duas técnicas que visam fornecer propriedades de sistemas macroscópicos a sistemas com número limitado de partículas.

6.3 Resultados para μ

Iniciaremos lembrando a definição μ dada em (3.59) da seção (3.9):

$$\mu = \frac{1}{3N} \text{Tr} \langle \mathbf{V} \rangle$$

Agora, conforme fora discutido no capítulo 3, vamos escrever o traço envolvendo a matriz maior \mathbf{V} , que possui $3N \times 3N$ elementos, em termos das matrizes menores $\mathbf{V}_{\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j}$, com 3×3

elementos, resultando:

$$\mu = \frac{1}{3N} \sum_{i=1}^N \text{Tr} \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_i} \rangle \quad (6.1)$$

Neste ponto, poderíamos utilizar a propriedade da média das matrizes menores não depender da partícula específica sobre qual ela é calculada para, desta forma, eliminar a soma em i na equação anterior. Não faremos isso no momento. Primeiramente obteremos uma equação que será utilizada nos cálculos numéricos, deixando a inclusão de resultados que são essencialmente analíticos para mais à frente. Este procedimento visa deixar que os resultados teóricos esperados revelem-se através da própria simulação. Substituindo na equação (6.1) a expressão para a média $\langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_i} \rangle$ mostrada em (3.40), obtemos:

$$\mu = \frac{1}{3N} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{b=1 \\ b \neq i}}^N \langle f(r_{ib}) r_{ib}^2 + 3h(r_{ib}) \rangle \quad (6.2)$$

As funções auxiliares f e h , que envolvem derivadas do potencial, foram definidas em (3.36), o resultado explícito para ambas utilizando-se o potencial $\Phi^{\text{SF}}(r)$ é mostrado em (4.4). A equação (6.2) será calculada com os dados numéricos. A média, portanto, é temporal, efetuada com as medições das posições das N partículas realizadas no decorrer da simulação, conforme discutido na seção (6.1).

Para obtermos um resultado teórico para μ , substituiremos a média temporal utilizada na simulação por uma média canônica efetuada sobre um sistema isotrópico constituído de partículas idênticas e sem estrutura. As equações a seguir apresentam os passos que, a partir de (6.2), nos levam ao resultado analítico para μ :

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{3N} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{b=1 \\ b \neq i}}^N \langle f(r_{ib}) r_{ib}^2 + 3h(r_{ib}) \rangle \\ &= \frac{1}{3N} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{b=1 \\ b \neq i}}^N \int d^3r_1 \dots d^3r_N \left[f(r_{ib}) r_{ib}^2 + 3h(r_{ib}) \right] F_q(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \\ &= \frac{1}{3N} \frac{N!}{(N-2)!} \int d^3r_1 \dots d^3r_N \left[f(r_{12}) r_{12}^2 + 3h(r_{12}) \right] F_q(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \\ &= \frac{1}{3N} \int d^3r_1 d^3r_2 \left[f(r_{12}) r_{12}^2 + 3h(r_{12}) \right] f_{2q}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ &= \frac{1}{3N} 4\pi V \int_0^{r_c} dr_{12} r_{12}^2 \left[f(r_{12}) r_{12}^2 + 3h(r_{12}) \right] \frac{N^2}{V^2} g_2(r_{12}) \\ &= \frac{4\pi \rho_0}{3} \int_0^{r_c} dr r^2 \left[f(r) r^2 + 3h(r) \right] g_2(r) \end{aligned} \quad (6.3)$$

onde $f_{2q}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ é a parte configuracional da função de distribuição reduzida de dois corpos, que em termos da densidade numérica $\rho_0 = N/V$ e $g_2(r)$ se escreve: $f_{2q}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_0^2 g_2(r_{12})$. Em nossos cálculos analíticos, utilizamos a aproximação para baixas densidades da função de distribuição radial, a saber:

$$g_2(r) \approx e^{-\frac{\Phi^{\text{SF}}(r)}{T}}$$

que nos auxilia a enxergar que μ é uma função da densidade e da temperatura: $\mu = \mu(\rho_0, T)$. Os detalhes dos procedimentos empregados para chegarmos à equação (6.3), encontram-se no apêndice D, assim como uma breve discussão sobre a aproximação para baixas densidades da função $g_2(r)$.

A Tabela 6.1 e o gráfico mostrado na figura 6.1 apresentam os resultados obtidos com a equação (6.2) (simulação) e (6.3) (teoria). Como podemos perceber, o acordo entre os resultados diminui conforme a densidade aumenta. Esta diferença é devida ao emprego da aproximação para baixas densidades da função $g_2(r)$ que, conforme vimos na figura 5.11 do capítulo anterior, deixa de ser uma boa aproximação com o aumento de ρ_0 . Os cálculos analíticos foram feitos, para cada densidade, com a respectiva temperatura média obtida durante a simulação.

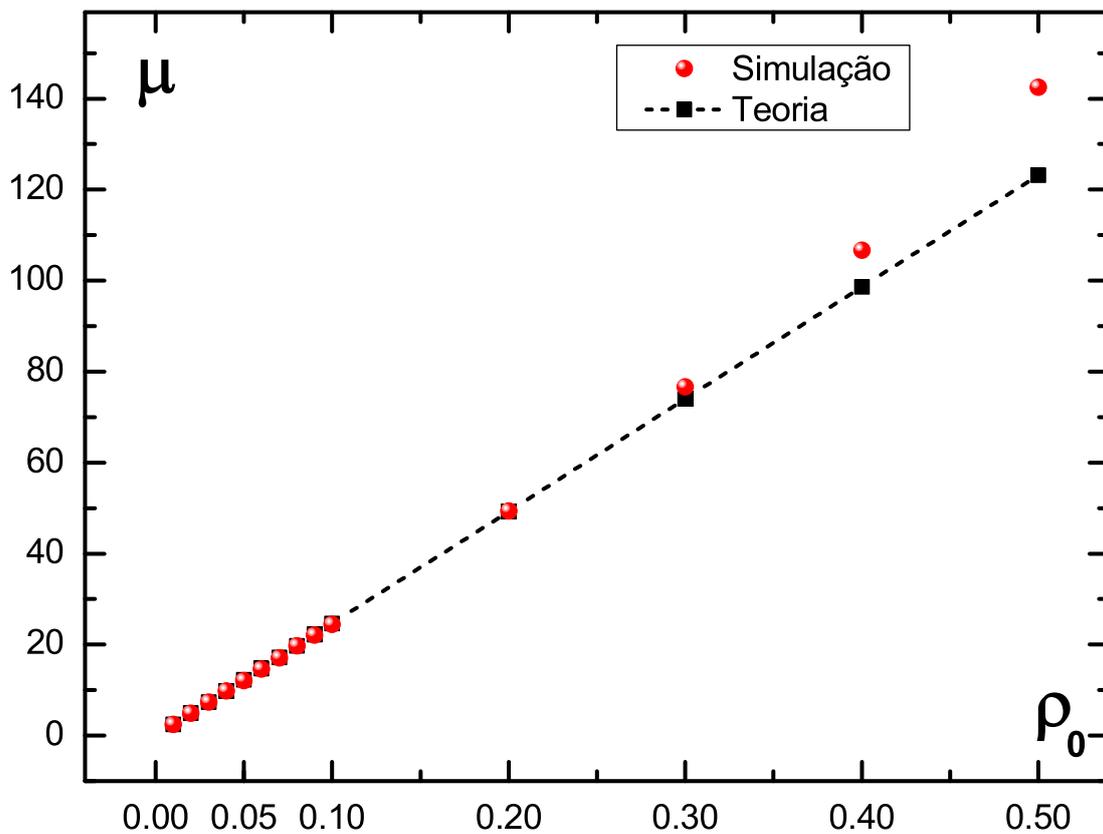


Figura 6.1: Resultado teórico e simulacional para μ . Conforme a densidade aumenta, o acordo entre teoria e simulação diminui. Esta diferença ocorre devido ao emprego da aproximação para baixas densidade da função de distribuição radial nos cálculos analíticos.

Tabela 6.1: Resultado teórico e simulacional para μ . A primeira coluna apresenta as 14 densidades estudadas. Na segunda, vemos as respectivas temperaturas médias obtidas durante a simulação. Os cálculos analíticos foram realizados com estes valores de temperatura.

ρ_0	T	μ	
		Simulação	Teoria
0.01	1.50	$(2.44 \pm 0.02) \times 10^0$	2.46×10^0
0.02	1.50	$(4.88 \pm 0.03) \times 10^0$	4.93×10^0
0.03	1.52	$(7.35 \pm 0.06) \times 10^0$	7.39×10^0
0.04	1.50	$(9.82 \pm 0.07) \times 10^0$	9.85×10^0
0.05	1.51	$(1.21 \pm 0.01) \times 10^1$	1.23×10^1
0.06	1.48	$(1.46 \pm 0.01) \times 10^1$	1.48×10^1
0.07	1.48	$(1.71 \pm 0.01) \times 10^1$	1.72×10^1
0.08	1.54	$(1.97 \pm 0.01) \times 10^1$	1.97×10^1
0.09	1.51	$(2.21 \pm 0.01) \times 10^1$	2.22×10^1
0.10	1.46	$(2.44 \pm 0.01) \times 10^1$	2.46×10^1
0.20	1.52	$(4.93 \pm 0.02) \times 10^1$	4.93×10^1
0.30	1.52	$(7.67 \pm 0.02) \times 10^1$	7.40×10^1
0.40	1.53	$(10.67 \pm 0.02) \times 10^1$	9.86×10^1
0.50	1.50	$(14.25 \pm 0.02) \times 10^1$	12.32×10^1

6.4 Resultados para σ_λ^2

O procedimento empregado nesta seção será análogo ao que acabamos de fazer na seção anterior para o caso de μ : buscaremos duas expressões, uma que será empregada nas simulações e outra nos cálculos analíticos. A diferença reside na maior complexidade de σ_λ^2 , que nos obrigará a lidar com correlações (espaciais) de três corpos. Iniciaremos escrevendo a definição de σ_λ^2 conforme a equação (3.59):

$$\sigma_\lambda^2 = \frac{1}{3N} \text{Tr} \langle (\delta \mathbf{V})^2 \rangle$$

Substituindo nesta última equação $\delta \mathbf{V} = \mathbf{V} - \langle \mathbf{V} \rangle$, obtemos:

$$\sigma_\lambda^2 = \frac{1}{3N} \text{Tr} \left[\langle \mathbf{V}^2 \rangle - \langle \mathbf{V} \rangle^2 \right] = \underbrace{\frac{1}{3N} \text{Tr} \langle \mathbf{V}^2 \rangle}_{\text{Parte 1}} - \underbrace{\frac{1}{3N} \text{Tr} \langle \mathbf{V} \rangle^2}_{\text{Parte 2}} \quad (6.4)$$

Analisaremos cada uma das partes destacadas separadamente.

6.4.1 Parte 1: $\text{Tr} \langle \mathbf{V}^2 \rangle / 3N$

Escrevendo o traço da matriz maior \mathbf{V} em termos das matrizes menores, obtemos para a Parte 1:

$$\begin{aligned} \frac{1}{3N} \text{Tr} \langle \mathbf{V}^2 \rangle &= \frac{1}{3N} \sum_{i=1}^N \text{Tr} \left[\sum_{k=1}^N \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_k} \mathbf{V}_{\mathbf{q}_k \mathbf{q}_i} \rangle \right] \\ &= \frac{1}{3N} \sum_{i=1}^N \text{Tr} \left[\langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_i} \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_i} \rangle + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^N \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_k} \mathbf{V}_{\mathbf{q}_k \mathbf{q}_i} \rangle \right] \end{aligned}$$

Agora, substituindo o resultado para $\mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_k}$ mostrado em (3.35) e efetuando a operação do traço, obtemos:

$$\frac{1}{3N} \text{Tr} \langle \mathbf{V}^2 \rangle = \frac{1}{3N} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{a=1 \\ a \neq i}}^N \left\{ \sum_{\substack{b=1 \\ b \neq i \\ b \neq a}}^N \langle \Gamma_{3q}^{(1)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) \rangle + 2 \langle \Gamma_{2q}^{(1)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_a) \rangle \right\} \quad (6.5)$$

Onde definimos:

$$\begin{aligned} \Gamma_{2q}^{(1)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_a) &= f^2(r_{ia}) r_{ia}^4 + 2 f(r_{ia}) h(r_{ia}) r_{ia}^2 + 3 h^2(r_{ia}) \\ \Gamma_{3q}^{(1)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) &= f(r_{ia}) f(r_{ib}) (\mathbf{r}_{ia} \cdot \mathbf{r}_{ib})^2 + f(r_{ia}) h(r_{ib}) r_{ia}^2 + h(r_{ia}) f(r_{ib}) r_{ib}^2 + 3 h(r_{ia}) h(r_{ib}) \end{aligned}$$

A equação (6.5) é o resultado simulacional para a Parte 1. O resultado teórico é obtido efetuando uma média canônica. Contudo, observando $\Gamma_{3q}^{(1)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b)$ notamos que é necessário avaliarmos correlações que envolvem três partículas, fato que torna o procedimento para obter o resultado analítico um pouco mais complexo do que os passos mostrados para chegarmos na equação (6.3) para o caso de μ . Aqui, para tratarmos das correlações de três corpos, utilizaremos a *aproximação da superposição de Kirkwood* que consiste em escrever a parte configuracional da função de distribuição reduzida de três corpos como o produto de funções de dois corpos (ver [54, 56]), de acordo com a equação a seguir:

$$f_{3q}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \frac{1}{\rho_0^3} f_{2q}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) f_{2q}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) f_{2q}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \rho_0^3 g_2(r_{12}) g_2(r_{13}) g_2(|\mathbf{r}_{13} - \mathbf{r}_{12}|)$$

onde na igualdade mais à direita escrevemos as funções de dois corpos em termos da função de distribuição radial. Desta forma, utilizando a aproximação da superposição de Kirkwood, a média analítica para a equação (6.5) se escreve:

$$\begin{aligned} \frac{1}{3N} \text{Tr} \langle \mathbf{V}^2 \rangle &= \frac{1}{3} \rho_0^2 \int d^3 r_{12} d^3 r_{13} \Gamma_{3q}^{(1)}(\mathbf{r}_{12}, \mathbf{r}_{13}) g_2(r_{12}) g_2(r_{13}) g_2(|\mathbf{r}_{13} - \mathbf{r}_{12}|) + \\ &\quad + 2 \frac{4\pi \rho_0}{3} \int d r_{12} r_{12}^2 \Gamma_{2q}^{(1)}(r_{12}) g_2(r_{12}) \end{aligned} \quad (6.6)$$

A figura 6.2 apresenta, para $T = 1.50$, o gráfico da Parte 1 e as contribuições em separado do termo de dois e três corpos, mostrando que, para o intervalo de densidade de nosso interesse, a contribuição de dois corpos é dominante.

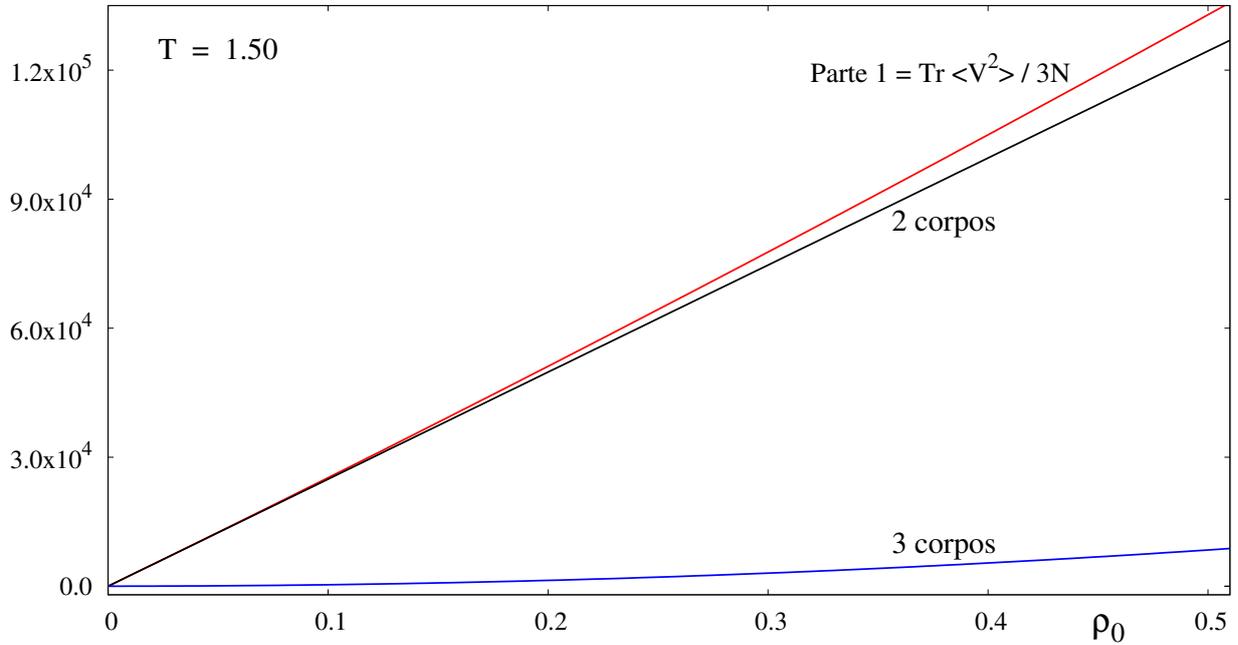


Figura 6.2: Parte 1 de σ_λ^2 em função da densidade para $T = 1.50$. É mostrado também as contribuições do termo de dois e três corpos separadamente (ver Eq. (6.6)). Como podemos observar, a contribuição do termo de dois corpos, que é o termo envolvendo uma integração sobre $\Gamma_{2q}^{(1)}$ na equação (6.6), é dominante no intervalo de densidade analisado.

6.4.2 Parte 2: $\text{Tr} \langle \mathbf{V} \rangle^2 / 3N$

Procedendo como na Parte 1, temos:

$$\begin{aligned} \frac{1}{3N} \text{Tr} \langle \mathbf{V} \rangle^2 &= \frac{1}{3N} \sum_{i=1}^N \text{Tr} \left[\sum_{k=1}^N \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_k} \rangle \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_k \mathbf{q}_i} \rangle \right] = \\ &= \frac{1}{3N} \sum_{i=1}^N \text{Tr} \left[\langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_i} \rangle \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_i} \rangle + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^N \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_k} \rangle \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_k \mathbf{q}_i} \rangle \right] \end{aligned}$$

Agora, substituindo a expressão para a média das matrizes menores, vem:

$$\frac{1}{3N} \text{Tr} \langle \mathbf{V} \rangle^2 = \frac{1}{3N} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{a=1 \\ a \neq i}}^N \left\{ \sum_{\substack{b=1 \\ b \neq i \\ b \neq a}}^N \Gamma_{3q}^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) + 2 \Gamma_{2q}^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_a) \right\} \quad (6.7)$$

Onde definimos:

$$\begin{aligned}\Gamma_{2q}^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_b) &= \text{Tr} \left[\left\langle f(r_{ia}) \mathbf{r}_{ia} \mathbf{r}_{ia}^\top \right\rangle^2 \right] + 2 \left\langle f(r_{ia}) r_{ia}^2 \right\rangle \left\langle h(r_{ia}) \right\rangle + 3 \left\langle h(r_{ia}) \right\rangle^2 \\ \Gamma_{3q}^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) &= \text{Tr} \left[\left\langle f(r_{ia}) \mathbf{r}_{ia} \mathbf{r}_{ia}^\top \right\rangle \left\langle f(r_{ib}) \mathbf{r}_{ib} \mathbf{r}_{ib}^\top \right\rangle \right] + \left\langle f(r_{ia}) r_{ia}^2 \right\rangle \left\langle h(r_{ib}) \right\rangle + \\ &\quad + \left\langle h(r_{ia}) \right\rangle \left\langle f(r_{ib}) r_{ib}^2 \right\rangle + 3 \left\langle h(r_{ia}) \right\rangle \left\langle h(r_{ib}) \right\rangle\end{aligned}\quad (6.8)$$

Existe uma sutileza que devemos considerar ao calcularmos médias computacionais como as presentes no par de equações (6.8). Olhemos em mais detalhe uma destas médias. Consideremos, por exemplo, o último termo de $\Gamma_{2q}^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_b)$ que envolve apenas a função h . Se no decorrer da simulação forem realizadas M medições da posição, a média computacional deste termo em particular deve ser calculado como a seguir:

$$\sum_{i=1}^N \sum_{\substack{a=1 \\ a \neq i}}^N \langle h(r_{ia}) \rangle^2 = \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{a=1 \\ a \neq i}}^N \left\{ \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M h(r_{ia}(k)) \right\}^2 \quad (6.9)$$

onde mantivemos as somas em i e em a referentes à equação (6.7). Percebemos então que a média é calculada sobre um único par ia de partículas por vez, resultado que não ocorre na Parte 1 discutida mais acima nem em μ . Médias computacionais com esta característica devem ser efetuadas com um grande número de medições, com a finalidade de se obter, para um único par, uma quantidade de dados estatisticamente significativa. Para isso, deve-se acompanhar a evolução do sistema por um período (muito) maior. Para contornar esta dificuldade, utilizaremos uma técnica, sugerida em [47], que visa melhorar a acurácia estatística do resultado sem a necessidade de aumentar o número de medições. Modificaremos a equação (6.9) de forma a substituir a média calculada sobre um único par de partículas por uma média calculada sobre a soma de todos os pares com o resultado devidamente dividido pelo número total de pares, como mostrado a seguir:

$$\begin{aligned}\sum_{i=1}^N \sum_{\substack{a=1 \\ a \neq i}}^N \langle h(r_{ia}) \rangle^2 &= \overbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{\substack{a=2 \\ a \neq i}}^N}^{N(N-1) \text{ termos}} \langle h(r_{ia}) \rangle^2 \\ &\longrightarrow \frac{1}{N(N-1)} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{a=2 \\ a \neq i}}^N h(r_{ia}) \right\rangle^2 = \frac{1}{N(N-1)} \left\{ \frac{1}{M} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{a=2 \\ a \neq i}}^N \sum_{k=1}^M h(r_{ia}(k)) \right\}^2\end{aligned}$$

Modificação análoga foi realizada sobre todos os termos da Parte 2 presentes nas equações (6.8) ao calcularmos as médias computacionais.

O resultado teórico para a Parte 2 de σ_λ^2 é obtido realizando a média canônica. Podemos

aproveitar a equação (3.46), derivada no capítulo 3, para escrever:

$$\frac{1}{3N} \text{Tr} \langle \mathbf{V} \rangle^2 = \frac{N}{(N-1)} \mu^2 \approx \left\{ \frac{4\pi\rho_0}{3} \int_0^{rc} dr r^2 [f(r)r^2 + 3h(r)] g_2(r) \right\}^2 \quad (6.10)$$

onde desprezamos termos da ordem de $1/N$ e utilizamos o resultado analítico para μ mostrado em (6.3).

O resultado teórico completo para σ_λ^2 é a diferença entre as equações (6.6) e (6.10). As simulações foram realizadas com a diferença das equações (6.5) e (6.7). Os resultados estão na figura 6.3 e Tabela 6.2, ver também a figura 6.4. Através das expressões analíticas para σ_λ^2 , podemos observar que sua forma funcional possui a seguinte estrutura:

$$\sigma_\lambda^2(\rho_0, T) = \rho_0 F_1(T) + \rho_0^2 F_2(T) \quad (6.11)$$

nos mostrando que, para baixas densidades, σ_λ^2 é aproximadamente linear com ρ_0 .

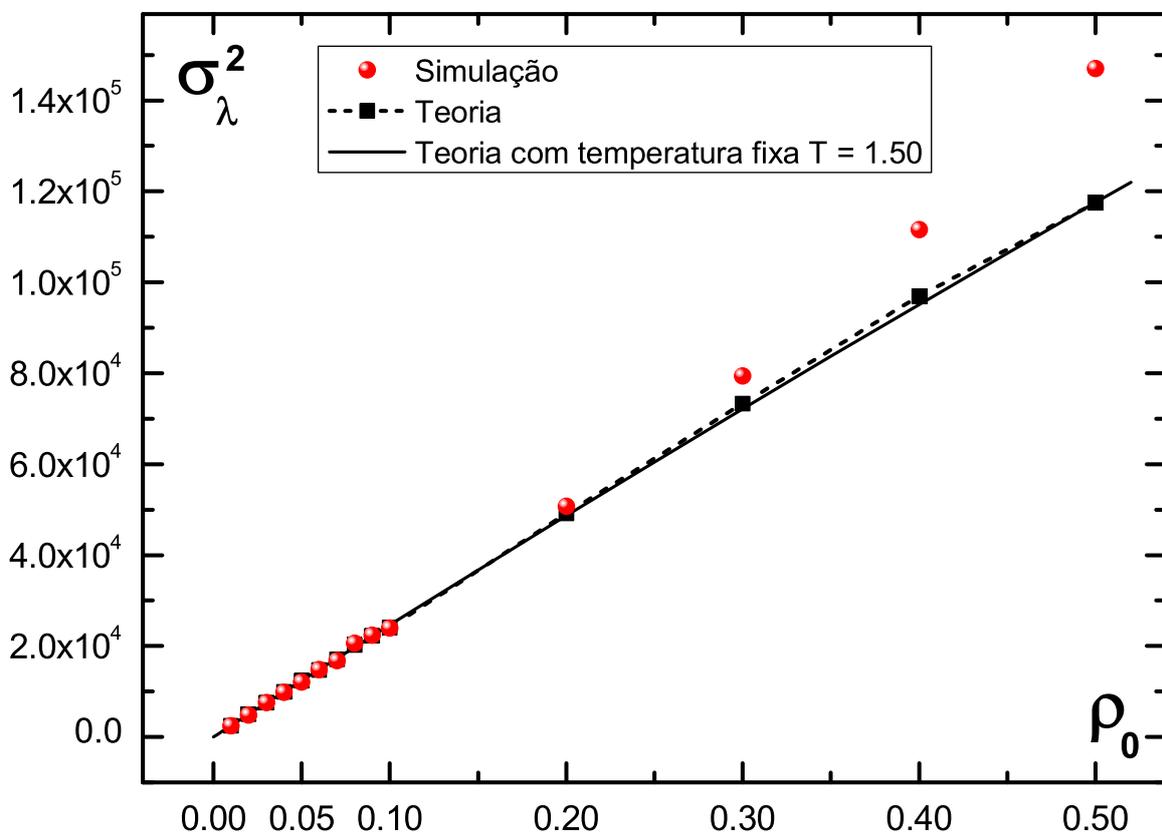


Figura 6.3: Resultado teórico e simulacional para σ_λ^2 . A linha cheia foi obtida com a equação analítica para a temperatura fixa $T = 1.50$. Ver figura 6.4 com a continuação deste resultado para densidades maiores.

Tabela 6.2: Resultado teórico e simulacional para σ_λ^2 .

ρ_0	T	σ_λ^2	
		Simulação	Teoria
0.01	1.50	$(2.49 \pm 0.04) \times 10^3$	2.48×10^3
0.02	1.50	$(4.87 \pm 0.06) \times 10^3$	4.97×10^3
0.03	1.52	$(7.53 \pm 0.14) \times 10^3$	7.52×10^3
0.04	1.50	$(9.86 \pm 0.15) \times 10^3$	9.89×10^3
0.05	1.51	$(1.21 \pm 0.02) \times 10^4$	1.24×10^4
0.06	1.48	$(1.49 \pm 0.02) \times 10^4$	1.47×10^4
0.07	1.48	$(1.68 \pm 0.02) \times 10^4$	1.70×10^4
0.08	1.54	$(2.06 \pm 0.02) \times 10^4$	2.02×10^4
0.09	1.51	$(2.24 \pm 0.02) \times 10^4$	2.23×10^4
0.10	1.46	$(2.40 \pm 0.02) \times 10^4$	2.40×10^4
0.20	1.52	$(5.07 \pm 0.04) \times 10^4$	4.92×10^4
0.30	1.52	$(7.94 \pm 0.05) \times 10^4$	7.33×10^4
0.40	1.53	$(11.16 \pm 0.05) \times 10^4$	9.70×10^4
0.50	1.50	$(14.70 \pm 0.06) \times 10^4$	11.75×10^4

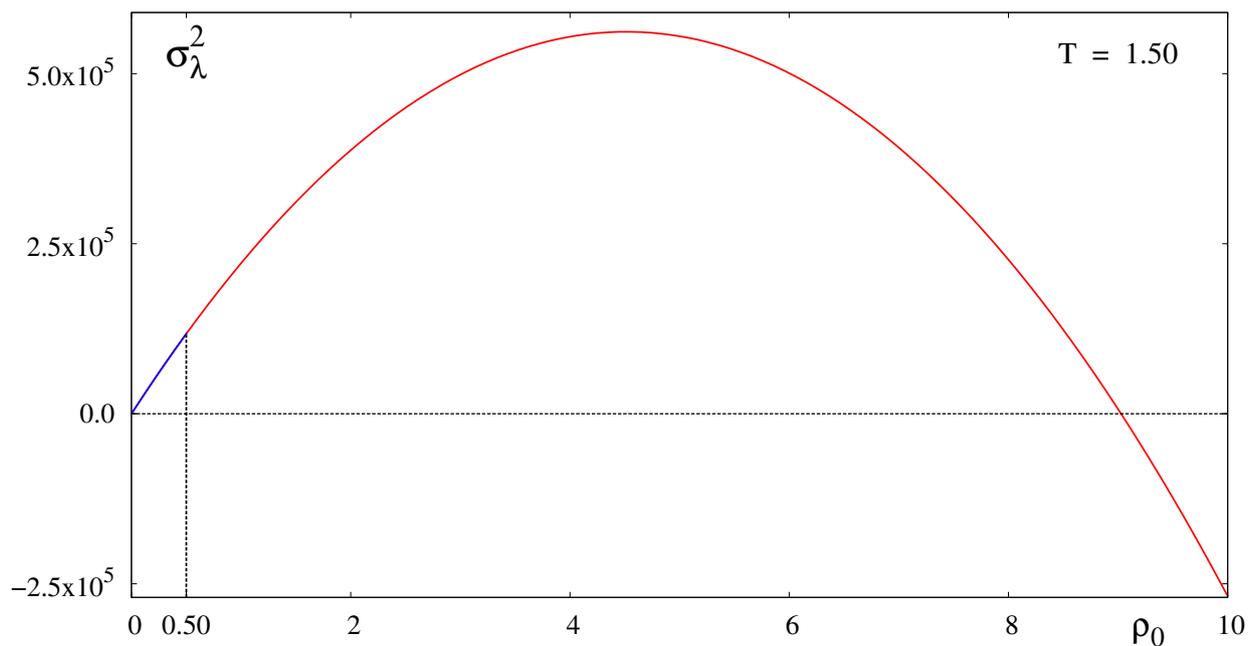


Figura 6.4: Resultado analítico para σ_λ^2 para temperatura fixa $T = 1.50$. $\rho_0 = 0.50$ é a maior densidade para a qual obtivemos resultados numéricos. O gráfico nos mostra o efeito dramático sobre σ_λ^2 quando ρ_0 aproxima-se de 10, indicando que ultrapassamos o limite de validade da aproximação da superposição de Kirkwood e da aproximação para baixas densidades da função de distribuição radial.

6.5 Resultados para $f_c(\tau)$

Nesta seção trataremos da função de correlação, que é uma grandeza dinâmica, característica que a distingue dos parâmetros μ e σ_λ^2 . Iniciaremos olhando novamente a definição $f_c(\tau)$ apresentada na equação (3.61):

$$f_c(\tau) = \frac{1}{3N\sigma_\lambda^2} \text{Tr} \langle \delta \mathbf{V}(0) \delta \mathbf{V}(\tau) \rangle \quad (6.12)$$

Substituindo a definição de $\delta \mathbf{V}$, obtemos:

$$f_c(\tau) = \frac{1}{3N\sigma_\lambda^2} \text{Tr} \langle \mathbf{V}(0) \mathbf{V}(\tau) \rangle - \frac{1}{3N\sigma_\lambda^2} \text{Tr} \langle \mathbf{V}(0) \rangle \langle \mathbf{V}(\tau) \rangle \quad (6.13)$$

O termo mais à direita desta última expressão é independente de τ . Ele está relacionado com a Parte 2 de σ_λ^2 (ver Eq. (6.4)) e já foi calculado na seção anterior. Desta forma, vamos nos ater apenas ao termo da esquerda o qual, a menos do pré-fator, pode ser escrito como:

$$\begin{aligned} \text{Tr} \langle \mathbf{V}(0) \mathbf{V}(\tau) \rangle &= \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N \text{Tr} \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_k}(0) \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_k}(\tau) \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \left[\text{Tr} \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_i}(0) \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_i}(\tau) \rangle + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^N \text{Tr} \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_k}(0) \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_k}(\tau) \rangle \right] \end{aligned}$$

Substituindo o resultado para $\mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_k}$ mostrado em (3.35) em dois instantes de tempo distintos e efetuando a operação do traço, vem:

$$\text{Tr} \langle \mathbf{V}(0) \mathbf{V}(\tau) \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{a=1 \\ a \neq i}}^N \left\{ \sum_{\substack{b=1 \\ b \neq i \\ b \neq a}}^N \langle \Upsilon_{3q}(\mathbf{r}_{ia}(0), \mathbf{r}_{ib}(\tau)) \rangle + 2 \langle \Upsilon_{2q}(\mathbf{r}_{ia}(0), \mathbf{r}_{ia}(\tau)) \rangle \right\}$$

Onde definimos:

$$\begin{aligned} \Upsilon_{2q}(\mathbf{r}_{ia}(0), \mathbf{r}_{ia}(\tau)) &= f(r_{ia}(0)) f(r_{ia}(\tau)) (\mathbf{r}_{ia}(0) \cdot \mathbf{r}_{ia}(\tau))^2 + f(r_{ia}(0)) h(r_{ia}(\tau)) r_{ia}^2(0) + \\ &\quad + f(r_{ia}(0)) h(r_{ia}(\tau)) r_{ia}^2(\tau) + 3 h(r_{ia}(0)) h(r_{ia}(\tau)) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Upsilon_{3q}(\mathbf{r}_{ia}(0), \mathbf{r}_{ib}(\tau)) &= f(r_{ia}(0)) f(r_{ib}(\tau)) (\mathbf{r}_{ia}(0) \cdot \mathbf{r}_{ib}(\tau))^2 + f(r_{ia}(0)) h(r_{ib}(\tau)) r_{ia}^2(0) + \\ &\quad + h(r_{ia}(0)) f(r_{ib}(\tau)) r_{ib}^2(\tau) + 3 h(r_{ia}(0)) h(r_{ib}(\tau)) \end{aligned}$$

Desta forma, obtivemos as expressões que, com as medições das posições realizadas no decorrer da simulação, nos possibilita calcular $f_c(\tau_1)$, $f_c(\tau_2)$, ... de acordo com a equação (5.5).

Para intervalos de tempo suficientemente longos, as posições inicial e final das partículas tornam-se descorrelacionadas (o sistema perde a memória). Como resultado, a média do produto entre as hessianas se fatora, $\langle \mathbf{V}(0) \mathbf{V}(\tau) \rangle = \langle \mathbf{V}(0) \rangle \langle \mathbf{V}(\tau) \rangle$, e a função de correlação,

de acordo com sua definição (6.13), se anula. Isso restringe a escolha do intervalo de tempo entre uma medição e outra para obtermos $f_c(\tau)$. O cálculo dos valores médios referentes a μ e σ_λ^2 envolveu medições da posição a cada 200 passos. Para o nosso sistema, este intervalo entre medições se mostrou excessivamente grande para obtermos a função de correlação, isto significa que 200 passos é suficiente para descorrelacionar as posições e levar $f_c(\tau)$ à zero. O intervalo adequado para que o perfil de $f_c(\tau)$ se revelasse foi de 2 passos.

6.5.1 Aproximação gaussiana para $f_c(\tau)$

Efetuar uma média analítica para obter um resultado explícito para $f_c(\tau)$ como função de τ , é uma tarefa muito difícil, sobretudo quando a interação é dada por funções com razoável complexidade, como é o caso do potencial de Lennard–Jones $\Phi^{\text{SF}}(r)$. Um possível caminho para lidar com sistemas não integráveis, seria realizar uma expansão da posição e obter uma solução em potências de τ , mas este método normalmente falha ao reproduzir o amortecimento da correlação [1]. A abordagem que adotamos aqui foi propor, a partir dos resultados da simulação, uma forma funcional para $f_c(\tau)$ (ver o livro de Boon & Yip para uma extensa discussão sobre funções de correlação no geral [53]).

A figura 6.5 apresenta a função de correlação, para três valores de densidade, obtida com os dados da simulação. Vemos também o melhor ajuste gaussiano. Não há motivos para acreditarmos que $f_c(\tau)$ seja realmente gaussiana. Uma forma funcional com mais parâmetros livres[¶], resultaria em um melhor ajuste. Contudo, uma função de Gauss apresenta vantagens no tratamento analítico do problema, sem afetar de forma preponderante, mesmo com um ajuste não tão adequado, os resultados subsequentes. Uma vantagem imediata ao realizarmos uma aproximação gaussiana é ganharmos expressões simples para os tempos[§] característicos $\tau_c^{(k)}$, com efeito:

$$\tau_c^{(k+1)} = \int_0^\infty d\tau \tau^k f_c(\tau) \quad \text{se} \quad f_c(\tau) = e^{-\frac{\tau^2}{2\sigma_\tau^2}} \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} \tau_c^{(1)} = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \sigma_\tau \\ \tau_c^{(2)} = \sigma_\tau^2 \\ \tau_c^{(3)} = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \sigma_\tau^3 \end{cases} \quad (6.14)$$

Desta forma, podemos obter σ_τ através do ajuste dos dados da simulação e calcular os tempos $\tau_c^{(k)}$. Este procedimento foi realizado, o resultado para as 14 densidades estudadas está na Tabela 6.3. A figura 6.5 apresenta $f_c(\tau)$ para três valores típicos de ρ_0 juntamente com melhor ajuste gaussiano. Nas figura 6.7 e 6.6, podemos observar que e a dependência entre a função de correlação com a densidade é pequena, o mesmo ocorrendo, portanto, com os tempos característicos.

Assumindo uma forma funcional gaussiana, é possível obtermos um resultado analítico explícito para os tempos $\tau_c^{(k)}$. O primeiro passo é expandir a forma funcional proposta em

[¶]Por exemplo, $f_c(\tau) = e^{-a\tau^b}$ com a e b como parâmetros livres.

[§]Importante observarmos que apenas o parâmetro $\tau_c^{(1)}$ possui dimensão de tempo.

torno de $\tau = 0$:

$$f_c(\tau) = e^{-\frac{\tau^2}{2\sigma_\tau^2}} = 1 - \frac{1}{2\sigma_\tau^2} \tau^2 + \dots \quad (6.15)$$

Agora, expandindo a definição de $f_c(\tau)$ (ver Eq. (6.12)) em torno de $\tau = 0$, obtemos:

$$f_c(\tau) = 1 - \frac{\tau^2}{2} \text{Tr} \langle \dot{\mathbf{V}}^2(\tau) \rangle_{\tau=0} + \dots \quad (6.16)$$

Comparando as mesmas potências de τ em (6.15) e (6.16) e usando $\tau_c^{(1)} = \sqrt{\pi/2} \sigma_\tau$, chegamos a um resultado explícito para o tempo de correlação:

$$\tau_c^{(1)} = \left[\frac{2}{3N\pi\sigma_\lambda^2} \text{Tr} \left\langle \left(\frac{d\mathbf{V}}{dt} \right)^2 \right\rangle \right]^{-1/2}$$

Através desta última equação, seria possível realizamos uma média canônica para obtermos expressões analíticas para os tempos característicos (ver mais detalhes em [2, 4]). Porém, limitações de tempo não nos permitem seguir este caminho. O bom acordo obtido entre as médias analíticas e simulacionais para os parâmetros μ e σ_λ^2 , sobretudo para as densidades mais baixas, nos encoraja a encarar os parâmetros $\tau_c^{(k)}$ calculados através do ajuste gaussiano dos dados da simulação, como resultados confiáveis.

Tabela 6.3: Parâmetro σ_τ obtido do ajuste gaussiano de $f_c(\tau)$ com os dados da simulação. Tempos característicos $\tau_c^{(k)}$ calculados de acordo com a equação (6.14).

ρ_0	T	σ_τ	$\tau_c^{(1)}$	$\tau_c^{(2)}$	$\tau_c^{(3)}$
0.01	1.50	$(4.69 \pm 0.01) \times 10^{-2}$	5.88×10^{-2}	2.20×10^{-3}	1.30×10^{-4}
0.02	1.50	$(4.11 \pm 0.01) \times 10^{-2}$	5.15×10^{-2}	1.69×10^{-3}	0.87×10^{-4}
0.03	1.52	$(3.97 \pm 0.01) \times 10^{-2}$	4.97×10^{-2}	1.57×10^{-3}	0.78×10^{-4}
0.04	1.50	$(4.44 \pm 0.01) \times 10^{-2}$	5.56×10^{-2}	1.97×10^{-3}	1.09×10^{-4}
0.05	1.51	$(4.15 \pm 0.02) \times 10^{-2}$	5.20×10^{-2}	1.72×10^{-3}	0.89×10^{-4}
0.06	1.48	$(3.73 \pm 0.01) \times 10^{-2}$	4.67×10^{-2}	1.39×10^{-3}	0.65×10^{-4}
0.07	1.48	$(3.93 \pm 0.02) \times 10^{-2}$	4.93×10^{-2}	1.54×10^{-3}	0.76×10^{-4}
0.08	1.54	$(3.98 \pm 0.01) \times 10^{-2}$	4.99×10^{-2}	1.59×10^{-3}	0.79×10^{-4}
0.09	1.51	$(3.92 \pm 0.01) \times 10^{-2}$	4.91×10^{-2}	1.54×10^{-3}	0.75×10^{-4}
0.10	1.46	$(4.07 \pm 0.01) \times 10^{-2}$	5.10×10^{-2}	1.65×10^{-3}	0.84×10^{-4}
0.20	1.52	$(4.37 \pm 0.02) \times 10^{-2}$	5.48×10^{-2}	1.91×10^{-3}	1.04×10^{-4}
0.30	1.52	$(4.04 \pm 0.01) \times 10^{-2}$	5.07×10^{-2}	1.63×10^{-3}	0.83×10^{-4}
0.40	1.53	$(3.98 \pm 0.01) \times 10^{-2}$	4.98×10^{-2}	1.58×10^{-3}	0.79×10^{-4}
0.50	1.50	$(4.13 \pm 0.01) \times 10^{-2}$	5.18×10^{-2}	1.71×10^{-3}	0.88×10^{-4}

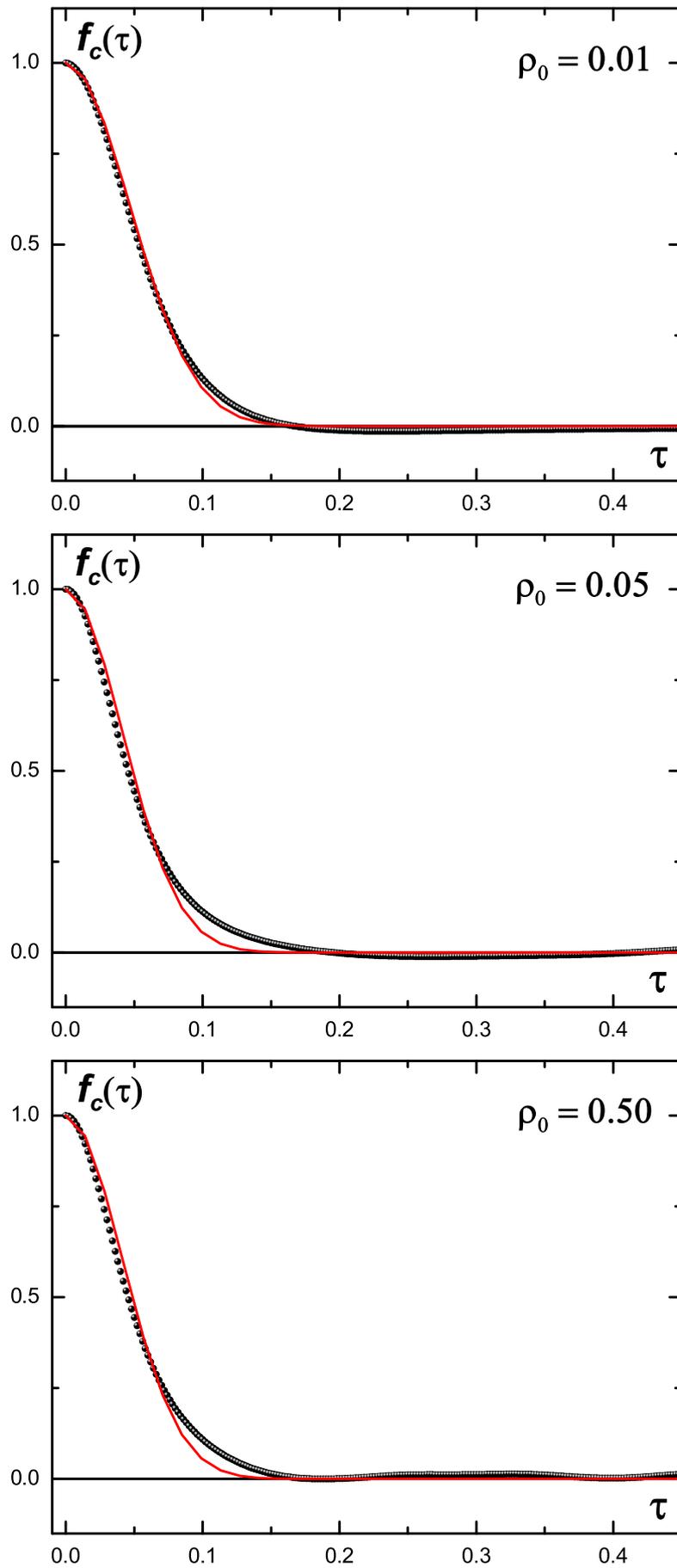


Figura 6.5: Funções de correlação obtidas através dos dados da simulação para três valores típicos de densidade. Vemos também o melhor ajuste gaussiano.

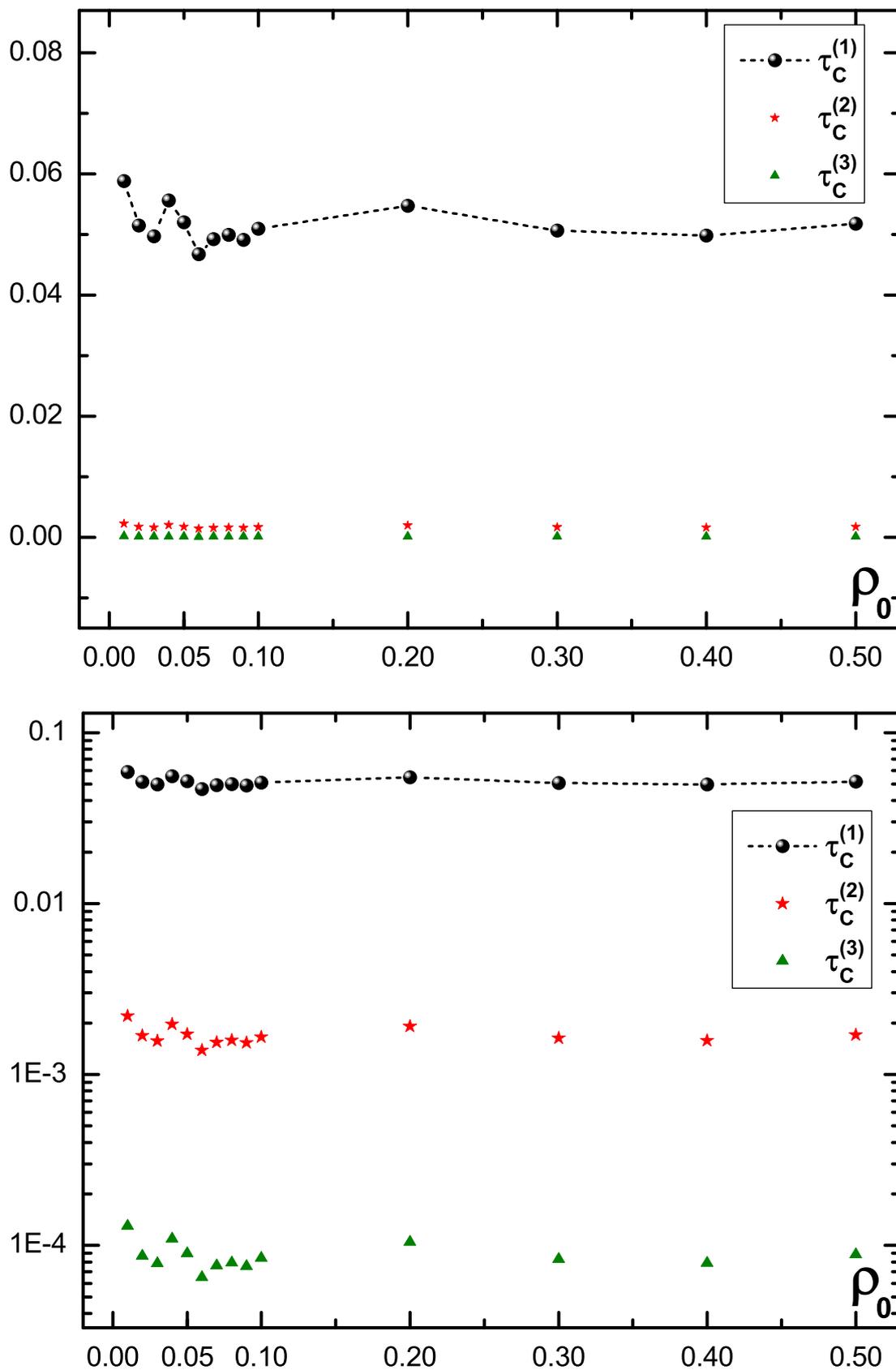


Figura 6.6: Tempos característicos $\tau_c^{(k)}$ como função da densidade obtidos através do ajuste gaussiano da função de correlação $f_c(\tau)$ (ver Eq. (6.14)). O gráfico de cima está em escala linear e o de baixo em escala logarítmica. Incertezas são da ordem do tamanho dos símbolos.

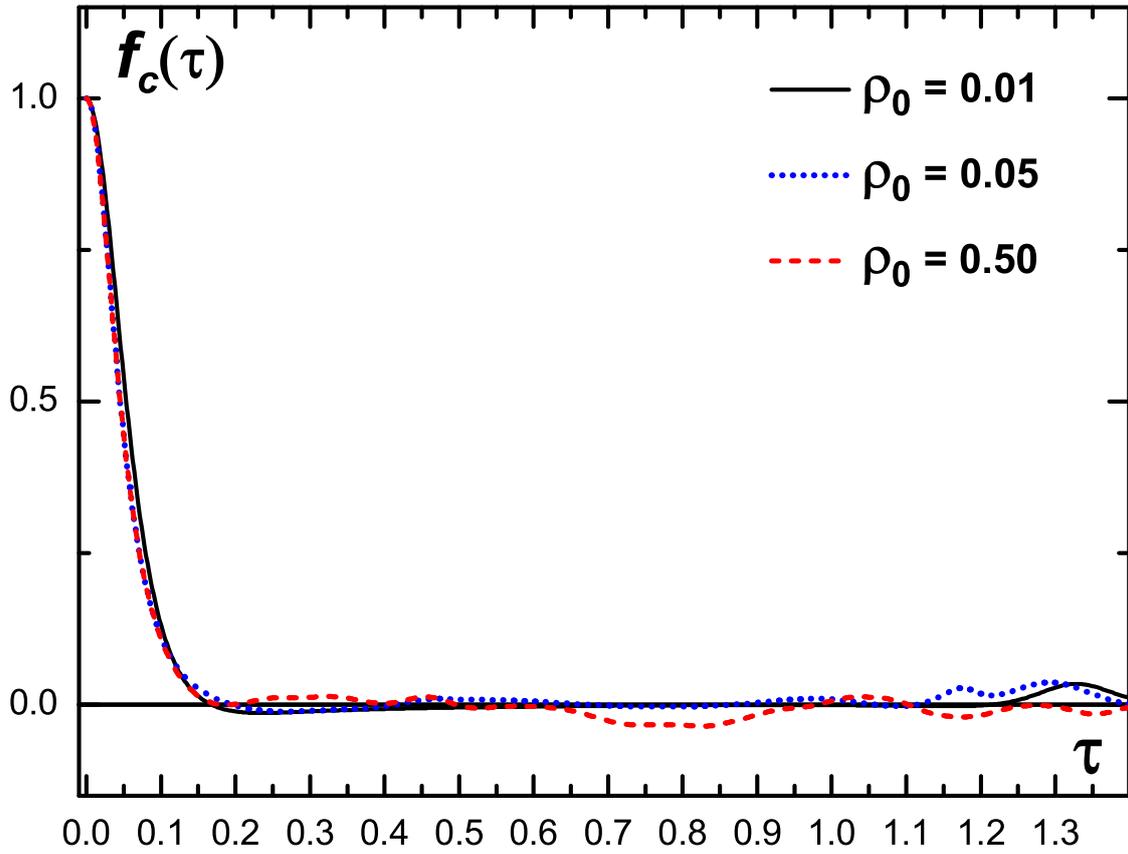


Figura 6.7: Os três gráficos da figura 6.5, para um maior intervalo de tempo, em uma mesmo sistema de eixos. Este gráfico conjunto nos auxilia a enxergar a fraca dependência entre $f_c(\tau)$ e ρ_0 para o intervalo de densidade estudada.

6.6 Cálculo de λ

Agora dispomos de todos os elementos necessários para o cálculo do expoente de Lyapunov. Substituindo os valores dos parâmetros μ , σ_λ^2 e $\tau_c^{(k)}$, para cada densidade, no polinômio característico (3.62) e utilizando a equação (3.63), obtemos λ como função de ρ_0 . O resultado é apresentado na figura 6.8. Na mesma figura também é apresentando o expoente calculado de acordo com a aproximação (3.64) discutida no final do capítulo 3. Através da aproximação (3.64) é possível estimarmos a forma funcional explícita de λ como função da densidade para uma temperatura fixa. Com efeito, desprezando a dependência de $\tau_c^{(1)}$ com ρ_0 e utilizando a equação (6.11) no limite $\rho_0 \rightarrow 0$, obtemos:

$$\lambda \approx \left(\frac{\sigma_\lambda^2 \tau_c^{(1)}}{2} \right)^{1/3} \propto \rho_0^{1/3} \quad (6.17)$$

Este último resultado nos será muito útil no próximo capítulo.

Na figura 6.8 podemos observar três resultados para o expoente de Lyapunov: simulação, teoria e teoria aproximada. Denominamos *simulação* os pontos obtidos utilizando os valores para os parâmetros μ , σ_λ^2 e $\tau_c^{(k)}$ retirados exclusivamente das simulações. Por sua vez, o resultado *teoria* foi obtido utilizando valores analíticos para os parâmetros μ e σ_λ^2 e

repetindo os resultados simulacionais para os parâmetros $\tau_c^{(k)}$. Realizamos este procedimento pois, como discutimos na seção anterior, toda informação que dispomos referente aos tempos característicos $\tau_c^{(k)}$ é proveniente do ajuste gaussiano da função de correlação $f_c(\tau)$ obtida a partir dos dados da simulação. Além da utilização dos mesmos valores para os tempos característicos, um outro fator comum entre os resultados *simulação* e *teoria* é que ambos foram obtidos através da solução do polinômio característico completo (3.62), diferentemente do resultado *teoria aproximada*.

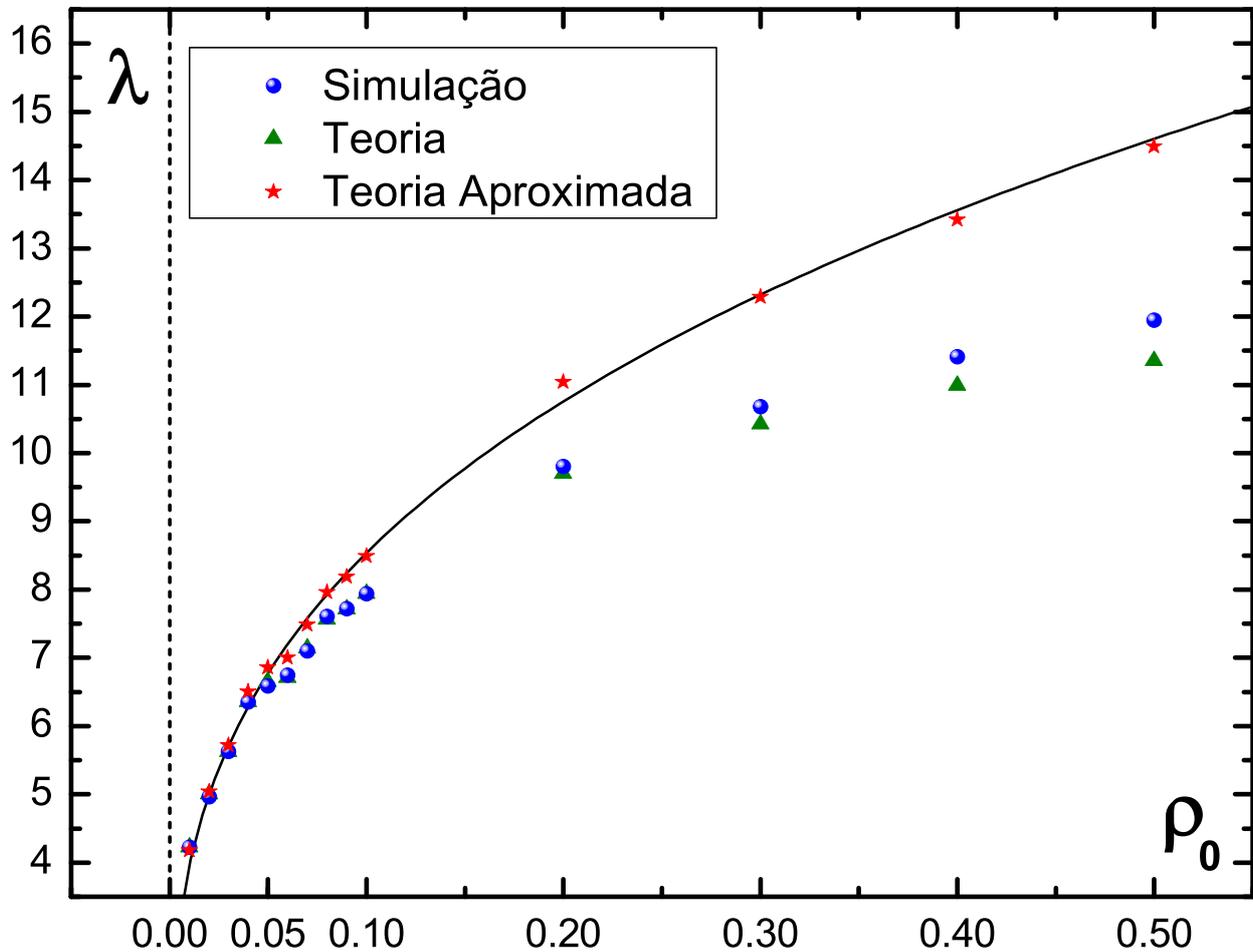


Figura 6.8: Expoente de Lyapunov em função da densidade. Simulação: todos os parâmetros obtidos através da simulação. Teoria: parâmetros μ e σ_λ^2 obtidos dos cálculos analíticos e os tempos $\tau_c^{(k)}$, através da simulação. Ambos os gráficos construídos com a solução do polinômio característico (3.62) completo. Teoria aproximada: calculado com a aproximação do polinômio característico (3.64). Linha cheia corresponde a $\lambda \propto \rho_0^{1/3}$.

Denominamos *teoria aproximada* os pontos obtidos de acordo com a aproximação para λ discutida no final do capítulo 3 cujo resultado repetimos na equação (6.17) mais acima. Através desta aproximação, alternativa à solução do polinômio característico completo, o expoente de Lyapunov é expresso em função apenas dos parâmetros σ_λ^2 e $\tau_c^{(1)}$. Os pontos correspondentes ao resultado *teoria aproximada* presentes na figura 6.8 foram calculados utilizando os resultados analíticos para o parâmetro σ_λ^2 e os resultados do ajuste gaussi-

ano para $\tau_c^{(1)}$. Sem dúvida, poderíamos obter um quarto resultado denominado *simulação aproximada*, cujos pontos seriam calculados através da aproximação (6.17) porém utilizando ambos os parâmetros σ_λ^2 e $\tau_c^{(1)}$ retirados da simulação. Contudo, o maior interesse na aproximação (6.17) reside na possibilidade de obtermos uma estimativa analítica para a forma funcional de λ como função de ρ_0 , e, para isso, é necessário empregarmos o resultado analítico para o parâmetro σ_λ^2 . Ao utilizarmos a expressão analítica para σ_λ^2 apresentada na equação (6.11) e desprezarmos a dependência de $\tau_c^{(1)}$ com a densidade, a aproximação (6.17) fornece, para temperatura fixa e baixas densidades, a relação $\lambda \propto \rho_0^{1/3}$. Como podemos observar na figura 6.8, esta aproximação possui um bom acordo com os dois resultados obtidos a partir da solução do polinômio característico completo para as densidades mais baixas analisadas, mais precisamente, para densidades no intervalo $\rho_0 < 0.10$. Embora a aproximação (6.17) não seja o resultado mais preciso fornecido pelo Método Estocástico, a relação $\lambda \propto \rho_0^{1/3}$ obtida através desta aproximação fornece um indicativo do comportamento do Exponente de Lyapunov como função da densidade que será bastante explorado no próximo capítulo.

Por não dispormos de uma estimativa analítica para os tempos característicos $\tau_c^{(k)}$, utilizaremos os resultados referentes às simulações, indicados como *simulação* na figura 6.8, como nossos “resultados teóricos” quando, no capítulo 7, realizarmos as comparações entre os valores para λ obtidos pelo Método Estocástico com aqueles obtidos pelo método de Benettin.

Capítulo 7

Conclusões e discussões

7.1 Comparando os resultados

Todos os resultados que acabamos de obter no capítulo 6 referem-se ao Método Estocástico; são, portanto, nossos resultados teóricos. Aqui, compararemos esses resultados com os obtidos através do método de Benettin discutido na seção 2.3 (ver Fig. 2.5). Simulações realizadas com o método de Benettin fornecem informações baseadas na definição formal do expoente de Lyapunov e uma teoria que almeje obtê-lo deve ser capaz de reproduzir estas informações.

Os gráficos mostrados na figura 7.1 apresentam o expoente de Lyapunov calculado de acordo com o Método Estocástico (Teoria) e o obtido através do método de Benettin (Simulação) e duas curvas contínuas que nos auxiliarão na comparação. Como fora comentado na introdução, os resultados obtidos com a teoria não reproduzem satisfatoriamente os resultados numéricos. O Método Estocástico fornece, para temperatura fixa e baixas densidades, uma relação aproximadamente dada por: $\lambda \propto \rho_0^{1/3}$ (ver Eq. (6.17)). A mesma relação é obtida com as simulações, contudo, neste caso, a constante de proporcionalidade é menor e o acordo permanece bom para todo o intervalo de densidade analisado. Mais precisamente, as duas curvas contínuas mostradas na figura 7.1 encontram-se relacionadas como a seguir:

$$\lambda_{\text{Teoria}} \approx 3.2 \lambda_{\text{Simulação}}$$

A equação anterior não é rigorosa, mas nos ajuda a enxergar que o Método Estocástico é capaz de reproduzir globalmente o comportamento esperado para o expoente de Lyapunov máximo e que a diferença entre teoria e simulação é dada por um fator da ordem de 3.

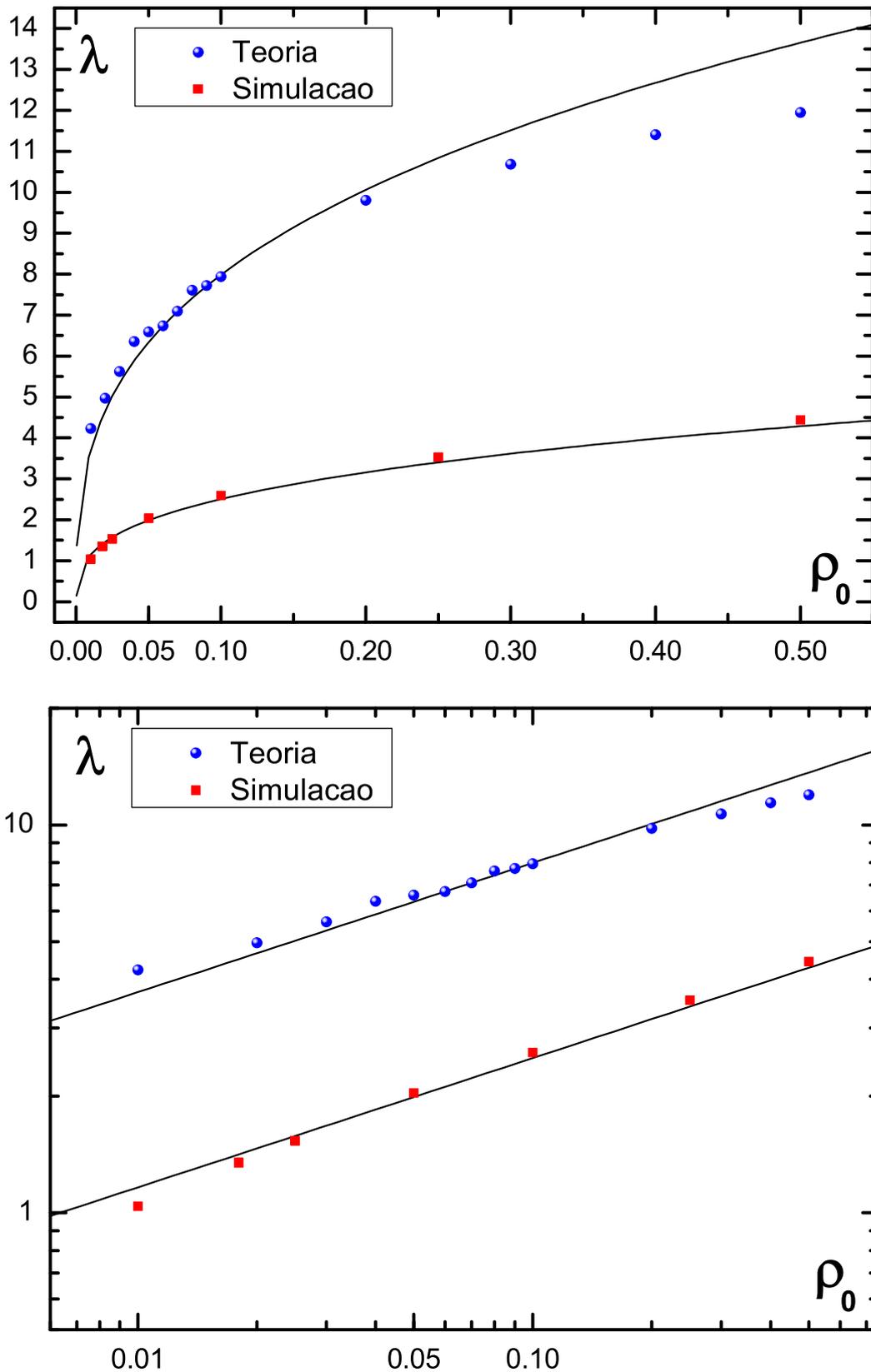


Figura 7.1: Expoente de Lyapunov em função da densidade calculado com o Método Estocástico (Teoria) e com o Método de Benettin (Simulação). O Método Estocástico apresenta um bom acordo para baixas densidades com a lei $\lambda_{\text{Teoria}} = 17.2 \rho_0^{1/3}$. As simulações com o Método de Benettin, por sua vez, fornecem uma relação $\lambda_{\text{Simulação}} = 5.4 \rho_0^{1/3}$ para um intervalo maior de densidades. A figura de baixo mostra os mesmos resultados em escala log-log para melhor visualizarmos a relação $\lambda_{\text{Teoria}} = 3.2 \lambda_{\text{Simulação}}$ entre as duas curvas.

7.2 Analisando os resultados

Nesta seção levantaremos algumas questões que podem estar relacionadas com a diferença entre os resultados esperados e aqueles obtidos com o Método Estocástico. Avaliaremos as aproximações empregadas na construção da teoria e alguns pontos que julgamos pertinentes discutir.

7.2.1 Confiabilidade nos valores dos parâmetros

O Método Estocástico relaciona o expoente de Lyapunov máximo com os parâmetros μ , σ_λ^2 e $\tau_c^{(k)}$. Podemos questionar qual o grau de confiabilidade dos resultados obtidos para estes parâmetros no capítulo anterior. Com exceção dos tempos $\tau_c^{(k)}$, obtivemos valores para μ e σ_λ^2 por dois caminhos distintos: cálculos analíticos no ensemble canônico e através de simulações com Dinâmica Molecular no ensemble microcanônico. Como observamos nas figuras 6.1 e 6.3, e nas tabelas 6.1 e 6.2, o acordo entre as simulações e os cálculos analíticos é muito bom para as densidades mais baixas, indicando que os resultados para μ e σ_λ^2 são confiáveis. Conforme a densidade aumenta, o acordo diminui, permanecendo bom até densidades próximas à $\rho_0 = 0.30$. Esta diferença ocorre, como discutimos, em virtude do emprego da aproximação para baixas densidades da função de distribuição radial nos cálculos analíticos, a qual, como mostram os gráficos da figura 5.11, trata-se de uma aproximação adequada para as densidades baixas que analisamos porém não tão apropriada para as mais altas.

Observemos também que o acordo obtido para μ e σ_λ^2 nas densidades mais baixas analisadas, onde os erros cometidos ao introduzirmos a aproximação analítica para $g_2(r)$ são menores, apóiam a comparação que realizamos entre médias simulacionais no ensemble NVE e médias analíticas no ensemble NVT , indicando que $N = 108$, juntamente com as demais técnicas empregadas nas simulações, é um número adequado para utilizarmos a equivalência entre os ensembles no cálculo dos parâmetros do nosso sistema. Se desejarmos resultados precisos para densidades maiores, deveremos lançar mão, no que diz respeito aos cálculos analíticos, de aproximações para a função de distribuição radial (e para a aproximação de Kirkwood) válidas neste regime, ou trabalharmos unicamente com resultados numéricos. Entretanto, estabelecer a validade da equivalência entre os ensembles e determinar até qual valor de densidade é seguro empregar a aproximação de $g_2(r)$, nos permite obter a dependência entre os parâmetros μ e σ_λ^2 como função de ρ_0 . Por outro lado, determinar uma dependência análoga para o caso do expoente de Lyapunov depende do conhecimento de uma forma analítica explícita para $\tau_c^{(1)}$, da qual não dispomos.

Para estimarmos a relação $\lambda \propto \rho_0^{1/3}$ obtida no final do capítulo 6, desprezamos a dependência de $\tau_c^{(1)}$ com ρ_0 , resultado que é fortemente corroborado pelas simulações: mesmo uma variação na densidade por um fator de 50 não alterou sensivelmente o perfil de $f_c(\tau)$, como observamos na figura 6.7. Esta independência com a densidade por parte de $f_c(\tau)$ e, por conseguinte, dos tempos $\tau_c^{(k)}$ pode ser interpretada através de argumentos simples. A função de correlação de nosso interesse depende exclusivamente das posições, conforme

seção 6.5. No regime onde a interação entre partículas é predominantemente através de colisões binárias, como é o nosso caso e como encontrá-se evidenciado na figura 6.2, esperamos que a correlação entre posições seja uma função da velocidade das partículas. A velocidade, por sua vez, na média, só depende da temperatura. Desta forma, mantendo a temperatura fixa ou aproximadamente fixa, como foram as condições de nossas simulações, é esperado que $f_c(\tau)$ não dependa da densidade, como de fato ocorreu.

Uma questão pertinente a ser levantada diz respeito à qualidade do ajuste gaussiano. Até que ponto o ajuste gaussiano da função de correlação afetou os resultados? Podemos responder esta pergunta quantitativamente propondo um ajuste mais adequado. Como exemplo, faremos um novo ajuste para os dois extremos de densidades analisados, o extremo inferior onde $\rho_0 = 0.01$, e o superior onde $\rho_0 = 0.50$, porém, agora, utilizando uma função com dois parâmetros livres, a e b , de acordo com a equação a seguir:

$$f_c(\tau) = e^{-a\tau^b} \quad (7.1)$$

Ao realizarmos um ajuste que respeite a equação (7.1), perdemos as formas analíticas para os tempos $\tau_c^{(k)}$ como mostradas em (6.14) e que são válidas apenas para uma forma funcional gaussiana. Contudo, podemos obter numericamente os valores das integrais que fornecem os tempos $\tau_c^{(k)}$ sem grandes dificuldades. Na figura 7.2 encontrá-se este novo ajuste para os dois extremos de densidade. Como podemos observar, a forma funcional (7.1) é capaz de reproduzir mais adequadamente o perfil de $f_c(\tau)$, entretanto, lembremos que os parâmetros que entram no cálculo do expoente de Lyapunov são os tempos $\tau_c^{(k)}$, sendo o mais importante o tempo $\tau_c^{(1)}$ e este, como mostrado na tabela 7.1, assume valores muito próximos em ambos os ajustes.

Tabela 7.1: Tempo característico $\tau_c^{(1)}$ obtido através de dois ajustes distintos da função de correlação $f_c(\tau)$ para duas densidades. O ajuste gaussiano é realizado em função apenas de um parâmetro livre: σ_τ . O ajuste não gaussiano, realizado em função dos parâmetros a e b , resulta em um ajuste mais adequado, contudo, o valor para o tempo $\tau_c^{(1)}$ que, em última análise, determina o expoente de Lyapunov, permanece praticamente inalterado.

ρ_0	Ajuste gaussiano: $f_c(\tau) = e^{-\tau^2/2\sigma_\tau^2}$		Ajuste não gaussiano: $f_c(\tau) = e^{-a\tau^b}$		
	σ_τ	$\tau_c^{(1)}$	a	b	$\tau_c^{(1)}$
0.01	4.69×10^{-2}	5.88×10^{-2}	1.22×10^2	1.77	5.90×10^{-2}
0.50	4.13×10^{-2}	5.18×10^{-2}	0.87×10^2	1.57	5.26×10^{-2}

Mesmo descartando a qualidade do ajuste como origem da diferença observada, podemos continuar questionando, uma vez que não dispomos de uma estimativa analítica, a confiabilidade dos valores para os tempos $\tau_c^{(k)}$ obtidos da simulação. Aceitando como confiável o resultado para σ_λ^2 , podemos avaliar qual o valor de um possível erro sobre $\tau_c^{(1)}$ que nos levaria a um melhor acordo entre teoria e simulação para λ . Uma diferença por um fator

um pouco acima de 3 entre o resultado teórico e o observado para o expoente de Lyapunov, resulta, pela equação (6.17), que $\tau_c^{(1)}$ deve conter um erro por um fator da ordem de 30, o qual é muito grande para acreditarmos que a diferença seja atribuída exclusivamente a este parâmetro.

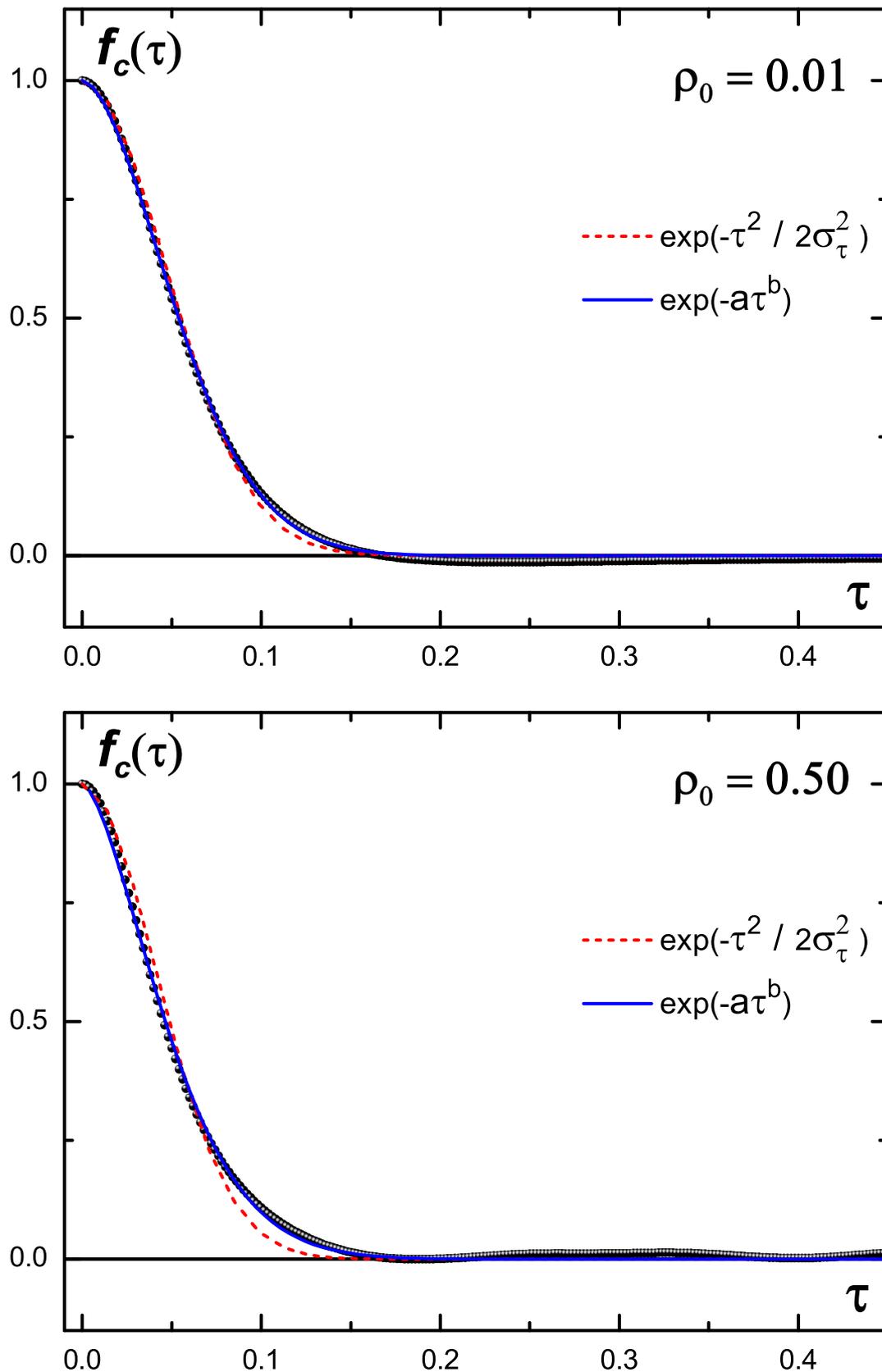


Figura 7.2: Ajuste não gaussiano da função de correlação. A figura apresenta dois dos três gráficos mostrados na figura 6.5 do capítulo anterior, mas, aqui, além do melhor ajuste gaussiano, vemos também o ajuste não gaussiano que, devido aos seus dois parâmetros livres, é mais adequado para reproduzir o perfil de $f_c(\tau)$.

7.2.2 Médias *temperada*, *recozida* e aproximação isotrópica

Com uma alta confiabilidade nos resultados obtidos para os parâmetros μ , σ_λ^2 e $\tau_c^{(k)}$, podemos discutir até que ponto as aproximações empregadas nas etapas do desenvolvimento da teoria relacionam-se com a diferença observada. A primeira aproximação que utilizamos foi a discutida na seção 3.1 e que consistiu em aproximar o expoente de Lyapunov *verdadeiro*, ou *temperado*, pelo expoente *recozido*, comutando a ordem em que as operações de média e de logaritmo são efetuadas:

$$\lambda = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \left\langle \ln \|\xi(t; \mathbf{x}_0, \xi_0)\|^2 \right\rangle \simeq \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \ln \left\langle \|\xi(t; \mathbf{x}_0, \xi_0)\|^2 \right\rangle \quad (7.2)$$

O Método Estocástico é construído baseado no expoente *recozido*, portanto os resultados obtidos com a teoria são referentes ao expoente λ^* , que não é o expoente de Lyapunov verdadeiro λ . Embora exista uma relação formal entre ambos, é mais seguro aqui interpretarmos o expoente λ^* não como uma aproximação de λ , mas como uma generalização. Desta forma, deixamos de questionar a validade da aproximação (7.2) e passamos interpretá-la no sentido prático: para os sistemas que apresentam valores próximos para os expoentes λ e λ^* , o Método Estocástico é capaz de fornecer uma estimativa para o expoente de Lyapunov verdadeiro. Para o nosso sistema em particular, a proximidade entre os valores de λ e λ^* foi verificada, como observamos na figura 2.5 da seção 2.4. O mesmo resultado se repetiu para o caso do HMF [2] e do αXY [3], o que torna o Método Estocástico uma teoria, em princípio, adequada para estimar o expoente de Lyapunov λ para estes três sistemas.

Conforme discutido nas seções 3.7 e 3.8, a base que expande a média da matriz densidade é composta por seis matrizes. Como resultado, o Método Estocástico associa o expoente de Lyapunov máximo com os autovalores de uma matriz 6×6 (ver Eq (3.56)). Esta descrição em termos de seis matrizes é possível devido à isotropia de nosso sistema, que nos permite expressar médias envolvendo a hessiana, presentes em matrizes originalmente com $6N \times 6N$ elementos, como mostradas no par de equações (3.48). Na seção 3.9, discutimos a aproximação isotrópica que consiste em restringir à metade a dimensão da base e que nos permite obter λ em função dos autovalores da matriz 3×3 apresentada na equação (3.58). Como comentamos na introdução, inicialmente suspeitávamos que para um sistema interagindo com um potencial do tipo Lennard–Jones, a aproximação isotrópica poderia ser muito forte, resultado que nos obrigaria a buscar uma base maior. Contudo, como demonstrado no apêndice A, o erro cometido ao passarmos de uma descrição em termos de uma matriz 6×6 para uma 3×3 é da ordem de $1/N$, o qual não justifica a diferença observada nos resultados finais para o expoente de Lyapunov.

7.2.3 Expansão em cumulantes e número de Kubo

Agora avaliaremos a aproximação que consistiu em truncar a expansão em cumulantes na segunda ordem. Como discutido na seção 3.3, o parâmetro que regula a qualidade da expansão em cumulantes é o número de Kubo que denotaremos por η_K . Na seção 3.3.2, vimos que o número de Kubo é dado pelo produto entre α , parâmetro que quantifica a magnitude das flutuações nos elementos da hessiana $\mathbf{V}(t)$, pelo tempo de autocorrelação τ_c entre estes elementos. Desta forma, com a notação da seção 3.3.2, temos que o número de Kubo é dado por $(\alpha\tau_c)$ o qual, utilizando a notação da seção 3.9, passa a ser escrito como $\alpha\tau_c = \sigma_\lambda\tau_c^{(1)}$ uma vez que $\tau_c^{(1)}$ é identificado como o mais relevante tempo de correlação do sistema. Contudo, por tratar-se de uma expansão em cumulantes não convencional, isto é, uma expansão em função de superoperadores que fornece resultados em termos matriciais, uma análise dimensional revela (o número de Kubo, como parâmetro perturbativo, deve ser adimensional) que, para o nosso caso particular, o número de Kubo deve envolver o parâmetro $\tau_c^{(1)}$ elevado ao quadrado e não simplesmente o produto $\sigma_\lambda\tau_c^{(1)}$, explicitamente:

$$\eta_K = \sigma_\lambda (\tau_c^{(1)})^2$$

Podemos estimar o comportamento de η_K como função a densidade utilizando os resultados do capítulo anterior. Substituindo σ_λ como mostrado na equação (6.11) e desprezando a dependência com ρ_0 do tempo $\tau_c^{(1)}$, obtemos, para temperatura fixa e baixas densidades, a seguinte relação:

$$\eta_K = \sigma_\lambda (\tau_c^{(1)})^2 \propto \sqrt{\rho_0} \quad (7.3)$$

Este último resultado nos mostra que $\eta_K \rightarrow 0$ conforme ρ_0 diminui, indicando que o número de Kubo é um bom parâmetro perturbativo para estudos a baixas densidades. Podemos quantificar esta relação substituindo os valores de σ_λ e $\tau_c^{(1)}$ mostrados, respectivamente, nas tabelas 6.2 e 6.3 do capítulo anterior. O resultado é apresentado na tabela 7.2 e na figura 7.3 onde observamos que η_K assume valores entre aproximadamente 0.2 para a menor densidade estudada ($\rho_0 = 0.01$), até um pouco além de 1, para a maior ($\rho_0 = 0.50$). Como são menores do que um sobre quase todo o intervalo de densidade analisado, estes valores sugerem que estamos em um regime adequado, ou seja, um regime de densidade baixa o suficiente para truncarmos a expansão no segundo cumulante. Entretanto, é importante observarmos que o número de Kubo apresentou uma variação relacionada por um fator da ordem de 6 entre seu menor e maior valor, indicando que o resultado para o expoente de Lyapunov deveria piorar, em virtude da redução da qualidade do truncamento, conforme a densidade aumenta. Mas, como mostrado na figura 7.1, essa piora não ocorreu. Em verdade, ao analisarmos com mais cuidado os dados notaremos que o acordo entre teoria e simulação aumentou com a densidade.

O número de Kubo sofrendo uma variação por um fator de aproximadamente 6 associada

Tabela 7.2: Número de Kubo para alguns valores de densidade.

ρ_0	η_K
0.01	0.17
0.02	0.18
0.03	0.21
...	...
0.30	0.72
0.40	0.83
0.50	1.03

a uma variação na densidade por um fator de 50 e, ao mesmo tempo, o erro referente ao expoente de Lyapunov permanecendo praticamente inalterado, é um resultado intrigante e não nos permite afirmar que o regime de densidade analisado é inadequado para aplicarmos o Método Estocástico. Contudo, podemos explorar esta possibilidade argumentado que os resultados deveriam melhorar conforme a densidade diminui, com o acordo entre teoria e simulação para o expoente λ sendo alcançado quando η_K passar a assumir valores, digamos, uma ordem de grandeza menores do que o menor resultado obtido, ou seja, para valores de densidade tal que $\eta_K < 0.17/10 \sim 0.02$. Assumindo que o tempo $\tau_c^{(1)}$ permaneça independente de ρ_0 para densidades abaixo daquelas analisadas e utilizando a equação (7.3) como forma funcional para realizar um ajuste dos dados da figura 7.3, obtemos $\eta_K < 0.02$ para valores de $\rho_0 < 0.0002$. Este argumento sendo válido, o Método Estocástico forneceria resultados consistentes quando entrássemos em um regime de densidades duas ordens de grandeza abaixo da menor densidade que analisamos.

Porém, surge aqui um novo problema: mantendo a temperatura fixa, não há nenhuma justificativa analítica aparente para que a relação $\lambda \propto \rho_0^{1/3}$, fornecida pela teoria, se modifique neste novo regime. Desta forma, mesmo a densidade diminuindo, o Método Estocástico continuaria relacionando o expoente de Lyapunov com a densidade através da mesma lei, o que entraria em contradição com o resultado para um gás diluído com interação de curto alcance obtido por Krylov ($\lambda \propto -\rho_0 \ln \rho_0$) o qual fora confirmado por simulações (ver [8] e suas referências).

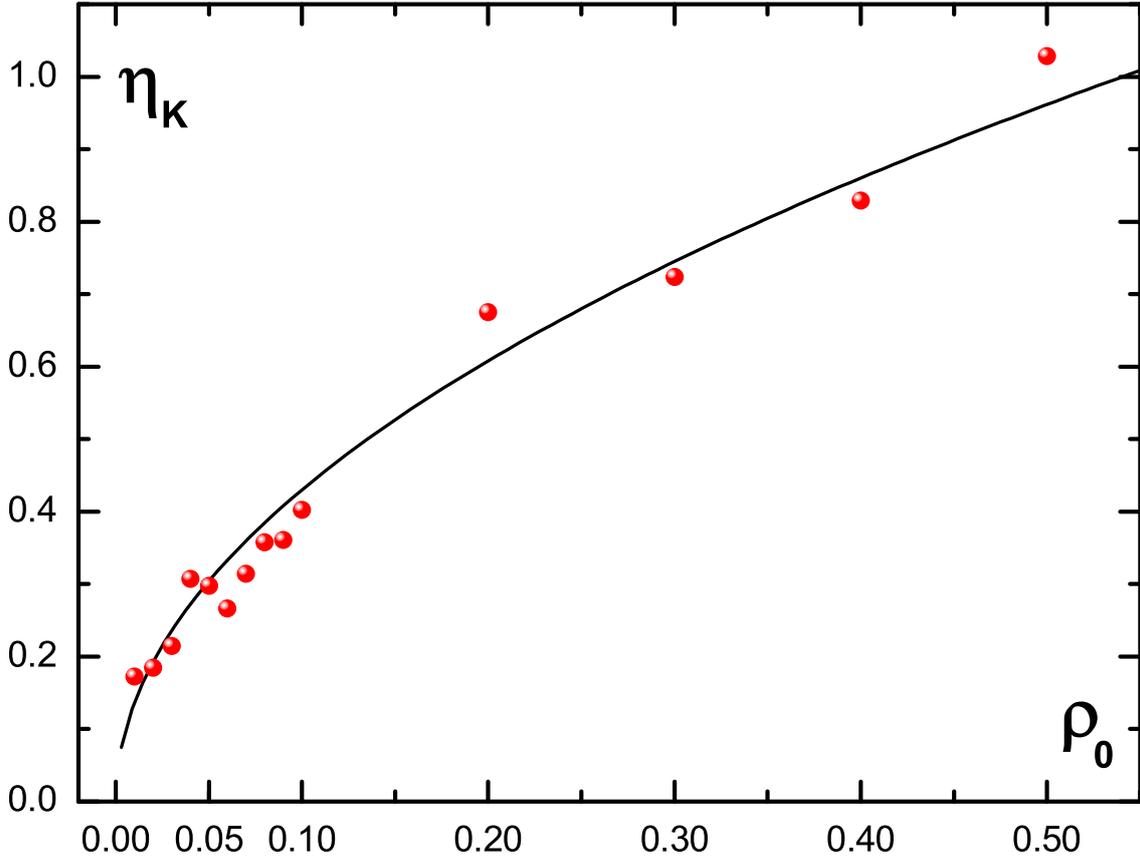


Figura 7.3: Número de Kubo como função da densidade. A curva contínua representa o ajuste realizado com a forma funcional $\eta_K = a\sqrt{\rho_0}$ como sugerido pela teoria (ver Eq. (7.3)). O valor do parâmetro a obtido do ajuste é $a \approx 1.4$, que nos permite extrapolar a curva para densidades menores daquelas analisadas e estimar que $\eta_K < 0.02$ para valores de $\rho_0 < 0.0002$.

7.3 Considerações finais e perspectivas

Acreditamos, diante do que discutimos até este ponto, que o erro por um fator de aproximadamente 3 entre os resultados teóricos e aqueles esperados para λ decorre da interrupção da expansão em cumulantes. Entretanto, conferir argumentos quantitativos a esta hipótese exigiria uma generalização da proposta inicial deste trabalho. O primeiro passo neste sentido seria a redefinição do superoperador $\hat{\Lambda}$ como mostrado na equação (3.18) de forma a abarcar cumulantes de ordens superiores ao segundo. Poderíamos interromper a série no terceiro ou no quarto cumulante. O passo seguinte envolveria a generalização do resultado mostrado na equação (3.21), o qual, por sua vez, passaria a contar com médias envolvendo a hessiana em três, ou quatro, tempos distintos, tais como: $\langle \mathbf{V}(t_1)\mathbf{V}(t_2)\mathbf{V}(t_3) \rangle$. A média sobre os novos tensores de segunda ordem que surgiriam, continuaria sendo isotrópica, proporcional à $\mathbf{1}_3$, o que nos permitiria continuar trabalhando com a base de 6 matrizes mostrada em (3.53) na expansão da média da matriz densidade $\langle \rho(t) \rangle$. Contudo, uma posterior redução da dimensão da base para 3, deve ser avaliada com cuidado uma vez que, agora, os elementos Λ_{ij} envolveriam, além dos parâmetros μ , σ_λ^2 e $\tau_c^{(k)}$, novos objetos.

Os procedimentos necessários para o aperfeiçoamento do Método Estocástico objetivando o cálculo do expoente de Lyapunov máximo para um gás de Lennard–Jones diluído são analiticamente bem definidos e passíveis de serem realizados. Entretanto, as reais dificuldades técnicas envolvidas nestes procedimentos nos obrigam a deixar esta tarefa para um projeto futuro.

Apêndice A

Cálculos envolvendo $\hat{\Lambda}$

Neste apêndice detalharemos diversas passagens e afirmativas feitas no corpo da dissertação envolvendo o superoperador $\hat{\Lambda}$ e a base β .

Para facilitar a leitura, lembremos de alguns resultados que serão utilizados e já foram discutidos. Começemos pela base β , que é a base relevante na diagonalização de $\hat{\Lambda}$. Sua definição é:

$$\beta = \{\mathbf{Z}_1, \mathbf{Z}_2, \mathbf{Z}_3, \mathbf{Z}_4, \mathbf{Z}_5, \mathbf{Z}_6\} = \{\mathbf{I}_1, \mathbf{I}_2, \mathbf{I}_3, \tilde{\mathbf{Y}}_1, \tilde{\mathbf{Y}}_2, \tilde{\mathbf{Y}}_3\}$$

Onde:

$$\begin{aligned} \mathbf{I}_1 &= \begin{pmatrix} \mathbf{1}_{3N} & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & \mathbb{O} \end{pmatrix} & \mathbf{I}_2 &= \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & \mathbf{1}_{3N} \end{pmatrix} & \mathbf{I}_3 &= \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \mathbf{1}_{3N} \\ \mathbf{1}_{3N} & \mathbb{O} \end{pmatrix} \\ \tilde{\mathbf{Y}}_1 &= \begin{pmatrix} \tilde{\mathbf{Y}}_{3N} & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & \mathbb{O} \end{pmatrix} & \tilde{\mathbf{Y}}_2 &= \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & \tilde{\mathbf{Y}}_{3N} \end{pmatrix} & \tilde{\mathbf{Y}}_3 &= \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \tilde{\mathbf{Y}}_{3N} \\ \tilde{\mathbf{Y}}_{3N} & \mathbb{O} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

A ação de $\hat{\Lambda}$ sobre uma matriz simétrica genérica \mathbf{S} é dada pela equação (3.21):

$$\begin{aligned} \hat{\Lambda} \mathbf{S} &= \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \mathbf{1}_{3N} \\ -\langle \mathbf{V}(t) \rangle & \mathbb{O} \end{pmatrix} \mathbf{S} + 2 \int_0^\infty d\tau \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \mathbb{O} \\ \tau & -\tau^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \langle \delta \mathbf{V}(t) \delta \mathbf{V}(t') \rangle & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & \langle \delta \mathbf{V}(t) \delta \mathbf{V}(t') \rangle \end{pmatrix} \mathbf{S} + \\ &+ \int_0^\infty d\tau \left\langle \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \mathbb{O} \\ \delta \mathbf{V}(t) & \mathbb{O} \end{pmatrix} \mathbf{S} \begin{pmatrix} \delta \mathbf{V}(t') & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & \delta \mathbf{V}(t') \end{pmatrix} \right\rangle \begin{pmatrix} \tau & \mathbf{1}_n \\ -\tau^2 & -\tau \end{pmatrix} + (\dots)^\top \quad (\text{A.1}) \end{aligned}$$

que pode ser usada com qualquer das matrizes \mathbf{Z}_i $i = 1, \dots, 6$, uma vez que todas são simétricas.

A.1 β como base completa

Iniciaremos demonstrando que $\widehat{\Lambda}$ atuando em qualquer matriz \mathbf{Z}_i da base, resulta numa combinação linear de matrizes que também pertencem a base, isto é:

$$\widehat{\Lambda} \mathbf{Z}_j = \sum_{i=1}^6 C_i \mathbf{Z}_i \quad ; \quad j = 1, \dots, 6 \quad (\text{A.2})$$

este resultado nos leva à equação (3.51) da seção 3.7, a saber:

$$\widehat{\Lambda}^k \mathbf{1}_{6N} = \sum_{i=1}^6 C_{i,k} \mathbf{Z}_i = \sum_{i=1}^3 \alpha_{i,k} \mathbf{I}_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{i,k} \widetilde{\mathbf{Y}}_i \quad ; \quad k = 0, 1, 2, \dots$$

A.1.1 Cálculo de $\widehat{\Lambda} \mathbf{Z}_1$, $\widehat{\Lambda} \mathbf{Z}_2$ e $\widehat{\Lambda} \mathbf{Z}_3$

Substituindo \mathbf{S} , respectivamente, por \mathbf{Z}_1 , \mathbf{Z}_2 e \mathbf{Z}_3 na equação (A.1), vem:

$$\begin{aligned} \widehat{\Lambda} \mathbf{Z}_1 &= - \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \langle \mathbf{V} \rangle \\ \langle \mathbf{V} \rangle & \mathbb{O} \end{pmatrix} + 2 \int_0^\infty d\tau \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \tau \langle \delta \mathbf{V}(t) \delta \mathbf{V}(t') \rangle \\ \tau \langle \delta \mathbf{V}(t) \delta \mathbf{V}(t') \rangle & \langle \delta \mathbf{V}(t) \delta \mathbf{V}(t') \rangle \end{pmatrix} \\ \widehat{\Lambda} \mathbf{Z}_2 &= + \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \mathbf{1}_{3N} \\ \mathbf{1}_{3N} & \mathbb{O} \end{pmatrix} - 2 \int_0^\infty d\tau \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & \tau^2 \langle \delta \mathbf{V}(t) \delta \mathbf{V}(t') \rangle \end{pmatrix} \\ \widehat{\Lambda} \mathbf{Z}_3 &= 2 \begin{pmatrix} \mathbf{1}_{3N} & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & -\langle \mathbf{V} \rangle \end{pmatrix} - 2 \int_0^\infty d\tau \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \tau^2 \langle \delta \mathbf{V}(t) \delta \mathbf{V}(t') \rangle \\ \tau^2 \langle \delta \mathbf{V}(t) \delta \mathbf{V}(t') \rangle & \mathbb{O} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

A.1.2 Cálculo de $\widehat{\Lambda} \mathbf{Z}_4$, $\widehat{\Lambda} \mathbf{Z}_5$ e $\widehat{\Lambda} \mathbf{Z}_6$

Antes de substituirmos \mathbf{S} por \mathbf{Z}_4 , \mathbf{Z}_5 e \mathbf{Z}_6 em (A.1), notemos que há um resultado bastante útil neste caso, que é uma consequência da invariância translacional do potencial, e que é dado pelo par de equações mostrado em (3.43):

$$\mathbf{V} \widetilde{\mathbf{Y}}_{3N} = -\mathbf{V} \quad \text{e} \quad \delta \mathbf{V} \widetilde{\mathbf{Y}}_{3N} = -\delta \mathbf{V} \quad (\text{A.4})$$

Desta forma, a aplicação $\widehat{\Lambda}$ ao setor \mathbf{Y} fornece:

$$\begin{aligned} \widehat{\Lambda} \mathbf{Z}_4 &= \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \langle \mathbf{V} \rangle \\ \langle \mathbf{V} \rangle & \mathbb{O} \end{pmatrix} - 2 \int_0^\infty d\tau \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \tau \langle \delta \mathbf{V}(t) \delta \mathbf{V}(t') \rangle \\ \tau \langle \delta \mathbf{V}(t) \delta \mathbf{V}(t') \rangle & \langle \delta \mathbf{V}(t) \delta \mathbf{V}(t') \rangle \end{pmatrix} \\ \widehat{\Lambda} \mathbf{Z}_5 &= \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \widetilde{\mathbf{Y}}_{3N} \\ \widetilde{\mathbf{Y}}_{3N} & \mathbb{O} \end{pmatrix} + 2 \int_0^\infty d\tau \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & \tau^2 \langle \delta \mathbf{V}(t) \delta \mathbf{V}(t') \rangle \end{pmatrix} \\ \widehat{\Lambda} \mathbf{Z}_6 &= 2 \begin{pmatrix} \widetilde{\mathbf{Y}}_{3N} & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & \langle \mathbf{V} \rangle \end{pmatrix} + 2 \int_0^\infty d\tau \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \tau^2 \langle \delta \mathbf{V}(t) \delta \mathbf{V}(t') \rangle \\ \tau^2 \langle \delta \mathbf{V}(t) \delta \mathbf{V}(t') \rangle & \mathbb{O} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Agora, se substituirmos nas seis equações (A.3) e (A.5) que acabamos de obter as médias das hessianas escritas como em (3.48), a saber:

$$\langle \mathbf{V} \rangle = \alpha_1 \mathbf{1}_{3N} + \beta_1 \tilde{\mathbf{Y}}_{3N} \quad \text{e} \quad \langle \delta \mathbf{V}(t) \delta \mathbf{V}(t - \tau) \rangle = \alpha_2 \mathbf{1}_{3N} + \beta_2 \tilde{\mathbf{Y}}_{3N}$$

notaremos que todas possuem a forma mostrada em (A.2), como queríamos demonstrar.

A.2 Cálculo dos elementos matriciais Λ_{ij}

Nesta seção obteremos os 36 elementos de $\hat{\Lambda}$ com respeito a base β . Eles são calculados de acordo com a equação (3.55):

$$\Lambda_{ij} = \frac{\text{Tr} \left[\hat{\Lambda} \mathbf{z}_j \mathbf{z}_i^\top \right]}{\text{Tr} \left[\mathbf{z}_i \mathbf{z}_i^\top \right]} \quad i, j = 1, 2, \dots, 6 \quad (\text{A.6})$$

e organizados em submatrizes 3×3 como:

$$\Lambda_{6 \times 6} = \begin{pmatrix} \Lambda^{\text{II}} & \Lambda^{\text{IY}} \\ \Lambda^{\text{YI}} & \Lambda^{\text{YY}} \end{pmatrix}$$

Importante lembrarmos também das equações (3.54):

$$\begin{aligned} \text{Tr} \left[\mathbf{z}_1 \mathbf{z}_1^\top \right] &= \text{Tr} \left[\mathbf{z}_2 \mathbf{z}_2^\top \right] = 3N & \text{Tr} \left[\mathbf{z}_3 \mathbf{z}_3^\top \right] &= 6N \\ \text{Tr} \left[\mathbf{z}_4 \mathbf{z}_4^\top \right] &= \text{Tr} \left[\mathbf{z}_5 \mathbf{z}_5^\top \right] = 3N(N-1) & \text{Tr} \left[\mathbf{z}_6 \mathbf{z}_6^\top \right] &= 6N(N-1) \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

e das definições:

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{3N} \text{Tr} \langle \mathbf{V} \rangle & \tau_c^{(k+1)} &= \int_0^\infty d\tau \tau^k f_c(\tau) \\ \sigma_\lambda^2 &= \frac{1}{3N} \text{Tr} \langle (\delta \mathbf{V})^2 \rangle & f_c(\tau) &= \frac{1}{3N\sigma_\lambda^2} \text{Tr} \langle \delta \mathbf{V}(0) \delta \mathbf{V}(\tau) \rangle \end{aligned}$$

A.2.1 Cálculo da matriz Λ^{II}

Iniciaremos calculando os nove elementos associados ao setor **I** da base. Aproveitando o resultado para $\widehat{\Lambda} \mathbf{Z}_1$ mostrado em (A.3), vem[¶]:

$$\begin{aligned}\widehat{\Lambda} \mathbf{Z}_1 \mathbf{Z}_1^{\text{T}} &= - \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \mathbb{O} \\ \langle \mathbf{V} \rangle & \mathbb{O} \end{pmatrix} + 2 \int_0^{\infty} d\tau \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \mathbb{O} \\ \tau \langle \delta \mathbf{V}(t) \delta \mathbf{V}(t') \rangle & \mathbb{O} \end{pmatrix} \\ \widehat{\Lambda} \mathbf{Z}_1 \mathbf{Z}_2^{\text{T}} &= - \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \langle \mathbf{V} \rangle \\ \mathbb{O} & \mathbb{O} \end{pmatrix} + 2 \int_0^{\infty} d\tau \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \tau \langle \delta \mathbf{V}(t) \delta \mathbf{V}(t') \rangle \\ \mathbb{O} & \langle \delta \mathbf{V}(t) \delta \mathbf{V}(t') \rangle \end{pmatrix} \\ \widehat{\Lambda} \mathbf{Z}_1 \mathbf{Z}_3^{\text{T}} &= - \begin{pmatrix} \langle \mathbf{V} \rangle & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & \langle \mathbf{V} \rangle \end{pmatrix} + 2 \int_0^{\infty} d\tau \begin{pmatrix} \tau \langle \delta \mathbf{V}(t) \delta \mathbf{V}(t') \rangle & \mathbb{O} \\ \langle \delta \mathbf{V}(t) \delta \mathbf{V}(t') \rangle & \tau \langle \delta \mathbf{V}(t) \delta \mathbf{V}(t') \rangle \end{pmatrix}\end{aligned}$$

Desta forma, os elementos da primeira coluna são:

$$\begin{aligned}\Lambda_{11} &= \frac{\text{Tr} [\widehat{\Lambda} \mathbf{Z}_1 \mathbf{Z}_1^{\text{T}}]}{\text{Tr} [\mathbf{Z}_1 \mathbf{Z}_1^{\text{T}}]} = 0 \\ \Lambda_{21} &= \frac{\text{Tr} [\widehat{\Lambda} \mathbf{Z}_1 \mathbf{Z}_2^{\text{T}}]}{\text{Tr} [\mathbf{Z}_2 \mathbf{Z}_2^{\text{T}}]} = \frac{2}{3N} \int_0^{\infty} d\tau \text{Tr} \langle \delta \mathbf{V}(t) \delta \mathbf{V}(t') \rangle = 2 \sigma_{\lambda}^2 \tau_c^{(1)} \\ \Lambda_{31} &= \frac{\text{Tr} [\widehat{\Lambda} \mathbf{Z}_1 \mathbf{Z}_3^{\text{T}}]}{\text{Tr} [\mathbf{Z}_3 \mathbf{Z}_3^{\text{T}}]} = -\frac{2}{6N} \text{Tr} \langle \mathbf{V} \rangle + \frac{4}{6N} \int_0^{\infty} d\tau \tau \text{Tr} \langle \delta \mathbf{V}(t) \delta \mathbf{V}(t') \rangle \\ &= -\mu + 2 \sigma_{\lambda}^2 \tau_c^{(2)}\end{aligned}\tag{A.8}$$

Agora usando $\widehat{\Lambda} \mathbf{Z}_2$, temos:

$$\begin{aligned}\widehat{\Lambda} \mathbf{Z}_2 \mathbf{Z}_1^{\text{T}} &= \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \mathbb{O} \\ \mathbf{1}_{3N} & \mathbb{O} \end{pmatrix} - 2 \int_0^{\infty} d\tau \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & \mathbb{O} \end{pmatrix} \\ \widehat{\Lambda} \mathbf{Z}_2 \mathbf{Z}_2^{\text{T}} &= \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \mathbf{1}_{3N} \\ \mathbb{O} & \mathbb{O} \end{pmatrix} - 2 \int_0^{\infty} d\tau \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & \tau^2 \langle \delta \mathbf{V}(t) \delta \mathbf{V}(t') \rangle \end{pmatrix} \\ \widehat{\Lambda} \mathbf{Z}_2 \mathbf{Z}_3^{\text{T}} &= \begin{pmatrix} \mathbf{1}_{3N} & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & \mathbf{1}_{3N} \end{pmatrix} - 2 \int_0^{\infty} d\tau \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \mathbb{O} \\ \tau^2 \langle \delta \mathbf{V}(t) \delta \mathbf{V}(t') \rangle & \mathbb{O} \end{pmatrix}\end{aligned}$$

[¶]Lembremos que a ordem entre as operações é relevante, isto é: $\widehat{\Lambda} \mathbf{Z}_j \mathbf{Z}_i^{\text{T}} = (\widehat{\Lambda} \mathbf{Z}_j) \mathbf{Z}_i^{\text{T}}$.

e os elementos da segunda coluna:

$$\begin{aligned}\Lambda_{12} &= \frac{\text{Tr} \left[\widehat{\Lambda} \mathbf{Z}_2 \mathbf{Z}_1^\top \right]}{\text{Tr} \left[\mathbf{Z}_1 \mathbf{Z}_1^\top \right]} = 0 \\ \Lambda_{22} &= \frac{\text{Tr} \left[\widehat{\Lambda} \mathbf{Z}_2 \mathbf{Z}_2^\top \right]}{\text{Tr} \left[\mathbf{Z}_2 \mathbf{Z}_2^\top \right]} = -\frac{2}{3N} \int_0^\infty d\tau \tau^2 \text{Tr} \langle \delta \mathbf{V}(t) \delta \mathbf{V}(t') \rangle = -2\sigma_\lambda^2 \tau_c^{(3)} \quad (\text{A.9}) \\ \Lambda_{32} &= \frac{\text{Tr} \left[\widehat{\Lambda} \mathbf{Z}_2 \mathbf{Z}_3^\top \right]}{\text{Tr} \left[\mathbf{Z}_3 \mathbf{Z}_3^\top \right]} = \frac{1}{6N} \text{Tr} \mathbf{1}_{6N} = \frac{6N}{6N} = 1\end{aligned}$$

Tudo novamente usando $\widehat{\Lambda} \mathbf{Z}_3$, temos:

$$\begin{aligned}\widehat{\Lambda} \mathbf{Z}_3 \mathbf{Z}_1^\top &= 2 \begin{pmatrix} \mathbf{1}_{3N} & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & \mathbb{O} \end{pmatrix} - 2 \int_0^\infty d\tau \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \mathbb{O} \\ \tau^2 \langle \delta \mathbf{V}(t) \delta \mathbf{V}(t') \rangle & \mathbb{O} \end{pmatrix} \\ \widehat{\Lambda} \mathbf{Z}_3 \mathbf{Z}_2^\top &= 2 \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & -\langle \mathbf{V} \rangle \end{pmatrix} - 2 \int_0^\infty d\tau \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \tau^2 \langle \delta \mathbf{V}(t) \delta \mathbf{V}(t') \rangle \\ \mathbb{O} & \mathbb{O} \end{pmatrix} \\ \widehat{\Lambda} \mathbf{Z}_3 \mathbf{Z}_3^\top &= 2 \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \mathbf{1}_{3N} \\ -\langle \mathbf{V} \rangle & \mathbb{O} \end{pmatrix} - 2 \int_0^\infty d\tau \begin{pmatrix} \tau^2 \langle \delta \mathbf{V}(t) \delta \mathbf{V}(t') \rangle & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & \tau^2 \langle \delta \mathbf{V}(t) \delta \mathbf{V}(t') \rangle \end{pmatrix}\end{aligned}$$

e os elementos da terceira coluna:

$$\begin{aligned}\Lambda_{13} &= \frac{\text{Tr} \left[\widehat{\Lambda} \mathbf{Z}_3 \mathbf{Z}_1^\top \right]}{\text{Tr} \left[\mathbf{Z}_1 \mathbf{Z}_1^\top \right]} = \frac{2}{6N} \text{Tr} \mathbf{1}_{3N} = 2 \frac{3N}{3N} = 2 \\ \Lambda_{23} &= \frac{\text{Tr} \left[\widehat{\Lambda} \mathbf{Z}_3 \mathbf{Z}_2^\top \right]}{\text{Tr} \left[\mathbf{Z}_2 \mathbf{Z}_2^\top \right]} = -\frac{2}{3N} \text{Tr} \langle \mathbf{V} \rangle = -2\mu \quad (\text{A.10}) \\ \Lambda_{33} &= \frac{\text{Tr} \left[\widehat{\Lambda} \mathbf{Z}_3 \mathbf{Z}_3^\top \right]}{\text{Tr} \left[\mathbf{Z}_3 \mathbf{Z}_3^\top \right]} = -\frac{4}{6N} \int_0^\infty d\tau \tau^2 \text{Tr} \langle \delta \mathbf{V}(t) \delta \mathbf{V}(t') \rangle = -2\sigma_\lambda^2 \tau_c^{(3)}\end{aligned}$$

Juntando os resultados mostrados em (A.8), (A.9) e (A.10) obtemos a matriz Λ^{II} mostrada em (3.58), que é a matriz mais importante do nosso trabalho e que havíamos denominado de $\Lambda_{3 \times 3}$:

$$\Lambda^{\text{II}} = \Lambda_{3 \times 3} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 2 \\ 2\sigma_\lambda^2 \tau_c^{(1)} & -2\sigma_\lambda^2 \tau_c^{(3)} & -2\mu \\ -\mu + 2\sigma_\lambda^2 \tau_c^{(2)} & 1 & -2\sigma_\lambda^2 \tau_c^{(3)} \end{pmatrix}$$

A.2.2 Cálculo das matrizes Λ^{IY} e Λ^{YI}

Aqui não será necessário atravessarmos toda a bateria de contas da seção anterior. Vamos iniciar pela matriz Λ^{IY} . Podemos simplificar bastante os cálculos do setor misto IY ao notarmos que:

$$\widehat{\Lambda} \widetilde{\mathbf{Y}}_j = \widehat{\Lambda}_0 \widetilde{\mathbf{Y}}_j - \widehat{\Lambda} \mathbf{I}_j + \widehat{\Lambda}_0 \mathbf{I}_j \quad (\text{A.11})$$

que é uma conseqüência do par de equações mostradas em (A.4). $\widehat{\Lambda}_0 \mathbf{S}$ é a matriz obtida ao fazermos $\mathbf{V} = \delta \mathbf{V}(t) = \delta \mathbf{V}(t') = \mathbb{O}$ em (A.1). O resultado deste procedimento quando \mathbf{S} é uma das matrizes da base, é equivalente a colocarmos $\langle \mathbf{V} \rangle = \langle \delta \mathbf{V}(t) \delta \mathbf{V}(t') \rangle = \mathbb{O}$ nas seis equações mostradas em (A.3) e (A.5). Em particular, para as três matrizes do setor \mathbf{Y} , temos:

$$\widehat{\Lambda}_0 \widetilde{\mathbf{Y}}_1 = \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & \mathbb{O} \end{pmatrix} \quad \widehat{\Lambda}_0 \widetilde{\mathbf{Y}}_2 = \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \widetilde{\mathbf{Y}}_{3N} \\ \widetilde{\mathbf{Y}}_{3N} & \mathbb{O} \end{pmatrix} \quad \widehat{\Lambda}_0 \widetilde{\mathbf{Y}}_3 = 2 \begin{pmatrix} \widetilde{\mathbf{Y}}_{3N} & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & \mathbb{O} \end{pmatrix} \quad (\text{A.12})$$

E para as três do setor \mathbf{I} :

$$\widehat{\Lambda}_0 \mathbf{I}_1 = - \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & \mathbb{O} \end{pmatrix} \quad \widehat{\Lambda}_0 \mathbf{I}_2 = \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \mathbf{1}_{3N} \\ \mathbf{1}_{3N} & \mathbb{O} \end{pmatrix} \quad \widehat{\Lambda}_0 \mathbf{I}_3 = 2 \begin{pmatrix} \mathbf{1}_{3N} & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & \mathbb{O} \end{pmatrix} \quad (\text{A.13})$$

Para obtermos Λ^{IY} , deveremos calcular o traço das matrizes $\widehat{\Lambda} \widetilde{\mathbf{Y}}_j \mathbf{I}_i^\top$ (ver Eq. (A.6)). As matrizes $\widehat{\Lambda}_0 \widetilde{\mathbf{Y}}_j$ mostradas em (A.12) possuem traço nulo, com o mesmo resultado valendo para $\widehat{\Lambda}_0 \widetilde{\mathbf{Y}}_j \mathbf{I}_i^\top$, como pode ser diretamente percebido. Desta forma, resulta de (A.11):

$$\text{Tr} \left[\widehat{\Lambda} \widetilde{\mathbf{Y}}_j \mathbf{I}_i^\top \right] = - \text{Tr} \left[\widehat{\Lambda} \mathbf{I}_j \mathbf{I}_i^\top \right] + \text{Tr} \left[\widehat{\Lambda}_0 \mathbf{I}_j \mathbf{I}_i^\top \right]$$

Dividindo ambos os lado por $\text{Tr} \left[\mathbf{I}_i \mathbf{I}_i^\top \right]$, vem:

$$\Lambda^{\text{IY}} = -\Lambda^{\text{II}} + \Lambda_0^{\text{II}}$$

Explicitamente, a matriz Λ_0^{II} é dada por (basta usar (A.6) com $\widehat{\Lambda}_0$ no lugar de $\widehat{\Lambda}$ e as equações (A.13)):

$$\Lambda_0^{\text{II}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.14})$$

Agora olhemos Λ^{YI} . Seguindo o mesmo raciocínio anterior, notaremos que:

$$\widehat{\Lambda} \mathbf{I}_j \widetilde{\mathbf{Y}}_i^\top = \underbrace{\widehat{\Lambda}_0 \mathbf{I}_j \widetilde{\mathbf{Y}}_i^\top}_{\text{Tr}=0} - \widehat{\Lambda} \mathbf{I}_j \mathbf{I}_i^\top + \widehat{\Lambda}_0 \mathbf{I}_j \mathbf{I}_i^\top$$

As matrizes $\widehat{\Lambda}_0 \mathbf{I}_j \widetilde{\mathbf{Y}}_i^\top$, como indicado, também possuem traço nulo, acarretando:

$$\text{Tr} \left[\widehat{\Lambda} \mathbf{I}_j \widetilde{\mathbf{Y}}_i^\top \right] = - \text{Tr} \left[\widehat{\Lambda} \mathbf{I}_j \mathbf{I}_i^\top \right] + \text{Tr} \left[\widehat{\Lambda}_0 \mathbf{I}_j \mathbf{I}_i^\top \right] \quad (\text{A.15})$$

Deveremos dividir a equação anterior por $\text{Tr} \left[\widetilde{\mathbf{Y}}_i \widetilde{\mathbf{Y}}_i^\top \right]$ para obtermos os respectivos elementos $\Lambda_{ij}^{\mathbf{YI}}$. No entanto, notemos que (ver Eqs. (A.7)):

$$\text{Tr} \left[\widetilde{\mathbf{Y}}_i \widetilde{\mathbf{Y}}_i^\top \right] = (N - 1) \text{Tr} \left[\mathbf{I}_i \mathbf{I}_i^\top \right] \quad (\text{A.16})$$

conseqüentemente:

$$\Lambda^{\mathbf{YI}} = \frac{1}{N - 1} \left[- \Lambda^{\mathbf{II}} + \Lambda_0^{\mathbf{II}} \right] = \frac{1}{N - 1} \Lambda^{\mathbf{IY}}$$

A.2.3 Cálculo da matriz $\Lambda^{\mathbf{YY}}$

Ao usarmos a equação (A.11), obtemos:

$$\widehat{\Lambda} \widetilde{\mathbf{Y}}_j \widetilde{\mathbf{Y}}_i^\top = \widehat{\Lambda}_0 \widetilde{\mathbf{Y}}_j \widetilde{\mathbf{Y}}_i^\top - \widehat{\Lambda} \mathbf{I}_j \widetilde{\mathbf{Y}}_i^\top + \underbrace{\widehat{\Lambda}_0 \mathbf{I}_j \widetilde{\mathbf{Y}}_i^\top}_{\text{Tr}=0}$$

A matriz indicada na equação acima possui traço nulo, desta forma:

$$\text{Tr} \left[\widehat{\Lambda} \widetilde{\mathbf{Y}}_j \widetilde{\mathbf{Y}}_i^\top \right] = \text{Tr} \left[\widehat{\Lambda}_0 \widetilde{\mathbf{Y}}_j \widetilde{\mathbf{Y}}_i^\top \right] - \text{Tr} \left[\widehat{\Lambda} \mathbf{I}_j \widetilde{\mathbf{Y}}_i^\top \right] \quad (\text{A.17})$$

Já conhecemos o segundo termo do lado direito desta última expressão (ver Eq. (A.15)). O primeiro pode ser escrito como:

$$\text{Tr} \left[\widehat{\Lambda}_0 \widetilde{\mathbf{Y}}_j \widetilde{\mathbf{Y}}_i^\top \right] = (N - 1) \text{Tr} \left[\widehat{\Lambda}_0 \mathbf{I}_j \mathbf{I}_i^\top \right]$$

Este resultado, embora envolva apenas calculos simples, não é imediato. O caminho para obtê-lo é, digamos, *in straightforward manner*, isto é, realizar todos os cálculos de $\widehat{\Lambda}_0 \widetilde{\mathbf{Y}}_j \widetilde{\mathbf{Y}}_i^\top$ e $\widehat{\Lambda}_0 \mathbf{I}_j \mathbf{I}_i^\top$ para $i, j = 1, 2, 3$, tirar o traço e fazer a comparação. Supondo isto tudo feito e tendo em vista a igualdade (A.16), a equação (A.17) fica:

$$\frac{\text{Tr} \left[\widehat{\Lambda} \widetilde{\mathbf{Y}}_j \widetilde{\mathbf{Y}}_i^\top \right]}{\text{Tr} \left[\widetilde{\mathbf{Y}}_i \widetilde{\mathbf{Y}}_i^\top \right]} = \frac{\text{Tr} \left[\widehat{\Lambda}_0 \mathbf{I}_j \mathbf{I}_i^\top \right]}{\text{Tr} \left[\mathbf{I}_i \mathbf{I}_i^\top \right]} - \frac{\text{Tr} \left[\widehat{\Lambda} \mathbf{I}_j \widetilde{\mathbf{Y}}_i^\top \right]}{\text{Tr} \left[\widetilde{\mathbf{Y}}_i \widetilde{\mathbf{Y}}_i^\top \right]}$$

Desta forma, a matriz associada ao setor \mathbf{Y} pode ser escrita como:

$$\Lambda^{\mathbf{YY}} = \Lambda_0^{\mathbf{II}} - \Lambda^{\mathbf{YI}} = \Lambda_0^{\mathbf{II}} - \frac{\Lambda_0^{\mathbf{II}} - \Lambda^{\mathbf{II}}}{N - 1}$$

que era o resultado que faltava para terminarmos de compor o superoperador $\widehat{\Lambda}$ na base β completa:

$$\Lambda_{6 \times 6} = \begin{pmatrix} \Lambda^{\text{II}} & \Lambda^{\text{IY}} \\ \Lambda^{\text{YI}} & \Lambda^{\text{YY}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Lambda^{\text{II}} & \Lambda_0^{\text{II}} - \Lambda^{\text{II}} \\ \frac{\Lambda_0^{\text{II}} - \Lambda^{\text{II}}}{N-1} & \Lambda_0^{\text{II}} - \frac{\Lambda_0^{\text{II}} - \Lambda^{\text{II}}}{N-1} \end{pmatrix} \quad (\text{A.18})$$

A.3 Equivalência entre os autovalores das matrizes $\Lambda_{3 \times 3}$ e $\Lambda_{6 \times 6}$

Aqui demonstraremos a afirmativa feita na seção 3.9 de que os autovalores diferentes de zero da matriz $\Lambda_{6 \times 6}$, descontando-se correções da ordem de N^{-1} , são os mesmo da matriz $\Lambda_{3 \times 3}$. Iniciaremos escrevendo a equação secular para $\Lambda_{6 \times 6}$:

$$\text{Det} \left[\Lambda_{6 \times 6} - \mathbb{L} \mathbf{1}_6 \right] = \text{Det} \begin{pmatrix} \Lambda^{\text{II}} - \mathbb{L} \mathbf{1}_3 & \Lambda_0^{\text{II}} - \Lambda^{\text{II}} \\ \frac{\Lambda_0^{\text{II}} - \Lambda^{\text{II}}}{N-1} & \Lambda_0^{\text{II}} - \frac{\Lambda_0^{\text{II}} - \Lambda^{\text{II}}}{N-1} - \mathbb{L} \mathbf{1}_3 \end{pmatrix} = 0 \quad (\text{A.19})$$

Façamos a seguinte transformação, que não altera o valor do determinante, nas linhas 4, 5 e 6 da equação anterior:

$$\text{linha}_{4,5,6} \longrightarrow \text{linha}_{4,5,6} + \frac{1}{N-1} \text{linha}_{1,2,3}$$

Esta transformação resulta:

$$\text{Det} \begin{pmatrix} \Lambda^{\text{II}} - \mathbb{L} \mathbf{1}_3 & \Lambda_0^{\text{II}} - \Lambda^{\text{II}} \\ \frac{\Lambda_0^{\text{II}} - \mathbb{L} \mathbf{1}_3}{N-1} & \Lambda_0^{\text{II}} - \mathbb{L} \mathbf{1}_3 \end{pmatrix} = 0$$

Agora, uma transformação semelhante nas colunas 1, 2 e 3:

$$\text{coluna}_{1,2,3} \longrightarrow \text{coluna}_{1,2,3} - \frac{1}{N-1} \text{coluna}_{4,5,6}$$

Acarretando:

$$\text{Det} \begin{pmatrix} \Lambda^{\text{II}} - \mathbb{L} \mathbf{1}_3 - \frac{\Lambda_0^{\text{II}} - \Lambda^{\text{II}}}{N-1} & \Lambda_0^{\text{II}} - \Lambda^{\text{II}} \\ \circ & \Lambda_0^{\text{II}} - \mathbb{L} \mathbf{1}_3 \end{pmatrix} = 0$$

Desta forma, o determinante da equação (A.19) se escreve:

$$\text{Det} \left[\frac{N}{N-1} \Lambda^{\text{II}} - \frac{1}{N-1} \Lambda_0^{\text{II}} - \mathbb{L} \mathbf{1}_3 \right] \text{Det} \left[\Lambda_0^{\text{II}} - \mathbb{L} \mathbf{1}_3 \right] = 0$$

Este último resultado nos mostra os três autovalores iguais a zero (ver $\Lambda_0^{\mathbf{II}}$ na Eq. (A.14)), sendo os outros três obtidos de:

$$\text{Det} \left[\frac{N}{N-1} \Lambda^{\mathbf{II}} - \frac{1}{N-1} \Lambda_0^{\mathbf{II}} - \mathbf{L} \mathbf{1}_3 \right] \approx \text{Det} \left[\Lambda^{\mathbf{II}} - \mathbf{L} \mathbf{1}_3 \right] = 0$$

onde \approx significa que, relativamente, termos da ordem de N^{-1} foram descartados acarretando a equivalência entre os autovalores de $\Lambda_{6 \times 6}$ e $\Lambda_{3 \times 3} = \Lambda^{\mathbf{II}}$.

Apêndice B

Subespaço relevante na diagonalização de $\widehat{\Lambda}$

Neste apêndice demonstraremos a afirmativa feita na seção 3.8 de que a base formada pelas seis matrizes mostradas em (3.52) constitui o subespaço relevante na diagonalização do superoperador $\widehat{\Lambda}$.

A aplicação de qualquer potência do superoperador $\widehat{\Lambda}$ sobre a identidade $\mathbf{1}_{6N}$, resulta (conforme apêndice A) numa combinação linear envolvendo as seis matrizes \mathbf{Z}_m :

$$\widehat{\Lambda}^k \mathbf{1}_{6N} = \sum_{m=1}^6 C_{m,k} \mathbf{Z}_m \quad (\text{B.1})$$

Conseqüentemente:

$$\widehat{\Lambda}^{k+1} \mathbf{1}_{6N} = \sum_{m=1}^6 C_{m,k} \widehat{\Lambda} \mathbf{Z}_m \quad (\text{B.2})$$

Podemos reescrever a equação anterior como:

$$\widehat{\Lambda}^{k+1} \mathbf{1}_{6N} = \sum_{m=1}^6 C_{m,k+1} \mathbf{Z}_m \quad (\text{B.3})$$

Ao combinarmos a equação (B.3) acima com (B.2), obtemos:

$$\sum_{m=1}^6 C_{m,k+1} \mathbf{Z}_m = \sum_{m=1}^6 C_{m,k} \widehat{\Lambda} \mathbf{Z}_m \quad (\text{B.4})$$

Agora lembremos que as matrizes \mathbf{Z}_m possuem a relação ortogonalidade expressa a seguir:

$$\frac{\text{Tr} [\mathbf{Z}_m \mathbf{Z}_n^\top]}{\text{Tr} [\mathbf{Z}_n \mathbf{Z}_n^\top]} = \delta_{nm}$$

Ao efetuarmos o produto escalar em ambos os lados de (B.4) utilizando a equação anterior,

obtemos:

$$\begin{aligned} \sum_{m=1}^6 C_{m,k+1} \operatorname{Tr} [\mathbf{Z}_m \mathbf{Z}_n^\top] &= \sum_{m=1}^6 C_{m,k} \operatorname{Tr} [\widehat{\Lambda} \mathbf{Z}_m \mathbf{Z}_n^\top] \Rightarrow \\ &\Rightarrow C_{n,k+1} \operatorname{Tr} [\mathbf{Z}_n \mathbf{Z}_n^\top] = \sum_{m=1}^6 C_{m,k} \operatorname{Tr} [\widehat{\Lambda} \mathbf{Z}_m \mathbf{Z}_n^\top] \end{aligned}$$

Acarretando:

$$C_{n,k+1} = \sum_{m=1}^6 C_{m,k} \frac{\operatorname{Tr} [\widehat{\Lambda} \mathbf{Z}_m \mathbf{Z}_n^\top]}{\operatorname{Tr} [\mathbf{Z}_n \mathbf{Z}_n^\top]} = \sum_{m=1}^6 \Lambda_{nm} C_{m,k}$$

onde usamos (3.55) que nos fornece os elementos Λ_{nm} . Esta última equação pode ser posta convenientemente na forma vetorial a seguir:

$$\mathbf{C}_{k+1} = \Lambda_{6 \times 6} \mathbf{C}_k$$

que é a relação de recorrência da atuação da matriz $\Lambda_{6 \times 6}$ sobre os vetores \mathbf{C}_k de (B.1). Desta forma:

$$\mathbf{C}_k = \Lambda_{6 \times 6}^k \mathbf{C}_0 \Rightarrow C_{m,k} = (\Lambda_{6 \times 6}^k \mathbf{C}_0)_m$$

Finalmente, a matriz densidade fica:

$$\begin{aligned} \langle \rho(t) \rangle &= \frac{1}{6N} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{t^k}{k!} \widehat{\Lambda}^k \mathbf{1}_{6N} = \frac{1}{6N} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{t^k}{k!} \sum_{m=1}^6 C_{m,k} \mathbf{Z}_m = \\ &= \frac{1}{6N} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{t^k}{k!} \sum_{m=1}^6 (\Lambda_{6 \times 6}^k \mathbf{C}_0)_m \mathbf{Z}_m = \\ &= \frac{1}{6N} \sum_{m=1}^6 (e^{t \Lambda_{6 \times 6}} \mathbf{C}_0)_m \mathbf{Z}_m \end{aligned}$$

Este último resultado nos diz que toda a informação necessária ao estudo da evolução da média da matriz densidade $\rho(t)$, está contida nas matrizes \mathbf{Z}_m e no superoperador $\widehat{\Lambda}$ restrito ao subespaço expandido por estas seis matrizes.

Apêndice C

Cálculos envolvendo o potencial

Neste apêndice derivaremos alguns resultados envolvendo o potencial que foram utilizados no corpo da dissertação.

C.1 Cálculo da matriz $V_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_j}$

Iniciaremos escrevendo a energia potencial total de interação entre as N partículas em termos do potencial de pares:

$$U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{a=1}^{N-1} \sum_{b>1}^N \Phi(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b \neq a}^N \Phi(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) \quad (\text{C.1})$$

onde a mudança na estrutura da soma é permitido devido à simetria por permutação da função Φ , conforme fora discutido na seção 3.5. O gradiente de U é obtido calculando-se o gradiente do potencial de pares, que, em coordenadas cartesianas, é dado por:

$$\frac{\partial \Phi(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b)}{\partial \mathbf{r}_i} = \frac{\partial \Phi(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b)}{\partial x_i} \hat{\mathbf{x}} + \frac{\partial \Phi(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b)}{\partial y_i} \hat{\mathbf{y}} + \frac{\partial \Phi(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b)}{\partial z_i} \hat{\mathbf{z}} \quad (\text{C.2})$$

Ao escrevermos explicitamente Φ como função das coordenadas cartesianas, ou seja:

$$\Phi(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) = \Phi(x_a, y_a, z_a, x_b, y_b, z_b)$$

imediatamente vemos que:

$$\frac{\partial \Phi(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b)}{\partial x_i} = \frac{\partial \Phi(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b)}{\partial x_a} \delta_{ai} + \frac{\partial \Phi(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b)}{\partial x_b} \delta_{bi}$$

com resultados similares para as derivadas com respeito a x_i e y_i . δ_{ab} é o delta de Kronecker usual. Desta forma, a equação (C.2) fica:

$$\frac{\partial \Phi(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b)}{\partial \mathbf{r}_i} = \frac{\partial \Phi(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b)}{\partial \mathbf{r}_a} \delta_{ai} + \frac{\partial \Phi(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b)}{\partial \mathbf{r}_b} \delta_{bi} \quad (\text{C.3})$$

Ao substituírmos este último resultado na equação (C.1), obtemos:

$$\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{b=1 \\ b \neq i}}^N \frac{\partial \Phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_b)}{\partial \mathbf{r}_i} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{a=1 \\ a \neq i}}^N \frac{\partial \Phi(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_i)}{\partial \mathbf{r}_i} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{b=1 \\ b \neq i}}^N \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} [\Phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_b) + \Phi(\mathbf{r}_b, \mathbf{r}_i)]$$

Agora vamos aplicar mais uma vez o gradiente sobre U . Como as derivadas comutam (funções contínuas e diferenciáveis), podemos escrever:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \mathbf{r}_j \partial \mathbf{r}_i} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{b=1 \\ b \neq i}}^N \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} [\Phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_b) + \Phi(\mathbf{r}_b, \mathbf{r}_i)] \right] \quad (\text{C.4})$$

Ao usarmos o resultado mostrado em (C.3), notamos que a derivada com respeito a \mathbf{r}_j na equação acima fica:

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} [\Phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_b) + \Phi(\mathbf{r}_b, \mathbf{r}_i)] = \delta_{ij} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} [\Phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_b) + \Phi(\mathbf{r}_b, \mathbf{r}_i)] + \delta_{bj} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_b} [\Phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_b) + \Phi(\mathbf{r}_b, \mathbf{r}_i)]$$

Resultando:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \mathbf{r}_j \partial \mathbf{r}_i} = \frac{1}{2} \delta_{ij} \sum_{\substack{b=1 \\ b \neq i}}^N \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} [\Phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_b) + \Phi(\mathbf{r}_b, \mathbf{r}_i)] + \frac{1}{2} (1 - \delta_{ij}) \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_j} [\Phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \Phi(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_i)] \quad (\text{C.5})$$

onde o fator $(1 - \delta_{ij})$ presente no segundo termo se encarregará de selecionar $i \neq j$ após o Kronecker δ_{bi} eliminar a soma sobre b na equação (C.4). Se Φ for invariante por translação espacial, como também fora discutido anteriormente, teremos:

$$\Phi(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) = \Phi(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b)$$

acarretando:

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_a} \Phi(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b) = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_b} \Phi(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b)$$

Levando este resultado em (C.5) e depois assumindo simetria rotacional, ou seja:

$$\Phi(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b) = \Phi(|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b|) = \Phi(|\mathbf{r}_b - \mathbf{r}_a|)$$

obtemos a equação (3.34) da seção 3.6:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \mathbf{r}_j \partial \mathbf{r}_i} = \mathbf{V}_{\mathbf{q}_j, \mathbf{q}_i} = \delta_{ij} \sum_{\substack{b=1 \\ b \neq i}}^N \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_b|) - (1 - \delta_{ij}) \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \quad (\text{C.6})$$

A equação (C.6) que acabamos de obter, embora elegante, é pouco prática. Podemos contornar este fato notando que gradiente de uma função esfericamente simétrica é dado por:

$$\frac{\partial \Phi(r_{ib})}{\partial \mathbf{r}_i} = \frac{\partial \Phi(r_{ib})}{\partial r_{ib}} \frac{\partial r_{ib}}{\partial \mathbf{r}_i}$$

Ao aplicarmos o gradiente novamente, obtemos:

$$\frac{\partial^2 \Phi(r_{ib})}{\partial \mathbf{r}_i^2} = \frac{\partial^2 \Phi(r_{ib})}{\partial r_{ib}^2} \left[\frac{\partial r_{ib}}{\partial \mathbf{r}_i} \right]^2 + \frac{\partial \Phi(r_{ib})}{\partial r_{ib}} \frac{\partial^2 r_{ib}}{\partial \mathbf{r}_i^2} \quad (\text{C.7})$$

Se escrevermos $r_{ib} = \sqrt{x_{ib}^2 + y_{ib}^2 + z_{ib}^2} = \sqrt{(x_i - x_b)^2 + (y_i - y_b)^2 + (z_i - z_b)^2}$, vemos que, para $i \neq b$, temos:

$$\frac{\partial r_{ib}}{\partial \mathbf{r}_i} = \frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_b}{r_{ib}} = \frac{\mathbf{r}_{ib}}{r_{ib}}$$

Conseqüentemente:

$$\frac{\partial^2 r_{ib}}{\partial \mathbf{r}_i^2} = \frac{1}{r_{ib}} \frac{\partial \mathbf{r}_{ib}}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{(\mathbf{r}_{ib})(\mathbf{r}_{ib})}{r_{ib}^3} \quad (\text{C.8})$$

Olhemos com mais atenção o gradiente presente na equação acima. Seu cálculo explícito é:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{r}_{ib}}{\partial \mathbf{r}_i} &= \left[\hat{\mathbf{x}} \frac{\partial}{\partial x_i} + \hat{\mathbf{y}} \frac{\partial}{\partial y_i} + \hat{\mathbf{z}} \frac{\partial}{\partial z_i} \right] \left[(x_i - x_b) \hat{\mathbf{x}} + (y_i - y_b) \hat{\mathbf{y}} + (z_i - z_b) \hat{\mathbf{z}} \right] \\ &= \hat{\mathbf{x}} \hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}} \hat{\mathbf{z}} = \mathbf{1}_3 \end{aligned} \quad (\text{C.9})$$

Ou seja, trata-se da matriz identidade 3×3 . Desta forma, substituindo (C.8) em (C.7), obtemos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \Phi(r_{ib})}{\partial \mathbf{r}_i^2} &= \frac{\partial^2 \Phi(r_{ib})}{\partial r_{ib}^2} \frac{(\mathbf{r}_{ib})(\mathbf{r}_{ib})}{r_{ib}^2} + \frac{\partial \Phi(r_{ib})}{\partial r_{ib}} \left[\frac{1}{r_{ib}} \mathbf{1}_3 - \frac{(\mathbf{r}_{ib})(\mathbf{r}_{ib})}{r_{ib}^3} \right] \\ &= \left[\frac{1}{r_{ib}^2} \frac{\partial^2 \Phi(r_{ib})}{\partial r_{ib}^2} - \frac{1}{r_{ib}^3} \frac{\partial \Phi(r_{ib})}{\partial r_{ib}} \right] (\mathbf{r}_{ib})(\mathbf{r}_{ib}) + \frac{1}{r_{ib}} \frac{\partial \Phi(r_{ib})}{\partial r_{ib}} \mathbf{1}_3 \\ &= \frac{1}{r_{ib}} \frac{\partial}{\partial r_{ib}} \left[\frac{1}{r_{ib}} \frac{\partial \Phi(r_{ib})}{\partial r_{ib}} \right] (\mathbf{r}_{ib})(\mathbf{r}_{ib}) + \frac{1}{r_{ib}} \frac{\partial \Phi(r_{ib})}{\partial r_{ib}} \mathbf{1}_3 \\ &= f(r_{ib})(\mathbf{r}_{ib})(\mathbf{r}_{ib}) + h(r_{ib}) \mathbf{1}_3 \end{aligned} \quad (\text{C.10})$$

onde usamos as definições das funções auxiliares $f(r)$ e $h(r)$ dadas em (3.36). A justa-

posição de vetores $(\mathbf{r}_{ib})(\mathbf{r}_{ib})$ é uma matriz. Podemos enxergar sua estrutura escrevendo:

$$\begin{aligned}
(\mathbf{r}_{ib})(\mathbf{r}_{ib}) &= (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_b)(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_b) = (x_{ib}\hat{\mathbf{x}} + y_{ib}\hat{\mathbf{y}} + z_{ib}\hat{\mathbf{z}})(x_{ib}\hat{\mathbf{x}} + y_{ib}\hat{\mathbf{y}} + z_{ib}\hat{\mathbf{z}}) = \\
&= x_{ib}^2\hat{\mathbf{x}}\hat{\mathbf{x}} + y_{ib}^2\hat{\mathbf{y}}\hat{\mathbf{y}} + z_{ib}^2\hat{\mathbf{z}}\hat{\mathbf{z}} + x_{ib}y_{ib}\hat{\mathbf{x}}\hat{\mathbf{y}} + y_{ib}x_{ib}\hat{\mathbf{y}}\hat{\mathbf{x}} + \\
&\quad + x_{ib}z_{ib}\hat{\mathbf{x}}\hat{\mathbf{z}} + z_{ib}x_{ib}\hat{\mathbf{z}}\hat{\mathbf{x}} + y_{ib}z_{ib}\hat{\mathbf{y}}\hat{\mathbf{z}} + z_{ib}y_{ib}\hat{\mathbf{z}}\hat{\mathbf{y}} = \\
&= \begin{pmatrix} x_{ib}^2 & x_{ib}y_{ib} & x_{ib}z_{ib} \\ y_{ib}x_{ib} & y_{ib}^2 & y_{ib}z_{ib} \\ z_{ib}x_{ib} & z_{ib}y_{ib} & z_{ib}^2 \end{pmatrix} \tag{C.11}
\end{aligned}$$

A notação utilizada na equação (C.11) acima e em (C.9) é a mesma empregada no conceito de díada. Uma díada é uma justaposição de vetores com uma ordem específica, tal como $\hat{\mathbf{x}}\hat{\mathbf{y}}$, e um polinômio linear de díadas, como visto na equação (C.11), é uma diádica. Discussão sobre este objeto e sua relação com tensores cartesianos de segunda ordem pode ser encontrada no Nivaldo [32], Symon [57] ou na edição do Goldstein de 1980 [58], sendo a abordagem do Symon a mais detalhada. A terceira edição do livro do Goldstein, publicada no ano de 2001, abandonou o tratamento das díadas pois, segundo os próprios autores, trata-se de uma notação de uso restrito. Aqui, substituiremos a justaposição pela notação mais natural envolvendo o vetor transposto, ou seja: $(\mathbf{r}_{ab})(\mathbf{r}_{ab}) = \mathbf{r}_{ab}\mathbf{r}_{ab}^T$.

Finalmente ao substituírmos a equação (C.10) em (C.6), obtemos:

$$\mathbf{V}_{\mathbf{q}_i\mathbf{q}_j} = \begin{cases} \sum_{\substack{b=1 \\ b \neq i}}^N \frac{\partial^2 \Phi(r_{ib})}{\partial \mathbf{r}_i^2} = \sum_{\substack{b=1 \\ b \neq i}}^N [f(r_{ib})\mathbf{r}_{ib}\mathbf{r}_{ib}^T + h(r_{ib})\mathbf{1}_3] & \text{se } i = j \\ -\frac{\partial^2 \Phi(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i^2} = -f(r_{ij})\mathbf{r}_{ij}\mathbf{r}_{ij}^T - h(r_{ij})\mathbf{1}_3 & \text{se } i \neq j \end{cases}$$

que é a equação (3.35). Procedimento análogo ao empregado para chegarmos neste último resultado no leva à matriz (3.2).

C.2 Isotropia da covariância

Na seção 3.6, realizamos o cálculo da média das matrizes menores $\mathbf{V}_{\mathbf{q}_i\mathbf{q}_j}$ para um potencial de pares esfericamente simétrico e constatamos que eram proporcionais à identidade (ver Eq. (3.37)). Aqui iremos argumentar que a média do produto entre as matrizes menores em dois instantes distintos também é proporcional a identidade, ou seja:

$$\langle \mathbf{V}(t)\mathbf{V}(t-\tau) \rangle_{\mathbf{q}_i\mathbf{q}_j} = \sum_{k=1}^N \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i\mathbf{q}_k}(t)\mathbf{V}_{\mathbf{q}_k\mathbf{q}_j}(t-\tau) \rangle = \sum_{k=1}^N \frac{1}{3} \text{Tr} \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i\mathbf{q}_k}(t)\mathbf{V}_{\mathbf{q}_k\mathbf{q}_j}(t-\tau) \rangle \mathbf{1}_3$$

Para $\tau = 0$, podemos seguir os mesmos passos que nos levaram à $\langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i\mathbf{q}_j} \rangle \propto \mathbf{1}_3$, para obtermos também $\langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i\mathbf{q}_k}\mathbf{V}_{\mathbf{q}_k\mathbf{q}_j} \rangle \propto \mathbf{1}_3$. No outro extremo temporal, ou seja, para $\tau \rightarrow \infty$, a média do produto se fatora, $\langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i\mathbf{q}_k}(t)\mathbf{V}_{\mathbf{q}_k\mathbf{q}_j}(t-\tau) \rangle = \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i\mathbf{q}_k} \rangle \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_k\mathbf{q}_j} \rangle$, e ganhamos nova-

mente a relação com a identidade. Nos falta avaliar a situação intermediária.

Para o caso $0 < \tau < \infty$ encontramos as mesmas dificuldades discutidas na seção 6.5.1 referentes a se obter uma forma analítica para a função de correlação $f_c(\tau)$. Contudo, podemos considerar argumentos mais gerais, associados ao cálculo de médias sobre sistemas espacialmente homogêneos, que é o nosso interesse (fluido simples). Para tais sistemas, que possuem simetria rotacional e translacional do potencial de pares, médias de ensemble calculadas no equilíbrio *devem* ser isotrópicas. Para o caso de uma média sobre um tensor de segunda ordem como $\langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_k}(t) \mathbf{V}_{\mathbf{q}_k \mathbf{q}_j}(t - \tau) \rangle$, deveremos obter um tensor isotrópico de segunda ordem, isto é, deveremos obter um resultado proporcional a identidade $\mathbf{1}_3$. Explicitamente:

$$\langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_k}(t) \mathbf{V}_{\mathbf{q}_k \mathbf{q}_j}(t - \tau) \rangle = a \mathbf{1}_3$$

resultando:

$$a = \frac{1}{3} \text{Tr} \langle \mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_k}(t) \mathbf{V}_{\mathbf{q}_k \mathbf{q}_j}(t - \tau) \rangle \mathbf{1}_3$$

Discussão acerca da isotropia de tensores recebe particular tratamento em referências que abordam o princípio de Curie, por exemplo, no livro de D. Evans & P. Morriss [59] e no de S. de Groot & P. Mazur [60]. Ver também a tese de doutoramento de Barnett [15] e os artigos de Barnett *et al.* [16, 17] com aplicação utilizando matrizes de Hesse $\mathbf{V}_{\mathbf{q}_i \mathbf{q}_k}$ similares às aqui presentes.

Apêndice D

Função de distribuição radial

Neste apêndice trataremos dos métodos empregados nos cálculos das médias de ensemble realizados no corpo da dissertação. As referências principais utilizadas foram o livro de Balescu [56] e de Hill [54].

D.1 Função de distribuição reduzida

Inicialmente consideremos uma função dinâmica arbitrária b , de um sistema de N partículas idênticas e sem estrutura, dependente das $6N$ variáveis canônicas, isto é:

$$b = b(q_1, p_1, \dots, q_{3N}, p_{3N}) = b(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N) \quad (\text{D.1})$$

Vamos agora introduzir a seguinte notação combinada:

$$\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$$

Observar a diferença com a notação utilizada no capítulo 2; aqui também não será necessário pensarmos matricialmente. Conseqüentemente, a equação (D.1) fica:

$$b = b(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$$

Para um sistema constituído de N partículas idênticas, b é uma função simétrica com respeito à permutação de qualquer par de partículas:

$$b(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_k, \dots, \mathbf{x}_N) = b(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_k, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N)$$

Funções dinâmicas com esta característica, em verdade, são as únicas que possuem relevância física, além de poderem ser escritas, de forma unívoca, da seguinte maneira:

$$b = b_0 + \sum_{i=1}^N b_1(\mathbf{x}_i) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N b_2(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) + \dots + \sum_{j_1=1}^{N-s} \sum_{j_2>j_1}^{N-s+1} \dots \sum_{j_s>j_{s-1}}^N b_s(\mathbf{x}_{j_1}, \mathbf{x}_{j_2}, \dots, \mathbf{x}_{j_s}) + \dots + b_N(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (\text{D.2})$$

Sendo b_s uma função simétrica e não aditiva das s variáveis $\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_s$ e b_0 uma constante. Normalmente b_s é referida como *função dinâmica irreduzível de s partículas*. No caso de b_1 , a simetria implica em $b_1(\mathbf{x}_i) = b_1(\mathbf{x}_j)$ para qualquer i e j .

O valor médio (de ensemble) da função dinâmica b , representado por $\langle b \rangle$, depende da distribuição de probabilidade no espaço de fases $F(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$ que, de acordo com a mecânica estatística clássica de equilíbrio, determina o estado estatístico do sistema. O valor médio de b é calculado usando-se F como peso de acordo com a equação a seguir:

$$\langle b \rangle = \int d^3x_1 \dots d^3x_N b(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) F(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$$

Com as N partículas idênticas, a função F , assim como b , também possui simetria por permutação:

$$F(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_k, \dots, \mathbf{x}_N) = F(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_k, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N)$$

Sendo construída de forma a ser normalizada:

$$\int d^3x_1 \dots d^3x_N F(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = 1 \quad (\text{D.3})$$

Ao usarmos a decomposição mostrada na equação (D.2) para o cálculo de $\langle b \rangle$, o primeiro termo, isto é, a constante b_0 , fornece:

$$\langle b_0 \rangle = b_0 \int d^3x_1 \dots d^3x_N F(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = b_0$$

devido à normalização de F . A contribuição do termo seguinte, advinda da função dinâmica irreduzível de uma partícula, se escrever:

$$\begin{aligned} \left\langle \sum_{i=1}^N b_1(\mathbf{x}_i) \right\rangle &= \int d^3x_1 \dots d^3x_N \left[\sum_{i=1}^N b_1(\mathbf{x}_i) \right] F(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \\ &= N \int d^3x_1 \dots d^3x_N b_1(\mathbf{x}_1) F(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (\text{D.4}) \end{aligned}$$

onde a última passagem só foi possível pois as N integrais na soma possuem o mesmo valor numérico devido à simetria de F por permutações. Vamos agora introduzir um novo objeto:

$$f_1(\mathbf{x}_1) = N \int d^3x_2 \dots d^3x_N F(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (\text{D.5})$$

$f_1(\mathbf{x}_1)$ é denominada *função de distribuição reduzida de uma partícula*. Podemos, então, reescrever a equação (D.4) como:

$$\left\langle \sum_{i=1}^N b_1(\mathbf{x}_i) \right\rangle = N \int d^3x_1 \dots d^3x_N b_1(\mathbf{x}_1) F(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \int d^3x_1 b_1(\mathbf{x}_1) f_1(\mathbf{x}_1)$$

Olhemos agora o valor médio do termo geral na expansão de b :

$$\begin{aligned} & \int d^3x_1 \dots d^3x_N \left[\frac{1}{s!} \sum_{j_1=1}^N \sum_{j_2 \neq j_1}^N \dots \sum_{j_s \neq j_{s-1}}^N b_s(\mathbf{x}_{j_1}, \mathbf{x}_{j_2}, \dots, \mathbf{x}_{j_s}) \right] F(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \\ & = \frac{N!}{(N-s)!s!} \int d^3x_1 \dots d^3x_N b_s(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_s) F(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \\ & = \frac{1}{s!} \int d^3x_{s+1} \dots d^3x_N b_s(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_s) f_s(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_s) \quad (\text{D.6}) \end{aligned}$$

onde usamos a propriedade de simetria de F e de b_s por permutação[‡]. Foi definida também a função de distribuição reduzida de s partículas:

$$f_s(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_s) = \frac{N!}{(N-s)!} \int d^3x_{s+1} \dots d^3x_N F(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (\text{D.7})$$

que fisicamente representa a distribuição de probabilidade associada a encontrar s , entre as N partículas do sistema, nas posições de fase $\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_s$. Não estando, necessariamente, a partícula i vinculada à posição \mathbf{x}_i , daí a normalização de f_s ser diferente de 1:

$$\int d^3x_1 \dots d^3x_s f_s(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_s) = \frac{N!}{(N-s)!}$$

D.2 Sistemas espacialmente homogêneos

A função de distribuição de uma partícula, $f_1(\mathbf{x}_1)$, é a mais simples dentre as funções geradas pela equação (D.7). Ela representa a densidade de probabilidade associada a encontrarmos qualquer uma das N partículas do sistema na posição de fase $\mathbf{x}_1 = (\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1)$. No caso de um cristal, $f_1(\mathbf{x}_1)$ dependerá da estrutura da rede, mas para um fluido[¶] uniforme e isotrópico, todos os pontos \mathbf{r}_1 dentro de um volume V são equivalentes. Sistemas com esta propriedade são chamados de espacialmente homogêneos e suas propriedades físicas locais (intensivas), tais como temperatura, pressão e densidade, são iguais em todos os pontos do espaço. Matematicamente, um sistema espacialmente homogêneo apresenta invariância translacional da função de distribuição reduzida:

$$f_s(\mathbf{r}_1 + \mathbf{a}, \dots, \mathbf{r}_s + \mathbf{a}, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_s) = f_s(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_s) \quad (\text{D.8})$$

sendo \mathbf{a} um vetor constante arbitrário. Para tais sistemas, $f_s(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_s)$ depende de $s-1$ variáveis de posição. Em particular, $f_1(\mathbf{x}_1)$ depende apenas do momento. Com efeito, em vista da equação (D.8), usando a definição de f_1 (ver Eq. (D.5)) e a normalização de F (ver

[‡]Notar que trocamos a estrutura da soma: $\sum_{i=1} \sum_{j>i} (\dots) = \frac{1}{2!} \sum_{i=1} \sum_{j \neq i} (\dots)$

[¶]Não existe uma diferença substancial entre líquido e gás como na clara distinção que há entre sólido e fluido. Referimo-nos como fluido ambos os estados, líquido ou gás, sendo a diferença entre eles essencialmente uma diferença na densidade, excetuando regiões próximas à transição [31, 61].

Eq. (D.3)), temos:

$$\int d^3x_1 f_1(\mathbf{x}_1) = \rho_0 \int d^3r_1 d^3p_1 f_{1p}(\mathbf{p}_1) = N$$

Exigindo que $f_{1p}(\mathbf{p}_1)$ seja normalizado, $\int d^3p_1 f_{1p}(\mathbf{p}_1) = 1$, notamos que ρ_0 é a densidade numérica, isto é, $\rho_0 = N/V$, que é constante para um fluido homogêneo. Podemos escrever então:

$$f_1(\mathbf{x}_1) = f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) = \rho_0 f_{1p}(\mathbf{p}_1) \quad (\text{D.9})$$

sendo $f_{1p}(\mathbf{p}_1)$ a função distribuição do momento[†] (ou momentum).

Um exemplo de modelo que exhibe a propriedade de homogeneidade espacial é o gás ideal, cuja hamiltoniana, por definição, é puramente cinético:

$$\mathcal{H}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \mathcal{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N p_i^2 \quad (\text{D.10})$$

Para enxergarmos esta característica, vamos escrever, no ensemble canônico, a função de distribuição clássica para a hamiltoniana completa:

$$\begin{aligned} F(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) &= \frac{e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)}}{\int d^3x_1 \dots d^3x_N e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)}} \\ &= \frac{e^{-\beta \sum_{i=1}^N p_i^2/2m} e^{-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}}{\int d^3p_1 \dots d^3p_N e^{-\beta \sum_{i=1}^N p_i^2/2m} \int d^3r_1 \dots d^3r_N e^{-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}} \\ &= F_q(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) F_p(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) \end{aligned} \quad (\text{D.11})$$

onde na última passagem separamos F como o produto entre sua parte configuracional, F_q , e a parte dependente dos momentos, F_p . Portanto, a função de distribuição reduzida de uma partícula para a hamiltoniana mostrada em (D.10) é:

$$\begin{aligned} f_1(\mathbf{x}_1) &= N \int d^3x_2 \dots d^3x_N F(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \\ &= N \frac{V^{N-1}}{V^N} \frac{e^{-\beta p_1^2/2m}}{\int d^3p_1 e^{-\beta p_1^2/2m}} = \rho_0 f_{1p}(\mathbf{p}_1) \end{aligned}$$

em acordo com a equação (D.9). Continuando com o exemplo do gás ideal e seguindo o mesmo procedimento, obtemos para a função de distribuição reduzida de duas partículas o

[†]No equilíbrio, $f_{1p}(\mathbf{p})$ é a distribuição de Maxwell: $f_{1p}(\mathbf{p}) = (2\pi m \kappa_B T)^{-3/2} e^{-\frac{p^2}{2m \kappa_B T}}$.

seguinte resultado:

$$\begin{aligned} f_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &= N(N-1) \frac{V^{N-2}}{V^N} f_{2p}(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = \\ &= \rho_0^2 \left(1 - \frac{1}{N}\right) f_{2p}(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) \approx \rho_0^2 f_{2p}(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) \end{aligned}$$

onde desprezamos termos da ordem de $1/N$. Na situação não ideal, potencial U diferente de zero, o resultado não é tão simples como mostrado na equação anterior, no entanto, podemos usá-lo como modelo. Para sistemas homogêneos, devido à propriedade de invariância translacional, $f_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ depende apenas da distância entre as duas partículas (depende apenas de uma variável de posição):

$$f_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = f_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = f_2(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$$

Em vista da equação (D.11), podemos separar a parte dependente do momento da configuracional como a seguir:

$$f_2(r_{12}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = f_{2q}(r_{12}) f_{2p}(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$$

onde $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$. Para o gás ideal, a parte configuracional é uma constante, isto é, $f_{2q}(r_{12}) = \rho_0^2$. Convencionou-se usar este resultado como parâmetro, e escrever:

$$f_{2q}(r_{12}) = \rho_0^2 g_2(r_{12}) \tag{D.12}$$

sendo $g_2(r)$ denominada função de distribuição radial. A função de distribuição radial depende da densidade e da temperatura e não pode ser obtida através da medição direta de quantidades termodinâmicas. Contudo, $g_2(r)$ pode ser obtida através de experimentos de difração de nêutrons ou Raios-X (ver [31], [61], entre outros).

Agora, aplicaremos o que acabamos de discutir para obtermos a média analítica de μ empregada no capítulo 6. Utilizando a equação (D.6) com $s = 2$, temos:

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{3N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{b \neq i}^N \left[f(r_{ib}) r_{ib}^2 + 3h(r_{ib}) \right] \right\rangle \\ &= \frac{1}{3N} \frac{N!}{(N-2)!} \int d^3x_1 \dots d^3x_N \left[f(r_{ib}) r_{ib}^2 + 3h(r_{ib}) \right] F(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \end{aligned}$$

Como a média é calculada sobre funções que só dependem da posição, podemos utilizar (D.11) para escrever:

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{3N} \frac{N!}{(N-2)!} \int d^3r_1 \dots d^3r_N \left[f(r_{ib}) r_{ib}^2 + 3h(r_{ib}) \right] F_q(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \\ &= \frac{1}{3N} \int d^3r_1 d^3r_2 \left[f(r_{12}) r_{12}^2 + 3h(r_{12}) \right] f_{2q}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \end{aligned}$$

Trocando as variáveis de integração de r_1 e r_2 para as coordenadas relativas e de centro de massa, e usando (D.12), obtemos:

$$\mu = \frac{4\pi\rho_0}{3} \int_0^{r_c} dr r^2 \left[f(r) r^2 + 3h(r) \right] g_2(r)$$

que é a equação (6.3) da seção 6.3.

D.3 Aproximação para baixas densidades de $g_2(r)$

Em nossos cálculos analíticos do capítulo 6, utilizamos a aproximação para baixas densidades da função de distribuição radial:

$$g_2(r) \approx e^{-\beta\Phi(r)} \quad (\text{D.13})$$

que é independente de ρ_0 . Podemos obter uma intuição física para esta aproximação. Para um potencial de pares esfericamente simétrico, a pressão é relacionada com $g_2(r)$ de acordo com a equação a seguir:

$$\frac{P}{\kappa_B T} = \rho_0 - \frac{2\pi}{3\kappa_B T} \rho_0^2 \int_0^\infty dr r^3 \frac{d\Phi(r)}{dr} g_2(r) \quad (\text{D.14})$$

Notemos que para $\Phi(r) = 0$, recuperamos a equação de estado para o gás ideal. Agora vamos escrever a expansão do virial:

$$\frac{P}{\kappa_B T} = \rho_0 + B(T) \rho_0^2 + C(T) \rho_0^3 + \dots \quad (\text{D.15})$$

O segundo virial, $B(T)$, é dado por:

$$B(T) = 2\pi \int_0^\infty dr r^2 \left[1 - e^{-\beta\Phi(r)} \right] = -\frac{2\pi}{3\kappa_B T} \int_0^\infty dr r^3 \frac{d\Phi(r)}{dr} e^{-\beta\Phi(r)}$$

onde na última passagem realizamos uma integração por partes. Agora vamos supor uma expansão de $g_2(r)$ em potenciais da densidade:

$$g_2(r) = g_2^{(0)}(r) + \rho_0 g_2^{(1)}(r) + \rho_0^2 g_2^{(2)}(r) + \dots \quad (\text{D.16})$$

Substituindo este último resultado em (D.14) e depois comparando as mesmas potências de ρ_0 com a expansão do virial (D.15), obtemos para $g_2^{(0)}(r)$:

$$g_2^{(0)}(r) = \lim_{\rho_0 \rightarrow 0} g_2(r) = e^{-\beta\Phi(r)}$$

Desta forma, a aproximação (D.13) corresponde ao limite $\rho_0 \rightarrow 0$ na expansão (D.16) que está relacionada a desprezarmos todas as correções além do segundo virial em (D.15). Ver figura D.1 com os gráficos da aproximação para baixas densidades da função de distribuição

radial para os potenciais $\Phi^{\text{LJ}}(r)$ e $\Phi^{\text{SF}}(r)$.

Encerraremos este apêndice reproduzindo um ilustrativo trecho do livro de Balescu (R. Balescu [56], Pág. 232) a respeito da função $g_2(r)$, por ele denotada por $n_2(r)$:

“The reader must be warned at this stage against the distressing variety of notations and names found in the literature in this field. Often n_2 is called a correlation function; in some papers our n_2 is denoted g_2 , in others ν_2 is denoted by g_2 , and so on. The reader is advised to check carefully the notation before reading any paper; (...)”

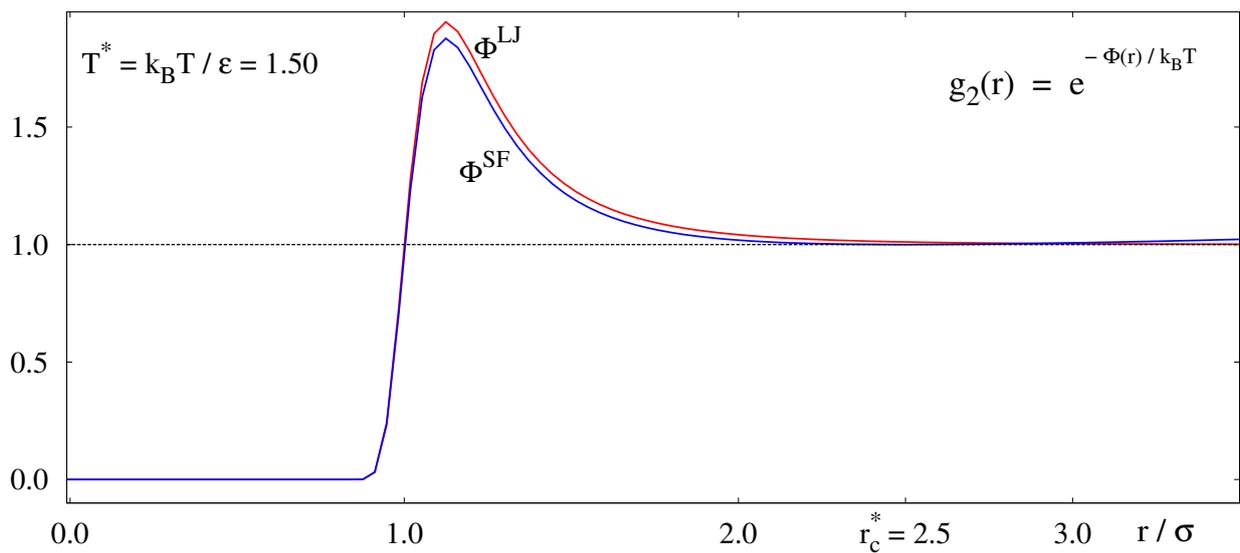


Figura D.1: Aproximação para baixas densidades da função de distribuição radial para dois potenciais distintos. $\Phi^{\text{LJ}}(r)$ corresponde ao potencial de Lennard–Jones original e $\Phi^{\text{SF}}(r)$ ao potencial de Lennard–Jones *Shifted-Force* (ver Cap. 4). Para uma melhor comparação, não truncamos a interação.

Apêndice E

Unidades reduzidas

Existem diversas vantagens em não utilizarmos unidades físicas em simulações computacionais. Desde evitar trabalharmos com números que possuam elevadas potências de 10, como é comum na escala atômica (veja a constante de Boltzmann: $\kappa_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$), passando pela simplificação das equações de movimento, acarretada pela absorção dos parâmetros do modelo na própria definição das novas unidades, que é uma grande vantagem quando pensamos na estrutura do programa em si; e o fato de conferir ao sistema em estudo a propriedade de *scaling* [62]. *Scaling* no sentido de que um único modelo é capaz de descrever uma classe de problemas uma vez que grandezas medidas em unidades reduzidas podem ser reescaladas para unidades físicas adequadas ao problema em questão, evitando-se, assim, a realização de simulações duplicadas. A esta propriedade de *scaling* dá-se o nome de lei ou princípio dos estados correspondentes [47, 63] e aplicá-se quando o potencial de interação entre pares tem a forma $v(r) = \varepsilon f(r/\sigma)$, caso do potencial de Lennard–Jones, e pode ser usado tanto para descrever propriedades termodinâmicas quanto estruturais e dinâmicas[†] do sistema: uma variedade de combinações entre ρ , T , ε e σ correspondem ao mesmo estado em unidades reduzidas.

A seguir é apresentada, de forma intuitiva, a definição das unidades reduzidas para as grandezas presentes neste trabalho. Na tabela E.1 temos um resumo e a tabela E.2 apresenta uma comparação entre valores físicos e reduzidos de alguns parâmetros para o caso do Ar e Ne. É importante observarmos que estas definições não são únicas, pequenas diferenças existem, no entanto, as aqui adotadas, são as mais freqüentemente presentes na literatura contemporânea.

Unidade de massa

Como estamos lidando com um sistema constituído com apenas de tipo de átomo, vamos escolher como unidade fundamental de massa m a massa de um único átomo m_i , isto é, $m = m_i = 1$. Como consequência, o momento \mathbf{p}_i e a velocidade \mathbf{v}_i de um átomo tornam-se numericamente idênticos, assim como a aceleração e a força. Fazendo isso, a

[†]A energia média é exemplo de propriedade termodinâmica, a função de distribuição radial, de estrutural e a função de correlação, de dinâmica.

massa de uma partícula em unidades reduzidas se escreve:

$$m_i^* = \frac{m_i}{m} = 1$$

Conseqüentemente, temos para a massa total M do sistema:

$$M = \sum_{i=1}^N m_i = mN \Rightarrow M^* = \frac{M}{m} = N$$

Unidade de comprimento

Partindo do potencial de Lennard–Jones, é imediato que:

$$\Phi^{\text{LJ}}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] = 4\varepsilon \left[\frac{1}{(r/\sigma)^{12}} - \frac{1}{(r/\sigma)^6} \right]$$

Este resultado nos sugere escrever:

$$\Phi^{\text{LJ}}(r^*) = 4\varepsilon \left[\frac{1}{(r^*)^{12}} - \frac{1}{(r^*)^6} \right] \quad (\text{E.1})$$

onde $r^* = r/\sigma$. Temos assim o σ como unidade fundamental de comprimento.

Unidade de volume

Utilizando σ como unidade fundamental de comprimento, segue que a unidade de volume é σ^3 , ou seja:

$$V^* = \frac{V}{\sigma^3}$$

Unidade de densidade

A unidade fundamental para a densidade (numérica) é a inversa da do volume, com efeito:

$$\rho_0 = \frac{N}{V} = \frac{1}{\sigma^3} \frac{N}{V^*} = \frac{\rho_0^*}{\sigma^3}$$

Unidade de energia

Partindo da equação (E.1), podemos escrever:

$$\Phi^{\text{LJ}}(r^*) = 4\varepsilon \left[\frac{1}{(r^*)^{12}} - \frac{1}{(r^*)^6} \right] \Rightarrow \frac{\Phi^{\text{LJ}}(r^*)}{\varepsilon} = \Phi^{*\text{LJ}}(r^*) = 4 \left[\frac{1}{(r^*)^{12}} - \frac{1}{(r^*)^6} \right]$$

Temos então o ε como unidade fundamental de energia.

Unidade de tempo

Vamos escrever a segunda lei de Newton para o potencial de Lennard-Jones:

$$\mathbf{F} = -\nabla\Phi^{\text{LJ}}(r) \Rightarrow m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = -4\varepsilon \left[-12 \frac{\sigma^{12}}{r^{13}} + 6 \frac{\sigma^6}{r^7} \right] \frac{\mathbf{r}}{r}$$

“Reduzindo” a posição, vem:

$$m\sigma \frac{d^2}{dt^2} \left(\frac{\mathbf{r}}{\sigma} \right) = \frac{24\varepsilon}{\sigma} \left[\frac{2}{(r/\sigma)^{13}} - \frac{1}{(r/\sigma)^7} \right] \frac{(\mathbf{r}/\sigma)}{(r/\sigma)}$$

Agora, “reduzindo” o tempo:

$$\frac{m\sigma^2}{\varepsilon} \frac{d^2 \mathbf{r}^*}{dt^{*2}} = \frac{d^2 \mathbf{r}^*}{dt^{*2}} = 24 \left[\frac{2}{(r^*)^{13}} - \frac{1}{(r^*)^7} \right] \frac{\mathbf{r}^*}{r^*}$$

onde $t^* = t/(\sqrt{m\sigma^2/\varepsilon})$. Temos $\sqrt{m\sigma^2/\varepsilon}$ como nossa unidade fundamental de tempo.

Unidade de velocidade

Sendo σ e $\sqrt{m\sigma^2/\varepsilon}$ as unidades fundamentais de comprimento e tempo respectivamente, segue que a velocidade em unidades reduzidas se escreve:

$$\mathbf{v} = \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \sqrt{\frac{\varepsilon}{m}} \frac{d\mathbf{r}^*}{dt^*} \Rightarrow \mathbf{v}^* = \sqrt{\frac{m}{\varepsilon}} \mathbf{v}$$

Segue então que $\sqrt{\varepsilon/m}$ é a nossa unidade fundamental de velocidade.

Unidade de temperatura

Vamos escrever o teorema da equipartição da energia:

$$K = \frac{3}{2} N \kappa_B T = \frac{1}{2} m \sum_{i=1}^N v_i^2$$

“Reduzindo” a velocidade, temos:

$$K = \frac{3}{2} N \kappa_B T = \frac{1}{2} \varepsilon \sum_{i=1}^N v_i^{*2}$$

“Reduzindo” a energia:

$$\frac{K}{\varepsilon} = \frac{3}{2} N \frac{\kappa_B T}{\varepsilon} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N v_i^{*2} \Rightarrow K^* = \frac{3}{2} N T^* = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N v_i^{*2}$$

onde $T^* = T/(\varepsilon/\kappa_B)$. Temos então ε/κ_B como unidade fundamental de temperatura. Notemos que a energia total E em unidades reduzidas se escreve:

$$E^* = K^* + U^* = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N v_i^{*2} + \sum_{i<j}^N 4 \left[\frac{1}{(r^*)^{12}} - \frac{1}{(r^*)^6} \right]$$

Por sua vez, a distribuição de Maxwell de velocidades, utilizada no capítulo 5, em unidades reduzidas fica:

$$P(v, T) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi\kappa_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2\kappa_B T}} \longrightarrow P^*(v^*, T^*) = 4\pi \left(\frac{1}{2\pi T^*} \right)^{3/2} v^{*2} e^{-\frac{v^{*2}}{2T^*}}$$

onde $P^*(v^*, T^*) = P(v^*, T^*)/\sqrt{\varepsilon/m}$.

Unidade de pressão

Para um gás ideal, temos:

$$PV = N\kappa_B T \Rightarrow P = \rho_0 \kappa_B T$$

Passando todas as variáveis acima para unidades reduzidas, obtemos:

$$P^* = \rho_0^* T^* = \frac{\sigma^3}{\varepsilon} P$$

Temos então ε/σ^3 como unidade de pressão.

Tabela E.1: Relação entre unidades físicas e reduzidas.

$r^* = \frac{r}{\sigma}$	$t^* = \sqrt{\frac{\varepsilon}{m\sigma^2}} t$
$T^* = \frac{\kappa_B T}{\varepsilon}$	$V^* = \frac{V}{\sigma^3}$
$\rho_0^* = \sigma^3 \rho_0$	$P^* = \frac{\sigma^3}{\varepsilon} P$
$h^*(r^*) = \frac{\sigma^2}{\varepsilon} h(r)$	$f^*(r^*) = \frac{\sigma^4}{\varepsilon} f(r)$
$\mu^* = \frac{\sigma^2}{\varepsilon} \mu$	$\sigma_\lambda^{*2} = \frac{\sigma^4}{\varepsilon^2} \sigma_\lambda^2$
$\Phi^{*LJ}(r^*) = \frac{\Phi^{LJ}(r^*)}{\varepsilon}$	$g_2^*(r^*) = g_2(r)$

Tabela E.2: Unidades físicas e reduzidas de algumas grandezas de interesse para os gases nobres Ar e Ne. Consideramos um único valor de temperatura, $T^* = 1.50$, e três valores típicos para a densidade. Pressão estimada com a lei dos gases ideais, $PV = N\kappa_B T$, tempo médio entre colisões sucessivas τ , através da equação (5.8). Em nossas simulações, utilizamos $\delta t^* = 0.001$ como passo de integração.

	Ar	Ne
σ	$3.40 \times 10^{-10} m$	$2.74 \times 10^{-10} m$
ε	$1.65 \times 10^{-21} J$	$5.00 \times 10^{-22} J$
m	$6.63 \times 10^{-26} Kg$	$3.34 \times 10^{-26} Kg$
T^*	1.50	1.50
T	$\sim 179 K$	$\sim 54 K$
δt^*	0.001 (1 passo)	0.001
δt	$2.16 \times 10^{-15} s$	$2.24 \times 10^{-15} s$
v_{rms}^*	2.12	2.12
v_{rms}	$\sim 335 m/s$	$\sim 260 m/s$
ρ_0^*	0.01	0.01
ρ_0	$2.54 \times 10^{26} /m^3$	$4.86 \times 10^{27} /m^3$
τ^*	10.6 ($\sim 10\ 000$ passos)	10.6
τ	$2.28 \times 10^{-11} s$	$2.38 \times 10^{-11} s$
P^*	0.015	0.015
P	$6.3 \times 10^5 N/m^2 \sim 6.3 atm$	$3.6 \times 10^5 N/m^2 \sim 3.6 atm$
ρ_0^*	0.05	0.05
ρ_0	$1.27 \times 10^{27} /m^3$	$2.43 \times 10^{27} /m^3$
τ^*	2.12 ($\sim 2\ 000$ passos)	2.12
τ	$4.58 \times 10^{-12} s$	$4.75 \times 10^{-12} s$
P^*	0.075	0.075
P	$3.1 \times 10^6 N/m^2 \sim 31 atm$	$1.8 \times 10^6 N/m^2 \sim 18 atm$
ρ_0^*	0.50	0.50
ρ_0	$1.27 \times 10^{28} /m^3$	$2.43 \times 10^{28} /m^3$
τ^*	0.21 (~ 200 passos)	0.21
τ	$4.58 \times 10^{-13} s$	$4.75 \times 10^{-13} s$
P^*	0.75	0.75
P	$3.1 \times 10^7 N/m^2 \sim 310 atm$	$1.8 \times 10^7 N/m^2 \sim 180 atm$

Apêndice F

Programas utilizados

- O programa principal descrito no capítulo 5 teve como principal referência o livro de Allen & Tildesley [47]. Tanto ele como os demais programas utilizados no capítulo 6 foram escritos em linguagem FORTRAN. As sugestões de subrotinas dadas no livro de Allen & Tildesley (as *microfiches*), que foram de grande utilidade neste trabalho, podem ser encontradas no seguinte endereço eletrônico:
<http://www.ccl.net/cca/software/SOURCES/FORTRAN/allen-tildesley-book/>
- No Windows, os códigos foram compilados utilizando os programas do *Force Project* desenvolvido e mantido gratuitamente por Guilherme Lepsch. Os arquivos binários para as três versões (G77, G95 e GFortran) podem ser encontrados em:
<http://www.lepsch.com/>
- Gráficos simples, apenas apresentando dados e contendo funções definidas, foram feitos alguns com o Gnuplot versão 4.4 e outros com OriginPro versão 8.0 como podem ser diretamente distinguidos. Os ajustes gaussianos da função de correlação realizados no capítulo 6 foram feitos com o OriginPro e os ajustes não gaussianos do capítulo 7, no Gnuplot.
- Os cálculos analíticos presentes em diversos pontos da dissertação, particularmente o cálculo das médias presentes no capítulo 6, que utilizamos como comparação com as médias MD, foram efetuados no Maple versão 13.0.

Referências Bibliográficas

- [1] R. O. Vallejos & C. Anteneodo. Theoretical estimates for the largest lyapunov exponent of many-particle systems. *Phys. Rev. E*, 66(2):021110, Aug (2002). [1](#), [3](#), [4](#), [15](#), [76](#)
- [2] C. Anteneodo; R. N. P. Maia & R. O. Vallejos. Lyapunov exponent of many-particle systems: Testing the stochastic approach. *Phys. Rev. E*, 68(3):036120, Sep (2003). [1](#), [4](#), [15](#), [77](#), [89](#)
- [3] R. O. Vallejos & C. Anteneodo. Largest lyapunov exponent of long-range xy systems. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 340(1-3):178–186, September (2004). [1](#), [4](#), [15](#), [89](#)
- [4] R. N. Púpio Maia. Dinâmica e termodinâmica do modelo xy de alcance infinito. Dissertação de Mestrado, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas-CBPF, (Rio de Janeiro 2004). [1](#), [15](#), [77](#)
- [5] L. Meirovitch. *Methods of Analytical Dynamics*. McGraw–Hill, (New York, 1970). [1](#), [9](#)
- [6] N. S. Krylov. *Works on the Foundations of Statistical Physics*. Princeton University Press, (Princeton, 1979). [2](#)
- [7] L. Casetti; M. Pettini & E. G. D. Cohen. Geometric approach to hamiltonian dynamics and statistical mechanics. *Physics Reports*, 337:238–341, (2000). [2](#), [3](#), [16](#)
- [8] R. van Zon; H. van Beijeren & Ch. Dellago. Largest lyapunov exponent for many particle systems at low densities. *Phys. Rev. Lett.*, 80(10):2035–2038, Mar (1998). [2](#), [91](#)
- [9] J. Ford. The Fermi-Pasta-Ulam problem: Paradox turns discovery. *Physics Reports*, 213:271–310, May (1992). [2](#), [65](#)
- [10] A. J. Lichtenberg & M. A. Leiberman. *Regular and Stochastic Motion: Applied Mathematical Sciences 38*. Springer-Verlag, (New York, 1983). [3](#), [10](#), [12](#)
- [11] M. Hénon. Numerical exploration of hamiltonian systems. In *Chaotic Behaviour of deterministic systems: Les Houches 1981 Session XXXVI*. North-Holland, (1983). [3](#), [11](#)
- [12] L. Casetti; M. Cerruti-Sola; M. Modugno; G. Pettini; M. Pettini & R. Gatto. Dynamical and statistical properties of hamiltonian systems with many degrees of freedom. *La Rivista del Nuovo Cimento*, 22(1):1–74, January (1999). [3](#), [16](#)

- [13] V. Latora; A. Rapisarda & S. Ruffo. Chaos and statistical mechanics in the hamiltonian mean field model. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, 131(1-4):38–54, (1999). 3
- [14] L. Casetti & A. Macchi. Geometric dynamical observables in rare gas crystals. *Phys. Rev. E*, 55(3):2539–2545, Mar (1997). 3
- [15] D. M. Barnett. *Lyapunov Exponents of Many Body Systems*. PhD thesis, The University of Texas At Austin, May (1995). 3, 111
- [16] D. M. Barnett; T. Tajima; K. Nishihara; Y. Ueshima & H. Furukawa. Lyapunov exponent of a many body system and its transport coefficients. *Phys. Rev. Lett.*, 76(11):1812–1815, Mar (1996). 3, 111
- [17] D. M. Barnett & T. Tajima. Fluctuations and the many-body lyapunov exponent. *Phys. Rev. E*, 54(6):6084–6092, Dec (1996). 3, 111
- [18] A. Torcini; Ch. Dellago & H. A. Posch. Comment on “lyapunov exponent of a many body system and its transport coefficients”. *Phys. Rev. Lett.*, 83(13):2676, Sep (1999). 3
- [19] D. M. Barnett; T. Tajima & Y. Ueshima. Barnett et al. reply:. *Phys. Rev. Lett.*, 83(13):2677, Sep (1999). 3
- [20] C. Anteneodo & C. Tsallis. Breakdown of exponential sensitivity to initial conditions: Role of the range of interactions. *Phys. Rev. Lett.*, 80(24):5313–5316, Jun (1998). 4
- [21] C. Tsallis. *Introduction to Nonextensive Statistical Mechanics: Approaching a Complex World*. Springer, (New York, 2009). 4, 39
- [22] E. Ott. *Chaos in Dynamical Systems*. Cambridge University Press, (Cambridge, 1993). 9
- [23] J.-P. Eckmann & D. Ruelle. Ergodic theory of chaos and strange attractors. *Rev. Mod. Phys.*, 57(3):617–656, Jul (1985). 9
- [24] G. Benettin; L. Galgani & J.-M. Strelcyn. Kolmogorov entropy and numerical experiments. *Phys. Rev. A*, 14(6):2338–2345, Dec (1976). 9, 11
- [25] N. Ferrara & C. do Prado. *Caos: uma Introdução*. Edgard Blücher, (São Paulo, 1994). 10
- [26] G. Benettin; L. Galgani; A. Giorgilli & J.-M. Strelcyn. Lyapunov characteristic exponents for smooth dynamical systems and for hamiltonian systems; a method for computing all of them. **Part 1: Theory & Part 2: Numerical application**. *Meccanica*, 15:9–20 & 21–30, (1980). 11

- [27] M. Romero-Bastida & E. Braun. Lyapunov modes in three-dimensional lennard-jones fluids. *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, 41(37):375101, (2008). 14, 42, 55
- [28] S. Tanase-Nicola & J. Kurchan. Statistical-mechanical formulation of lyapunov exponents. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 36(41):10299, (2003). 16
- [29] N. G. Van Kampen. *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*. North Holland, 3^a Ed., (Amsterdam, 2007). 18
- [30] N. G. Van Kampen. Stochastic differential equations. *Physics Reports*, 24(3):171–228, (1976). 18
- [31] J. A. Barker & D. Henderson. What is “liquid”? understanding the states of matter. *Rev. Mod. Phys.*, 48(4):587–671, Oct (1976). 24, 26, 27, 115, 117
- [32] N. A. Lemos. *Mecânica Analítica*. Editora Livraria da Física, (São Paulo, 2004). 26, 110
- [33] D. Ruelle. *Statistical mechanics: rigorous results*. Benjamin, (New York, 1969). 26, 39
- [34] N. Sator. Clusters in simple fluids. *Physics Reports*, 376:1–39, February (2003). 27
- [35] F. Reif. *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*. McGraw-Hill – McGraw-Hill Series in Fundamentals of Physics, (New York, 1965). 29
- [36] C. Cohen-Tannoudji; B. Diu & F. Laloë. *Quantum Mechanics Vol. 1*. John Wiley, (New York, 1977). 36
- [37] J. P. Hansen & I. R. McDonald. *Theory of Simple Liquids*. Academic Press Elsevier, 3^a Ed., (Amsterdam, 2006). 39, 48, 49, 58
- [38] N. W. Ashcroft & N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Brooks/Cole, (Belmont, 1976). 39, 40
- [39] B. H. Bransden & C. J. Joachain. *Physics of Atoms and Molecules*. Prentice Hall, 2^a Ed., (New York, 2003). 39
- [40] D. Chandler; J. D. Weeks & H. C. Andersen. Van der waals picture of liquids, solids, and phase transformations. *Science*, 220 (4599):787–794, (1983). 39
- [41] L. Verlet. Computer “experiments” on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Phys. Rev.*, 159(1):98–103, Jul (1967). 42, 47
- [42] L. Verlet. Computer “experiments” on classical fluids. ii. equilibrium correlation functions. *Phys. Rev.*, 165(1):201–214, Jan (1968). 42

- [43] D. Levesque & L. Verlet. Computer “experiments” on classical fluids. iii. time-dependent self-correlation functions. *Phys. Rev. A*, 2(6):2514–2528, Dec (1970). 42
- [44] D. Levesque; L. Verlet & J. Kürkijarvi. Computer “experiments” on classical fluids. iv. transport properties and time-correlation functions of the lennard-jones liquid near its triple point. *Phys. Rev. A*, 7(5):1690–1700, May (1973). 42
- [45] B. Smit. Phase diagrams of lennard-jones fluids. *The Journal of Chemical Physics*, 96(11):8639–8640, (1992). 42
- [46] S. D. Stoddard & J. Ford. Numerical experiments on the stochastic behavior of a lennard-jones gas system. *Phys. Rev. A*, 8(3):1504–1512, Sep (1973). 42
- [47] M. P. Allen & D. J. Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Oxford University Press, (Oxford, 1987). 42, 45, 50, 51, 55, 58, 66, 72, 121, 127
- [48] D. W. Heermann. *Computer Simulation Methods in Theoretical Physics*. Springer-Verlag, 2^a Ed., (Berlin, 1990). 46
- [49] S. Nosé. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular Physics*, 52(2):255–268, (1984). 46
- [50] D. Frenkel & B. Smit. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications (Computational Science Series, Vol 1)*. Academic Press, 2^a Ed., (London, 2002). 48, 52, 58
- [51] H. M. Nussenzveig. *Curso De Física Básica 2 – Fluidos, Oscilações e Ondas, Calor*. Edgard Blücher, 3^a Ed., (São Paulo, 1996). 49
- [52] Y. Sone. *Molecular Gas Dynamics: Theory, Techniques, and Applications (Modeling and Simulation in Science, Engineering and Technology)*. Birkhäuser Boston, (Boston, 2007). 49
- [53] J. P. Boon & S. Yip. *Molecular Hydrodynamics*. Dover, (New York, 1991). 58, 76
- [54] T. L. Hill. *Statistical Mechanics: Principles and Selected Applications*. McGraw-Hill Book Company – The McGraw-Hill Series in Advanced Chemistry, (New York, 1956). 66, 70, 113
- [55] S. R. A. Salinas. *Introdução à Física Estatística*. Edusp, 2^a Ed., (São Paulo, 1999). 66
- [56] R. Balescu. *Equilibrium and nonequilibrium Statistical Mechanics*. John Wiley & Sons, (New York, 1975). 70, 113, 119
- [57] K. R. Symon. *Mecânica*. Editora Campus, (Tradução de G. Brand Batista), (Rio de Janeiro, 1982). 110

- [58] H. Goldstein. *Classical Mechanics*. Addison Wesley, 2^a Ed., (Massachusetts, 1980). 110
- [59] D. J. Evans & G. P. Morris. *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids*. Cambridge University Press, 2^a Ed., (Cambridge, 2008). 111
- [60] S. R. de Groot & P. Mazur. *Non-Equilibrium Thermodynamics*. Dover, (New York, 1984). 111
- [61] J. W. Halley. *Statistical Mechanics: From First Principles to Macroscopic Phenomena*. Cambridge Univ. Press, (Cambridge, 2006). 115, 117
- [62] D. C. Rapaport. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge Univ. Press, 2^a Ed., (Cambridge, 2004). 121
- [63] E. Helfand & S. A. Rice. Principle of corresponding states for transport properties. *J. Chem. Phys.*, 32:1642, June (1960). 121