

**Curvas calóricas em duas e três dimensões  
para sistemas tipo Lennard-Jones  
incluindo forças de longo alcance**

Uma tese submetida ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas  
para obter o grau de Mestre em Física

2013

Nilo Barrantes Melgar

Orientador: Constantino Tsallis

# **Dedicatória**

Dedico este trabalho aos meus pais Rosa Melgar Palomino e Nilo Barrantes Velez por todo apoio a minha carreira.

# Agradecimentos

Eu gostaria de expressar os meus agradecimentos:

- Ao prof. Dr. Constantino Tsallis pela proposição do problema, paciência, compreensão e pela sua orientação neste trabalho.
- Aos Doutorandos Leonardo José Lessa Cirto, Max Javier Jáuregui Rodríguez, Cristofher Zuñiga Vargas e aos Mestrandos Arthur Constantino Scardua e Gabriel Gama pelo apoio, compreensão e amizade nestes dois anos.
- À minha mãe, que sempre estará no meu coração.
- À Raquel Carvalho Franklin, por sua importante ajuda nas correções do português.
- Aos meus grandes amigos de longa data: Carlos David Gonzales Lorenzo, Nadia Lucia Mamani Paredes, pelo apoio tanto no aspecto profissional quanto pessoal.
- À CAPES pelo suporte financeiro.

# Resumo

Nesta dissertação, dentro de um cenário microcanônico, estudou-se numericamente a termodinâmica de sistemas gasosos  $d$ -dimensionais, cujas partículas interagem mediante um potencial tipo Lennard-Jones com um potencial atrativo que decai para longas distâncias como  $r^{-\alpha}$ , focalizando na relação entre o alcance do potencial, a densidade do sistema e sua dimensão. Observou-se que a existência de calores específicos negativos depende desses três fatores, e não apenas do alcance do potencial e da densidade do sistema, como recentes contribuições indicaram.

Por meio da técnica de dinâmica molecular, foram resolvidas as equações de movimento clássicas a fim de obter a trajetória no espaço de fase para o sistema de partículas confinadas. Encontrou-se evidência de uma transição de fase de primeira ordem a baixíssimas densidades. Essa transição de fase foi analisada através de diferentes observáveis como a curva calórica, a função de autocorrelação de velocidade e o deslocamento quadrático médio.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Organização da Dissertação . . . . .	2
<b>2</b>	<b>A termoestatística não extensiva</b>	<b>4</b>
2.1	Introdução . . . . .	4
2.2	Um novo formalismo . . . . .	7
2.2.1	Entropia generalizada . . . . .	7
2.3	Propriedades da $q$ -entropia . . . . .	8
2.3.1	Probabilidades iguais e concavidade . . . . .	8
2.3.2	Expansibilidade . . . . .	9
2.3.3	Não aditividade . . . . .	9
2.3.4	Não negatividade . . . . .	10
2.3.5	Entropia condicional não extensiva . . . . .	11
2.3.6	Conexão com derivada de Jackson . . . . .	12
2.3.7	Teorema de unicidade de Santos . . . . .	13
2.4	Generalização das funções logaritmo e exponencial . . . . .	13
<b>3</b>	<b>Transições de Fase em sistemas finitos</b>	<b>15</b>
3.1	Introdução . . . . .	15
3.2	Sistemas Finitos . . . . .	17
3.3	Evidências de transições de fase . . . . .	18
3.4	Definições básicas . . . . .	19
3.5	Transições de fase no ensemble microcanônico . . . . .	21

<b>4</b>	<b>Dinâmica Molecular - Teoria</b>	<b>25</b>
4.1	Introdução . . . . .	25
4.2	Mecânica estatística . . . . .	26
4.3	Dinâmica Molecular . . . . .	28
4.3.1	Algoritmo de dinâmica molecular . . . . .	29
4.3.2	Algoritmo de integração numérica . . . . .	31
4.3.3	Passo de tempo . . . . .	34
4.3.4	Unidades Reduzidas . . . . .	35
4.4	Análise dos observáveis . . . . .	36
4.4.1	Temperatura . . . . .	36
4.4.2	Curvas Calóricas . . . . .	37
4.4.3	Calor específico . . . . .	37
4.4.4	Funções de correlação temporal . . . . .	37
<b>5</b>	<b>Modelando a interação entre os átomos</b>	<b>40</b>
5.1	Introdução . . . . .	40
5.2	Sistema atômico . . . . .	41
5.3	O potencial de Mie . . . . .	45
<b>6</b>	<b>Modelando o Sistema Físico</b>	<b>49</b>
6.1	Introdução . . . . .	49
6.2	Conjectura de escala de Tsallis . . . . .	51
6.3	Conjectura da não comutatividade de Tsallis . . . . .	53
6.4	Gases do tipo Lennard-Jones . . . . .	55
6.4.1	Modelo . . . . .	55
6.4.2	Procedimento Computacional . . . . .	56
6.4.3	Algumas características do programa desenvolvido . . . . .	57
6.5	Resultados . . . . .	62
6.5.1	Sistemas tridimensionais . . . . .	62
6.5.2	Sistemas bidimensionais . . . . .	66
<b>7</b>	<b>Conclusões</b>	<b>70</b>

<b>A</b>	<b>Geração das posições iniciais em duas dimensões</b>	<b>81</b>
A.1	Forma geométrica triangular . . . . .	82
A.2	Forma geométrica hexagonal . . . . .	82
<b>B</b>	<b>Potencial de uma caixa quadrada com paredes contínuas</b>	<b>87</b>
<b>C</b>	<b>Transformação de Box-Muller</b>	<b>91</b>
C.1	Forma Básica . . . . .	92
C.2	Forma Polar . . . . .	94
C.3	Box-Muller generalizado para distribuições $q$ -gaussianas . . . . .	96

# Lista de Figuras

2.1	Funções generalizadas do logaritmo e exponencial. (a) Função $q$ -logaritmo para valores típicos de $q$ . A linha pontilhada horizontal indica a assíntota em $y = 1/(q - 1)$ para $q = 2$ . ; (b) Função $q$ -exponencial para valores típicos de $q$ . A linha pontilhada vertical indica a assíntota em $x = 1/(q - 1)$ para $q = 2$ [12]. . . . .	14
3.1	Diagrama de fases típico de um sistema termodinâmico $PVT$ . O ponto C no vértice da campana representa o ponto crítico [8]. . . . .	17
4.1	Trajétórias no espaço de fase, dentro de uma hiper superfície. . . . .	29
4.2	Fluxograma dos passos da simulação de Dinâmica Molecular. . . . .	30
4.3	Algoritmo simplético de Neri e Candy [?] . . . . .	33
4.4	Com um pequeno passo de tempo (esquerda), o espaço de fase se cobre muito lentamente; e com um grande (meio) dá instabilidades. Além disso, com um passo de tempo apropriado (direita) o espaço de fase é coberto de maneira eficiente e as colisões se produzem sem problemas [53]. . . . .	34
4.5	Forma característica da função de autocorrelação de velocidade e do deslocamento quadrático médio para os estados sólido, líquido e gasoso [95]. . . . .	38
5.1	Configuração triple dos átomos $i, j$ e $k$ na equação do potencial de Axilrod-Teller [74]. . . . .	43
5.2	Forma geral da função de potencial de pares, $r_e$ é a separação interatômica de equilíbrio, e $v_e$ é a energia de dissociação [70]. . . . .	46
5.3	Potencial de Mie $v(r) = \frac{\epsilon}{\eta - \alpha} \left( \frac{\eta}{\alpha} \right)^{1/(\eta - \alpha)} \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^\eta - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^\alpha \right]$ . (a) $V/\epsilon$ versus $r/\sigma$ , para $\alpha = 6$ e diversos valores de $\eta$ ; (b) $V/\epsilon$ versus $r/\sigma$ , para $\eta = 12$ e valores diferentes de $\alpha$ [70]. . . . .	48
6.1	Função de escala $\tilde{N} = \tilde{N}(N, \alpha/d)$ . (a) $\tilde{N}$ versus $N$ , para valores típicos de $\alpha/d$ ; (b) $\tilde{N}$ versus $\alpha/d$ para valores típicos de $N$ [12]. . . . .	51
6.2	Classificação das variáveis termodinâmicas de acordo com a conjectura de escala de Tsallis [87]. . . . .	53



6.3	Conjectura da não comutatividade dos limites temporal e termodinâmico ilustrada mediante gráficos de distribuição de energia $p(t, N, E)$ versus tempo $t$ . (a) Sistema extensivo com interações de curto alcance, levando ao caso usual de Boltzmann-Gibbs; (b) Sistema não extensivo com interações de longo alcance, definindo dois possíveis estados de equilíbrio. O tempo de transição $\tau$ deve divergir com $N$ ( $\lim_{N \rightarrow \infty} \tau(N) = \infty$ ) [12]. . . . .	54
6.4	Rede triangular com forma externa hexagonal (a) ou triangular (b) e rede quadrada (c). . . . .	58
6.5	Rede cúbica simples (SC) à esquerda e rede cúbica de face centrada (FCC) à direita. . . . .	58
6.6	Distribuições iniciais de velocidades: (a) <i>water bag</i> ; (b) <i>double water bag</i> ; (c) $q$ -gaussianas [12]. . . . .	59
6.7	Distância da partícula à parede da caixa $r_{iw}$ e distância de corte $r_{cut}$ . . . . .	60
6.8	Distância $r_i$ da partícula ao diferencial de comprimento $dL$ . . . . .	61
6.9	Energia potencial por partícula do sistema com nível de referência igual a zero. . . . .	61
6.10	Energia potencial por partícula do sistema com nível de referência igual a $-E_{pot}^{min}/N$ . . . . .	62
6.11	Curvas calóricas para $(\alpha, d) = (1, 3)$ com diferentes densidades: $\rho = 0.05\sigma^{-3}$ (verde), $\rho = 0.01\sigma^{-3}$ (vermelho). . . . .	63
6.12	Curvas calóricas dependentes do alcance do potencial para $\rho = 0.01\sigma^{-3}$ e $d = 3$ . . . . .	64
6.13	Função de autocorrelação de velocidades $Z(t)$ e deslocamento quadrático médio $\langle \Delta r^2 \rangle$ para um sistema com $d = 3$ , $\alpha = 1, 3, 9$ e com energias especificadas $E_{tot}/N = -1.83$ (verde) e $E_{tot}/N = 0.87$ (vermelho), correspondentes a ramos distintos da respectiva curva calórica. . . . .	65
6.14	Curvas calóricas dependentes do alcance do potencial para $\rho = 0.01\sigma^{-2}$ e $d = 2$ . . . . .	66
6.15	Evolução temporal da energia cinética média por partícula para $d = 2$ . (a) potencial de longo alcance ( $\alpha = 1$ ); (b) potencial de curto alcance ( $\alpha = 6$ ). Para energias especificadas deslocadas correspondentes aos dois ramos e ao mínimo da CC (verde). . . . .	67
6.16	Curvas calóricas para $(\alpha, d) = (1, 2)$ com diferentes densidades: $\rho = 0.5\sigma^{-3}$ (vermelho), $\rho = 0.01\sigma^{-3}$ (verde), $\rho = 0.001\sigma^{-3}$ (azul). . . . .	68
6.17	Curvas calóricas dependentes do tamanho do sistema para $(\alpha, d) = (1, 2)$ , $N = 225$ (azul), $N = 289$ (verde), $N = 400$ (vermelho). Detalhe: $E_{cusp}/N$ vs. $N$ em escala log-log. . . . .	69
6.18	Evolução temporal da energia cinética média no ponto cúspide da curva calórica para $(\alpha, d) = (1, 2)$ , $N = 225$ (vermelho), $N = 289$ (verde), $N = 400$ (azul). . . . .	69
A.1	Forma geométrica triangular. . . . .	82
A.2	Forma geométrica hexagonal. . . . .	83
B.1	Barra de comprimento $L$ e densidade linear de partículas $\lambda$ uniforme. . . . .	88

B.2	Decomposição das paredes de uma caixa quadrada em barras de comprimento $L$ .	90
C.1	Método de Marsaglia para gerar variáveis aleatórias normais padrão [94]. . . . .	95
C.2	Algoritmo da forma polar de Marsaglia [35]. . . . .	96
C.3	$q$ -Gaussianas obtidas dos algoritmos de Box-Muller (acima) e Marsaglia (abaixo) generalizados. . . . .	101

# Capítulo 1

## Introdução

“Tudo é interessante se você olhar o suficiente.”

– *Richard Feynman.*

**N**os últimos anos, tem se dado muita atenção aos sistemas hamiltonianos em que o alcance do potencial de interação é da ordem do tamanho do sistema. Exemplos típicos desses sistemas são os núcleos, *clusters* metálicos e galáxias. Nos dois primeiros casos, o sistema considerado é pequeno, compreendendo em torno de centenas (ou menos) de partículas, enquanto no terceiro o alcance do potencial é longo [13, 15], abrangendo muitos milhares de corpos. Devido à ausência das soluções exatas e analíticas, muito esforço foi empregado a fim de manejar as interações de longo alcance em sistemas computacionais.

Uma das principais consequências de lidar com sistemas hamiltonianos de longo alcance é a aparição de calores específicos negativos, que aparecem na literatura de sistemas pequenos tanto em estudos experimentais [27, 76] como teóricos [38, 93]. Em particular, numa série de trabalhos recentes, foram encontrados tais comportamentos para pequenos *clusters* (147 partículas) de Lennard-Jones (LJ) altamente excitados tanto livres para expandir-se, como confinados num volume esférico [20, 47]. Neste caso, o potencial de sistemas tipo LJ em três dimensões é qualificado como de curto

alcance. Isso se dá pois o expoente do termo atrativo do potencial ( $\alpha = 6$ ) é maior do que a dimensão do sistema ( $d = 3$ ). Por outro lado, na ref. [13] afirma-se, baseado na análise numérica dos sistemas de duas dimensões, que uma região de calor específico negativo só está presente se as forças de longo alcance estão presentes. Portanto, é necessário realizar um estudo completo a fim de obter a relação entre o alcance do potencial e a termodinâmica do sistema.

Sistemas “pequenos”, cujos componentes interagem mediante interações de longo alcance, podem ser estudados através da termoestatística microcanônica [38] sem invocar qualquer modificação da entropia como a proposta por Tsallis [82]. O objetivo desta dissertação é justamente estudar as conjecturas de escala e da não comutatividade de Tsallis mediante avaliação, no ensemble microcanônico (NVE), das propriedades de um sistema finito de  $N$  partículas confinadas numa caixa  $d$ -dimensional. É pertinente assinalar que, se estamos interessados no tratamento de sistemas infinitos, as condições de contorno periódicas deveriam ser aplicadas de uma maneira mais elaborada devido à propriedade de longo alcance do potencial de interação, vide referências [18, 26, 92].

## 1.1 Organização da Dissertação

A estrutura desta dissertação divide-se em:

O **Capítulo 2** contém uma breve revisão dos conceitos termodinâmicos básicos para variáveis extensivas e não extensivas. Apresenta-se o formalismo não extensivo com ênfase nas propriedades decorrentes da entropia de Tsallis.

O **Capítulo 3** apresenta uma introdução às transições de fase além de defini-la em sistemas finitos mediante o uso do *ensemble* microcanônico.

No **Capítulo 4**, discutiremos os fundamentos teóricos da Dinâmica Molecular para a construção do programa principal que simulará o sistema físico em estudo.

O **Capítulo 5** abordará o modelo de interação das partículas do sistema físico em estudo nessa dissertação. Ademais, será amplamente analisado o potencial de Mie.

No **Capítulo 6**, realizaremos a comparação entre os resultados esperados e os obtidos pela teoria e serão discutidas as possíveis causas da diferença entre ambas.

Finalmente, no **Capítulo 7**, apresentamos as principais conclusões e possíveis extensões do presente trabalho.

No **Apêndice A**, apresenta-se um método de construção das redes de Bravais triangulares com forma geométrica triangular e hexagonal, assim como sua implementação em código Fortran 95.

No **Apêndice B**, demonstra-se as expressões do potencial e da força das paredes sobre uma partícula no interior da caixa.

Ademais, no **apêndice C** mostramos a parametrização Box-Muller e sua generalização no formalismo não extensivo.

## Capítulo 2

# A termoestatística não extensiva

“O que não consigo criar, não consigo compreender.”

– *Richard P. Feynman.*

### 2.1 Introdução

**A**ntes do advento da Mecânica Quântica e da Teoria da Relatividade, pensava-se que a Mecânica de Newton tivesse validade ilimitada, podendo ser aplicada a todos os sistemas físicos em quaisquer situações, colocando a Mecânica Clássica dentro de limites de aplicabilidade bem estabelecidos. Situação semelhante esta acontecendo com a Mecânica Estatística e Termodinâmica Clássica, pois recentemente, uma tendência para a possível generalização é o uso do conceito da não extensividade. Estas generalizações contêm a tradicional física extensiva como um caso particular.

O conceito de extensividade é muito usado nos livros-texto clássicos de Termodinâmica e Mecânica Estatística [16] e por muito tempo foi confundido com a propriedade de aditividade da entropia. Para situações de equilíbrio termodinâmico, toda a teoria estatística de *ensemble* está estabelecida com base nesta propriedade, que, em última análise, pode ser vista como uma consequência decorrente do chamado princípio de

Boltzmann [17]

$$S_B = k_B \ln W, \quad (2.1)$$

onde  $S_B$  é a entropia,  $k_B$  é a constante de Boltzmann. Apesar de seu indiscutível sucesso em proporcionar um meio para calcular a entropia termodinâmica de sistemas isolados baseados na contagem do número de estados microscópicos disponíveis  $W$ , sua justificativa teórica segue sendo escura e imprecisa na maioria de livros de mecânica estatística.

Uma das primeiras tentativas de construir uma generalização da termoestatística de Boltzmann-Gibbs (BG), pertence a C. Tsallis [82]. Essa nova abordagem tem como ponto de partida uma classe monoparamétrica de entropias, que são caracterizadas por um parâmetro livre  $q$ , chamado de índice entrópico. No limite  $q \rightarrow 1$ , o comportamento extensivo padrão da termoestatística Gibbsiana é recuperado. Naturalmente, tal formalismo seria mais um exercício matemático acadêmico, caso não existissem, na natureza, sistemas físicos que são mais bem descritos para  $q \neq 1$  do que no caso extensivo ( $q = 1$ ). Usualmente, tais sistemas se apresentam com interações de longo alcance, efeitos permanentes de memória efetiva (“long range memory”), geometrias multifractais<sup>1</sup> [85] além de possíveis efeitos relativísticos.

A nova proposta de Tsallis é aplicada com sucesso a uma grande variedade de fenômenos, em diversos campos da física, tais como:

- Sistemas astrofísicos auto-gravitantes [4, 67, 68];
- Problema dos neutrinos solares [50, 23];
- Difusão anômala dos tipos Lévy [90, 91, 97] e correlacionada [22, 69, 88];
- Turbulência e equação de Navier-Stokes [5, 9, 10];
- Teoria das probabilidades [29, 89];

---

<sup>1</sup>Os multifractais são conjuntos formados por subconjuntos, onde cada um deles tem caráter fractal, ou seja, cuja propriedade é a invariância de escala e a autossimilaridade.

- Sistemas dinâmicos dissipativos não lineares de baixa dimensionalidade, que evoluem na fronteira do caos [24, 58, 80];
- Sistemas dinâmicos dissipativos não lineares de alta dimensionalidade (auto-organizados criticamente) [64, 78];
- Sistemas dinâmicos conservativos (hamiltonianos) [6]

O leitor interessado em informações adicionais deverá consultar [81] para uma lista completa de assuntos e trabalhos nessa área.

O estudo da generalização do formalismo termoestatístico proposto por C. Tsallis despertou um grande interesse na comunidade científica, totalizando, até agora, mais de 4000 trabalhos nas disciplinas mais variadas. Devido a ser matematicamente coerente, pode-se conectar consistentemente com uma termodinâmica generalizada contendo como caso particular a termoestatística padrão. Mas, para o formalismo de Tsallis constituir uma teoria física completamente fechada, é preciso determinar, no marco da mecânica não extensiva, o valor particular (ou valores particulares) de  $q$  para um dado sistema físico.

Na literatura encontram-se vários cálculos para determinar  $q$  em sistemas físicos particulares. Em alguns casos, os procedimentos partem de primeiros princípios ou leis derivadas para determinar o valor ou valores de  $q$  correspondentes a distribuições de probabilidade que se ajustem aos dados observados num sistema. Outros procedimentos consistem em partir de dados experimentais para encontrar uma função de ajuste (assumindo características não extensivas) e propor um valor ou valores de  $q$  ótimos.

Neste capítulo, será feita uma breve descrição da termoestatística para sistemas não extensivos, priorizando a generalização do postulado da entropia sugerido por Tsallis [82]. A ideia básica é discutir as principais propriedades não extensivas decorrentes do novo formalismo.



## 2.2 Um novo formalismo

### 2.2.1 Entropia generalizada

A forma entrópica proposta por C. Tsallis [82] em 1988 fornece uma termoestatística não extensiva que incorpora a célebre abordagem extensiva de Boltzmann-Gibbs (BG). Essa generalização do postulado da entropia de BG foi apresentada inicialmente como uma possibilidade teórica para a descrição de sistemas anômalos, envolvendo interações de longo alcance, efeitos de memória microscópica efetiva e comportamento multifractal. Esta nova entropia é dada por [82, 25]

$$S_q = k_B \frac{1 - \sum_{i=1}^W p_i^q}{q - 1} \left( \sum_{i=1}^W p_i = 1; \quad q \in \mathbb{R} \right), \quad (2.2)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $W$  o número total de possibilidades microscópicas e  $p_i$  a probabilidade de ocorrência da  $i$ -ésima configuração com energia  $\varepsilon_i$ . A soma é realizada sobre todas as possibilidades e o índice entrópico  $q$  é um parâmetro livre que descreve o grau de não extensividade, e que em princípio, deveria ser determinado pela dinâmica microscópica intrínseca ao sistema. Para o caso  $q < 0$ , deve-se ter o cuidado para excluir todas as possibilidades com probabilidades nulas, caso contrário,  $S_q$  divergiria. Tal cuidado é desnecessário para  $q > 0$ , já que a positividade da expressão acima está automaticamente garantida.

Note que a  $q$ -entropia (2.2) se reduz a entropia de BG no limite  $q \rightarrow 1$ , pois

$$\begin{aligned} S_1 &= k_B \lim_{q \rightarrow 1} \frac{1 - \sum_{i=1}^W p_i (p_i)^{q-1}}{q - 1} \\ &= k_B \lim_{q \rightarrow 1} \frac{1 - \sum_{i=1}^W p_i \exp((q-1) \ln p_i)}{q - 1} \\ &= k_B \lim_{q \rightarrow 1} \frac{1 - \sum_{i=1}^W p_i [1 + (q-1) \ln p_i + \dots]}{q - 1} \\ &= -k_B \sum_{i=1}^W p_i \ln p_i, \end{aligned} \quad (2.3)$$

sendo que para obter a penúltima igualdade, a exponencial foi expandida em série de

potências em  $(q - 1)$ . Esta entropia também é adotada em teoria de informação, e é conhecida como entropia de Shannon [77]. Para  $k_B = 1$  em (2.3),  $S_1 = S_I = -I$  define a informação ou o conhecimento sobre um determinado evento.

Através de uma generalização conveniente da energia interna

$$U_q = \sum_i p_i^q \varepsilon_i \quad , \quad (2.4)$$

a estrutura matemática da conexão entre a mecânica estatística clássica e a termodinâmica é mantida [25]. Em particular, essa definição preserva toda estrutura termodinâmica formal embutida na chamada transformada de Legendre [16].

## 2.3 Propriedades da $q$ -entropia

Algumas propriedades da entropia de Tsallis serão apresentadas nas seguintes subseções.

### 2.3.1 Probabilidades iguais e concavidade

#### Máximo ou mínimo a probabilidades iguais

No ensemble microcanônico, o funcional de entropia  $S_q$ , definido em (2.2), toma um valor máximo ou mínimo, no caso de equiprobabilidade, assim como  $S_{BG}$ . Essa propriedade conecta a entropia de Tsallis  $S_q$  com o princípio da ignorância máxima de Laplace (extremo da equiprobabilidade  $p_i = 1/W, \forall i$ ). O extremo resulta em

$$S_q = k_B \frac{W^{1-q} - 1}{1 - q}, \quad W \geq 1 \quad , \quad (2.5)$$

onde o limite  $q \rightarrow 1$  restabelece a conhecida fórmula de Boltzmann

$$S = k_B \ln W.$$

No limite  $W \rightarrow \infty$ ,  $S_q$  diverge quando  $q \leq 1$ , e satura em  $k_B/(q-1)$  para  $q > 1$ .

## Concavidade

É possível mostrar que para todo  $\{p_i\}$ ,  $S_q$  será sempre *côncava* para  $q > 0$  e *convexa* se  $q < 0$  na presença de vínculos impostas sobre o sistema. Qualquer perturbação aleatória das probabilidades  $\{p_i\}$  que faz a entropia tomar um valor extremo é necessariamente seguida por uma tendência para  $\{p_i\}$  novamente, já que a entropia é côncava (convexa). Esse resultado garante a estabilidade termodinâmica do sistema. A concavidade é relevante, pois, ao colocarmos dois sistemas a diferentes temperaturas em contato térmico, eles naturalmente tendem a se aproximar numa temperatura comum para ambos (equilíbrio térmico).

### 2.3.2 Expansibilidade

A entropia  $S_q$  é *expansível* para  $q > 0$ , pois

$$\begin{aligned} S_q(p_1, \dots, p_W, 0) &= k_B \frac{1 - \left(\sum_{i=1}^W p_i^q\right) - (0)^q}{q-1} \\ &= k_B \frac{1 - \left(\sum_{i=1}^W p_i^q\right)}{q-1} \\ &= S_q(p_1, \dots, p_W), \end{aligned}$$

ou seja, em  $S_q$  é possível ampliar o conjunto de possibilidades, logo a entropia não se altera.

### 2.3.3 Não aditividade

Considerando dois sistemas independentes  $A$  e  $B$ , tal que a probabilidade de  $A+B$  se fatoriza nas probabilidades de  $A$  e  $B$  (ou  $p_{ij}(A+B) = p_i(A)p_j(B)$ ), a entropia de

Tsallis para o sistema  $A + B$  pode ser expressa em termos das entropias das partes.

De fato,

$$\begin{aligned}
S_q(A + B) &= k_B \frac{1 - \sum_{i=1}^{W_A} \sum_{j=1}^{W_B} (p_i(A))^q (p_j(B))^q}{q - 1} \\
&= k_B \frac{1 - \sum_{i=1}^{W_A} (p_i(A))^q}{q - 1} + k_B \frac{1 - \sum_{j=1}^{W_B} (p_j(B))^q}{q - 1} \\
&\quad - k_B \frac{\left(1 - \sum_{i=1}^{W_A} (p_i(A))^q\right) \left(1 - \sum_{j=1}^{W_B} (p_j(B))^q\right)}{q - 1} \\
&= S_q(A) + S_q(B) + \frac{1 - q}{k_B} S_q(A) S_q(B), \tag{2.6}
\end{aligned}$$

A equação (2.6) indica a propriedade de *pseudo-aditividade* da  $q$ -entropia e o índice entrópico  $q$  caracteriza o grau de não-extensividade.

Da equação (2.6), observa-se que, seguindo a definição de Penrose da aditividade entropica [66],  $S_q$  é aditiva para  $q = 1$ , e para  $q \neq 1$ , não aditiva (durante muitos anos esta propriedade foi mencionada na literatura como não extensividade). No entanto, modificações drásticas podem ocorrer quando os subsistemas  $A$  e  $B$  estão correlacionados de uma maneira especial. Pode-se mostrar que nesses casos, um valor de  $q$  pode existir tal que (estritamente ou assintoticamente  $\{N \rightarrow \infty\}$ )  $S_q(A + B) = S_q(A) + S_q(B)$ , ou seja, a entropia não aditiva  $S_q$  pode ser extensiva para  $q \neq 1$ . Para esse sistema particular,  $S_1$  será não extensiva.

### 2.3.4 Não negatividade

É importante mencionar também que para todos os valores do parâmetro livre, a  $q$ -entropia satisfaz  $S_q \geq 0$  (propriedade da *não negatividade*), com valores de  $q < 1$ ,  $q = 1$  e  $q > 1$  correspondendo, respectivamente, a super-aditividade, aditividade e sub-aditividade.

Outra propriedade importante que mostra os efeitos não extensivos é definida a seguir.

### 2.3.5 Entropia condicional não extensiva

Dado o conjunto de  $W$  possibilidades separado em dois subconjuntos  $W_x$  e  $W_y$ , onde

$$W = W_x + W_y, \quad (2.7)$$

utilizando as definições  $p_x = \sum_{i=1}^{W_x} p_i$  e  $p_y = \sum_{i=W_x+1}^W p_i$ , onde  $p_x + p_y = 1$ , obtêm-se

$$S_q(\{p_i\}) = S_q(p_x, p_y) + p_x^q S_q(\{p_i/p_x\}) + p_y^q S_q(\{p_i/p_y\}), \quad (2.8)$$

de forma que os conjuntos  $\{p_i/p_x\}$  e  $\{p_i/p_y\}$  são as probabilidades condicionais. Essa propriedade é um ponto chave na generalização da termoestatística já que para  $q = 1$ , obtêm-se a fórmula de agrupamento de Shannon. Como as probabilidades  $\{p_i\}$  são números entre 0 e 1, obtêm-se  $p_i^q > p_i$  para  $q < 1$  e  $p_i^q < p_i$  para  $q > 1$ . Portanto  $q < 1$  privilegia eventos raros e  $q > 1$  os eventos mais frequentes.

Pode-se obter uma generalização da equação (2.8) para o caso onde, no lugar de dois, há  $W_1, W_2, \dots, W_K$  estados que não se intersectam tal que  $W = \sum_{k=1}^K W_k$ , e são definidas as propriedades

$$\left. \begin{array}{l} \pi_1 = \sum_{i \in W_1} p_i \\ \pi_2 = \sum_{i \in W_2} p_i \\ \vdots \\ \pi_K = \sum_{i \in W_K} p_i \end{array} \right\} \sum_{k=1}^K \pi_k = 1 \quad (2.9)$$

A entropia  $S_q$  satisfaz

$$\begin{aligned} S_q(\{p_i\}) &= k \frac{1 - \sum_{k=1}^K \pi_k^q + \sum_{k=1}^K \pi_k^q - \sum_{i=1}^W p_i^q}{q-1} \\ &= S_q(\{\pi_k\}) + \frac{k}{q-1} \left( \sum_{k=1}^K \pi_k^q - \sum_{k=1}^K \sum_{i \in W_k} p_i^q \right) \\ &= S_q(\{\pi_k\}) + \sum_{k=1}^K \pi_k^q \left( k \frac{1 - \sum_{i \in W_k} \left(\frac{p_i}{\pi_k}\right)^q}{q-1} \right) \\ &= S_q(\{\pi_k\}) + \sum_{k=1}^K \pi_k^q S_q\left(\left\{\frac{p_i}{\pi_k}\right\}\right), \end{aligned} \quad (2.10)$$

onde  $\left\{ \frac{p_i}{\pi_k} \right\}$  são as probabilidades condicionais que satisfazem  $\sum_{\text{termos } W_k} (p_i/\pi_k) = 1$ , e a entropia  $S_q \left( \left\{ \frac{p_i}{\pi_k} \right\} \right)$  define-se como  $S_q \left( \left\{ \frac{p_i}{\pi_k} \right\} \right) = k \frac{1 - \sum_{i \in W_k} \left( \frac{p_i}{\pi_k} \right)^q}{q-1}$ .

### 2.3.6 Conexão com derivada de Jackson

Devido à introdução da derivada de Jackson, que é um operador diferencial generalizado aplicado a uma função genérica  $f(x)$ , dada por [48]

$$D_q f(x) = \frac{f(qx) - f(x)}{qx - x}, \quad (2.11)$$

o qual se reduz à derivada padrão ( $D_1 = \frac{d}{dx}$ ) no limite  $q \rightarrow 1$ , pode-se obter a fórmula entrópica de Tsallis [1],

$$\begin{aligned} S_q &= -k_B \left[ D_q \sum_{i=1}^W p_i^\alpha \right]_{\alpha=1} \\ &= -k_B \frac{\left[ \sum_{i=1}^W p_i^{q\alpha} \right]_{\alpha=1} - \left[ \sum_{i=1}^W p_i^\alpha \right]_{\alpha=1}}{q-1} \\ &= k_B \frac{1 - \sum_{i=1}^W p_i^q}{q-1}. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Nota-se que a expressão acima incorpora naturalmente a relação satisfeita pela entropia extensiva de BG como um caso limite ( $q \rightarrow 1$ ),

$$\begin{aligned} S_{BG} &= -k_B \left[ \frac{d}{d\alpha} \sum_{i=1}^W p_i^\alpha \right]_{\alpha=1} \\ &= -k_B \left[ \frac{d}{d\alpha} \sum_{i=1}^W e^{\alpha \ln p_i} \right]_{\alpha=1} \\ &= -k_B \left[ \sum_{i=1}^W \ln p_i \cdot e^{\alpha \ln p_i} \right]_{\alpha=1} \\ &= -k_B \sum_{i=1}^W p_i \cdot \ln p_i. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Essa propriedade lança uma certa luz na compreensão da  $q$ -estatística, já que a proposta de  $S_q$  surge a partir dos conceitos de multifractais e na aplicação para sistemas

exibindo invariância de escala. Por isso, a conexão com o operador diferencial de Jackson, que é invariante por escala, surge naturalmente, pois quando o mesmo é aplicado à função  $f(x)$ , equivale a dilatação de  $x$ , enquanto a derivada usual, redundando na translação de  $x$ .

Em condições completamente gerais, a evolução temporal da entropia de Tsallis, obtida via equação mestra, fornece para  $dS_q/dt$  um valor positivo, nulo ou negativo para  $q > 0$ ,  $q = 0$  e  $q < 0$ , respectivamente [59, 71, 72].

### 2.3.7 Teorema de unicidade de Santos

A unicidade da forma entrópica  $S_q$ , demonstrada por Santos [87], é obtida da análise das seguintes propriedades:

- (i) Continuidade (no  $\{p_i\}$ ) da entropia;
- (ii) Aumento monótono da entropia em função de  $W$  para os casos de equiprobabilidade;
- (iii) propriedades (2.6) e (2.8).

## 2.4 Generalização das funções logaritmo e exponencial

Uma generalização da função logaritmo é o  $q$ -logaritmo,  $\ln_q : \mathbb{R}^+ \rightarrow \mathbb{R}_q$ , definida como [87, 83]

$$\ln_q(x) = \int_1^x \frac{1}{t^q} dt = \begin{cases} \frac{x^{1-q}-1}{1-q} & (q \neq 1) \\ \ln(x) & (q = 1) \end{cases} \quad (2.14)$$

onde a imagem  $\mathbb{R}_q = \{y \in \mathbb{R} / 1 + (1 - q) \cdot y > 0\}$  é definida de tal modo que o  $q$ -logaritmo seja uma função bijectiva e pode-se definir uma função inversa, a  $q$ -exponencial  $e_q : \mathbb{R}_q \rightarrow \mathbb{R}^+$ , dada por

$$e_q(x) = \begin{cases} [1 + (1 - q)x]^{1/(1-q)} & (q \neq 1) \\ e^x & (q = 1) \end{cases} \quad (2.15)$$

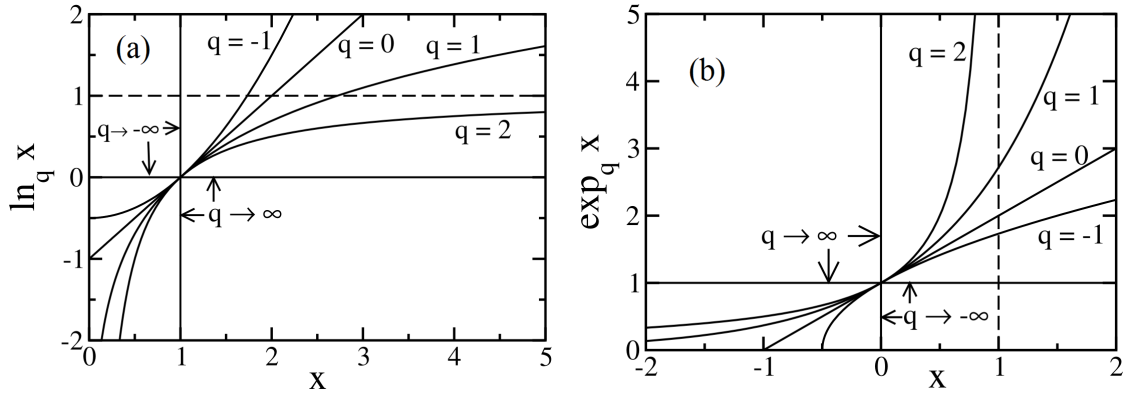


Figura 2.1: Funções generalizadas do logaritmo e exponencial. (a) Função  $q$ -logaritmo para valores típicos de  $q$ . A linha pontilhada horizontal indica a assíntota em  $y = 1/(q - 1)$  para  $q = 2$ . ; (b) Função  $q$ -exponencial para valores típicos de  $q$ . A linha pontilhada vertical indica a assíntota em  $x = 1/(q - 1)$  para  $q = 2$  [12].

Essas generalizações das funções logaritmo e exponencial desempenham um papel muito importante no marco teórico da mecânica estatística não extensiva.

A partir das generalizações para as funções exponenciais e logarítmicas, a Eq. (2.5) pode ser reescrita numa forma semelhante à fórmula entrópica de Boltzmann

$$S_q = k_B \ln_q W. \quad (2.16)$$

As figuras 2.1(a) e 2.1(b) ilustram, respectivamente, o comportamento do  $\ln_q x$  e  $\exp_q x$  para alguns valores típicos de  $q$ . É possível observar dessas figuras que a função  $q$ -logaritmo é a função inversa da  $q$ -exponencial, pois o gráfico da  $q$ -exponencial é simétrico ao gráfico de  $q$ -logaritmo em relação à bissetriz  $y = x$ .



## Capítulo 3

# Transições de Fase em sistemas finitos

“O que sabemos é uma gota; o que ignoramos é um oceano.”

– *Isaac Newton.*

### 3.1 Introdução

Um sistema termodinâmico pode exibir diferentes fases, cada uma com diferentes propriedades macroscópicas. Geralmente, a baixas temperaturas, as forças de coesão se impõem sobre o movimento térmico e o sistema tende a ser mais ordenado, opostamente do que ocorre a temperaturas altas. As mudanças de fase, embora aconteçam a dadas temperatura e pressão num sistema  $PVT$ , anunciam-se à medida que o sistema se aproxima a determinado ponto [73].

Toma-se como exemplo um fluido. De um ponto de vista termodinâmico, a transição entre as fases pode ser estudada em termo das variáveis macroscópicas do sistema. Como as fases podem trocar matéria e energia, o equilíbrio entre as mesmas acontece quando seus potenciais químicos se igualam (a  $P$  e  $T$  constantes). Durante a transição,

os potenciais químicos das fases e, portanto, a energia livre de Gibbs ( $G$ ), mudam continuamente. Não obstante, as transições de fase podem ser divididas em duas classes de acordo com o comportamento das derivadas da energia livre de Gibbs. Aquelas que são acompanhadas por uma mudança descontínua nas variáveis de estado (primeiras derivadas de  $G$ , com respeito à temperatura e à pressão descontínuas) são chamadas *transições de fase de primeira ordem*. Por outro lado, aquelas acompanhadas por uma mudança contínua dessas variáveis (derivadas de mais alta ordem descontínuas) são chamadas *transições de fase de segunda ordem ou contínuas*.

Os fluidos clássicos proveem alguns dos exemplos mais familiares de transições de fase de primeira ordem: a líquido-vapor, a vapor-sólido, a sólido-líquido.

A transição de fase líquido-gás possui um ponto no qual a transição é de segunda ordem. Esse ponto tem uma temperatura e uma densidade bem definidas,  $T_c$  e  $\rho_c$ , e é chamado *ponto crítico*. Para  $T > T_c$ , o sistema se encontra numa fase homogênea, entretanto para  $T < T_c$  e em um dado intervalo de densidades, a homogeneidade se perde ao entrar na região de coexistência entre líquido e vapor. A transição entre ambas fases a  $\rho = \rho_c$  é de segunda ordem (ver fig. 3.1).

Esse tipo de transição se caracteriza pelo comportamento de uma nova variável termodinâmica: o *parâmetro de ordem*. Ele é zero para  $T > T_c$  e diferente de zero para  $T < T_c$ . Além disso, para sistemas  $PVT$ , define-se como a diferença das densidades das fases em coexistência:  $(\rho_L - \rho_G)$ .

O ponto crítico possui um papel único na teoria das transições de fase. Quando o sistema se aproxima ao ponto crítico a partir de temperaturas maiores do que  $T_c$ , aparecem grandes flutuações (principalmente de densidade), as quais assinalam a aparição do parâmetro de ordem definido acima, o qual finalmente aparece no mesmo ponto crítico.

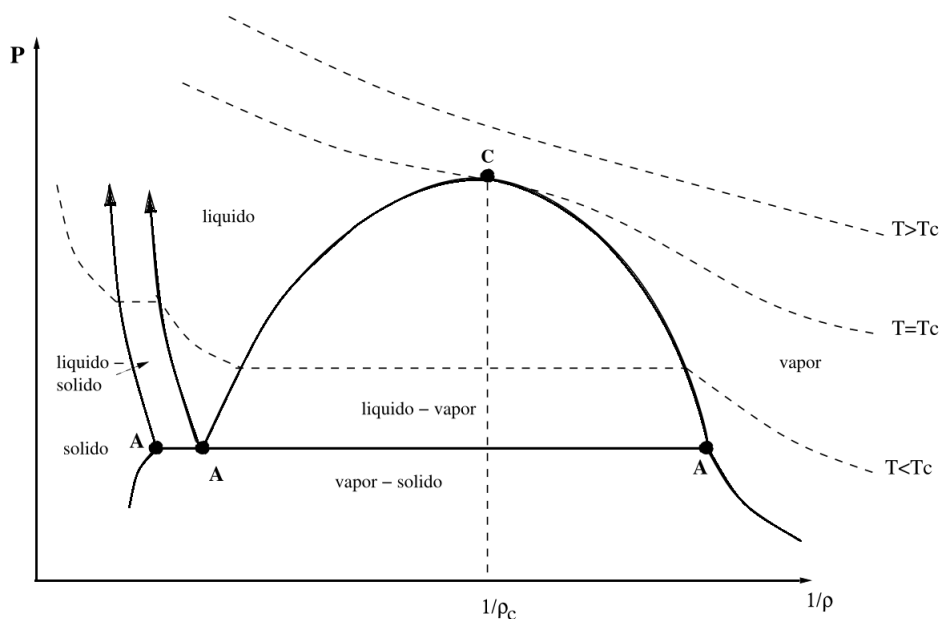


Figura 3.1: Diagrama de fases típico de um sistema termodinâmico  $PVT$ . O ponto  $C$  no vértice da campana representa o ponto crítico [8].

### 3.2 Sistemas Finitos

Tradicionalmente, as transições de fase definem-se unicamente no limite termodinâmico. Por outro lado, para sistemas finitos, acredita-se que as transições de fase não podem ser definidas, já que os potenciais termodinâmicos de um sistema finito num volume finito são funções analíticas. Recentemente, D.H.E. Gross [38] discutiu como as transições de fase podem ser estudadas e classificadas para esse tipo de sistemas.

Núcleos, *clusters* atômicos e objetos astrofísicos não são tão “grandes” quanto o alcance da interação entre seus constituintes. Portanto, esses sistemas são inomogêneos e não extensivos, isto é, ao dividir o sistema, a entropia do conjunto não é a soma das entropias das partes. Para a termoestatística convencional, as hipóteses de extensividade e limite termodinâmico são fundamentais. No entanto, é possível aplicar a estatística microcanônica, inclusive, para sistemas finitos sem invocar nem extensividade nem o limite termodinâmico, conforme [38].

A maioria das aplicações da termodinâmica a sistemas finitos são geralmente transcrições da termodinâmica de sistemas macroscópicos homogêneos, vide o livro de Hill

[43]. A termoestatística convencional, no entanto, depende muito do uso do limite termodinâmico ( $V \rightarrow \infty|_{N/V \text{ ou } \mu \text{ const.}}$ ) e da extensividade, veja-se Pathria [65]. A extensividade é considerada, atualmente, uma condição essencial para que a termodinâmica funcione, vide Lieb e Yngvason [56]. O uso do limite termodinâmico e da extensividade, no entanto, está estreitamente relacionado com o desenvolvimento da termodinâmica e da mecânica estatística desde suas origens, há mais de cem anos. Quando estende-se a termodinâmica a sistemas finitos, deve-se estabelecer seu formalismo a partir da mecânica a fim de permanecer numa base sólida. Esse método, baseado nos trabalhos de Boltzmann [11] e Einstein [31], permite ter uma profunda visão dos fenômenos mais dramáticos da termodinâmica onde as inomogeneidades são criadas: nas transições de fase. Além disso, fornece a extensão mais natural da termoestatística para alguns sistemas não extensivos sem invocar qualquer modificação da entropia como a proposta por Tsallis [82].

### 3.3 Evidências de transições de fase

Existem transições de fase em sistemas finitos? Observam-se fenômenos nos sistemas finitos que são típicos das transições de fase. Algumas vezes, isso acontece em sistemas muito pequenos como núcleos [37, 61] e *clusters* atômicos de  $\sim 100$  átomos [75, 76]. No livro de Gross [38], mostra-se que parâmetros característicos como a temperatura de transição, o calor latente e a tensão superficial (no caso de alguns metais), para  $\sim 1000$  átomos são similares aos valores conhecidos no *bulk* [39]. Portanto, parece ser razoável falar nesses casos de transições de fase de primeira ordem.

Esse ponto precisa de uma extensão da termodinâmica a sistemas finitos que evite o limite termodinâmico. No entanto, o problema reside no fato de que os três *ensembles* mais populares, o microcanônico, o canônico e o grande canônico, não são equivalentes nas transições de fase de primeira ordem, inclusive no limite termodinâmico. A energia por partícula pode flutuar em torno de seu valor médio  $\langle E/N \rangle$  multiplicado por algo da ordem do calor latente por átomo nos ensembles canônico e grande canô-

nico, enquanto as flutuações da energia são iguais a zero no *ensemble* microcanônico. Além disso, o calor específico é estritamente positivo no *ensemble* canônico, ao passo que pode ser negativo no microcanônico. Foi o próprio Gibbs quem advertiu sobre o uso do *ensemble* canônico em transições de fase de primeira ordem. Nessa situação, é certamente aconselhável manter um contato estreito com a mecânica. É útil considerar o *ensemble* microcanônico introduzido por Boltzmann, pois é o único com uma base mecânica bem definida para sistemas finitos.

Na seguinte seção, é esboçada uma dedução de termoestatística baseada somente nos princípios da mecânica. Esse foi o ponto de partida de Boltzmann, Gibbs, Einstein e Ehrenfest no início deste século. Todos eles coincidiram na hierarquia lógica do microcanônico como o *ensemble* mais importante, do qual os *ensembles* canônico, e grande canônico podem ser deduzidos sob certas condições. Segundo Gibbs, estes dois últimos se aproximam do *ensemble* microcanônico, no limite termodinâmico de um número infinito de partículas, se o sistema é homogêneo. Então os efeitos de superfície e das flutuações podem ser ignorados para os valores médios no *bulk*. Essa é a razão principal para que o limite termodinâmico seja básico na estatística da termodinâmica macroscópica.

### 3.4 Definições básicas

A seguir, são dadas as fórmulas básicas da termodinâmica microcanônica [38]. Ao invés de especificar todas as  $6N$  condições iniciais de um sistema isolado de  $N$  corpos e, então, seguir a dinâmica de todos os  $N$  corpos, a ideia de equilíbrio serve para reduzir significativamente a informação inicial necessária. Um sistema de muitos corpos pode ser caracterizado no equilíbrio por três formas diferentes, segundo as variáveis macroscópicas:

1. Sua energia  $E$ , número de constituintes  $N$ , e volume  $V$ ;
2. Sua entropia  $S$ ;

3. Sua temperatura  $T$ , pressão  $P$  e potencial químico  $\mu$ .

Existem diferenças qualitativas importantes entre esses três grupos: todas as variáveis do primeiro grupo têm um significado mecânico claro. Essas variáveis são conservadas e bem definidas em cada ponto do espaço de fase de  $N$  corpos. A dinâmica interna do sistema não pode deixar a casca no espaço de fase, que é definida por essas variáveis. Ademais a entropia tem, desde a definição de Boltzmann, uma clara interpretação mecânica. Sua lápide tem o famoso epitáfio:

$$S = k. \log W, \quad (3.1)$$

relacionando a entropia  $S$  com o tamanho  $W(E, N, V) = \epsilon_0 \text{tr} [\delta(E - H_N)]$  da superfície de energia  $E$  no espaço de fases  $6N$  dimensional a um dado volume  $V$ . Onde  $\epsilon_0$  é uma pequena constante de energia que não afeta qualquer variação da entropia, e  $H_N$  é o hamiltoniano de  $N$  partículas, e

$$\text{tr} [\delta(E - H_N)] = \int \frac{d^{3N} p d^{3N} q}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \delta(E - H_N(q, p)).$$

O conjunto de pontos  $\mathcal{F}_W(E, N, V)$  desta superfície define o *ensemble* microcanônico. Em contraste com as quantidades conservadas do primeiro grupo, as quais estão definidas em cada ponto do espaço de fases, a entropia refere-se ao *ensemble* total. É importante notar que a formulação de Boltzmann permite definir a entropia inteiramente dentro da mecânica mediante

$$S_{micro} = k_B \ln [W(E, N, V)].$$

A qual é uma função injetiva, não singular, e várias vezes derivável das variáveis dinâmicas conservadas, todas “extensivas”.

As quantidades do terceiro grupo,  $(T, P, \mu)$ , dentro da estatística microcanônica, podem ser definidas mediante as derivadas da entropia  $S$  com respeito às quantidades

conservadas ( $E, N, V$ ):

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \quad (3.2)$$

$$\mu = -T \frac{\partial S}{\partial N} \quad (3.3)$$

$$P = T \frac{\partial S}{\partial V} \quad (3.4)$$

Do ponto de vista mecânico, são quantidades derivadas auxiliares. Analogamente à entropia, essas quantidades caracterizam o *ensemble* microcanônico total e não um ponto individual no espaço de fases de  $N$  partículas.

Começando a partir desse ponto, a termoestatística convencional assume extensividade e explora o limite termodinâmico ( $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, N/V = \text{cte}$ ) [46]. Gibbs [36] segue esse procedimento e introduz o *ensemble* canônico. O vínculo entre ensembles se estabelece através de uma transformada de Laplace. Por exemplo, a função de partição Grande Canônica é a transformada de Laplace dupla da função de partição microcanônica,  $W(E, N, V) = e^{S(E, N, V)}$ :

$$\begin{aligned} \Xi(T, \mu, V) &= \int \int_0^\infty \frac{dE}{\epsilon_0} dN e^{-[E - \mu N - TS(E, N, V)]/T} \\ &= \frac{V^2}{\epsilon_0} \int \int_0^\infty de dn e^{-V[e - \mu n - Ts(e, n, V)]/T}. \end{aligned} \quad (3.5)$$

No limite termodinâmico, é útil trabalhar com a densidade de energia  $e = E/V$ , densidade de número de partículas  $n = N/V$ , e a densidade de entropia  $s = S/V$ , conforme a segunda forma da equação 3.5.

### 3.5 Transições de fase no ensemble microcanônico

De acordo com Yang e Lee [54], as transições de fase são indicadas pelas singularidades dos potenciais do grande canônico ( $\propto \frac{1}{V} \ln(\Xi)$ ) como função de  $z = e^{\mu/(k_B T)}$  no eixo  $z$  positivo. Isto pode ocorrer somente no limite termodinâmico ( $V \rightarrow \infty |_{N/V \text{ const.}}$ ). Para volumes finitos, o número de partículas  $N$  é finito. Consequentemente,  $\Xi$  é uma

soma finita de potências de  $z^N$ . Além disso,  $\frac{1}{V} \ln(\Xi)$  é analítica para  $z$  positivos e qualquer  $T$ .

Para estender a definição de transição de fase de Yang e Lee a sistemas finitos, deve-se estudar que característica da função de partição microcanônica  $W(E, N, V)$  leva às singularidades do potencial grande canônico  $\frac{1}{V} \ln(\Xi)$  como função de  $z = e^{\mu/T}$  mediante a transformada de Laplace da equação 3.5. No limite termodinâmico, esta integral pode ser avaliada por métodos assintóticos. Sempre que a superfície de entropia  $s(e, n)$  tenha curvatura negativa em todo o domínio, o integrando da equação 3.5 terá um único máximo. Para  $V \rightarrow \infty$ , a integral da equação 3.5 é então dominada pela contribuição de seu máximo. Se expandimos  $s(e, n)$  em segunda ordem ao redor de seu máximo, o ponto estacionário  $(e_s, n_s)$ , tem-se que o termo linear torna-se zero para  $T$  e  $\mu$  tais que:

$$\begin{aligned} T^{-1} &= [\partial s / \partial e]_{(e_s, n_s)}, \\ \mu/T &= -[\partial s / \partial n]_{(e_s, n_s)}. \end{aligned} \quad (3.6)$$

O termo quadrático, por outro lado, pode ser escrito em termos da matriz das curvaturas da superfície de entropia (Hessiano) e os incrementos  $\Delta e = e - e_s$  e  $\Delta n = n - n_s$ :

$$\begin{aligned} s_2(e, n) &= \begin{pmatrix} \Delta e & \Delta n \end{pmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 s}{\partial e^2} & \frac{\partial^2 s}{\partial n \partial e} \\ \frac{\partial^2 s}{\partial e \partial n} & \frac{\partial^2 s}{\partial n^2} \end{bmatrix}_s \cdot \begin{pmatrix} \Delta e \\ \Delta n \end{pmatrix} \\ &= v_1^2 \lambda_1 + v_2^2 \lambda_2, \end{aligned} \quad (3.7)$$

onde  $\lambda_i$  ( $\lambda_1 \geq \lambda_2$ ) são os autovalores do Hessiano e  $v_i$  seus autovetores em  $(e_s, n_s)$ .

Neste caso, a integral pode ser escrita:

$$\begin{aligned} \Xi(T, \mu, V) &= \frac{V^2}{\epsilon_0} e^{-V[e - \mu n - Ts(e, n, V)]/T} \int \int_{-\infty}^{\infty} dv_1 dv_2 e^{\frac{V}{2} [v_1^2 \lambda_1 + v_2^2 \lambda_2]} \\ &= e^{-F(T, \mu, V)/T} \\ f(T, \mu, V) &\rightarrow e_s - \mu n_s - T s_s + \frac{T \ln \left( \sqrt{\det(e_s, n_s)} \right)}{V} + O\left(\frac{\ln V}{V}\right) \end{aligned} \quad (3.8)$$



onde  $f = F/V$ ,  $\det(e_s, n_s)$  é o determinante das curvaturas da superfície de entropia (Hessiano),  $\det(e_s, n_s) = \lambda_1 \lambda_2$ .

O autovalor  $\lambda_1$  pode ser positivo ou negativo. Se  $\lambda_1$  é negativo (e portanto  $\lambda_2$ ),  $\det(e_s, n_s) > 0$  e os últimos dois termos da equação 3.8 tornam-se zero no limite termodinâmico. Desta forma, obtém-se a expressão usual da densidade de energia livre qualquer seja o *ensemble* utilizado:

$$f(T, \mu, V \rightarrow \infty) = e_s - \mu n_s - T s_s. \quad (3.9)$$

Como é possível observar, o determinante da superfície de entropia  $s(e, n, V)$  decide se o *ensemble* grande canônico concorda com o microcanônico no limite termodinâmico. Se  $\det(e_s, n_s) > 0$ , as equações 3.6 têm uma única solução (há um único ponto estacionário) então há um mapa 1 : 1 entre os ensembles grande canônico e microcanônico e  $f(T, \mu)$  é analítica em  $z = e^{\beta\mu}$ . Nesse caso, o sistema tem uma única fase estável [54].

Por outro lado, se  $\det(e_s, n_s) \leq 0$ , o termo  $\ln(\sqrt{\det(e_s, n_s)})$  diverge ou não está definido e a energia livre ( $f$ ) não pode ser definida. Esse é o caso das transições de fase. Numa transição de primeira ordem, o *ensemble* grande canônico contém vários pontos estacionários à mesma temperatura e potencial químico, os quais contribuem de maneira similar à integral 3.5. Consequentemente, as flutuações estatísticas de  $e$  e  $n$  não desaparecem no *ensemble* grande canônico ainda no limite termodinâmico.

Entre os pontos estacionários,  $s(e, n)$  tem ao menos uma curvatura principal  $\lambda_1 \geq 0$  [38] e a condição de concavidade para a entropia é violada. No limite termodinâmico, estes pontos saem da integral 3.5 e  $\ln[\Xi]$  se torna não analítica. Desta forma, em [38], o autor define as *transições de fase em sistemas finitos* pelos pontos e regiões de curvatura não negativa da superfície de entropia  $s(e, n)$ .

Experimentalmente, identifica-se as transições de fase de primeira ordem, não pelos pontos não analíticos de  $\frac{1}{V} \ln(\Xi)$ , mas pela interfaces que separam as fases coexistentes. As interfaces tem certos efeitos sobre a entropia  $e$ , em particular, estão relacionadas à formação de superfícies. Quando as gotas crescem, sua superfície também cresce. Isto se relaciona a uma perda de entropia (entropia de superfície) proporcional

à área da interface. Como o número de átomos na superfície é  $\propto N_1^{2/3}$  ( $N_1$  : número de átomos da gota), isto não é linear em  $\Delta E$  e leva à aparição de um *intruso convexo* na entropia  $S(E, N, V)$ .

No ponto crítico em contrapartida, as fases se fazem indistinguíveis porque a entropia de superfície desaparece. Por outro lado, as anomalias no  $\det(e_s, n_s)$  também estão unidas à presença de flutuações críticas, isto é, flutuações anormalmente grandes de alguma variável extensiva ou à divergência de algumas funções resposta como, por exemplo, o calor específico microcanônico:

$$c_\mu(e, n, V) = \left( \frac{\partial e}{\partial T} \right)_v = - \frac{s_{nn}}{T^2 \det(e_s, n_s)}. \quad (3.10)$$

Se o sistema tem só uma fase estável,  $s_{nn} < 0$ ,  $\det(e, n) > 0$  e  $c_\mu > 0$ . Mas se o  $\det(e, n) \leq 0$ , o calor específico microcanônico pode divergir ou se tornar negativo.

## Capítulo 4

# Dinâmica Molecular - Teoria

“Há muito espaço lá no fundo.”

– *Richard Feynman.*

### 4.1 Introdução

**A**tualmente, o computador tem sido usado como um laboratório virtual para estudar sistemas de muitas partículas através de simulações. O objetivo principal das simulações é resolver modelos teóricos mediante a resolução numérica das equações envolvidas e reproduzir os resultados experimentais ajudando a interpretá-los; enquanto a aplicação mais comum é a de prever as propriedades dos novos materiais. Os passos relevantes no desenvolvimento de uma simulação são similares aos de um experimento real. Inicia-se com uma configuração inicial, o sistema se leva a um estado de equilíbrio e, uma vez que o atinge, se medem as propriedades dinâmicas e estáticas de interesse.

Uma grande quantidade de técnicas de simulação foi desenvolvida durante anos, sendo as mais relevantes, a dinâmica molecular e Monte Carlo. A informação gerada pela dinâmica molecular em cada instante de tempo são as posições e as velocidades, enquanto, com Monte Carlo, se obtêm só as posições das partículas. A diferença entre

estas técnicas é que o método de Monte Carlo é estocástico, desenvolve-se sobre um número fixo de moléculas  $N$  mantidas a uma temperatura constante  $T$  num volume  $V$ , enquanto o método de dinâmica molecular é determinista: uma vez conhecidas as posições e velocidades do sistema, o estado do sistema pode ser predito em qualquer tempo futuro ou passado e pode desenvolver-se em diferentes ensembles [34].

Uma das principais vantagens das simulações de dinâmica molecular sobre Monte-carlo é que, com a dinâmica molecular, torna-se possível estudar propriedades termodinâmicas e dependentes do tempo como coeficientes de transporte e funções de correlação [34, 41, 42], e avaliar eficientemente propriedades como capacidade calorífica, compressibilidade e propriedades interfaciais. Ademais, é usada no estudo de polímeros, sólidos, biomoléculas, dinâmica de fluidos, transições de fase, entre outros mais. Por estas razões, utilizou-se a dinâmica molecular como o método computacional para desenvolver as simulações desta dissertação.

A informação gerada pelas simulações de dinâmica molecular a nível microscópico (posições e velocidades) podem ser convertidas a quantidades macroscópicas tais como pressão, energia e capacidade calorífica, utilizando a mecânica estatística. A mecânica estatística, que é uma ponte entre o comportamento microscópico e a termodinâmica.

## **4.2 Mecânica estatística**

O estado termodinâmico de um sistema fica definido por um conjunto de parâmetros, como por exemplo número de partículas, volume, temperatura, energia, etc [52]. Outras propriedades termodinâmicas tais como a densidade, pressão, capacidade calorífica, etc, podem ser derivadas do sistema [3]. Para compreender como as quantidades termodinâmicas se relacionam com as quantidades a nível microscópico, é necessário conhecer alguns conceitos importantes da mecânica estatística, que ignora o comportamento individual dos átomos.

As posições e momentos gerados numa simulação de dinâmica molecular podem ser considerados como coordenadas num espaço multidimensional chamado espaço de

fase. Para um sistema de  $N$  partículas e dimensão  $d$ , o espaço de fase tem  $2Nd$  dimensões. Uma particular atribuição de valor para  $r$  e  $p$  define um ponto  $P = (r, p)$  no espaço de fase que corresponde a um microestado do sistema. Durante a evolução do sistema a imagem do ponto  $P(t)$  move-se no espaço de fase ao longo de uma trajetória determinada pela dinâmica desse sistema.

O ensemble médio de qualquer propriedade física  $A(q, p)$  é dado por

$$\langle A \rangle_{ensemble} = \int A(q, p) \rho(q, p) dqdp \quad (4.1)$$

onde  $\rho(q, p)$  é a densidade de probabilidade de encontrar o sistema num elemento de volume  $dqdp$  no espaço de fase. Um ensemble estatístico é uma coleção de pontos  $(q, p)$  no espaço de fase distribuídos de acordo com  $\rho(q, p)$ . Cada ponto representa uma cópia exata do sistema num microestado diferente. A eleição do ensemble, sob o qual se realiza a simulação, depende do tipo de problema a tratar.

A complementaridade da técnica de Dinâmica Molecular baseia-se na hipótese de que o processo determinístico para gerar microestados é ergódico [3]. Isto implica que, para simulações infinitamente longas, todo o espaço de fase é visitado, ou seja, todos os microestados acessíveis, que satisfazem aos vínculos impostos ao sistema, são gerados pela simulação. Isso significa que as médias no espaço de fase e num intervalo de tempo infinito, das propriedades dinâmicas do sistema, são iguais

$$A_{observável} = \langle A \rangle_{tempo} = \langle A \rangle_{ensemble} \quad (4.2)$$

por esta razão é importante que as simulações de dinâmica molecular gerem suficientes configurações para que uma quantidade maior do espaço de fase seja amostrado e a igualdade seja satisfeita.

### 4.3 Dinâmica Molecular

O método de dinâmica molecular (DM) é uma técnica computacional que permite calcular as trajetórias no espaço de fase de uma coleção de partículas que obedecem individualmente as leis clássicas do movimento. A partir desse conhecimento, é possível obter valores de diferentes propriedades macroscópicas (tanto estáticas como dinâmicas).

Para simplificar o estudo da dinâmica de um sistema qualquer, é necessário recorrer à aproximação de Born-Oppenheimer e supor que a dinâmica dos núcleos está regida pelo campo criado pelos elétrons no seu entorno. Se, ademais, a longitude de onda térmica de de Broglie é da mesma ordem ou menor do que o tamanho das partículas estudadas, dita dinâmica se pode descrever mediante a dinâmica clássica. Considerando, essas duas aproximações, o método de simulação de dinâmica molecular consiste em resolver numericamente as equações do movimento de um sistema de  $N$  partículas.

A seguir, revisaremos o formalismo básico da dinâmica molecular no ensemble microcanônico de um sistema monoatômico de  $N$  partículas pontuais. A evolução do sistema está baseada nas equações clássicas de movimento derivadas do hamiltoniano,  $H(r, p)$ , onde  $r = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  representa as posições das  $N$  partículas e  $p = (\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$  representa os momentos. Para o ensemble microcanônico ( $NVE$ )<sup>1</sup>, o hamiltoniano  $H$  não depende explicitamente do tempo e tem-se [41],

$$H(r, p) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + V(r) = E = \text{constante}. \quad (4.3)$$

A igualdade anterior define uma superfície de energia no espaço de fase. A evolução do sistema conservativo é descrita por uma trajetória no espaço de fase sobre a superfície de energia. Como na Mecânica Clássica cada condição inicial  $(q_0, p_0)$  determina de forma unívoca a evolução do sistema, trajetórias no espaço de fase nunca se cruzam (ver figura 4.1). Tratando cada ponto do espaço de fases como uma condição inicial,

---

<sup>1</sup>O ensemble microcanônico define-se como um sistema isolado que não troca energia nem partículas com nenhum banho externo, e mantém seu volume constante.

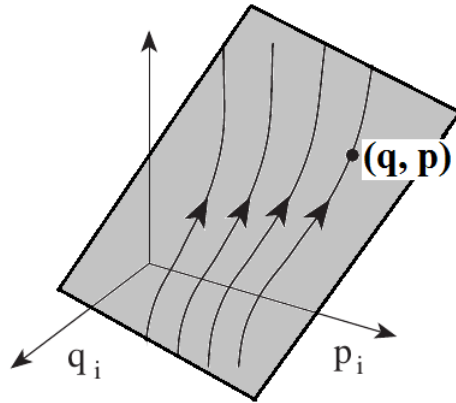


Figura 4.1: Trajetórias no espaço de fase, dentro de uma hiper superfície.

pode-se imaginar a dinâmica gerada por  $H$  como um fluxo contínuo que “arrasta” as condições iniciais ao longo de suas trajetórias únicas, como um fluido. Pode-se demonstrar que esse fluido é incompressível, isto é, conhecido como o teorema de Liouville.

As equações de movimento geradas pelo Hamiltoniano da equação (4.3), são

$$\begin{cases} \frac{dx_i}{dt} &= \frac{1}{m} \mathbf{P}_i \\ \frac{dp_i}{dt} &= \mathbf{F}_i(r) \end{cases}$$

onde

$$\mathbf{F}_i(r) = -\nabla_{r_i} V(r) \quad (4.4)$$

é a força exercida na partícula  $i$  pelas restantes  $N - 1$  partículas. Devido à dificuldade de resolver analiticamente as equações de Newton (4.4), que são equações diferenciais ordinárias acopladas, não lineares, de segunda ordem, resolvem-se numericamente a fim de obter a trajetória do sistema de partículas no espaço de fase. O algoritmo básico de dinâmica molecular é descrito na seguinte seção.

### 4.3.1 Algoritmo de dinâmica molecular

Os passos fundamentais de um programa de Dinâmica Molecular, para um sistema simples, e supondo determinado um potencial de interação, são:

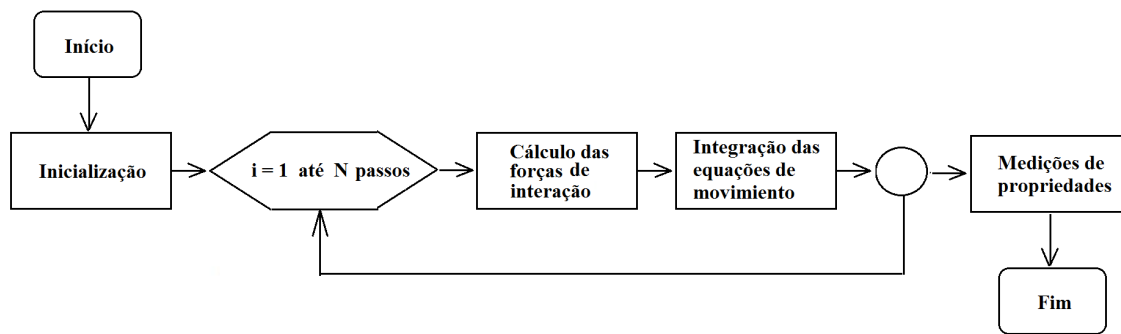


Figura 4.2: Fluxograma dos passos da simulação de Dinâmica Molecular.

1. Lê-se nos parâmetros que especificam as condições da simulação tais como a energia inicial do sistema, o número de partículas, a densidade, o passo de tempo  $\Delta t$ , tempo total de simulação, etc.
2. Inicializa-se o sistema, isto é, atribuem-se as posições e as velocidades iniciais.
3. Calculam-se as forças sobre todas as partículas, mediante a integração numérica das equações de Newton.
4. Integra-se as equações de movimento de Newton para cada uma das partículas durante  $n_{sim}$  passos, onde  $n_{sim}$  é o número total de passos de DM necessários para se obter uma boa estatística. Este passo bem como o anterior conformam o laço central da simulação. Estes são repetidos até ter calculado a evolução temporal do sistema durante o tempo total de simulação desejado. Vão-se guardando as posições, velocidades, forças, ... durante cada passo num arquivo para depois serem processadas.
5. Calcular e imprimir as médias temporais das quantidades de interesse a partir de  $n_{equil}$  passos, onde  $n_{equil} (< n_{sim})$  é o número total de passos estimados para que o sistema atinja o equilíbrio.

Um fluxograma dos passos básicos de uma simulação de Dinâmica Molecular é proporcionado na figura 4.2.



### 4.3.2 Algoritmo de integração numérica

O algoritmo de integração numérica é uma parte importante em todo programa de dinâmica molecular já que as equações de movimento devem ser resolvidas numericamente. A tarefa do algoritmo é proporcionar as posições e velocidades no tempo  $t_0 + \Delta t$  dadas as posições e velocidades para um tempo inicial  $t_0$ .

Existem muitos algoritmos para integrar as equações de Newton (4.4). Todos eles convertem as equações diferenciais em equações de diferenças finitas<sup>2</sup>. Em Dinâmica Molecular, a eleição do algoritmo é (novamente) um compromisso entre o grau de precisão requerido e o custo computacional. Em princípio, pode-se usar tanto o algoritmo de Euler como o de Runge-Kutta [3] em função das necessidades de precisão e velocidade. No entanto, quando se trata de integrar sistemas dinâmicos, uma família de algoritmos destaca como particularmente apropriada: os denominados *algoritmos simpléticos*. Esses geram soluções com as mesmas propriedades geométricas no espaço de fases das soluções de sistemas dinâmicos contínuos. O fato de que a variação da energia está sempre limitada é uma propriedade agradável dos integradores simpléticos.

Diz-se que as equações de movimento têm estrutura simplética se verifica que [30]:

$$\frac{d}{dt}z = J\nabla_z H(z) \quad (4.5)$$

onde  $z = (q, p)$  é um ponto do espaço de fase,  $H$  o hamiltoniano do sistema e  $J$  está definida por

$$J = \begin{pmatrix} 0 & I \\ -I & 0 \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

sendo  $I$  a matriz unidade com número de filas e colunas igual aos graus de liberdade do sistema. A equação 4.4, que rege a evolução temporal do sistema, pode-se escrever como

$$\frac{d}{dt}z(t) = \hat{L}z(t) \quad (4.7)$$

---

<sup>2</sup>O método de diferenças finitas consiste na discretização do segmento de tempo estudado em  $n$  segmentos de comprimento  $\Delta t$ .

onde  $\hat{L} = -\nabla_z H \cdot J \nabla_z$  é o chamado operador de Liouville.

A razão para preferir um método simplético frente a um ordinário baseia-se em que os sistemas hamiltonianos não são estáveis frente a perturbações não hamiltonianas, que é precisamente o que fazemos se aproximamos o hamiltoniano mediante um integrador genérico. O resultado é que o hamiltoniano se volta dissipativo, com um comportamento a longo prazo completamente diferente do esperado [45]. As principais propriedades dos métodos simpléticos são:

- Conservam a estrutura simplética do hamiltoniano.
  - ✧ Verificam o teorema de Liouville.
  - ✧ São mais estáveis do que os métodos ordinários.
- Conservam a energia e momento angular.
- São reversíveis no tempo.

Entre os integradores simpléticos mais usados atualmente encontramos uma versão do integrador de Verlet, o algoritmo “Verlet-Velocidade” [34], dado por

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \cdot \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2m_i} \mathbf{F}_i(t) \\ \mathbf{v}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2m_i} (\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t + \Delta t)) \end{aligned} \quad (4.8)$$

Este algoritmo é conhecido devido a sua eficiência, invariância temporal, conservação da energia para tempos grandes e porque é simplético de segunda ordem, com um erro em cada passo de integração proporcional a  $\Delta t^3$ .

Como os integradores simpléticos não são computacionalmente mais custosos de usar do que os não simpléticos tempo reversíveis, seu uso se recomenda como a opção mais segura. A investigação das vantagens dos diferentes tipos de métodos de integração de DM microcanônica é uma área frutífera para investigações futuras.

### Algoritmo simplético de quarta ordem

Seja o hamiltoniano separável em função de coordenadas e momentos:  $H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = T(\mathbf{p}) + V(\mathbf{q})$ , onde as derivadas de  $H$  são denotadas por

$$\begin{aligned}\mathbf{F}(\mathbf{q}) &\equiv -\nabla_{\mathbf{q}}V(\mathbf{q}) \\ \mathbf{P}(\mathbf{p}) &\equiv \nabla_{\mathbf{p}}T(\mathbf{p})\end{aligned}$$

Se o estado do sistema no tempo  $t_n$  é dado por  $(\mathbf{q}_0, \mathbf{p}_0)$ .

- **Passo 1:** Para  $i = 1$  até 4 fazer

$$\begin{aligned}\mathbf{q}_i &= \mathbf{q}_{i-1} + a_i \mathbf{P}(\mathbf{p}_i) \Delta t \\ \mathbf{p}_i &= \mathbf{p}_{i-1} + b_i \mathbf{F}(\mathbf{q}_{i-1}) \Delta t\end{aligned}$$

onde

$$\begin{aligned}a_1 = a_4 &= \frac{1}{2(2 - 2^{1/3})} \\ a_2 = a_3 &= \frac{1 - 2^{1/3}}{2(2 - 2^{1/3})} \\ b_1 = b_3 &= \frac{1}{2 - 2^{1/3}} \\ b_2 &= -\frac{2^{1/3}}{2 - 2^{1/3}} \\ b_4 &= 0\end{aligned}$$

- **Passo 2:** O estado no tempo  $t_{n+1}$  será  $(\mathbf{q}_4, \mathbf{p}_4)$ .

Figura 4.3: Algoritmo simplético de Neri e Candy [? ].

Na figura 4.3, apresenta-se o algoritmo simplético usado nesta dissertação. Ele foi publicado em 1990 por Forest and Ruth [33], com erro em cada passo proporcional a  $\Delta t^5$ , e também descoberto independentemente por outros dois grupos em torno da mesma época. Os coeficientes  $a_i$  e  $b_i$  são obtidos da fórmula de Baker-Campbell-Hausdorff [30]. Yoshida [96], em particular, fornece uma elegante derivação dos coeficientes  $a_i$  e  $b_i$  para os integradores de quarta ordem e demonstrou que os integradores simpléticos conservam uma função hamiltoniana que é diferente, mas próxima, ao hamiltoniano dado. Como consequência, os algoritmos simpléticos não mostraram nenhum crescimento secular (ou seja, longo tempo) de erro com respeito à energia. O passo de integração total é a sequência completa de mapas, valores intermediários de  $(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  nos

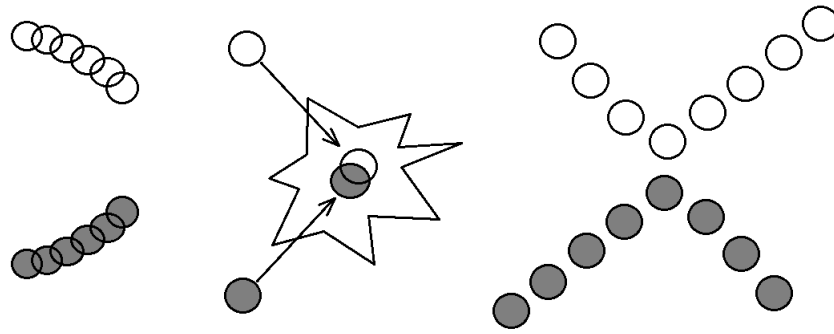


Figura 4.4: Com um pequeno passo de tempo (esquerda), o espaço de fase se cobre muito lentamente; e com um grande (meio) dá instabilidades. Além disso, com um passo de tempo apropriado (direita) o espaço de fase é coberto de maneira eficiente e as colisões se produzem sem problemas [53].

sub passos são meramente por conveniência e não devem ser interpretados como valores físicos.

### 4.3.3 Passo de tempo

Não há regras fixas e rápidas para escolher o passo de tempo ( $\Delta t$ ) mais adequado a usar numa simulação de dinâmica molecular. Se  $\Delta t$  é muito pequeno, a trajetória cobrirá só uma parte limitada do espaço de fases. Enquanto, caso seja muito grande, podem surgir instabilidades no algoritmo de integração devido à alta energia das superposições entre os átomos. Estes dois extremos se ilustram na figura 4.4.

As instabilidades geradas pelos passos de tempo grandes, sem dúvida levam a uma violação da conservação da energia e poderiam dar lugar a um fracasso do programa devido ao *overflow* numérico [53]. Com efeito, com um pequeno passo de tempo, aumentará o tempo de cálculo de computador, o objetivo é encontrar o equilíbrio correto entre a simulação da trajetória “correta” e cobrir o espaço de fases.

Ao simular um fluido atômico, o valor escolhido para  $\Delta t$ , que permite uma conservação de energia aceitável, deve ser pequeno comparado com o tempo médio entre colisões, o qual está na faixa dos femtosegundos (fs) [44].

#### 4.3.4 Unidades Reduzidas

A resolução e a interpretação física das soluções de equações diferenciais fica extremamente simplificada quando são expressadas as quantidades nelas envolvidas de forma adimensional, pelos motivos que serão descritos a seguir. Dizemos que estas quantidades adimensionais estão expressas em unidades reduzidas. Os fatores usados nesta transformação devem ser os valores (ou unidades) naturais de cada uma das quantidades no sistema em estudo, determinados com base na análise dimensional, e dependem de parâmetros tais como as constantes de acoplamento e a massa de cada átomo.

A primeira das vantagens obtidas é trabalhar com números próximos à unidade, ao invés dos valores extremamente pequenos envolvidos, por exemplo, com as escalas atômicas. A segunda vantagem é a simplificação das equações de movimento, já que alguns dos parâmetros que definem o modelo são absorvidos pelas unidades de forma natural. Uma das razões mais comuns para utilizar tal sistema de unidades é a noção de “*scaling*”, ou seja, a ideia de que um único modelo pode descrever toda uma classe de problemas e que, uma vez determinadas suas propriedades de interesse, pode-se facilmente escalá-las para as unidades físicas de cada problema particular. Para isso, basta substituir os parâmetros de que dependem as unidades naturais do modelo pelos valores apropriados ao particular sistema em estudo. Para sistemas com interações dadas pelo potencial de Lennard-Jones, caso especial do potencial de Mie, o conjunto de unidades mais adequado é definido escolhendo  $\sigma$ ,  $m_a$  e  $\epsilon$  para serem as unidades de comprimento, massa e energia, respectivamente. O que justifica a substituição [34]:

- Comprimento:  $r \rightarrow r\sigma$
- Energia:  $E \rightarrow E\epsilon$
- Tempo:  $t \rightarrow t\sqrt{m_a\sigma^2/\epsilon}$

Destas definições, as unidades de outras grandezas (pressão, tempo, momento linear,...,etc.) se derivam diretamente. Propriedades estáticas e dinâmicas do sistema são sempre

Grandeza física	Fator	Unidade de argônio
Massa	$m_a$	39,948 uma
Comprimento	$\sigma$	0,341 nm
Energia	$\epsilon$	$1,654 \times 10^{-21}$ J
Tempo	$\sigma \sqrt{m_a/\epsilon}$	2,16 ps
Velocidade	$\sqrt{\epsilon/m_a}$	158 m/s
Velocidade Angular	$\sqrt{\epsilon/(m_a\sigma^2)}$	0,463 THz
Momento Linear	$\sqrt{m_a\epsilon}$	$6,31 \times 10^3$ uma m/s
Momento Angular	$\sigma \sqrt{m_a\epsilon}$	$2,15 \times 10^{-6}$ uma m <sup>2</sup> /s
Temperatura	$\epsilon/k_B$	119,8 K

Tabela 4.1: Adimensionalização baseada na massa atômica ( $m_a$ ) e os parâmetros do potencial de Mie (5.19). O símbolo *uma* denota a unidade de massa atômica.

expressadas em unidades reduzidas. Para simular um sistema de argônio líquido, as relações entre as unidades adimensionais e as unidades físicas reais são as indicadas na tabela 4.1.

## 4.4 Análise dos observáveis

O que tratamos até agora, com relação à simulação propriamente dita, é como obter a trajetória no espaço de fases para um sistema de partículas. Agora será visto como analisar essas trajetórias para obter propriedades físicas macroscópicas que possam ser comparadas com o experimento. A seguir, será detalhado o cálculo das propriedades macroscópicas medidas mais frequentemente.

### 4.4.1 Temperatura

Define-se, sem perda de generalidade, a temperatura  $T$  do sistema a partir da média da energia cinética  $\langle K \rangle$ , como

$$T = \frac{2 \langle K \rangle}{d N k_B}, \quad (4.9)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $d$  a dimensão do sistema. O  $\langle \dots \rangle$  refere-se à média sobre as  $N$  partículas e sobre o *ensemble*. Essa definição será usada para sistemas com curto e longo alcance, onde o teorema de equipartição não é válido.

#### 4.4.2 Curvas Calóricas

É conhecido que a energia é o conceito mais usado na ciência. Uma vez que a energia é medida nos diferentes estados termodinâmicos das corridas de DM, pode-se construir a curva calórica (CC), que é definida como a relação funcional entre a temperatura do sistema e sua energia em termos da densidade, isto é,  $T(E, \rho)$ . A curva calórica ajuda a determinar o intervalo de temperatura na qual se apresenta a transição de fase, que corresponde à mudança na inclinação da curva calórica, devido à perda da estrutura cristalina. No entanto, esse método não é conveniente para uma estimativa confiável da temperatura de fusão ou cristalização.

#### 4.4.3 Calor específico

Um dos métodos para avaliar o calor específico a volume constante  $C_V$ , no *ensemble* microcanônico, é diferenciar numérica ou analiticamente a curva da energia em função da temperatura  $T$ , isto é

$$C_V = \frac{1}{(\partial T / \partial E)_V}. \quad (4.10)$$

É claro que  $C_V < 0$  será obtido somente se a curva calórica exibe um *mínimo local*.

#### 4.4.4 Funções de correlação temporal

Outro tipo de propriedade medida a partir das trajetórias são as funções de correlação temporal. Uma propriedade  $A$  que depende das posições e momentos de todas as partículas no sistema varia com o tempo de modo semelhante a um ruído, ou ainda,  $A$  flutua em torno do valor médio  $\langle A \rangle$ . A correlação entre dois valores de  $A$  distantes no tempo por um valor  $\tau$ , medidos durante um tempo  $t$ , define a função de autocorrelação  $C(\tau)$  para a variável  $A$ . Num experimento de Dinâmica Molecular, essa função é calculada a partir da expressão:

$$C(\tau) = \langle A(t_0) A(t_0 + \tau) \rangle = \frac{1}{t_{max}} \sum_{t=1}^{t_{max}} A(t) A(t + \tau). \quad (4.11)$$

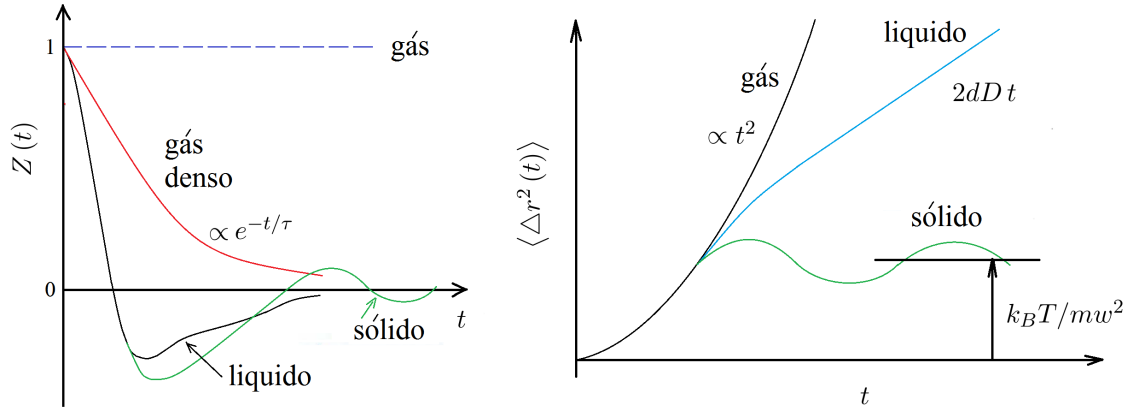


Figura 4.5: Forma característica da função de autocorrelação de velocidade e do deslocamento quadrático médio para os estados sólido, líquido e gasoso [95].

A função de correlação temporal é uma medida da semelhança entre dois sinais de ruído  $A(t)$  e  $A(t + \tau)$ , ou ainda, da correlação destes sinais no tempo.

Entre as mais úteis em sistemas de partículas encontram-se; o *deslocamento quadrático médio* (DQM), que é um indicador da natureza estrutural do sistema, e é definido como

$$\langle \Delta r^2 \rangle = \frac{1}{NM} \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^N [\vec{r}_i(t_k + t_0) - \vec{r}_i(t_0)]^2, \quad (4.12)$$

com  $r_i(t_0)$  sendo a posição inicial,  $r_i(t_k + t_0)$  a posição correspondente ao tempo  $t_k$  (a  $k$ -ésima amostra) e  $M$  o número total de amostras. E a *função de autocorrelação de velocidade*  $Z(t)$ , definida como

$$Z(t) = \frac{\langle \vec{v}(t_0) \vec{v}(t_0 + t) \rangle}{\langle \vec{v}(t_0) \vec{v}(t_0) \rangle}, \quad (4.13)$$

sendo  $\vec{v}(t_0)$  a velocidade inicial e  $\vec{v}(t_0 + t)$  a velocidade correspondente ao tempo  $t$ .

O deslocamento quadrático médio indica a mobilidade dos átomos na estrutura, e a autocorrelação de velocidades indica se o movimento dos átomos tende a ser ordenado (como em vibrações num sólido) ou desordenado (tal qual num gás). A figura 4.5 ilustra a forma característica da função de autocorrelação e do deslocamento quadrático médio para os estados sólido, líquido e gasoso.

As funções de correlação temporal são muito importantes pois estão diretamente re-



lacionadas aos coeficientes de transporte e, por tanto, com os dados experimentais. O *coeficiente de difusão*  $D$ , por exemplo, pode-se calcular a partir da função de autocorrelação de velocidades através da fórmula de Green-Kubo,

$$D = \int_0^{\infty} Z(t) dt, \quad (4.14)$$

que permite expressar um coeficiente de transporte (macroscópico) como uma integral sobre o tempo de uma função de autocorrelação temporal (microscópica).

Uma forma alternativa de calcular o coeficiente de difusão é usando a relação de Einstein

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \Delta r^2 \rangle}{2dt}. \quad (4.15)$$

onde  $d$  é a dimensão. Outra quantidade que é possível calcular a partir de  $Z(t)$  é a *densidade de estados vibracionais*  $G(w)$ , que entrega informação sobre as frequências às quais vibra nossa célula de simulação, e é definida como

$$G(w) = \frac{\tilde{Z}(w)}{Z(t=0)}, \quad (4.16)$$

onde  $\tilde{Z}(w)$  é a transformada de Fourier de  $Z(t)$  e está dada por

$$\tilde{Z}(w) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{iwt} Z(t) dt. \quad (4.17)$$

## Capítulo 5

# Modelando a interação entre os átomos

“Alguém que nunca cometeu erros, nunca tratou de fazer algo novo.”

– *Isaac Newton.*

### 5.1 Introdução

**A**s simulações de Dinâmica Molecular têm sido, na maioria das vezes, aplicadas a sistemas onde se consideram interações clássicas. Para esta finalidade, o sistema em estudo deve estar em estados nos quais os efeitos quânticos possam ser desprezados, ou seja, estados nos quais as energias e as massas consideradas são transferidas em quantidades discretas. Líquidos ou gases monoatômicos, por exemplo, podem ser tratados classicamente quando o comprimento térmico de De Broglie ( $\Lambda$ )

$$\Lambda = \left( \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{1/2} \quad (5.1)$$

for muito menor que a distância média entre as partículas ( $\sim \rho^{-1/3}$ ), onde  $m$  é a massa do átomo e  $\rho$  a densidade numérica da substância. Os sistemas moleculares exigem

ainda que a energia considerada seja muito menor que a energia específica das vibrações intermoleculares, isto é, que  $k_B T$  seja muito menor que  $h\nu$  (onde  $h$  é a constante de Planck e  $\nu$  a frequência de vibração). Desta maneira, movimentos com alta frequência não são propriamente descritos por equações de movimento clássicas, e requerem a inclusão de um formalismo quântico ao modelo potencial que representa as partículas do sistema. Para uma vasta gama de aplicações e de sistemas, entretanto, efeitos de natureza explicitamente quântica podem ser ignorados à temperatura ambiente, ou melhor, podem ser incorporados dentro de uma descrição efetiva clássica. Assim, potenciais efetivos clássicos de interações moleculares são normalmente derivados de cálculos quânticos e posteriormente ajustados através de métodos empíricos bem controlados de maneira a representarem adequadamente as interações entre os constituintes em uma dada faixa de condições termodinâmicas.

Os potenciais utilizados nas simulações de dinâmica molecular são aproximações ou representações clássicas de potenciais quânticos, ou seja, nenhum efeito quântico é considerado. Isto quer dizer que nas simulações de Dinâmica Molecular convencionais, nenhuma ligação química é quebrada, por exemplo não há interações entre orbitais e não há ressonância. A primeira vista, isto pode parecer chocante, pois sabe-se que inúmeros problemas relacionados à dinâmica, estrutura e reatividade das moléculas, são fortemente influenciados por suas propriedades quânticas. Por outro lado, é importante colocar este fato de forma clara e imediata, pois se pode justificar como inúmeros resultados experimentais podem ser obtidos com modelos que não levam em conta, explicitamente, as propriedades quânticas da matéria.

## 5.2 Sistema atômico

A escolha dos potenciais de interação constitui uma etapa essencial para a descrição correta do sistema em estudo, já que são estes potenciais que determinam as forças que atuam em cada partícula e, conseqüentemente, determinarão como o sistema irá evoluir no tempo, para gerar as trajetórias para a análise. Em geral, a função potencial

$V$  de um sistema de  $N$  moléculas monoatômicas pode-se escrever como uma expansão dos termos de interação envolvendo dupletes, tripletes, etc [3]:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_i^N V_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i^{N-1} \sum_{j>i}^N V_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i^{N-2} \sum_{j>i}^{N-1} \sum_{k>j}^N V_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \quad (5.2)$$

Onde  $V_1$ , que representa os efeitos de um campo externo (incluindo, por exemplo, as paredes contenedoras) agindo em todo o sistema e, geralmente, é igual a zero se não há nenhum campo externo sendo aplicado. Logo,  $V_2$  representa a interação de dois corpos entre os átomos  $i$  e  $j$ . E, por último, os termos de maior ordem  $V_3, V_4 \dots$  representam interações cujas expressões envolvem muitos corpos. Esses termos tem em conta os efeitos de *cluster* sobre um átomo causado por ter mais de um átomo no seu entorno.

Um dos pontos fundamentais para a boa construção de um potencial envolve descobrir em quais termos da expressão acima está associada a maior parte da energia do sistema para poder escolher em que momento truncar a série. Por exemplo, para o argônio cristalizado numa rede *F.C.C.*, o termo envolvendo dupletos e tripletos chegam a ser responsáveis da energia da rede em quase o 90% e 10% respectivamente. Termos de ordem superior são considerados muito pequenos em relação aos anteriores e portanto, pode-se truncar o potencial de interação em  $V_3$ .

A maioria dos primeiros potenciais usados em simulações atômicas costumavam desprezar as interações que envolvem mais de dois corpos. É o caso, por exemplo, de um dos mais simples e conhecidos potenciais, o de Lennard-Jones [55], usado geralmente para a simulação de sistemas constituídos por gases nobres por conseguir reproduzir bem as interações de Van Der Waals dos mesmos. Sua expressão é dada abaixo:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]; \quad (5.3)$$

sendo que  $V$  é a energia potencial total do sistema de  $N$  átomos,  $\sigma$  e  $\epsilon$  são parâmetros calculados a partir de dados experimentais e  $r_{ij}$  é a distância entre dois átomos. O primeiro termo representa a repulsão resultante da superposição das nuvens eletrônicas dos átomos interagentes e o segundo termo, uma interação atrativa tipo Van

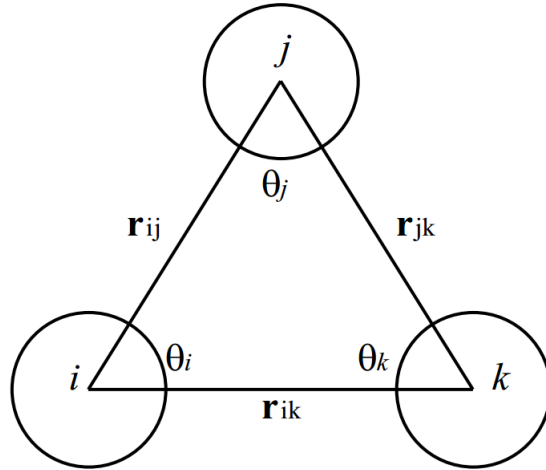


Figura 5.1: Configuração triple dos átomos  $i$ ,  $j$  e  $k$  na equação do potencial de Axilrod-Teller [74].

Der Waals devido ao momento dipolar não nulo dos átomos interagentes. Outro potencial deste tipo que se pode citar é o de Morse [63], usado para simular moléculas diatômicas ligadas por ligações covalentes.

Para o estudo de sistemas metálicos, geralmente são utilizados potenciais contendo termos de muitos corpos. Existem basicamente duas maneiras de incluir estes efeitos no potencial. A primeira delas é explicitamente incluir na equação do potencial termos dependentes de mais de dois corpos, que foram truncados em potenciais como o de Lennard-Jones. Um exemplo desse tipo de potencial é o de Axilrod-Teller [7]:

$$V = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{i=1}^{N-2} \sum_{j>i}^{N-1} \sum_{k>j}^N Z \left[ \frac{1 + 3 \cos \theta_i \cos \theta_j \cos \theta_k}{(r_{ij} r_{ik} r_{jk})^3} \right]; \quad (5.4)$$

no qual a primeira parte do potencial é o potencial de Lennard-Jones, e o termo de três corpos foi introduzido para aumentar a precisão em cálculos envolvendo gases nobres (ver a figura 5.1). Embora a inclusão de termos de três corpos melhore significativamente a precisão de uma função potencial; ela tem como contrapartida um grande aumento do custo computacional do mesmo. Esse aumento no custo computacional muitas vezes inviabiliza este tipo de opção. Considerando isso, há um segundo caminho, geralmente o mais usado: em vez de se adicionar na equação para o potencial termos explicitamente dependentes de três corpos (ou seja, explicitamente dependen-

tes da estrutura do sistema como um todo), adiciona-se um segundo termo de dois corpos, dependentes da densidade atômica da região em torno do átomo em questão. Esse termo varia de acordo com a configuração do sistema, adicionando assim um efeito de muitos corpos no potencial. Incorporando os efeitos de três corpos através da definição de um potencial efetivo de pares, podemos reescrever a equação (5.2) na forma

$$V(\mathbf{r}) \approx \sum_{i=1}^N V_1(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N V_2^{eff}(r_{ij}) \quad (5.5)$$

Este potencial representa todas as contribuições de muitos corpos. Contudo, o preço a ser pago por usar um potencial efetivo de pares é que ele tem que reproduzir dados experimentais e por isso, pode apresentar dependências com a temperatura e a densidade, enquanto o potencial  $V_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$  delas não depende. A vantagem de  $V_2^{eff}(r_{ij})$  é que o fato de ser expresso na forma de somas de interações de dois corpos reduz significativamente o problema de custo computacional. Alguns modelos de potencial que fazem uso desse tipo de formulação são o *Embedded Atom* [28], que é baseado na teoria de meio efetivo [49] e o modelo de Gupta [40]. O potencial de Gupta, por exemplo, pode ser escrito da seguinte maneira:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \left[ \sum_{j \neq i}^N A_{\alpha\beta} e^{-p_{\alpha\beta}(r_{ij}/d_{\alpha\beta}-1)} - \left( \sum_{j \neq i}^N U_{\alpha\beta}^2 e^{-2q_{\alpha\beta}(r_{ij}/d_{\alpha\beta}-1)} \right)^{1/2} \right], \quad (5.6)$$

onde o primeiro somatório é composto por funções de pares de partículas e representa a repulsão iônica devido, principalmente, ao princípio de exclusão de Pauli. Já o termo correspondente à raiz quadrada representa a atração devido à estrutura de bandas.  $N$  é o número total de átomos,  $r_{ij}$  é a distância entre os átomos  $i$  e  $j$  das espécies químicas  $\alpha$  e  $\beta$ , respectivamente e o alcance da interação é até os quintos primeiros vizinhos. Geralmente  $d_{\alpha\beta}$  é um parâmetro fixo.  $A_{\alpha\beta}$ ,  $U_{\alpha\beta}^2$ ,  $p_{\alpha\beta}$  e  $q_{\alpha\beta}$  representam 12 parâmetros que são ajustados utilizando-se quantidades físicas de uma base de dados obtida experimentalmente ou através de cálculos *ab initio*.

A seguir, será abordada a forma mais geral de um potencial de interação de dois corpos, o potencial de Mie e será justificada a forma adotada por este potencial.

### 5.3 O potencial de Mie

A forma gráfica mais geral de um potencial interatômico é mostrada na figura (5.2). O segmento empinado da curva, que começa no mínimo e aumenta com a diminuição de  $r$ , reflete a interação de repulsão dos núcleos de íons positivos. É possível imaginar que este potencial se deriva da repulsão dos núcleos, parcialmente blindados, carregados positivamente e das nuvens eletrônicas, de carga negativa, que se interpenetram. A energia cinética dos elétrons aumenta fortemente quando os átomos ou íons se comprimem a partir de suas posições de equilíbrio, e os elétrons são promovidos a níveis de energia mais altas devido ao princípio de exclusão de Pauli. O segmento de curva que descreve as interações de atração aumenta bem mais gradualmente desde o mínimo com o aumento de  $r$ . A parte do potencial que circunscreve estreitamente o próprio mínimo, e que é quase parabólica, é chamada região elástica dentro da qual a lei de Hooke é obedecida. Isto é facilmente derivável da mecânica elementar. A mudança na energia potencial,  $v$ , devido ao pequeno deslocamento  $\delta$  de um átomo desde sua posição de equilíbrio é dada por

$$v = C\delta^2/2 \quad (5.7)$$

e a força  $F$  que atua no sistema a qualquer instante é dada por

$$F = -dv/d\delta = -C\delta, \quad (5.8)$$

a qual é a lei de Hooke. De acordo com a fig. (5.2), o deslocamento vem dado por

$$\delta = r - r_e.$$

Para desenvolver um tipo de função mais geral, divide-se arbitrariamente o potencial em dois componentes, repulsivo para  $r < r_e$  e atrativo para  $r > r_e$

$$v(r) = v_r(r) + v_a(r). \quad (5.9)$$

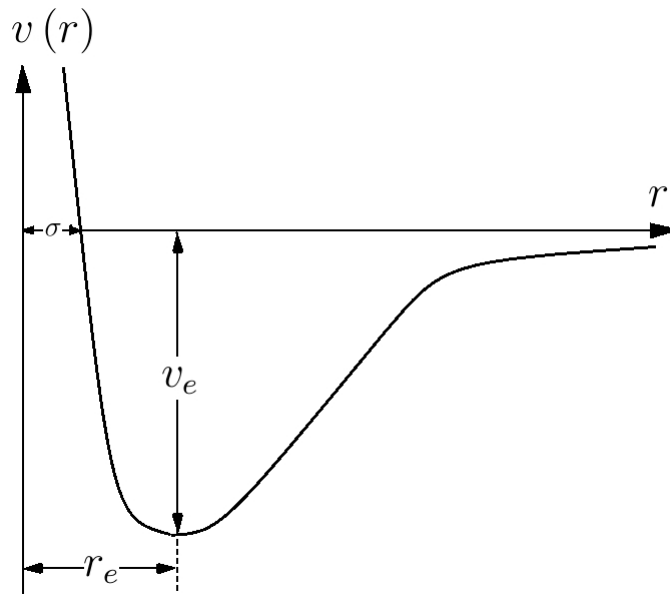


Figura 5.2: Forma geral da função de potencial de pares,  $r_e$  é a separação interatômica de equilíbrio, e  $v_e$  é a energia de dissociação [70].

Pode-se mostrar que todas as interações eletrostáticas variam de acordo com o inverso da distância de separação elevada a potências diferentes. Portanto, (5.9) se escreve numa primeira forma proposta por Mie [62], uma representação um pouco simplista, como:

$$v(r) = Ar^{-\eta} - Br^{-\alpha}, \quad (5.10)$$

com  $\eta > \alpha$ , onde  $A$ ,  $B$ ,  $\eta$ , e  $\alpha$  dependem do enlace químico do sistema e devem ser determinados experimentalmente. O primeiro termo é para a parte repulsiva, e o segundo dá conta da parte atrativa das interações. Fazendo referência à figura 5.2, o mínimo de  $v(r)$  é obtido quando  $r = r_e$ , pelo que temos

$$\left(\frac{\partial v}{\partial r}\right)_{r=r_e} = 0, \quad (5.11)$$

e portanto,

$$\eta A / \alpha B = r_e^{\eta - \alpha}. \quad (5.12)$$



Substituindo (5.12) em (5.10) nos da

$$v(r_e) = Br_e^{-\alpha}(\alpha/\eta - 1) = Ar_e^{-\eta}(1 - \eta/\alpha). \quad (5.13)$$

Observe que  $v(r_e) = v_e$  é inerentemente negativo, já que representa o máximo negativo de  $v(r)$  no fundo do poço, como se mostra na figura (5.2). O negativo de  $v_e$  é a energia de dissociação  $v_d$ , uma quantidade mensurável.

Fazendo uso de (5.13) para expressar  $A$  e  $B$  em função de  $v_e$ , conduz a

$$B = \frac{\eta v_e r_e^\alpha}{\alpha - \eta}, \quad A = \frac{\alpha v_e r_e^\eta}{\alpha - \eta}. \quad (5.14)$$

Substituindo (5.14) em (5.10), se chega a

$$v(r_{ij}) = \frac{v_e}{\alpha - \eta} \left[ \alpha \left( \frac{r_e}{r_{ij}} \right)^\eta - \eta \left( \frac{r_e}{r_{ij}} \right)^\alpha \right]. \quad (5.15)$$

Da figura (5.2), observa-se que  $\sigma$  define a distância de máxima aproximação de dois átomos enlaçados para o qual o potencial de interação é zero. A partir de (5.15) e a condição  $v(\sigma) = 0$ , pode-se escrever

$$\alpha (r_e/\sigma)^\eta = \eta (r_e/\sigma)^\alpha. \quad (5.16)$$

Resolvendo para  $r_e$  proporciona

$$r_e = \sigma \left( \frac{\eta}{\alpha} \right)^{1/(\eta-\alpha)}, \quad (5.17)$$

substituindo  $r_e$  em (5.15) e com  $v_d = -v_e$  dá como resultado,

$$v(r) = \frac{v_d}{\eta - \alpha} \left( \frac{\eta^\eta}{\alpha^\alpha} \right)^{1/(\eta-\alpha)} \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^\eta - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^\alpha \right], \quad (5.18)$$

onde  $v_e$  pode obter-se a partir da dependência da temperatura da constante de equilíbrio que cobre a dissociação,  $r$  e  $r_e$  de raios-X ou difração de elétrons,  $\eta$  e  $\alpha$  de compressibilidades ou dados espectrais.

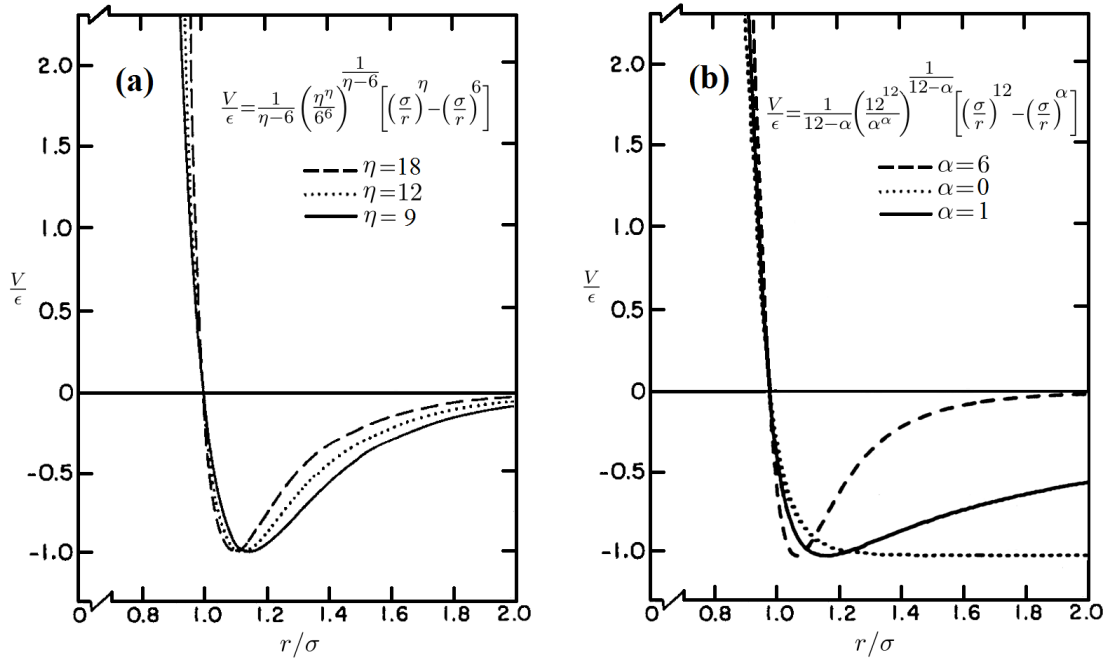


Figura 5.3: Potencial de Mie  $v(r) = \frac{\epsilon}{\eta-\alpha} \left(\frac{\eta^\eta}{\alpha^\alpha}\right)^{1/(\eta-\alpha)} \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^\eta - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^\alpha\right]$ . (a)  $V/\epsilon$  versus  $r/\sigma$ , para  $\alpha = 6$  e diversos valores de  $\eta$ ; (b)  $V/\epsilon$  versus  $r/\sigma$ , para  $\eta = 12$  e valores diferentes de  $\alpha$  [70].

A equação (5.18) é a forma da equação de Mie com a qual trabalha-se nesta dissertação. Fazendo  $v_d = \epsilon$  com  $C_{\eta\alpha} = \frac{v_d}{\eta-\alpha} \left(\frac{\eta^\eta}{\alpha^\alpha}\right)^{1/(\eta-\alpha)}$  obtém-se a forma em que o potencial de Mie aparece comumente na literatura

$$v(r) = C_{\eta\alpha} \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^\eta - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^\alpha \right]. \quad (5.19)$$

A constante  $C_{\eta\alpha}$  garante que o poço de potencial, localizado em  $r_e = \sigma (\eta/\alpha)^{1/(\eta-\alpha)}$ , tenha profundidade  $-\epsilon$  para qualquer valor do par  $(\eta, \alpha)$ . Há vários tipos de funções potenciais que levam o nome de seu inventor, que limitam-se a mostrar que são casos especiais da equação de Mie. Três potenciais tradicionais de muita importância são as funções de Morse [57], Lennard-Jones, e Born. Deve-se enfatizar que todos estão destinados a tratar só com moléculas isoladas, e geralmente se requerem modificações adicionais para adaptá-los a sistemas condensados.

A figura 5.3 ilustra formas típicas do potencial de Mie para diversos valores do par  $(\eta, \alpha)$ .

## Capítulo 6

# Modelando o Sistema Físico

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original.”

– *Albert Einstein.*

### 6.1 Introdução

Seja um sistema mecânico clássico de muitos corpos cujos constituintes interagem mediante um potencial de pares e caracterizado pelo seguinte hamiltoniano

$$\begin{aligned} H &= K + V \\ &= \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N v(r_{ij}), \end{aligned} \quad (6.1)$$

onde o potencial de interação  $v(r_{ij})$  não apresenta singularidade na origem, e sua parte atrativa se comporta a grandes distâncias ( $r \rightarrow \infty$ ) na forma

$$v(r) \sim -\frac{B}{r^\alpha}. \quad (6.2)$$

Uma variedade de valores para  $\alpha$  pode ser associada às interações padrão em modelos para fluidos. Por exemplo, para um sistema com dimensão  $d = 3$ ,  $\alpha = 6$  corresponde ao fluido padrão de Lennard-Jones. Além disso,  $\alpha = 3$  corresponde essencialmente às

interações dipolo-dipolo em sistemas com configurações de dipolo tal que a interação é atrativa e  $\alpha = 2$  corresponde às interações dipolo-monopolo. Ademais,  $\alpha = 1$  imita as interações gravitacional e coulombianas (sem blindagem); e finalmente  $\alpha = 0$  corresponde a uma aproximação de campo médio, onde cada partícula interage com cada uma das demais com a mesma intensidade, independente de sua distância relativa - pode-se dizer que estas interações são de alcance infinito.

Uma forma de caracterizar as interações para esses tipos de sistemas hamiltonianos é baseada na análise da integral

$$\int_{r_0}^{\infty} r^{d-1} r^{-\alpha} dr = \left[ \frac{r^{d-\alpha}}{d-\alpha} \right]_{r_0}^{\infty}, \quad (6.3)$$

onde  $r_0$  é uma distância típica do modelo usado para o sistema em estudo. Essa integral converge se  $\alpha/d > 1$ . Quando esta condição acontece, o potencial de interação é dito de curto alcance. Se  $0 \leq \alpha/d \leq 1$ , a integral diverge (o potencial é dito de longo alcance) e o tratamento estatístico requer que se leve em consideração o tamanho finito do sistema. Baseado nestas integrais Tsallis define a quantidade  $\tilde{N}$  [6]

$$\begin{aligned} \tilde{N} &= d \int_{r_0=1}^{N^{1/d}} r^{d-1} r^{-\alpha} dr + 1 \\ &= \frac{N^{1-\alpha/d} - \alpha/d}{1 - \alpha/d}, \end{aligned}$$

cujo comportamento no limite termodinâmico ( $N \rightarrow \infty$ ) pode simplificar-se mediante as seguintes expressões, que dependem da razão entre a dimensionalidade  $d$  do sistema e o expoente  $\alpha$ :

$$\tilde{N} \sim \begin{cases} \frac{\alpha/d}{\alpha/d-1} & \text{se } \alpha/d > 1, \\ \ln N & \text{se } \alpha/d = 1, \\ \frac{N^{1-\alpha/d}}{1-\alpha/d} & \text{se } 0 \leq \alpha/d < 1. \end{cases} \quad (6.4)$$

Neste limite, as diferentes formas que  $\tilde{N}$  depende do  $\alpha$  distingue claramente a região extensiva ( $\alpha/d > 1$ ), onde  $\tilde{N}$  não depende de  $N$ , da região não extensiva, onde  $\tilde{N}$  depende explicitamente de  $N$ .

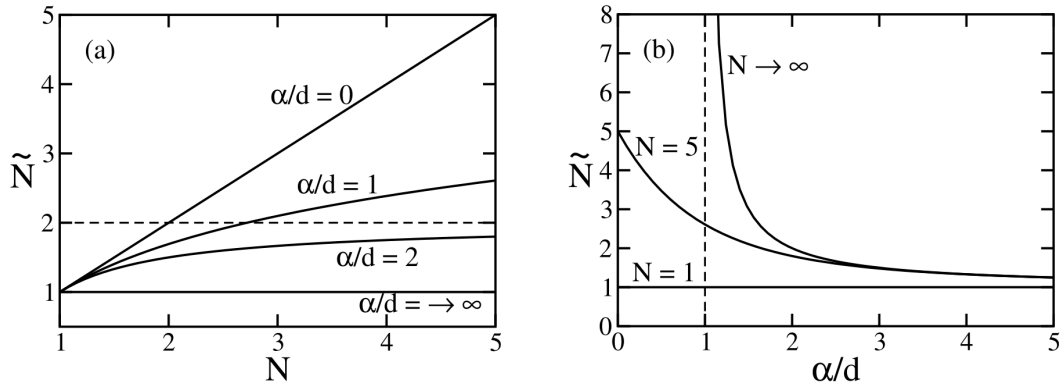


Figura 6.1: Função de escala  $\tilde{N} = \tilde{N}(N, \alpha/d)$ . (a)  $\tilde{N}$  versus  $N$ , para valores típicos de  $\alpha/d$ ; (b)  $\tilde{N}$  versus  $\alpha/d$  para valores típicos de  $N$  [12].

A figura 6.1(a) ilustra o comportamento de  $\tilde{N}$  com  $N$  para diferentes valores de  $\alpha/d$ . A assíntota vertical para  $\alpha/d = 1$ , na figura 6.1(b), representa a separação entre os sistemas com interações de longo e curto alcance.

## 6.2 Conjectura de escala de Tsallis

A seguir, será abordada a conjectura de escala de Tsallis (CET) [2, 84, 86] que direciona de uma maneira adequada o problema de definir qualquer propriedade termodinâmica intensiva, como a energia interna, para estes sistemas  $d$ -dimensionais, cujos potenciais de interação diminuem com a distância  $r$  como  $r^{-\alpha}$ .

Essa conjectura de escala diz que a classificação usual da termodinâmica, que divide as variáveis em duas categorias, as extensivas e intensivas, é mais complicada quando o sistema apresenta interações de longo alcance ( $0 \leq \alpha/d \leq 1$ ) quando as variáveis serão divididas em três categorias:

- As pseudo-extensivas (ex. energia de Gibbs, energia interna), que passam a escalar com  $N\tilde{N}$ ;
- As extensivas (ex. entropia, volume), que escalam com  $N$ ;

- As pseudo-intensivas (ex. temperatura, pressão), que são variáveis canônicas conjugadas da categoria anterior (dentro da estrutura da transformada de Legendre), que passam a escalar com  $\tilde{N}$ .

Na figura 6.2 se ilustra a nova classificação das variáveis termodinâmicas de acordo com a conjectura de escala de Tsallis. Para interações de longo alcance ( $0 \leq \alpha/d \leq 1$ ), há três classes de variáveis termodinâmicas, denominadas pseudo-intensivas (escalam com  $\tilde{N}$ ), pseudo-extensivas (escalam com  $\tilde{N}N$ ), e extensivas (escalam com  $N$ ). Para interações de curto alcance ( $\alpha/d > 1$ ), as variáveis pseudo-intensivas tornam-se intensivas (independentes de  $N$ ). Ademais, as pseudo-extensivas fundem-se com as extensivas, logo todas tornam-se extensivas (escalam com  $N$ ), recuperando assim as duas classes tradicionais de variáveis termodinâmicas.

Essas novas formas de escalar as variáveis termodinâmicas permitem obter equações de estado finitas. Além disso, quando  $\tilde{N} \rightarrow 1$ , a classificação usual que divide estas variáveis entre intensivas e extensivas é recuperada. A CET só é aplicável a situações nas quais o alcance efetivo de interação diminui como uma lei de potência. Por exemplo, os efeitos de blindagem reduzem o alcance efetivo da interação, dos sistemas com cargas positivos e negativas que interagem através do potencial de Coulomb de longo alcance. Em tais situações, as energias intensivas obtêm-se simplesmente dividindo a energia total por  $N$ , e não por  $N^2$ .

Antes de concluir esta seção, é importante assinalar que a CET deu lugar a uma série de investigações para pôr a prova sua validade. Vários modelos de interação de longo alcance foram estudados por diferentes métodos de simulação.

Finalmente, fazendo uso da CET é possível transformar formalmente um sistema não extensivo (com interações de longo alcance) em extensivo, reescrevendo seu hamiltoniano na forma [6]

$$H' = K + \frac{V}{\tilde{N}}. \quad (6.5)$$

Essa forma deve ser considerada como muito artificial, já que torna a constante de acoplamento microscópico dependente de  $N$ , isto é, modificada através da informação

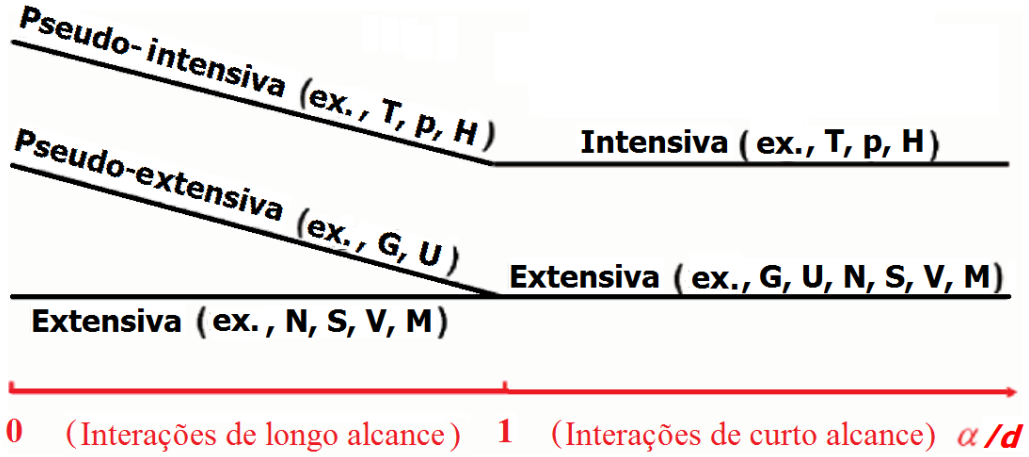


Figura 6.2: Classificação das variáveis termodinâmicas de acordo com a conjectura de escala de Tsallis [87].

macroscópica. Por este preço (conceitualmente bastante alto), obtém-se uma quantidade termodinamicamente extensiva para todos os valores de  $\alpha$ . Em especial, para  $\alpha = 0$ , obtém-se a forma usual de campo médio, em que a constante de acoplamento é normalizada por  $N$ .

Antes de prosseguir, vamos apresentar uma relação entre  $H$  e  $H'$ . Se levamos em conta que as variáveis  $\{p_i\}$  envolvem a primeira derivada com respeito ao tempo  $t$ , pode-se verificar imediatamente que

$$H = \tilde{N}H', \quad (6.6)$$

onde as escalas de tempo  $t$  e  $t'$  associadas, respectivamente, com  $H$  e  $H'$  satisfazem  $t' = \sqrt{\tilde{N}}t$ .

### 6.3 Conjectura da não comutatividade de Tsallis

Depois de introduzir o fator de escala de tamanho finito  $\tilde{N}$  no hamiltoniano, será abordada a Conjectura da Não Comutatividade de Tsallis (CNCT), a qual está baseada nas observações de alguns modelos computacionais de sistemas com interação de longo alcance.

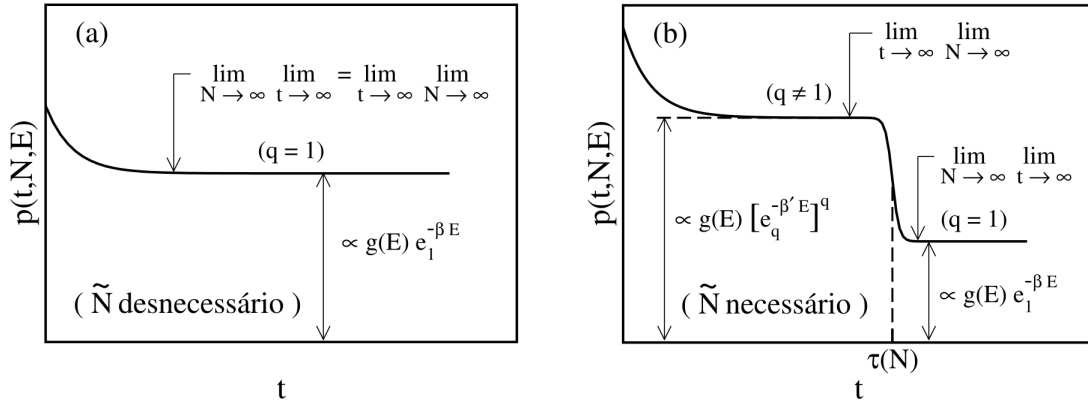


Figura 6.3: Conjectura da não comutatividade dos limites temporal e termodinâmico ilustrada mediante gráficos de distribuição de energia  $p(t, N, E)$  versus tempo  $t$ . (a) Sistema extensivo com interações de curto alcance, levando ao caso usual de Boltzmann-Gibbs; (b) Sistema não extensivo com interações de longo alcance, definindo dois possíveis estados de equilíbrio. O tempo de transição  $\tau$  deve divergir com  $N$  ( $\lim_{N \rightarrow \infty} \tau(N) = \infty$ ) [12].

A CNCT, ilustrada na figura 6.3, afirma que a forma em que um sistema hamiltoniano atinge seu estado de equilíbrio termodinâmico é dependente do tipo de interações dos constituintes do sistema.

- Se o sistema tem interações de curto alcance ( $\alpha/d > 1$ ), após um transiente, esse atinge seu estado de equilíbrio. Os limites temporal e termodinâmico comutam, ou seja,  $\lim_{N \rightarrow \infty} \lim_{t \rightarrow \infty} = \lim_{t \rightarrow \infty} \lim_{N \rightarrow \infty}$ .
- Para sistemas com interações de longo alcance ( $0 \leq \alpha/d \leq 1$ ), dependendo da condição inicial, o sistema pode ter um estado estacionário, e depois de permanecer um tempo neste estado, o sistema espontaneamente inicia uma transição para outro estado. Os limites temporal e termodinâmico não serão comutativos  $\lim_{N \rightarrow \infty} \lim_{t \rightarrow \infty} \neq \lim_{t \rightarrow \infty} \lim_{N \rightarrow \infty}$ .

Na figura 6.3 observa-se que, se o tempo de transição  $\tau$  entre regimes diverge com  $N$  ( $\lim_{N \rightarrow \infty} \tau(N) = \infty$ ), e se o limite termodinâmico for tomado antes do limite temporal ( $\lim_{t \rightarrow \infty} \lim_{N \rightarrow \infty}$ ), o sistema permanece indefinidamente no primeiro patamar, o que permite classificá-lo como um estado de equilíbrio metaestável. Para que o sistema alcance o equilíbrio de Boltzmann-Gibbs, os limites devem ser tomados na ordem  $\lim_{N \rightarrow \infty} \lim_{t \rightarrow \infty}$ .



## 6.4 Gases do tipo Lennard-Jones

### 6.4.1 Modelo

O modelo estudado nesta dissertação consiste num gás monoatômico  $d$ -dimensional confinado numa caixa fechada com paredes repulsivas, definido pelo hamiltoniano formalmente extensivo

$$H' = K + \frac{V}{N} + V_{paredes}, \quad (6.7)$$

onde  $K$  é a energia cinética, dada por

$$K = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}, \quad (6.8)$$

$m$  a massa e  $p_i$  o momento da partícula  $i$ , respectivamente. O potencial de interação das partículas,  $V$ , é dado pela soma de potenciais de interação entre pares de partículas,

$$V = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N v(r_{ij}). \quad (6.9)$$

O potencial de interação de pares,  $v(r_{ij})$ , será modelado pelo potencial de Mie obtido na equação (5.19), cuja forma é

$$v(r_{ij}) = C_{\eta\alpha} \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^\eta - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^\alpha \right],$$

com  $C_{\eta\alpha} = \frac{\epsilon}{\eta-\alpha} \left( \frac{\eta^\eta}{\alpha^\alpha} \right)^{1/(\eta-\alpha)}$ , para garantir igual profundidade do poço de potencial para qualquer valor do par  $(\eta, \alpha)$ , e com  $r_{ij}$  sendo a distância entre os centros das partículas  $i$  e  $j$ . Como usualmente é usado  $\eta = 12$ , adota-se esse valor neste trabalho.

O potencial  $V_{paredes}$  é definido como a soma de potenciais de interação entre as paredes (fronteiras) do sistema e as partículas. Foram adotadas paredes moles, com potencial

repulsivo de curto alcance que se comporta a pequenas distâncias ( $r \rightarrow 0$ ) na forma

$$v(r) \sim \frac{1}{r^{12}}. \quad (6.10)$$

O potencial externo  $V_{paredes}$  confina as partículas dentro da caixa permitindo a conservação da energia total do sistema, ao trabalhar no *ensemble* microcanônico. Cabe ressaltar que paredes do tipo espelho não conservam a energia total do sistema, exceto no caso de gás ideal [12].

## 6.4.2 Procedimento Computacional

O programa implementado permite avaliar algumas propriedades dos sistemas definidos na subseção 6.4.1. Trabalha-se em unidades reduzidas com o *ensemble* microcanônico, no qual é fixado o número de partículas  $N$ , a energia total por partícula  $E_{total}/N$ , a densidade numérica  $\rho$  e o parâmetro do potencial de mie  $\alpha$ . O passo de tempo de integração,  $\Delta t$ , será fixado exigindo que o erro da conservação de energia seja menor que 0.01%. Nessa condição, os  $\Delta t$ 's resultantes dos experimentos estão no intervalo 0.005 – 0.02, com pequenos valores de  $\Delta t$  para pequenos valores de  $\alpha$ . Para testar a conservação do momento linear e angular do sistema, foram anuladas tais quantidades no início da simulação para compará-las posteriormente com seus valores finais. As condições de contorno escolhidas são: uma caixa quadrada com densidade linear de número de partículas  $\lambda = 1$  partícula/ $\sigma$  e uma caixa esférica com distância de corte  $r_{cut} = 3\sigma$ , respectivamente, em duas e três dimensões. Condições iniciais são construídas escolhendo uma estrutura cúbica simples (caso tridimensional) ou quadrada (caso bidimensional), e reescalando as velocidades com uma distribuição *water bag* ou *q-gaussiana* ao valor de energia desejado. O sistema, então, é deixado evoluir de acordo com sua dinâmica, integrando suas equações de movimento mediante o algoritmo simplético de quarta ordem de Yoshida, e realizando um registro das variáveis:

1.  $\frac{2K}{dNk_B}$ , que, na estrutura da mecânica estatística de Boltzmann-Gibbs, corresponde à temperatura  $T$ ;

2. As posições e velocidades das  $N$  partículas do sistema;
3. A energia total por partícula  $E_{tot}/N$ ;

em instantes de tempo uniformemente espaçados em escala logarítmica até um tempo final, em unidades reduzidas, que varia de  $4 \cdot 10^6$  até  $6 \cdot 10^6$ , dependendo do alcance do potencial, da densidade e da energia do sistema. Foi identificado o ingresso do sistema no estado de equilíbrio depois que o tempo de equilíbrio é atingido. Considera-se que o tempo de equilíbrio é atingido quando a temperatura flutua ao redor de um valor constante e experimentalmente estará no intervalo de  $5 \cdot 10^3$  até  $20 \cdot 10^3$ , novamente dependente do alcance do potencial, da densidade e da energia do sistema. Todos os cálculos dos valores médios, das variáveis amostradas, serão feitos uma vez que o comportamento transitório estiver terminado.

Foram realizadas diferentes amostragens, mudando condições iniciais de posição e velocidade, mantendo parâmetros como: o número de partículas  $N$ ; a energia total por partícula  $E_{tot}/N$ ; e, naturalmente, os parâmetros  $\alpha$ ,  $\rho$ ,  $\Delta t$  constantes. Então, foram feitas médias das variáveis amostradas sobre diferentes realizações. Os símbolos  $2 \langle K \rangle / d N k_B$ ,  $\langle E_{tot} \rangle / N$ , foram usados para representar essas médias.

### 6.4.3 Algumas características do programa desenvolvido

As rotinas de computador implementadas permitem as seguintes especificações

#### **Para as posições iniciais:**

As condições iniciais das posições, implementadas para sistemas bidimensionais (ver Apêndice A) ou tridimensionais, podem ser:

- Em duas dimensões.

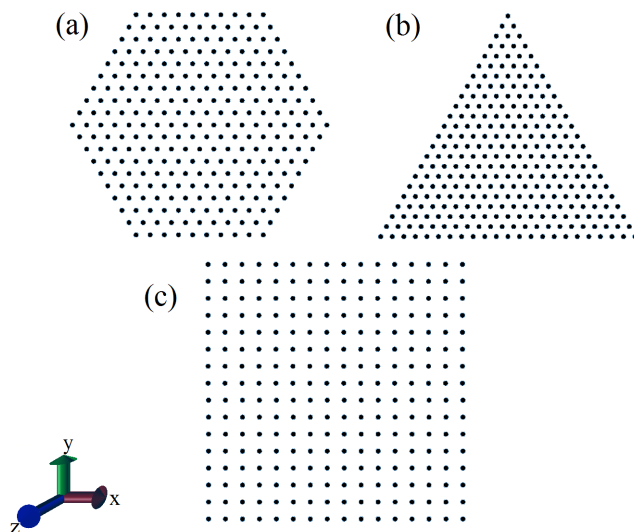


Figura 6.4: Rede triangular com forma externa hexagonal (a) ou triangular (b) e rede quadrada (c).

- Em três dimensões.

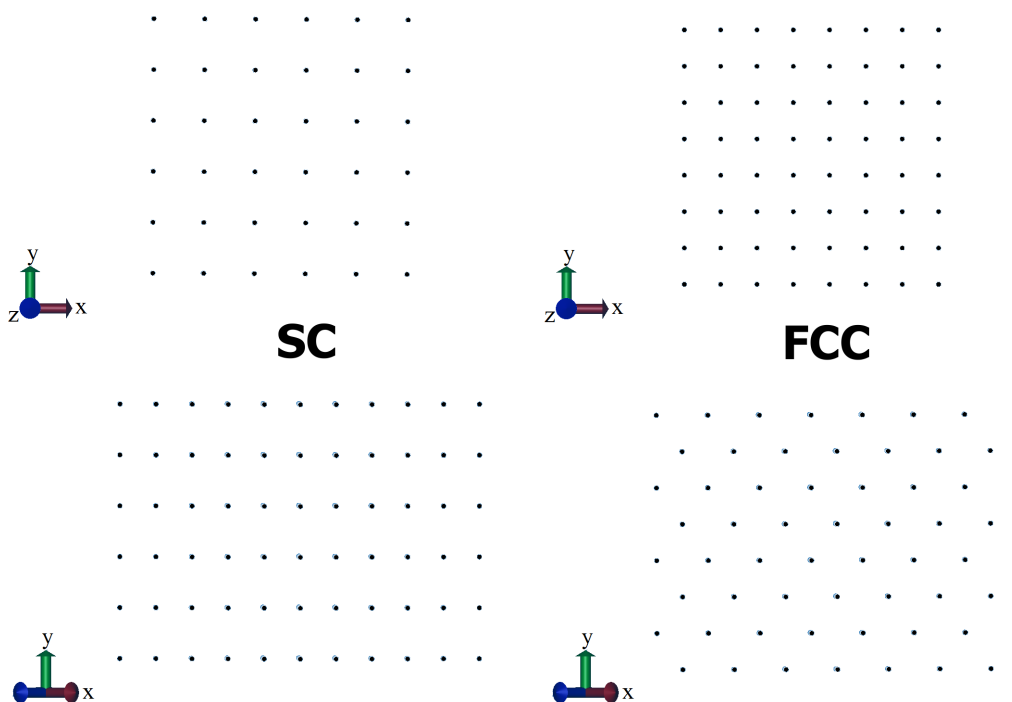


Figura 6.5: Rede cúbica simples (SC) à esquerda e rede cúbica de face centrada (FCC) à direita.

### Para as velocidades iniciais:

As condições iniciais das velocidades, implementadas tanto para 2D ou 3D, podem ser dadas por:

- Distribuição uniforme de suporte compacto entre  $(-p_c, p_c)$  ( $p_c > 0$ ), algumas vezes denominada *water bag distribution*;
- Distribuição uniforme de suporte compacto entre  $(-p_{c_2}, -p_{c_1}), (+p_{c_1}, +p_{c_2})$  com  $p_{c_2} > p_{c_1} > 0$ , também denominada *double water bag distribution*;
- Distribuição  $q$ -gaussiana, obtida da transformação de Marsaglia generalizada (ver Apêndice C);
- Velocidades especificadas pelo usuário, lidas em arquivo.

A figura 6.6, ilustra as distribuições *water bag*, *double water bag* e  $q$ -gaussianas. Os valores  $p_c$  ou  $p_{c_1}$  e  $p_{c_2}$  são calculados de modo a ajustar a energia total por partícula  $E/N$  especificada.

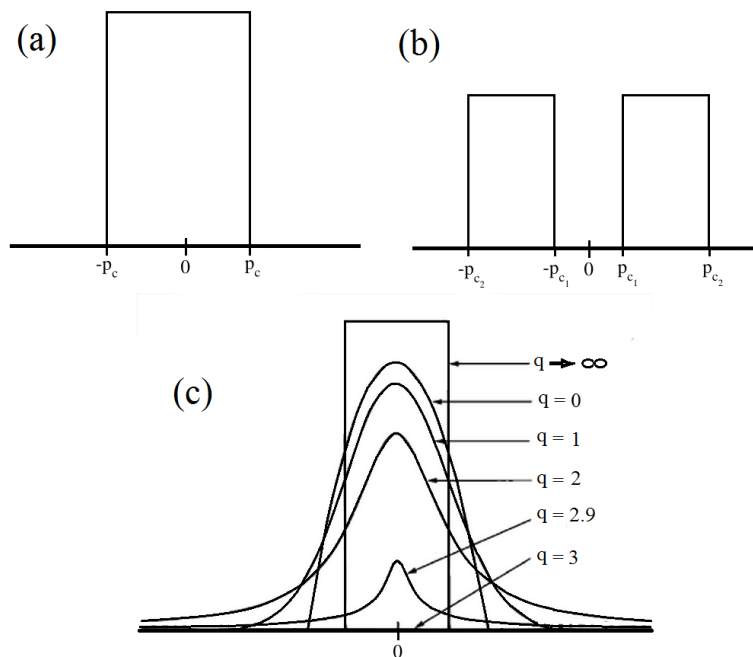


Figura 6.6: Distribuições iniciais de velocidades: (a) *water bag*; (b) *double water bag*; (c)  $q$ -gaussianas [12].

## Para as condições de contorno

O cálculo do potencial gerado pelas paredes da caixa  $V_{paredes}$  pode ser feito de duas formas diferentes:

- A primeira é considerar que os potenciais das paredes moles possuem raio de corte. Por exemplo, para uma caixa cúbica, temos que o potencial é da forma

$$V_{paredes} = \sum_{w=1}^6 \sum_{i=1}^N v(r_{iw}), \quad (6.11)$$

onde

$$v(r_{iw}) = \begin{cases} \frac{1}{r_{iw}^{12}} & r_{iw} \leq r_{cut} \\ 0 & r_{iw} > r_{cut} \end{cases}.$$

O índice  $w = 1, \dots, 6$  identifica uma das faces da parede,  $r_{iw}$  é a distância da partícula  $i$  até a parede  $w$  e  $r_{cut}$  é a distância de corte. A justificativa para essa truncagem baseia-se no fato de que as contribuições acima do raio de corte são muito pequenas, já que o potencial é de curto alcance.

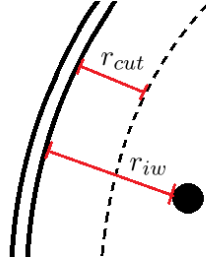


Figura 6.7: Distância da partícula à parede da caixa  $r_{iw}$  e distância de corte  $r_{cut}$ .

- A segunda forma é considerar que as paredes moles da caixa possuem uma densidade linear ou superficial de número de partículas para duas ou três dimensões, respectivamente. Por exemplo, para uma caixa quadrada, o potencial fica da forma

$$V_{paredes} = \sum_{i=1}^N \int \frac{\lambda dL}{r_i^{12}}. \quad (6.12)$$

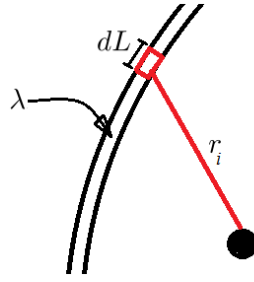


Figura 6.8: Distância  $r_i$  da partícula ao diferencial de comprimento  $dL$ .

Com a equação 6.12, no caso da caixa quadrada, é possível obter uma expressão do potencial e da força das paredes sobre uma partícula no interior da caixa (veja-se apêndice B).

A diferença fundamental entre essas duas formas de abordar o mesmo problema baseia-se no fato de que o uso do potencial de corte permite uma rápida implementação da rotina do computador tanto em duas como em três dimensões.

### Para a energia

O código de computador implementado permite escolher entre trabalhar com a energia por partícula do sistema especificada (EE) pelo usuário ou com a energia especificada deslocada num valor igual ao mínimo de energia potencial do sistema. Tal deslocamento impõe que  $EE \geq 0$ .

- Quando se escolhe trabalhar com a energia especificada, temos que  $EE = E_{total}/N$

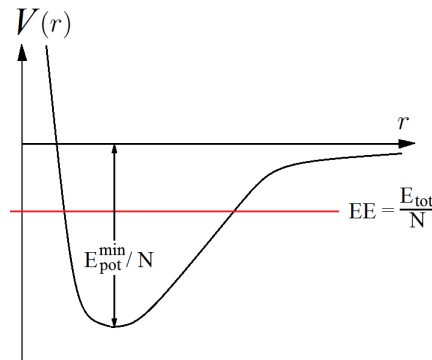


Figura 6.9: Energia potencial por partícula do sistema com nível de referência igual a zero.

- Quando se escolhe trabalhar com a energia especificada deslocada num valor igual ao mínimo da energia potencial, temos  $EE = (E_{total} - E_{pot}^{min}) / N$

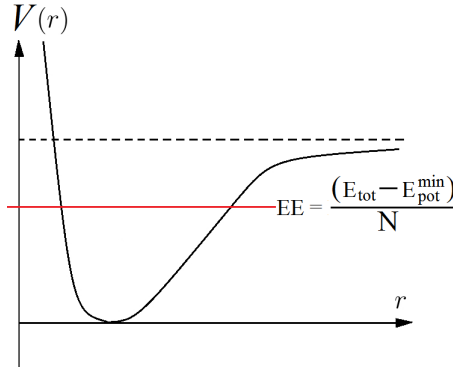


Figura 6.10: Energia potencial por partícula do sistema com nível de referência igual a  $-E_{pot}^{min} / N$ .

## 6.5 Resultados

### 6.5.1 Sistemas tridimensionais

Antes de tudo, será priorizado o estudo dos sistemas tridimensionais. As posições e velocidades iniciais para nossas simulações serão uma rede cúbica simples (SC) e uma distribuição *water bag*, respectivamente. Na figura 6.11, mostra-se a curva calórica (CC) para um sistema composto de 216 partículas com um potencial de longo alcance ( $\alpha = 1$ ) e limitado por uma caixa esférica com distância de corte  $r_{cut} = 3\sigma$ . Além disso, observam-se diferentes comportamentos de acordo às diferentes densidades. Para o caso menos denso,  $\rho = 0.01\sigma^{-3}$ , a CC mostra um *mínimo local* seguido de um incremento linear na temperatura, a qual é referida como "ramo vapor". A medida que se aumenta a densidade, o *mínimo local* desaparece. Se a densidade é aumentada ainda mais, não se observam mudanças notáveis na segunda derivada da temperatura com respeito à energia e se apaga qualquer rastro de transição entre dois tipos diferentes de comportamentos.

Na figura 6.12, mostra-se a dependência da curva calórica com o alcance da interação para uma densidade constante ( $\rho = 0.01\sigma^{-3}$ ), que corresponde a uma baixa densidade



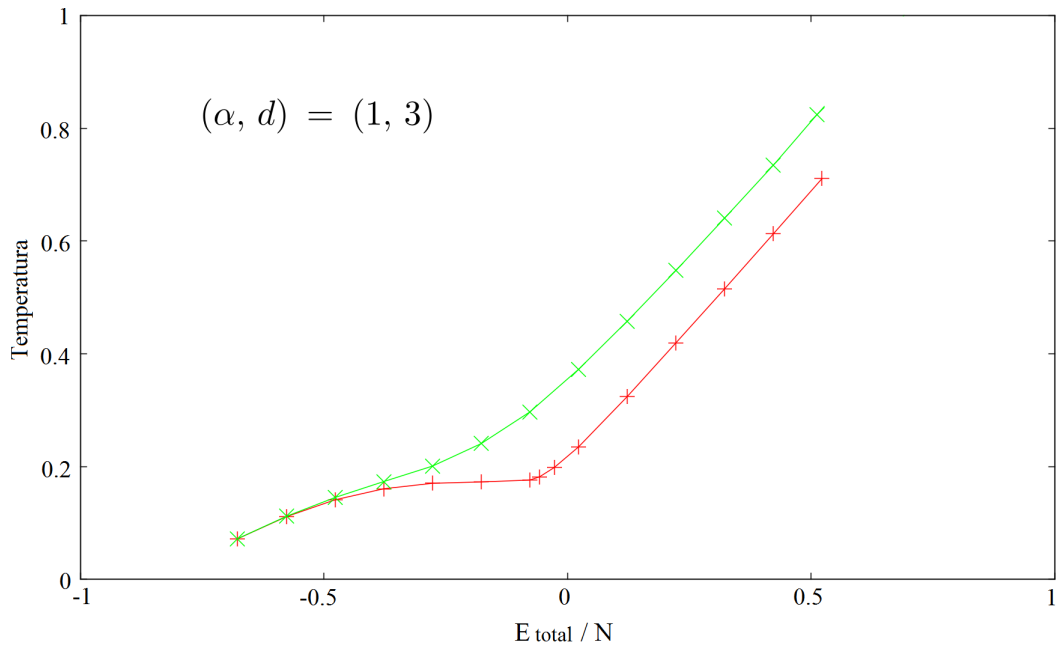


Figura 6.11: Curvas calóricas para  $(\alpha, d) = (1, 3)$  com diferentes densidades:  $\rho = 0.05\sigma^{-3}$  (verde),  $\rho = 0.01\sigma^{-3}$  (vermelho).

para todos os potenciais, exceto para o de muito longo alcance ( $\alpha = 1$ ). Isso é demonstrado pela ausência de um *mínimo local* na curva calórica correspondente. Observa-se também que a energia que assinala a entrada do sistema no “ramo vapor” é uma função crescente da energia total para sistemas de longo alcance que depois colapsa a um valor constante para os casos de curto alcance estudados.

A diferença de inclinação dos ramos numa curva calórica indica o acontecimento de uma transição de fase. Como é possível visualizar nas figuras 6.11 e 6.12, o sistema mostra evidência de uma transição de fase para diferentes valores de  $\alpha$  e um amplo intervalo de densidades. As características da dita transição dependem do volume no qual o sistema é confinado. Uma forma interessante de observar essa transição de fase é considerar algumas funções de correlação temporal, que mostram comportamentos característicos para gases, líquidos e sólidos de acordo ao visto na subseção 4.4.4.

A figura 6.13 mostra o comportamento das funções de autocorrelação de velocidade e deslocamento quadrático médio para  $\alpha = 1, 3, 9$  e energias especificadas  $E_{tot}/N = -1.83$  e  $E_{tot}/N = 0.87$ , as quais correspondem a ramos distintos da respectiva curva

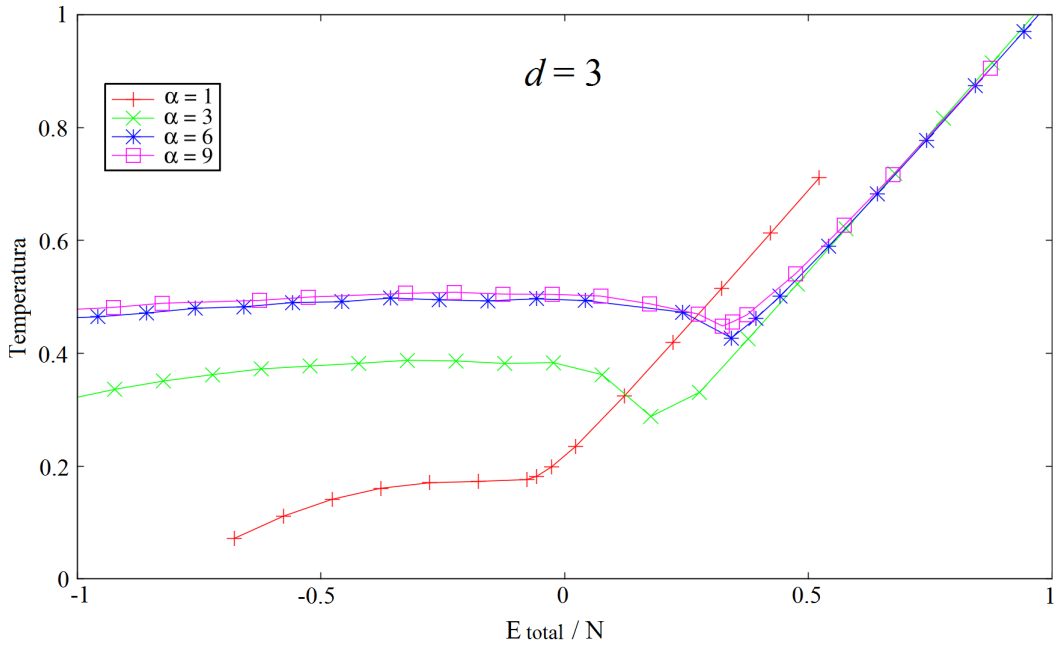


Figura 6.12: Curvas calóricas dependentes do alcance do potencial para  $\rho = 0.01\sigma^{-3}$  e  $d = 3$ .

calórica (ver figura 6.12). O comportamento observado na figura 6.13 para a autocorrelação de velocidade e deslocamento quadrático médio indica que aconteceu uma transição de fase de primeira ordem líquido - gás, como previsto pela diferença de inclinação dos ramos das respectivas curvas calóricas em 6.12. Aliás, do gráfico do deslocamento quadrático médio  $\langle \Delta r^2 \rangle$  6.13 para um sistema com  $E_{tot}/N = -1.83$  (verde), é possível obter o coeficiente de autodifusão  $D$ . Calculando a inclinação da reta a partir de  $t = 25$ , obtém-se  $D_{\alpha=1} = 1.65812$ ,  $D_{\alpha=3} = 1.22284$ ,  $D_{\alpha=9} = 1.02759$ .

Para referências futuras, é interessante notar que o caso  $\alpha = 6$  para dimensão  $d = 2$  deve corresponder a  $\alpha = 9$  em dimensão  $d = 3$ , pois para ambos o quociente  $\alpha/d = 3$ , pode-se observar que um *mínimo local* na curva calórica está presente só quando a densidade do sistema é baixa. Para um potencial de curto alcance, a relação entre as CCs e o volume de confinamento já foi visto (ver referência [19]).

A presença de um *mínimo local* na CC pode estar relacionada com a formação de gotas no espaço de configuração. Ao lidar com os potenciais de longo alcance, a situação muda levemente: os *clusters* não podem ser completamente isolados, e ainda há *clusters* pouco interagentes, que acabam precisando de mais espaço para acomodar-se.

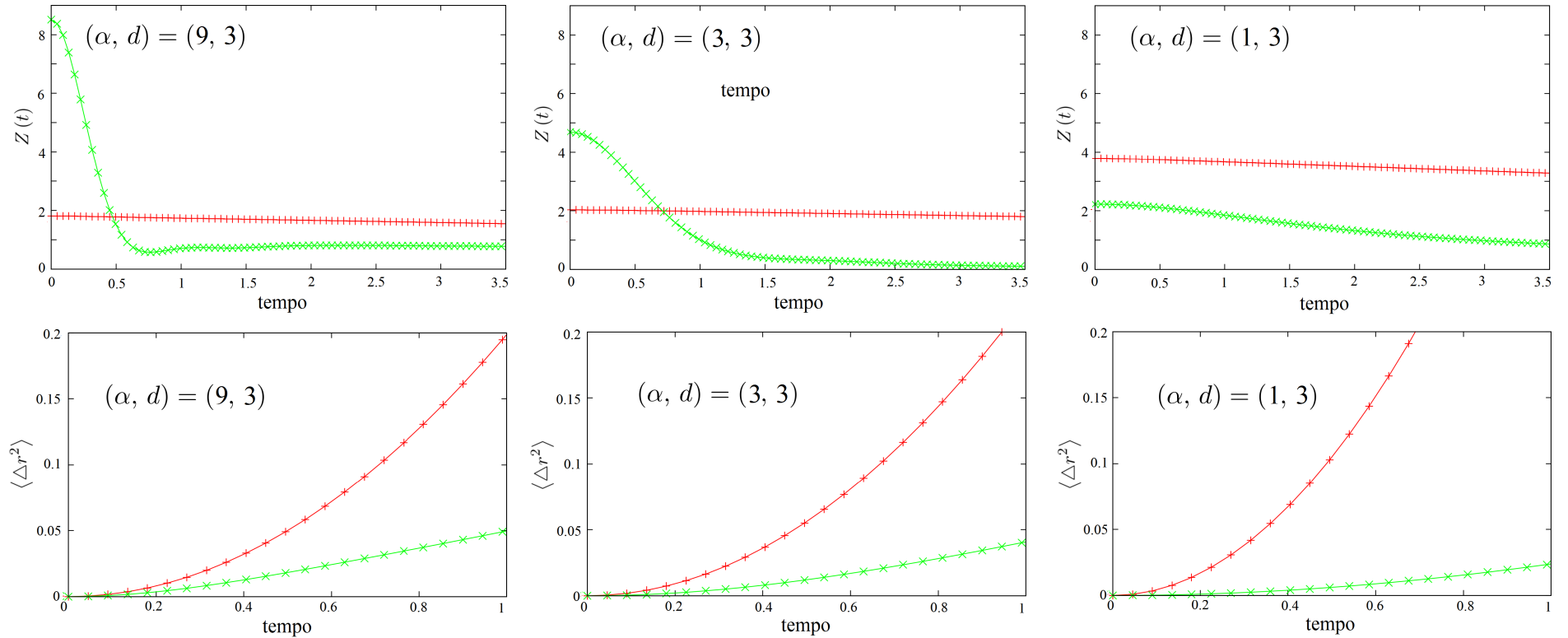


Figura 6.13: Função de autocorrelação de velocidades  $Z(t)$  e deslocamento quadrático médio  $\langle \Delta r^2 \rangle$  para um sistema com  $d = 3$ ,  $\alpha = 1, 3, 9$  e com energias especificadas  $E_{tot}/N = -1.83$  (verde) e  $E_{tot}/N = 0.87$  (vermelho), correspondentes a ramos distintos da respectiva curva calórica.

## 6.5.2 Sistemas bidimensionais

Agora, os sistemas em duas dimensões serão priorizados. As distribuições iniciais de posição e velocidade são, respectivamente, uma rede quadrada e uma distribuição *water bag*. Na figura 6.14, mostra-se a dependência do alcance das curvas calórica para um valor constante da densidade  $\rho = 0.01\sigma^{-2}$  com  $N = 225$  partículas limitadas numa caixa quadrada com densidade linear  $\lambda = 1$  partícula/ $\sigma$ . Percebe-se, prontamente, que há diferenças entre os casos de três dimensões e duas dimensões. No primeiro caso, encontrou-se que se a densidade é suficientemente baixa, então um *mínimo local* na CC está presente para cada  $\alpha$ . Por outro lado, para o caso bidimensional, encontrou-se um *mínimo local* para um potencial de longo alcance  $\alpha = 2$ , e também para um caso de curto alcance ( $\alpha = 3$ , que corresponde a um potencial de curto alcance em  $d = 2$ ). No entanto, o aumento de  $\alpha$  provoca a queda da profundidade do poço, tornando-a quase nula, o que impede a identificação dos valores negativos de  $C_v$  devido às incertezas numéricas envolvidas. Por outro lado, se é considerado somente o alcance do potencial  $\alpha/d$  (como se define na referência [13]) e se compara o que acontece nos sistemas bidimensionais e tridimensionais, percebe-se que há dois comportamentos diferentes para o mesmo valor do alcance do potencial.

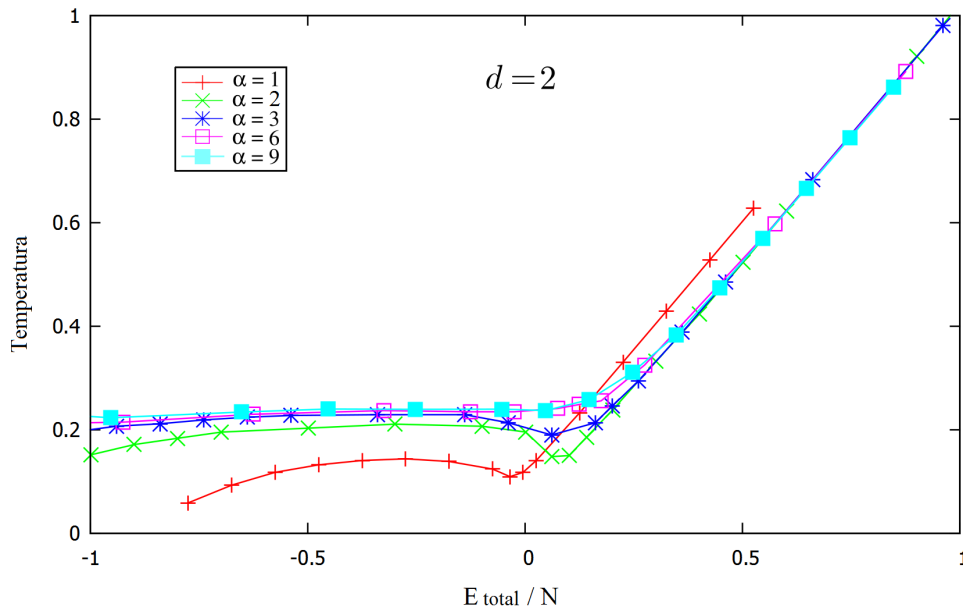


Figura 6.14: Curvas calóricas dependentes do alcance do potencial para  $\rho = 0.01\sigma^{-2}$  e  $d = 2$ .

A figura 6.15 ilustra a evolução temporal da energia cinética média por partícula para sistemas bidimensionais de curto alcance ( $\alpha = 6$ ) e de longo alcance ( $\alpha = 1$ ) com energias especificadas deslocadas correspondentes ao mínimo e a ramos distintos das respectivas curvas calóricas. Pode-se observar a presença de um único platô para o potencial de interação de longo alcance e dois platôs para o potencial de curto alcance. Observa-se também que tanto para  $\alpha = 6$  como para  $\alpha = 1$  a energia cinética no ponto cúspide da curva calórica (veja-se as curvas de cor verde) é baixa, comparada com as energias cinéticas nos ramos das CC.

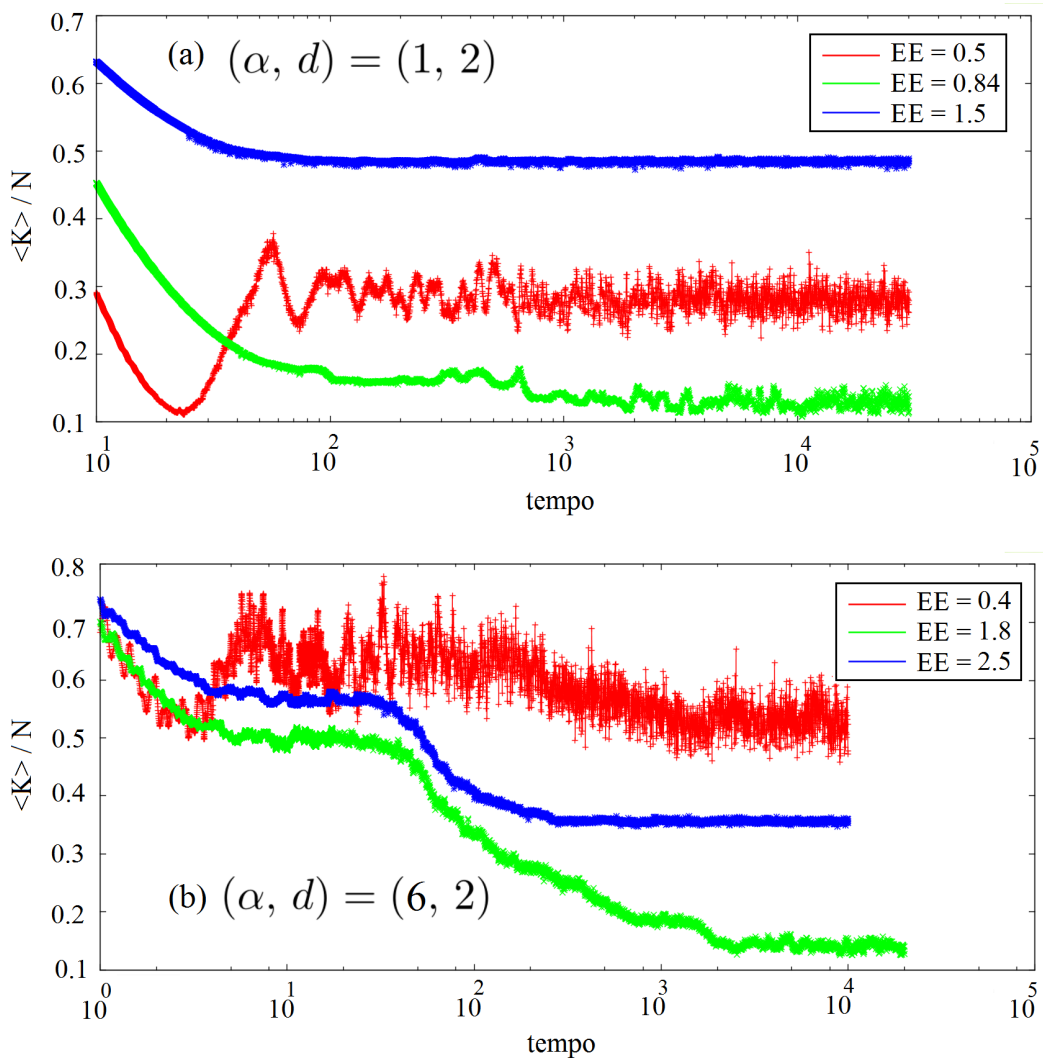


Figura 6.15: Evolução temporal da energia cinética média por partícula para  $d = 2$ . (a) potencial de longo alcance ( $\alpha = 1$ ); (b) potencial de curto alcance ( $\alpha = 6$ ). Para energias especificadas deslocadas correspondentes aos dois ramos e ao mínimo da CC (verde).

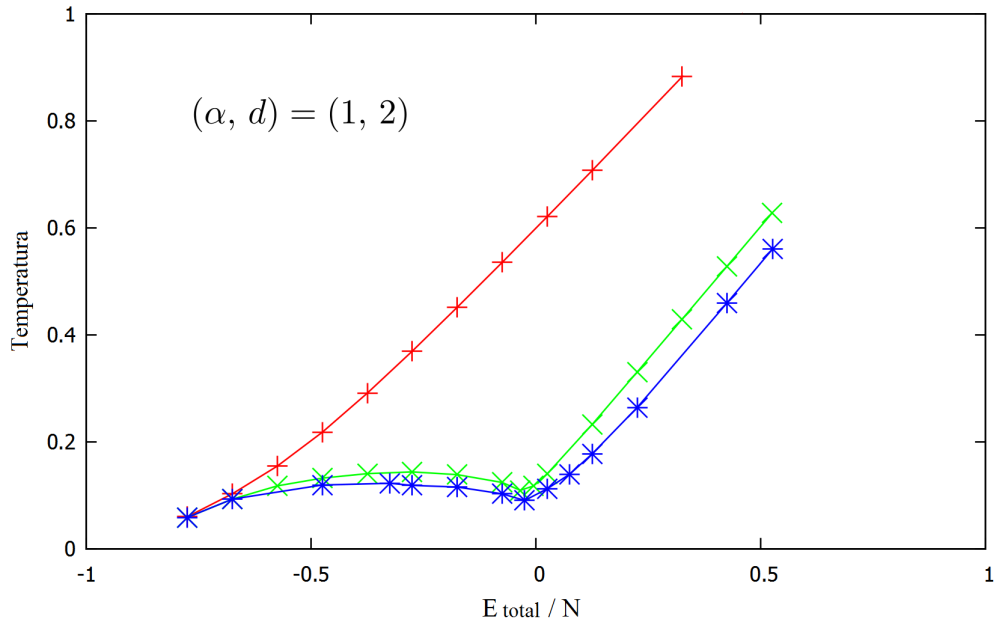


Figura 6.16: Curvas calóricas para  $(\alpha, d) = (1, 2)$  com diferentes densidades:  $\rho = 0.5\sigma^{-3}$  (vermelho),  $\rho = 0.01\sigma^{-3}$  (verde),  $\rho = 0.001\sigma^{-3}$  (azul).

Na figura 6.16, mostra-se o efeito da densidade sobre a curva calórica de um sistema composto de 225 partículas e com interações de longo alcance ( $\alpha = 1, d = 2$ ). O aumento da densidade diminui a região de calor específico negativo. Em densidades muito elevadas, esse efeito desaparece totalmente.

A figura 6.17 ilustra o efeito do tamanho do sistema sobre a curva calórica, variando o número de partículas e mantendo a densidade constante para um sistema com interações de longo alcance ( $\alpha = 1$ ). Observa-se também o crescimento da energia por partícula do ponto de cúspide, definida como a energia de transição entre fases, com o aumento do sistema em escala log-log.

Finalmente, para acompanhar a figura 6.17, ilustra-se, na 6.18 a evolução temporal da energia cinética média por partícula  $\langle K \rangle / N$ , que é equivalente à temperatura, dentro do formalismo usual de Boltzmann-Gibbs. Nota-se que no instante inicial, o sistema está em seu mínimo de energia potencial, ou seja,  $\langle K \rangle / N = E / N$ . Percebe-se um transiente, e, finalmente, o estado estacionário de equilíbrio (neste caso, de Boltzmann-Gibbs).

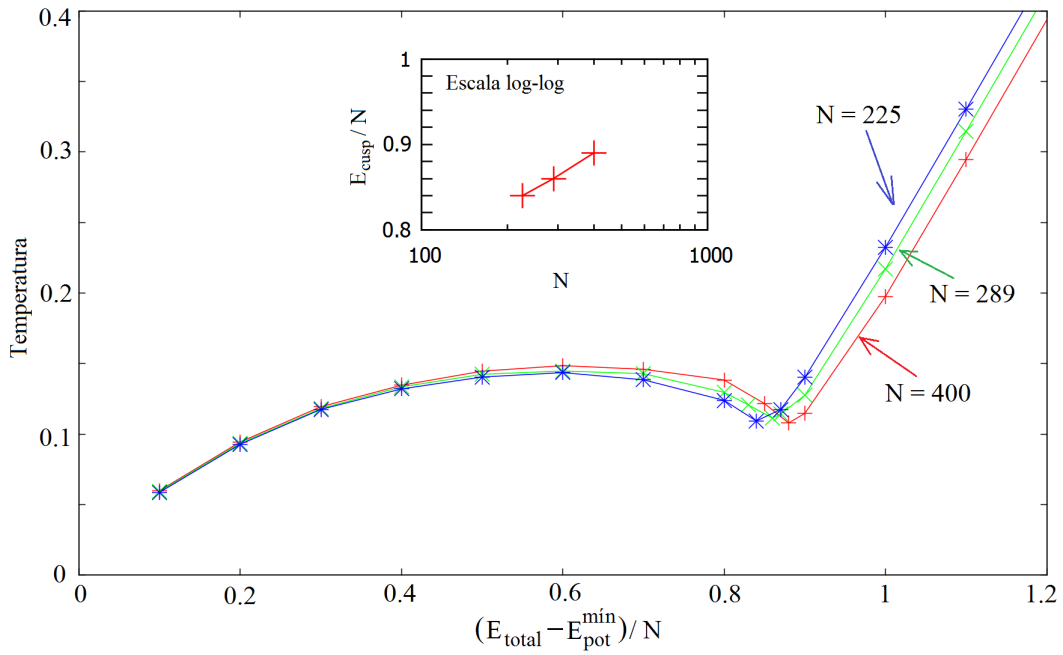


Figura 6.17: Curvas calóricas dependentes do tamanho do sistema para  $(\alpha, d) = (1, 2)$ ,  $N = 225$  (azul),  $N = 289$  (verde),  $N = 400$  (vermelho). Detalhe:  $E_{\text{cusp}}/N$  vs.  $N$  em escala log-log.

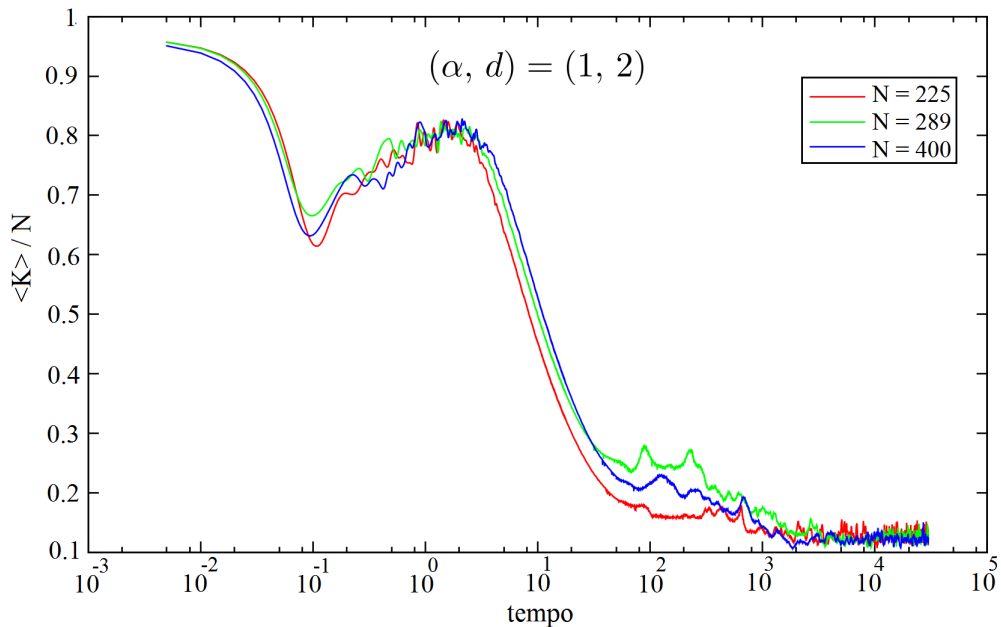


Figura 6.18: Evolução temporal da energia cinética média no ponto cúspide da curva calórica para  $(\alpha, d) = (1, 2)$ ,  $N = 225$  (vermelho),  $N = 289$  (verde),  $N = 400$  (azul).

## Capítulo 7

# Conclusões

“If you’re not part of the solution, you’re part of the precipitate.”

– Henry J. Tillman.

**N**este trabalho, se levou a cabo uma análise numérica detalhada do comportamento termodinâmico dos sistemas finitos confinados em duas e três dimensões, fixando um *ensemble* NVE. Nosso principal objetivo foi estudar o comportamento do calor específico em termos da densidade e a dimensão do sistema. Nós identificamos calores específicos negativos mediante a busca de *mínimos locais* nas curvas calóricas correspondentes. Outro objetivo, não menos importante, era distinguir o acontecimento de uma transição de fase para esses sistemas pequenos mediante o análise de algum observável, como aparece nas figuras 6.13.

Como consequência da análise mencionada, encontramos que a presença de calor específico negativo é uma característica bastante geral presente em sistemas confinados em duas e três dimensões que interagem com potenciais de longo alcance e de curto alcance. Ao utilizar o potencial LJ generalizado, cujo alcance é dado quando o valor do parâmetro  $\alpha$  é fixado, nós encontramos que para sistemas tridimensionais sempre existe um valor da densidade para a qual o sistema mostra um  $C_V$  negativo.

Uma informação muito importante pode ser extraída das figuras 6.11 e 6.16: baseados nas referencias [8, 19, 20], podemos dar uma interpretação da presença do *mínimo*



*local* nas curvas calóricas. Para casos menos densos, o sistema se quebra em fragmentos, pois tem espaço suficiente, e para casos mais densos, o sistema comporta-se como um único *cluster*, mesmo para altas energias.

A energia na cúspide, da curva calórica para sistemas bidimensionais cujo parte atrativa do potencial de interação é  $\propto 1/r^\alpha$ , mostrado na figura 6.17, é função do tamanho do sistema, como reportado em [13].

Pode-se observar, da figura 6.15, que não é possível afirmar que existam dois platôs para sistemas com longo alcance, e sim para sistemas de curto alcance. Não encontrar dois platôs não é uma contradição à conjectura de Tsallis: estes dois platôs podem não aparecer, dependendo das condições iniciais do sistema. Outra possibilidade para a não formação dos platôs é que o tempo de simulação não tenha sido suficiente para enxergarmos a mudança de platô na energia cinética. Como mostrado em [21], esse tempo pode ser muito grande.

# Referências Bibliográficas

- [1] S. Abe. A note on the  $q$ -deformation-theoretic aspect of the generalized entropies in nonextensive physics. *Physics Letters A*, 224(6):326, 1997.
- [2] S. Abe and A. K. Rajagopal. Scaling relations in equilibrium nonextensive thermostatics. *Physics Letters A*, 337(4):292, 2005.
- [3] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Oxford University Press, 1989.
- [4] J-J Aly. Minimum energy/maximum entropy states of a self-gravitating system. In *N-body problems and gravitational dynamics*, volume 1, page 19, 1993.
- [5] C. Anteneodo and C. Tsallis. Two-dimensional turbulence in pure-electron plasma: A nonextensive thermostatical description. *Journal of Molecular Liquids*, 71(2):255, 1997.
- [6] C. Anteneodo and C. Tsallis. Breakdown of exponential sensitivity to initial conditions: Role of the range of interactions. *Physical Review Letters*, 80(24):5313, 1998.
- [7] B. M. Axilrod and E. Teller. Interaction of the Van der Waals type between three atoms. *The Journal of Chemical Physics*, 11(6):299, 1943.
- [8] P. Balenzuela. *Criticalidad y No-linealidad en Fragmentación*. PhD thesis, Tesis de doctorado. Universidad de Bueno Aires, 2002.

- [9] B. M. Boghosian. Thermodynamic description of the relaxation of two-dimensional turbulence using Tsallis statistics. *Physical Review E*, 53(5):4754, 1996.
- [10] B. M. Boghosian. Navier-Stokes equations for generalized thermostatistics. *Brazilian journal of physics*, 29(1):91, 1999.
- [11] L. Boltzmann. Über die Beziehung eines allgemeinen mechanischen Satzes zum zweiten Hauptsatze der Wärmetheorie. In *Kinetische Theorie II*, pages 240–247. Springer, 1970.
- [12] E. P. Borges. *Manifestações dinâmicas e termodinâmicas de sistemas nao-extensivos*. PhD thesis, Tese de Doutorado. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 2004.
- [13] E. P. Borges and C. Tsallis. Negative specific heat in a Lennard-Jones-like gas with long-range interactions. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 305(1):148, 2002.
- [14] G. E. P. Box and M. E. Muller. A note on the generation of random normal deviates. *The Annals of Mathematical Statistics*, 29(2):610, 1958.
- [15] B. J. C. Cabral and C. Tsallis. Metastability and weak mixing in classical long-range many-rotator systems. *Physical Review E*, 66(6):065101, 2002.
- [16] H. B. Callen. *Thermodynamics & an introduction to thermostatistics*. Student Edition. Wiley India Pvt. Limited, 2006.
- [17] M. Campisi and D. H. Kobe. Derivation of the Boltzmann principle. *American Journal of Physics*, 78:608, June 2010.
- [18] S. A. Cannas, C. M. Lapilli, and D. A. Stariolo. Testing boundary conditions efficiency in simulations of long-range interacting magnetic models. *International Journal of Modern Physics C*, 15(01):115, 2004.
- [19] A. Chernomoretz, M. Ison, S. Ortiz, and C. O. Dorso. Nonequilibrium effects in fragmentation. *Physical Review C*, 64(2):024606, 2001.

- [20] A. Chernomoretz, P. Balenzuela, and C. O. Dorso. Classical drop phase diagram and correlations in phase space. *Nuclear Physics A*, 723(1):229, 2003.
- [21] L. J. L. Cirto, Vladimir R. V. Assis, and C. Tsallis. Influence of the interaction range on the thermostatics of a classical many-body system. *Physica A*, 2013.
- [22] A. Compte and D. Jou. Non-equilibrium thermodynamics and anomalous diffusion. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 29(15):4321, 1996.
- [23] M. Coraddu, G. Kaniadakis, A. Lavagno, M. Lissia, G. Mezzorani, and P. Quarati. Thermal distributions in stellar plasmas, nuclear reactions and solar neutrinos. *Brazilian Journal of Physics*, 29(1):153, 1999.
- [24] U. M. S. Costa, M. L. Lyra, A. R. Plastino, and C. Tsallis. Power-law sensitivity to initial conditions within a logisticlike family of maps: Fractality and nonextensivity. *Physical Review E*, 56(1):245, 1997.
- [25] E. M. F. Curado and C. Tsallis. Generalized statistical mechanics: Connection with thermodynamics. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 24(2):L69, 1991.
- [26] S. Curilef. A long-range ferromagnetic spin model with periodic boundary conditions. *Physics Letters A*, 299(4):366, 2002.
- [27] M. d'Agostino, F. Gulminelli, P. Chomaz, M. Bruno, F. Cannata, R. Bougault, F. Gramegna, I. Iori, N. Le Neindre, G. V. Margagliotti, et al. Negative heat capacity in the critical region of nuclear fragmentation: an experimental evidence of the liquid-gas phase transition. *Physics Letters B*, 473(3):219, 2000.
- [28] M. S. Daw and M. I. Baskes. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Physical Review B*, 29(12):6443, 1984.
- [29] A. M. C. de Souza and C. Tsallis. Student's  $t$ - and  $r$ -distributions: Unified derivation from an entropic variational principle. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 236(1):52, 1997.

- [30] D. Donnelly and E. Rogers. Symplectic integrators: An introduction. *American Journal of Physics*, 73:938, 2005.
- [31] A. Einstein. Zur allgemeinen molekularen Theorie der Wärme. *Annalen der Physik*, 319(7):354–362, 1904.
- [32] Hershey Foo, Myrtle y Bar. Haha. 3, 1992.
- [33] E. Forest and R. D. Ruth. Fourth-order symplectic integration. *Physica D: Non-linear Phenomena*, 43(1):105, 1990.
- [34] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding molecular simulation: From algorithms to applications*. Elsevier, 2001.
- [35] J. E. Gentle. *Random Number Generation and Monte Carlo Methods*. Statistics and Computing. Springer, 2003.
- [36] J. W. Gibbs. *Elementary principles in statistical mechanics: Developed with especial reference to the rational foundation of thermodynamics*. Cambridge University Press, 1902.
- [37] D. H. E. Gross. Statistical decay of very hot nuclei-the production of large clusters. *Reports on Progress in Physics*, 53(5):605, 1990.
- [38] D. H. E. Gross. *Microcanonical Thermodynamics: Phase transitions in "small" systems*. World Scientific, 2001.
- [39] D. H. E. Gross and M. E. Madjet. Cluster fragmentation, a laboratory for thermodynamics and phase-transitions in particular. In *AIP Conference Proceedings*, volume 416, page 203, 1997.
- [40] R. P. Gupta. Lattice relaxation at a metal surface. *Physical Review B*, 23(12):6265, 1981.
- [41] J. M. Haile. *Molecular dynamics simulation: Elementary methods*. John Wiley & Sons, Inc., 1992.
- [42] D. W. Heermann. *Computer-Simulation Methods*. Springer, 1990.

- [43] T.L. Hill. *Statistical Mechanics: Principles and selected applications*. McGraw-Hill, 1956.
- [44] A. Hinchliffe. *Modelling molecular structures*. John Wiley, 2000.
- [45] R. W. Hockney and J. W. Eastwood. *Computer simulation using particles*. CRC Press, 2010.
- [46] K. Huang. *Introduction to statistical physics*. CRC Press, 2001.
- [47] M. Ison, P. Balenzuela, A. Bonasera, and C. O. Dorso. Dynamical properties of constrained drops. *The European Physical Journal A-Hadrons and Nuclei*, 14(4):451, 2002.
- [48] F. H. Jackson. On  $q$ -Functions and a certain Difference Operator. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, 46(02):253, 1909.
- [49] K. W. Jacobsen, J. K. Norskov, and M. J. Puska. Interatomic interactions in the effective-medium theory. *Physical Review B*, 35(14):7423, 1987.
- [50] G. Kaniadakis, A. Lavagno, and P. Quarati. Generalized statistics and solar neutrinos. *Physics Letters B*, 369(3):308, 1996.
- [51] R. Knop. Remark on algorithm 334 [g5]: Normal random deviates. *Communications of the ACM*, 12(5):281, 1969.
- [52] R. Kubo. *Thermodynamics: An advanced course with problems and solutions*. North-Holland Pub. Co., 1976.
- [53] A. R. Leach and D. Schomburg. *Molecular modelling: Principles and applications*. Longman London, 1996.
- [54] T. D. Lee and C.-N. Yang. Statistical theory of equations of state and phase transitions. ii. Lattice gas and Ising model. *Physical Review*, 87(3):410, 1952.
- [55] J. E. Lennard-Jones. On the forces between atoms and ions. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 109(752):584, 1925.

- [56] E. H. Lieb and J. Yngvason. The physics and mathematics of the second law of thermodynamics. *Physics Reports*, 310(1):1–96, 1999.
- [57] Teik-Cheng Lim. The relationship between lennard-jones (12-6) and morse potential functions. *Interactions*, 16:17, 2003.
- [58] M. L. Lyra and C. Tsallis. Nonextensivity and multifractality in low-dimensional dissipative systems. *Physical Review Letters*, 80(1):53, 1998.
- [59] A. M. Mariz. On the irreversible nature of the Tsallis and Renyi entropies. *Physics Letters A*, 165(5):409, 1992.
- [60] G. Marsaglia and T. A. Bray. A convenient method for generating normal variables. *Siam Review*, 6(3):260, 1964.
- [61] E. Melby, L. Bergholt, M. Guttormsen, M. Hjorth-Jensen, F. Ingebretsen, S. Messelt, J. Rekstad, A. Schiller, S. Siem, and S. W. Odegard. Observation of thermodynamical properties in the  $^{162}\text{Dy}$ ,  $^{166}\text{Er}$ , and  $^{172}\text{Yb}$  nuclei. *Physical Review Letters*, 83(16):3150, 1999.
- [62] G. Mie. Zur kinetischen Theorie der einatomigen Körper. *Annalen der Physik*, 316(8):657, 1903.
- [63] P. M. Morse. Diatomic molecules according to the wave mechanics. ii. Vibrational levels. *Physical Review*, 34(1):57, 1929.
- [64] A. R. R. Papa and C. Tsallis. Imitation games: Power-law sensitivity to initial conditions and nonextensivity. *Physical Review E*, 57(4):3923, 1998.
- [65] R.K. Pathria and P.D. Beale. *Statistical Mechanics*. Elsevier Science, 2011.
- [66] O. Penrose. *Foundations Of Statistical Mechanics: A Deductive Treatment*. Dover Books on Physics Series. Dover Publications, 2005.
- [67] A. R. Plastino and A. Plastino. Stellar polytropes and Tsallis' entropy. *Physics Letters A*, 174(5):384, 1993.

- [68] A. R. Plastino and A. Plastino. Information theory, approximate time dependent solutions of Boltzmann's equation and Tsallis' entropy. *Physics Letters A*, 193(3): 251, 1994.
- [69] A. R. Plastino and A. Plastino. Non-extensive statistical mechanics and generalized Fokker-Planck equation. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 222(1):347, 1995.
- [70] J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, and E.G. de Azevedo. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. Prentice-Hall international series in the physical and chemical engineering sciences. Pearson Education, 1998.
- [71] J. D. Ramshaw. H-theorems for the Tsallis and Renyi entropies. *Physics Letters A*, 175(3):169, 1993.
- [72] J. D. Ramshaw. Irreversibility and generalized entropies. *Physics Letters A*, 175(3):171, 1993.
- [73] L. E. Reichl and I. Prigogine. *A modern course in statistical physics*, volume 71. University of Texas Press Austin, 1980.
- [74] R. J. Sadus. *Molecular Simulation of Fluids*. Elsevier, 2002.
- [75] M. Schmidt, R. Kusche, W. Kronmüller, B. von Issendorff, and H. Haberland. Experimental determination of the melting point and heat capacity for a free cluster of 139 sodium atoms. *Physical Review Letters*, 79(1):99, 1997.
- [76] M. Schmidt, R. Kusche, T. Hippler, J. Donges, W. Kronmüller, B. Von, and H. Haberland. Negative heat capacity for a cluster of 147 sodium atoms. *Physical Review Letters*, 86(7):1191, 2001.
- [77] C. E. Shannon and W. Weaver. A mathematical theory of communication, 1948.
- [78] F. A. Tamarit, S. A. Cannas, and C. Tsallis. Sensitivity to initial conditions in the Bak-Sneppen model of biological evolution. *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, 1(4):545, 1998.



- [79] W. J. Thistleton, J. A. Marsh, K. Nelson, and C. Tsallis. Generalized Box–Müller Method for Generating. *Information Theory, IEEE Transactions on*, 53(12):4805, 2007.
- [80] U. Tirnakli, C. Tsallis, and M. L. Lyra. Circular-like maps: Sensitivity to the initial conditions, multifractality and nonextensivity. *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, 11(2):309, 1999.
- [81] C. Tsallis. Nonextensive Statistical Mechanics and Thermodynamics. URL <http://tsallis.cat.cbpf.br/biblio.htm>.
- [82] C. Tsallis. Possible generalization of Boltzmann-Gibbs statistics. *Journal of Statistical Physics*, 52(1-2):479, 1988.
- [83] C. Tsallis. What are the numbers that experiments provide. *Quimica Nova*, 17(468):120, 1994.
- [84] C. Tsallis. Nonextensive thermostats and fractals. *Fractals*, 3(03):541, 1995.
- [85] C. Tsallis. Some comments on Boltzmann-Gibbs statistical mechanics. *Chaos, Solitons & Fractals*, 6:539, 1995.
- [86] C. Tsallis. Nonextensive statistics: Theoretical, experimental and computational evidences and connections. *Brazilian Journal of Physics*, 29(1):1, 1999.
- [87] C. Tsallis. *Introduction to Nonextensive Statistical Mechanics: Approaching a complex world*. Springer New York, 2009.
- [88] C. Tsallis and D. J. Bukman. Anomalous diffusion in the presence of external forces: Exact time-dependent solutions and their thermostats basis. *Physical Review E*, 54(3):R2197, 1996.
- [89] C. Tsallis, G. Deutscher, and R. Maynard. *On probabilities and information: The envelope game*. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 1994.
- [90] C. Tsallis, A. M. C. de Souza, and R. Maynard. Derivation of Lévy-type anomalous superdiffusion from generalized statistical mechanics. In *Lévy flights and related topics in Physics*, page 269. Springer, 1995.

- [91] C. Tsallis, S. V. F. Levy, A. M. C. Souza, and R. Maynard. Statistical-mechanical foundation of the ubiquity of lévy distributions in nature. [Errata: Phys. Rev. Lett. 77:5442, 1996]. *Physical Review Letters*, 75(20):3589, 1995.
- [92] B. P. Vollmayr-Lee and E. Luijten. Kac-potential treatment of nonintegrable interactions. *Physical Review E*, 63(3):031108, 2001.
- [93] R. L. Whetten and P. Labastie. Statistical thermodynamics of the cluster solid-liquid transition. *Physical Review Letters*, 65(13):1567, 1990.
- [94] Wikipedia. Box-Muller transform. URL [http://en.wikipedia.org/wiki/Box%E2%80%93Muller\\_transform](http://en.wikipedia.org/wiki/Box%E2%80%93Muller_transform).
- [95] S. Yip. Microscopic Theory of Transport. URL <http://ocw.mit.edu/courses/nuclear-engineering/22-103-microscopic-theory-of-transport-fall-2003/index.htm>.
- [96] H. Yoshida. Recent progress in the theory and application of symplectic integrators. In *Qualitative and Quantitative Behaviour of Planetary Systems*, page 27. Springer, 1993.
- [97] D. H. Zanette and P. A. Alemany. Thermodynamics of anomalous diffusion. *Physical Review Letters*, 75(3):366, 1995.

## Apêndice A

# Geração das posições iniciais em duas dimensões

“Você realmente não entende algo se não consegue explicá-lo para sua avó.”

– *Albert Einstein.*

Para a formação das redes de Bravais bidimensionais com uma determinada forma geométrica na sua fronteira, constrói-se uma progressão aritmética de segunda ordem, que relaciona a forma da fronteira com o número de partículas dentro da rede.<sup>1</sup> Deve-se lembrar que o termo geral  $a_n$  de uma progressão aritmética de segunda ordem,

$$\begin{array}{ccccccc} a_1 & a_2 & a_3 & a_4 & \dots & a_n & \\ & \underbrace{\hspace{1.5em}} & \underbrace{\hspace{1.5em}} & & & & \\ & d_1 & d_2 & d_3 & & & \\ & \underbrace{\hspace{1.5em}} & \underbrace{\hspace{1.5em}} & & & & \\ & r & r & & & & \end{array},$$

é dado por

$$a_n = \left(\frac{r}{2}\right) n^2 + \left(d_1 - \frac{3}{2}r\right) n + (r - d_1 + a_1). \quad (\text{A.1})$$

Em seguida, estuda-se a rede de Bravais triangular<sup>2</sup> com forma geométrica externa triangular e hexagonal.

<sup>1</sup>Uma progressão aritmética de segunda ordem é uma sequência de números em que as diferenças entre os termos consecutivos seguem uma progressão aritmética.

<sup>2</sup>Uma rede triangular é invariante sob reflexões nos eixos  $x$  e  $y$  e para rotações de  $\pi/3$  (rotação de multiplicidade-3).

## A.1 Forma geométrica triangular

Nesse caso, é possível achar uma relação entre o número de linhas horizontais (LH), contidas no triângulo, e o número total de partículas distribuídas, como é mostrado na figura A.1.

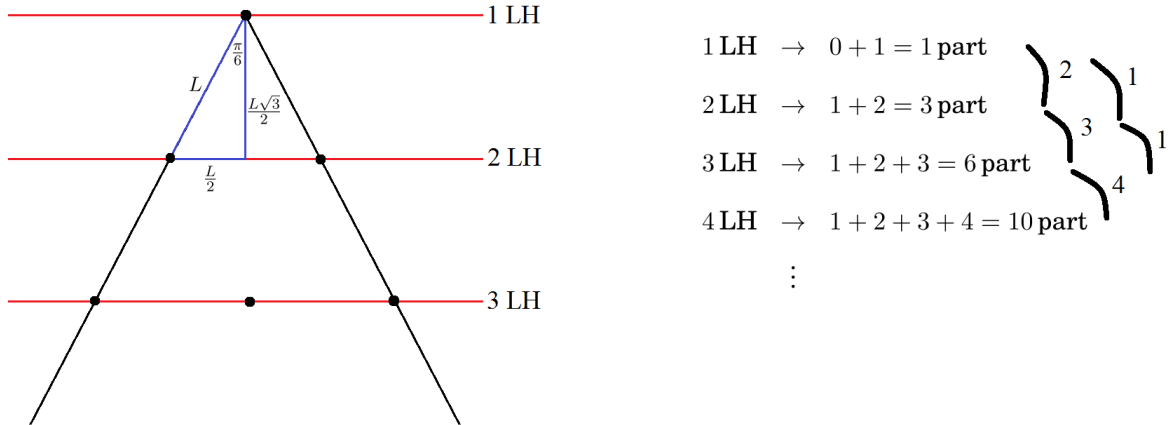


Figura A.1: Forma geométrica triangular.

Da progressão aritmética na figura A.1 e a equação A.1, obtém-se

$$\begin{aligned}
 N &= \frac{1}{2}n^2 + \left(2 - \frac{3}{2}\right)n + (1 - 2 + 1), \\
 0 &= n^2 + n - 2N, \\
 n &= \frac{-1 + \sqrt{1 + 8N}}{2}.
 \end{aligned}
 \left\{ \begin{array}{l} n : \text{ nro. de linhas horizontais.} \\ N : \text{ nro. de partículas.} \end{array} \right. \quad (\text{A.2})$$

## A.2 Forma geométrica hexagonal

Nesse caso, é possível achar uma relação entre a  $n$ -ésima linha horizontal ( $n$  LH), que contem  $n$  partículas, e o número total de partículas distribuídas, como se mostra na figura A.2.

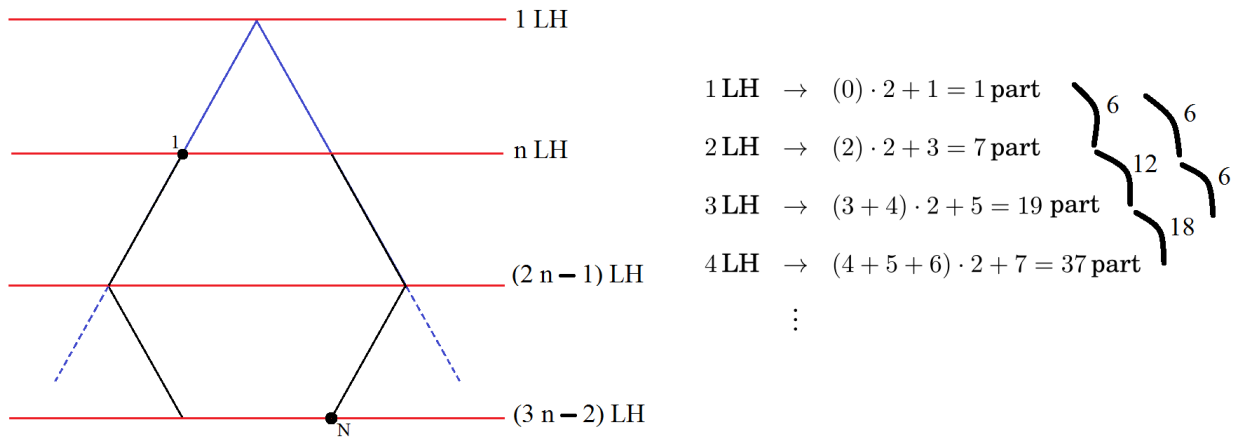


Figura A.2: Forma geométrica hexagonal.

Da progressão aritmética na figura A.2 e a equação A.1, obtém-se

$$\begin{aligned}
 N &= \frac{6}{2}n^2 + \left(6 - \frac{3 \cdot 6}{2}\right)n + (6 - 6 + 1), \\
 0 &= 3n^2 - 3n + (1 - N), \\
 n &= \frac{3 + \sqrt{12N - 3}}{6}. \quad \left\{ \begin{array}{l} n : \text{ nro. de partículas na 1ra. LH.} \\ N : \text{ nro. de partículas.} \end{array} \right. \quad (\text{A.3})
 \end{aligned}$$

Das equações A.2 e A.3 é possível obter o número exato de partículas que formam, respectivamente, uma figura triangular e hexagonal.

Em seguida, é dada uma implementação em código Fortran 95 das redes bidimensionais usadas na simulação.

```

1  !=====
2  SUBROUTINE RETICULO(Lattice ,side ,wall ,qx ,qy ,Npart)
3  !-----
4  !QX0,QY0: posições distantes das paredes em 5 unidades.
5  IMPLICIT NONE
6  INTEGER:: lh1,lh,lv ,ipoint ,lattice ,Npart,i ,j
7  REAL*8:: qx(Npart),qy(Npart),espacio ,wall
8  REAL*8:: h,qx0,qy0,level ,raiz3 ,lh2 ,side2 ,side
9  side2=side/2.0
10 raiz3=dsqrt(3.D0)
11 IF (lattice == 0) THEN
12     !REDE INTERNA TRIANGULAR FORMA EXTERNA HEXÁGONO.
13     qx0 = side2
14     qy0 = side-wall
15     level=(3.D0 + dsqrt(12.D0*db1e(Npart)-3.D0))/6.D0
16     lh = idint(dint(level))
17     lh1 = lh*(3*lh-1)/2.D0
18
19     ipoint = 0
20     qx0 = qx0 - espacio*lh/2.D0
21     qy0 = qy0 - espacio*lh*raiz3/2.D0
22     DO j = lh,2*lh-1
23         DO i =1,j
24             ipoint = ipoint + 1
25             IF(ipoint <= lh1) THEN
26                 qx(ipoint) = qx0 + dble(i-1)*espacio
27                 qy(ipoint) = qy0
28             END IF
29         END DO
30     END DO
31     qx0 = qx0 - espacio/2.D0
32     qy0 = qy0 - espacio*raiz3/2.D0
33
34     qx0 = qx0 + espacio
35     qy0 = qy0

```

```

36
37     DO j = 2*lh-2, lh, -1
38         DO i = 1, j
39             ipoint = ipoint + 1
40             IF (ipoint <= Npart) THEN
41                 qx(ipoint) = qx0 + dble(i-1)*espacio
42                 qy(ipoint) = qy0
43             END IF
44         END DO
45         qx0 = qx0 + espacio/2.D0
46         qy0 = qy0 - espacio*raiz3/2.D0
47     END DO
48 END IF
49
50 IF(lattice==1) THEN
51     !REDE INTERNA TRIANGULAR FORMA EXTERNA TRIANGULO.
52     qx0=side2
53     qy0=side-wall
54     level=(-1.d0+dsqrt(1.d0+8.d0*dble(Npart)))/2.d0
55     lv=idint(dint(level))
56
57     ipoint=0
58     DO j=1,lv
59         DO i=1,j
60             ipoint=ipoint+1
61             IF(ipoint <= Npart) then
62                 qx(ipoint)=qx0+dble(i-1)*espacio
63                 qy(ipoint)=qy0
64             ENDIF
65         ENDDO
66         qx0=qx0-espacio/2.d0
67         qy0=qy0-espacio*raiz3/2.d0
68     ENDDO
69 ENDIF
70
71 IF (lattice == 2) THEN
72     !RETICULO CUADRADO

```

```

73     qx0 = wall
74     qy0 = side - wall
75     level = dsqrt(dble(Npart))
76     lv = idint(dint(level))
77     IF (mod(int(level),1) == 0.) THEN
78         lh = lv
79     ELSE
80         lh = lv + 1
81     END IF
82     ipoint = 0
83     DO j = 1,lv
84         DO i = 1,lh
85             ipoint = ipoint + 1
86             IF (ipoint <= Npart) THEN
87                 qx(ipoint) = qx0 + dble(i-1)*espacio
88                 qy(ipoint) = qy0
89             END IF
90         END DO
91         qy0 = qy0 - espacio
92     END DO
93     DO i=ipoint+1,Npart
94         qx(i) = qx0 + dble(i-ipoint-1)*espacio
95         qy(i) = qy0
96     END DO
97     ENDIF
98     ENDSUBROUTINE

```



## Apêndice B

# Potencial de uma caixa quadrada com paredes contínuas

“A Física está para a Matemática, assim como o sexo está para a masturbação.”

– *Richard Feynman.*

Com objetivo de simular, o mais próximo da realidade, um sistema de partículas bidimensional dentro de uma caixa com paredes repulsivas, implementou-se nesta tese um código em Fortran 95 que pode simular uma caixa quadrada cujas paredes moles, de comprimento  $L$  e densidade linear de partículas  $\lambda$ , tem um potencial repulsivo de curto alcance que se comporta a pequenas distâncias como  $r^{-12}$ .

Inicialmente, será determinado o potencial elétrico  $V$  no ponto  $P(h, k)$ , produzido por uma barra de comprimento  $L$  e densidade linear de partículas  $\lambda$ .

Para esse cálculo, foi considerado um elemento de comprimento  $dx_1$  da barra, como mostra a figura B.1. O número de partículas desse elemento é dada por

$$dN = \lambda dx_1. \tag{B.1}$$

Esse elemento produz um potencial elétrico  $dV$  no ponto  $P(h, k)$ , que está a uma distância  $r = \left[ (x_1 - h)^2 + k^2 \right]^{1/2}$  do elemento. Tratando o mesmo como uma massa

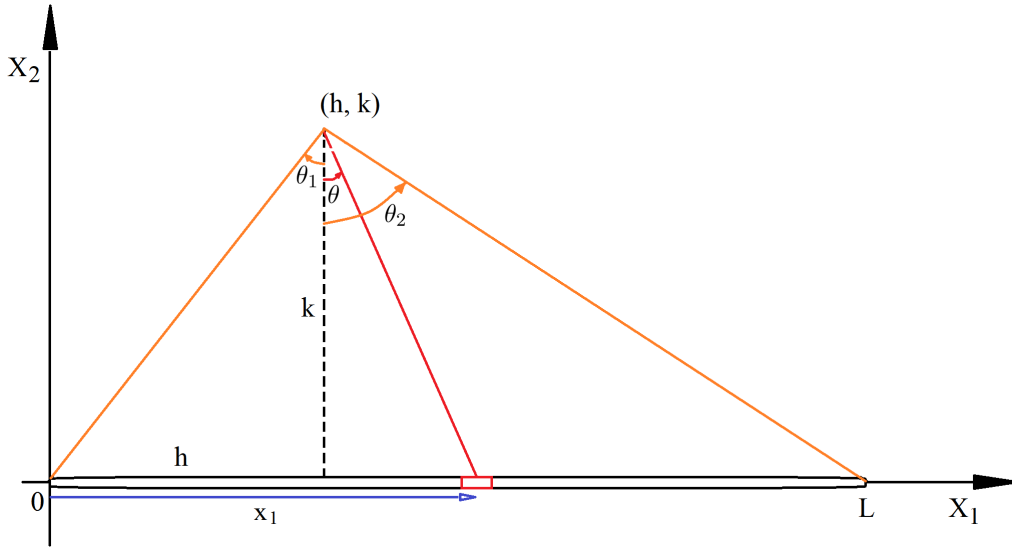


Figura B.1: Barra de comprimento  $L$  e densidade linear de partículas  $\lambda$  uniforme.

pontual, pode-se usar a equação 6.10 para escrever o potencial  $dV$  como

$$\begin{aligned} dV_{parede} &= \frac{dN}{r^{12}}, \\ &= \frac{\lambda dx_1}{\left[ (x_1 - h)^2 + k^2 \right]^6}. \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

Agora, calcula-se o potencial total  $V_{parede}$ , produzido pela barra no ponto  $P$ , integrando a equação B.2 ao longo da barra, de  $x_1 = 0$  a  $x_1 = L$ , fazendo a mudança de variável  $x_1 - h = k \tan(\theta)$ . O resultado é o seguinte:

$$\begin{aligned} V_{parede} &= \int_0^L \frac{\lambda dx_1}{\left[ (x_1 - h)^2 + k^2 \right]^6}, \\ &= \int_{\theta_1}^{\theta_2} \frac{\lambda k \sec^2(\theta) d\theta}{(k^2 \sec^2(\theta))^6}, \\ &= \frac{\lambda}{k^{11}} \int_{\theta_1}^{\theta_2} \cos^{10}(\theta) d\theta. \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

É possível calcular a força correspondente ao potencial  $V_{parede}$  usando a equação  $\vec{F} = -\nabla_{\vec{r}_i} V$ . Da equação B.3, pode-se observar que  $V_{parede} = \int_0^L f(x_1, h, k) dx_1$ , sendo ne-

cessário utilizar a regra de Leibniz das integrais

$$\frac{d}{d\theta} \left( \int_{a(\theta)}^{b(\theta)} f(x, \theta) dx \right) = \int_{a(\theta)}^{b(\theta)} f_{\theta}(x, \theta) dx + f(b(\theta), \theta) b'(\theta) - f(a(\theta), \theta) a'(\theta), \quad (\text{B.4})$$

para obter as componentes da força no ponto  $P(h, k)$ . As componentes  $x_1$  e  $x_2$  de  $\vec{F}$  obtidas são

$$\begin{aligned} F_{x_1} &= \frac{\lambda}{k^{12}} (\cos^{12}(\theta_2) - \cos^{12}(\theta_1)), \\ F_{x_2} &= \frac{12\lambda}{k^{12}} \int_{\theta_1}^{\theta_2} \cos^{12}(\theta) d\theta. \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

Para determinar o potencial elétrico  $V$  num ponto interior  $P(h, k)$ , produzido por uma caixa quadrada de comprimento  $L$  e densidade linear de partículas  $\lambda$ , supõe-se que a caixa é formada por barras de comprimento  $L$  e densidade linear de partículas  $\lambda$ , nas quais poderão ser usadas as equações B.3 e B.5. O procedimento, ilustrado na figura B.2, permite obter os seguintes resultados

$$\begin{aligned} V_{parede} &= \frac{\lambda}{k^{11}} \int_{\theta_1^0}^{\theta_2^0} \cos^{10}(\theta) d\theta + \frac{\lambda}{h^{11}} \int_{\theta_1^1}^{\theta_2^1} \cos^{10}(\theta) d\theta \\ &+ \frac{\lambda}{(L-k)^{11}} \int_{\theta_1^2}^{\theta_2^2} \cos^{10}(\theta) d\theta + \frac{\lambda}{(L-h)^{11}} \int_{\theta_1^3}^{\theta_2^3} \cos^{10}(\theta) d\theta, \\ F_{x_1} &= \frac{\lambda}{k^{12}} (\cos^{12}(\theta_2^0) - \cos^{12}(\theta_1^0)) + \frac{12\lambda}{h^{12}} \int_{\theta_1^1}^{\theta_2^1} \cos^{12}(\theta) d\theta \\ &- \frac{\lambda}{(L-k)^{12}} (\cos^{12}(\theta_2^2) - \cos^{12}(\theta_1^2)) - \frac{12\lambda}{(L-h)^{12}} \int_{\theta_1^3}^{\theta_2^3} \cos^{12}(\theta) d\theta, \\ F_{x_2} &= \frac{12\lambda}{k^{12}} \int_{\theta_1^0}^{\theta_2^0} \cos^{12}(\theta) d\theta - \frac{\lambda}{h^{12}} (\cos^{12}(\theta_2^1) - \cos^{12}(\theta_1^1)) \\ &- \frac{12\lambda}{(L-k)^{12}} \int_{\theta_1^2}^{\theta_2^2} \cos^{12}(\theta) d\theta + \frac{\lambda}{(L-h)^{12}} (\cos^{12}(\theta_2^3) - \cos^{12}(\theta_1^3)). \end{aligned}$$

Onde  $\theta_1^0 = \arctan\left(\frac{-h}{k}\right)$ ,  $\theta_2^0 = \arctan\left(\frac{L-h}{k}\right)$ ,  $\theta_1^1 = \arctan\left(\frac{k-L}{h}\right)$ ,  $\theta_2^1 = \arctan\left(\frac{k}{h}\right)$ ,  $\theta_1^2 = \arctan\left(\frac{h-L}{L-k}\right)$ ,  $\theta_2^2 = \arctan\left(\frac{h}{L-k}\right)$ ,  $\theta_1^3 = \arctan\left(\frac{-k}{L-h}\right)$ ,  $\theta_2^3 = \arctan\left(\frac{L-k}{L-h}\right)$ .

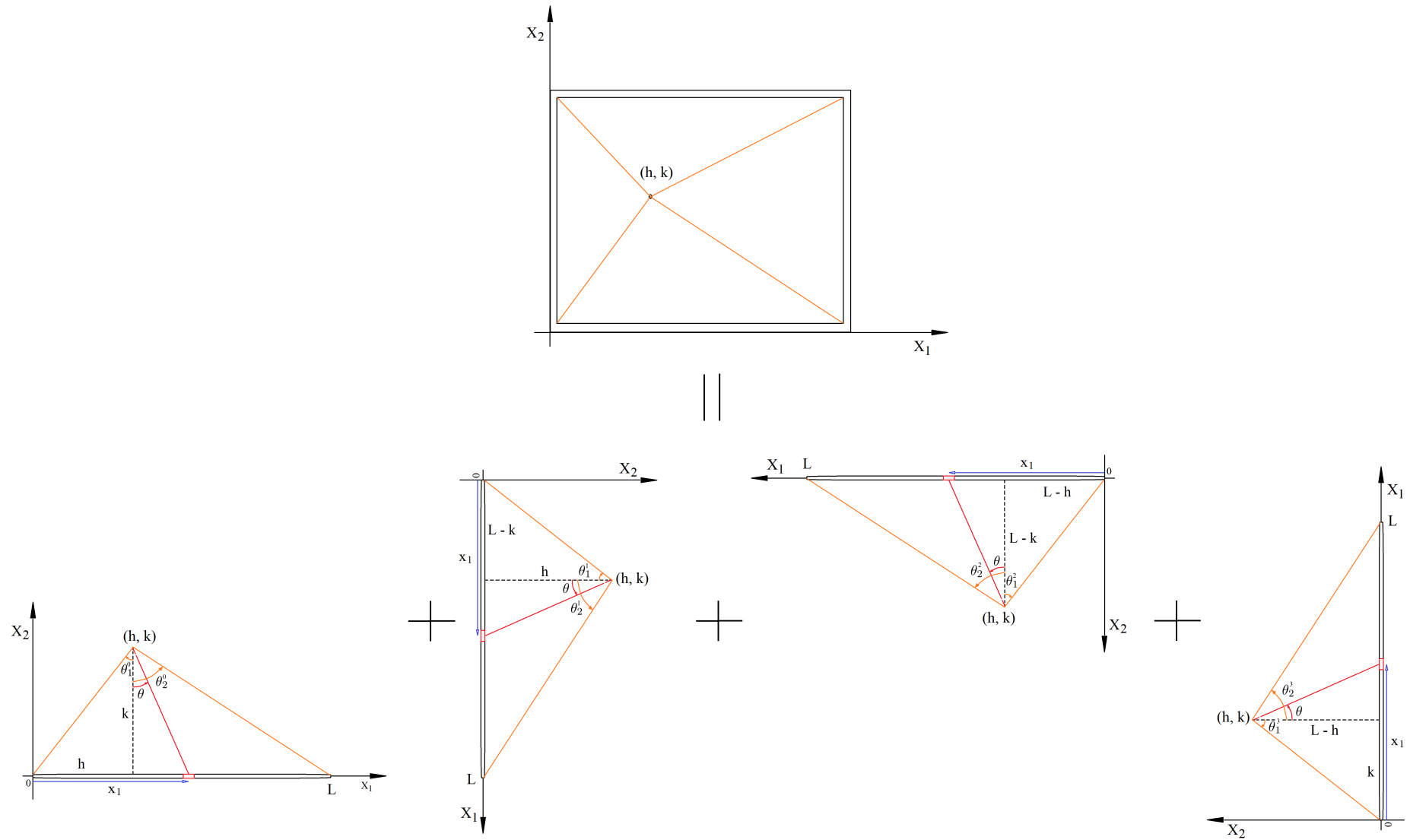


Figura B.2: Decomposição das paredes de uma caixa quadrada em barras de comprimento  $L$ .

## Apêndice C

# Transformação de Box-Muller

“Saiba como resolver cada problema que já foi resolvido.”

– Richard Feynman

A transformação de Box-Muller é um método de amostragem de números pseudo aleatórios para gerar pares de números aleatórios independentes com distribuição normal padrão<sup>1</sup>, dada uma fonte de números aleatórios independentes uniformemente distribuídos.

Isso é expressado comumente em duas formas. A forma básica, dada por Box and Muller [14], toma duas amostras de uma distribuição uniforme no intervalo  $(0, 1]$  e os atribui a duas amostras com distribuição normal *padrão*. A forma polar, proposta por Marsaglia [60], toma duas amostras de um intervalo diferente,  $[-1, 1]$ , e os atribui a duas amostras normalmente distribuídas evitando o uso de funções seno ou cosseno.

Por conseguinte, a ênfase é dirigida à forma polar da transformação e proporciona-se um pequeno algoritmo.

---

<sup>1</sup>uma distribuição normal *standard* ou padrão tem expectativa zero e variância unitária.

## C.1 Forma Básica

O método de Box-Muller [14] é um método brilhante para obter duas variáveis aleatórias normais padrão independentes a partir de dois uniformes independentes. Baseia-se no truque familiar para calcular

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2/2} dx. \quad (\text{C.1})$$

Isto não pode ser calculado mediante "integração" - a integral indefinida não tem uma expressão algébrica em termos de funções elementares (exponenciais, logaritmos, funções trigonométricas). No entanto,

$$\begin{aligned} I^2 &= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2/2} dx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2/2} dy \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(x^2+y^2)/2} dx dy. \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

A última integral pode-se calcular usando coordenadas polares  $x = r \cos(\theta)$ ,  $y = r \sin(\theta)$  com o elemento de área  $dx dy = r dr d\theta$ , de maneira que

$$\begin{aligned} I^2 &= \int_0^{2\pi} \int_0^{+\infty} r e^{-r^2/2} dr d\theta \\ &= \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{+\infty} r e^{-r^2/2} dr \\ &= 2\pi \int_0^{+\infty} e^{-s} ds \\ &= 2\pi \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

O algoritmo de Box-Muller é uma interpretação probabilística deste truque. Se  $(X, Y)$  é um par de variáveis aleatórias normais padrão e independentes, então a função densidade de probabilidade é um produto

$$\begin{aligned} f(x, y) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-x^2/2} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-y^2/2} \\ &= \frac{1}{2\pi} e^{-(x^2+y^2)/2}. \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

Dado que esta densidade é radialmente simétrica, é natural considerar as coordenadas polares  $(R, \Theta)$  variáveis aleatórias, definidas como  $R = \sqrt{X^2 + Y^2}$ ,  $\Theta = \arctan(Y/X)$ .

Temos

$$\begin{aligned} f(r, \theta) &= f(x, y) \frac{\partial(x, y)}{\partial(r, \theta)} \\ &= \frac{1}{2\pi} r e^{-r^2/2}. \end{aligned} \quad (\text{C.5})$$

Já que as variáveis  $(X, Y)$  são independentes,  $(R, \Theta)$  também são independentes. Obtendo

$$f(r, \theta) = f(\theta) f(r) \quad (\text{C.6})$$

Claramente  $\Theta$  distribui-se uniformemente no intervalo  $[0, 2\pi]$  e o comprimento do raio vetor  $r$  tem uma densidade  $r e^{-r^2/2}$ . Portanto, as funções densidade de  $(R, \Theta)$  vêm dadas por:

$$\begin{aligned} f(\theta) &= \frac{1}{2\pi} \\ f(r) &= r e^{-r^2/2}, \end{aligned}$$

das quais pode-se obter as respectivas funções de distribuição

$$\begin{aligned} F(\Theta) &= \int_0^\Theta \frac{1}{2\pi} d\theta = \frac{\Theta}{2\pi} \\ F(R) &= \int_0^R r e^{-r^2/2} dr = 1 - e^{-R^2/2}. \end{aligned}$$

Portanto, assumindo que  $U_1$  y  $U_2$  são variáveis aleatórias uniformemente distribuídas em  $[0, 1]$ , pode-se obter  $R$  e  $\Theta$  resolvendo as equações de distribuição

$$\begin{aligned} F(R) &= 1 - e^{-R^2/2} = 1 - U_1 \\ F(\Theta) &= \frac{\Theta}{2\pi} = U_2 \end{aligned}$$

cujas soluções são respectivamente  $\Theta = 2\pi U_2$  e  $R = \sqrt{-2 \ln(U_1)}$ . Resumindo, o método de Box-Muller toma duas variáveis aleatórias uniformes independentes  $U_1$  e  $U_2$  e produz duas normais padrão independentes  $X$  e  $Y$ . Usando as fórmulas  $X = R \cos(\Theta)$  e  $Y = R \sin(\Theta)$  e substituindo as expressões obtidas para  $\Theta$  e  $R$ , obtém-se

$$\begin{aligned} X &= \sqrt{-2 \ln(U_1)} \cos(2\pi U_2) \\ Y &= \sqrt{-2 \ln(U_1)} \sin(2\pi U_2). \end{aligned} \tag{C.7}$$

As equações dadas em (C.7), são denominadas como transformações de Box-Muller. O uso das transformações de Box-Muller não é eficiente desde o ponto de vista computacional, já que requer calcular funções logaritmos, raízes quadradas, senos e cossenos. Uma maneira de evadir esta dificuldade computacional foi proposta por Marsaglia, a qual permite realizar o cálculo das funções seno e cosseno de forma indireta.

## C.2 Forma Polar

A forma polar é uma modificação do algoritmo de Box-Muller, que utiliza uma técnica de rejeição [51] para evitar o cálculo de funções trigonométricas. O método consiste no seguinte; em lugar de eleger um ponto aleatório  $(U_1, U_2)$  uniformemente distribuído no quadrado unitário  $[0, 1] \times [0, 1]$ , como é feito na forma básica da transformação de Box-Muller, escolhem-se pontos  $(V_1, V_2)$  uniformemente distribuídos no quadrado  $[-1, 1] \times [-1, 1]$  até que um cai no disco unitário ao redor da origem (o que ocorre com probabilidade  $\pi/4$ ). Devido a que  $(V_1, V_2)$  é uniformemente distribuído, então a soma de seus quadrados  $q = R^2 = V_1^2 + V_2^2$  é uma variável aleatória distribuída uniformemente em  $(0, 1)$ , que pode ser usada em lugar de  $U_1$ , enquanto o ângulo  $\Theta$ , que  $(V_1, V_2)$  define com respeito ao eixo  $x$ , pode tomar o lugar do ângulo aleatório  $2\pi U_2$ . Da figura C.1 pode-se obter as relações  $V_1 = R \cos(\Theta)$  e  $V_2 = R \sin(\Theta)$  e, substituindo



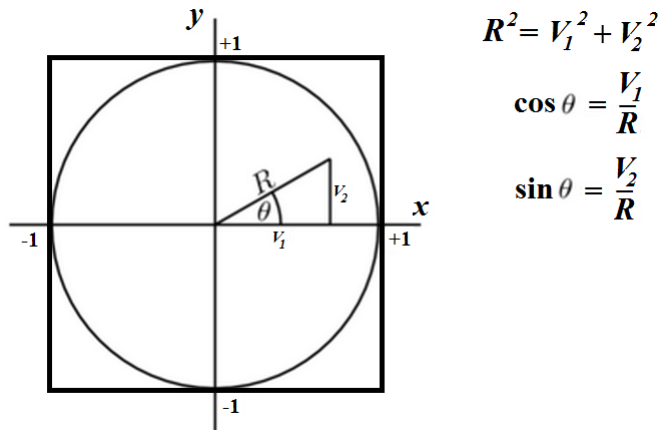


Figura C.1: Método de Marsaglia para gerar variáveis aleatórias normais padrão [94].

na equação (C.7), obtêm-se

$$\begin{aligned}
 X &= \sqrt{\frac{-2 \ln(V_1^2 + V_2^2)}{V_1^2 + V_2^2}} V_1 \\
 Y &= \sqrt{\frac{-2 \ln(V_1^2 + V_2^2)}{V_1^2 + V_2^2}} V_2.
 \end{aligned}
 \tag{C.8}$$

onde  $X$  e  $Y$  são variáveis aleatórias normalmente distribuídas.

A forma polar é uma melhora algorítmica da transformada de Box-Muller porque é geralmente mais rápida devido à facilidade de calculá-la (sempre que o gerador de números aleatórios seja relativamente rápido) e numericamente mais robusta. Além disso, evita o cálculo de funções trigonométricas, mas ao custo de gerar  $\pi/4$  pares ordenados uniformes<sup>2</sup>, em média, por cada par ordenado normal padrão.

<sup>2</sup>A probabilidade de que um ponto gerado dentro do quadrado centrado na origem e área 4, esteja dentro do círculo unitário centrado na origem é  $\pi/4 \approx 79\%$ .

### Algoritmo da Forma Polar

O método polar de Marsaglia difere do método básico em que emprega a amostragem de aceitação-rejeição para evitar o cálculo de funções trigonométricas. O algoritmo do Método polar é o seguinte:

- **Passo 1:** Gerar dois valores aleatórios  $V_1$  e  $V_2$  em  $[-1, 1]$ .
- **Passo 2:** Calcular  $R^2 = V_1^2 + V_2^2$ . Em caso que  $R^2 \geq 1$  retornar ao passo 1.
- **Passo 3:** Calcular  $p = \sqrt{-2 \cdot \ln(q) / q}$ .
- **Passo 4:**  $X_{1,2} = pV_{1,2}$  representa dois números aleatórios independentes normalmente distribuídos.
- **Passo 5:** Se  $X \sim N(0, 1)$ , então  $a \cdot X + b \sim N(b, a^2)$ .

Figura C.2: Algoritmo da forma polar de Marsaglia [35].

## C.3 Box-Muller generalizado para distribuições $q$ -gaussianas

A generalização da técnica de Box-Müller baseia-se na preservação de sua simetria circular, enquanto se muda o comportamento na direção radial [79]. O algoritmo a ser abordado começa com as mesmas duas desviações uniformes como na técnica de Box-Müller original, e aplica-se uma transformação similar para produzir distribuições  $q$ -gaussianas. Portanto, conserva-se a simplicidade da implementação que torna a técnica de Box-Müller original muito útil.

Naturalmente, dadas as distribuições uniformes independentes  $U_1$  e  $U_2$  definidas em  $\langle 0, 1 \rangle$ , definem-se duas novas variáveis aleatórias  $Z_1$  e  $Z_2$  como

$$\begin{aligned} Z_1 &= \sqrt{-2 \ln_q(U_1)} \cos(2\pi U_2) \\ Z_2 &= \sqrt{-2 \ln_q(U_1)} \sin(2\pi U_2). \end{aligned} \tag{C.9}$$

As variáveis  $Z_1$  e  $Z_2$  são distribuições  $q$ -gaussianas padrão caracterizadas por um novo parâmetro  $q' = \frac{3q-1}{q+1}$ . Como  $q$  (usada no  $q$ -logaritmo da transformação) está no intervalo  $(-1, \infty)$ , a  $q$ -gaussiana é caracterizada por  $q'$  no intervalo  $(-\infty, 3)$ , que é o intervalo de interesse para a  $q$ -gaussiana. Pois para  $q' > 3$ , a distribuição pode não ser

normalizada.

Para demonstração que  $Z_1$  e  $Z_2$  são  $q$ -gaussianas, obtém-se a transformação inversa de C.7

$$\begin{aligned} U_1 &= \exp_q \left( -\frac{1}{2} (Z_1^2 + Z_2^2) \right) \\ U_2 &= \frac{1}{2\pi} \arctan \left( \frac{Z_2}{Z_1} \right). \end{aligned}$$

Constrói-se a densidade conjunta de  $(Z_1, Z_2)$ , denotada por  $f_{Z_1, Z_2}(z_1, z_2)$ , como

$$f_{Z_1, Z_2}(z_1, z_2) = f_{U_1, U_2}(z_1, z_2) |J(z_1, z_2)|, \quad (\text{C.10})$$

onde o Jacobiano é dado por

$$\begin{aligned} J(z_1, z_2) &= \begin{vmatrix} \frac{\partial U_1}{\partial Z_1} & \frac{\partial U_1}{\partial Z_2} \\ \frac{\partial U_2}{\partial Z_1} & \frac{\partial U_2}{\partial Z_2} \end{vmatrix} \\ &= -\frac{1}{2\pi} \left[ \exp_q \left( -\frac{1}{2} (z_1^2 + z_2^2) \right) \right]^q. \end{aligned}$$

Já que  $U_1$  e  $U_2$  são variáveis aleatórias independentes uniformemente distribuídas em  $(0, 1)$ , obtém-se imediatamente  $f_{U_1, U_2}(z_1, z_2) = 1$ . Substituindo na equação C.10, obtêm-se

$$\begin{aligned} f_{Z_1, Z_2}(z_1, z_2) &= \frac{1}{2\pi} \left( e_q^{-\frac{1}{2}(z_1^2 + z_2^2)} \right)^q \\ &= \frac{1}{2\pi} \left( e_{(2-1/q)}^{-\frac{q}{2}(z_1^2 + z_2^2)} \right)^q. \end{aligned}$$

Nota-se que, no limite  $q \rightarrow 1$ , é obtido novamente o produto das distribuições normais padrão independentes exigido pelo método de Box-Muller.

As distribuições marginais resultantes desta densidade conjunta são  $q$ -gaussianas padrão. Como é ilustrado a seguir para o caso  $q > 1$ , obtêm-se as distribuições marginais

integrando a densidade conjunta

$$\begin{aligned} I_{Z_1} &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f_{Z_1, Z_2}(z_1, z_2) dz_1 \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\Gamma\left(\frac{q+1}{2(q-1)}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{q-1}\right)} \sqrt{\frac{1}{2}(q-1)} \left(1 - \frac{1}{2}(1-q)z_2^2\right)^{\frac{1}{2}\left(\frac{1+q}{1-q}\right)}. \end{aligned}$$

Nota-se, pela definição de  $q'$ , que  $\frac{1}{2}(q-1) = \frac{q'-1}{3-q'}$  e  $\frac{1}{2}\left(\frac{1+q}{1-q}\right) = \frac{1}{1-q'}$ , e assim obtemos

$$I_{Z_1} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{q'-1}\right)}{\Gamma\left(\frac{3-q'}{2(q'-1)}\right)} \sqrt{\frac{q'-1}{3-q'}} \left(1 + \frac{q'-1}{3-q'}x^2\right)^{\frac{1}{1-q'}}.$$

Fazendo  $A_{q'} = \sqrt{\frac{q'-1}{\pi}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{q'-1}\right)}{\Gamma\left(\frac{3-q'}{2(q'-1)}\right)}$  e  $B_{q'} = \frac{1}{3-q'}$ , obtêm-se

$$I_{Z_1} = A_{q'} \sqrt{B_{q'}} e_{q'}^{-B_{q'}x^2}. \quad (\text{C.11})$$

A equação C.11 permite demonstrar que as distribuições marginais associadas às variáveis aleatórias  $Z_1$  e  $Z_2$  recuperam a forma da densidade de uma  $q$ -gaussiana padrão com parâmetro  $q'$  [79]. Também é interessante notar que, no limite  $q' \rightarrow -\infty$ , a  $q$ -gaussiana recupera uma distribuição uniforme sobre o intervalo  $(-1, 1)$ .

É possível generalizar, ainda, a melhora algorítmica proporcionada pelo algoritmo de Marsaglia. A generalização das equações C.8, da forma polar, é obtida introduzindo o  $\ln_q$

$$\begin{aligned} X &= \sqrt{\frac{-2 \ln_q(V_1^2 + V_2^2)}{V_1^2 + V_2^2}} V_1 \\ Y &= \sqrt{\frac{-2 \ln_q(V_1^2 + V_2^2)}{V_1^2 + V_2^2}} V_2. \end{aligned} \quad (\text{C.12})$$

A seguir apresentamos, em código Fortran 95, as rotinas das generalizações dos algoritmos da forma básica e polar do método de Box-Muller.

```

1  !=====
2  SUBROUTINE Box-Muller(nSamp, qDist, vect, Sem)
3  !-----
4  !qDist e <-infinity, 3>  qGen e <-1, infinity>
5  !nsamp      : número de dados.
6  !qDist      : valor de q que caracteriza a q-gaussiana.
7  !qLog(x,q) : função que devolve o q-logaritmo de x.
8  !ran3(sem) : função que retorna um numero aleatorio entre 0 e 1.
9
10 IMPLICIT NONE
11 INTEGER nSamp, Sem, k
12 REAL*8 u1,u2,qGen,qDist,pi,qLog
13 REAL*8,dimension(1:nSamp):: vect
14 REAL ran3
15 EXTERNAL ran3
16 EXTERNAL qLog
17
18 pi=2.0d0*asin(1.d0)
19 IF (qDist < 3.0) THEN
20     !calculo de q para usar em q-log
21     qGen = (1.d0 + qDist)/(3.d0 - qDist)
22     vect = 0.d0
23     Do k=1,nSamp
24         ! Obtem-se duas variaveis aleatorias uniformes da função ran3.
25         u1 = ran3(sem)
26         u2 = ran3(sem)
27         !aplica-se a generalização do algoritmo de Box-Muller,
28         !tomando um dos possiveis valores.
29         Vect(k) = dsqrt(-2*qLog(u1,qGen))*dsin(2.*pi*u2)
30         ! Vect(k) = dsqrt(-2*qLog(u1,qGen))*dcos(2.*pi*u2)
31     ENDDO
32 ELSE
33     write(*,*) "O valor de q na entrada deve ser menor que 3"
34 ENDIF
35 ENDSUBROUTINE

```

```

1  !=====
2  SUBROUTINE Marsaglia(nSamp, qDist, vect, Sem)
3  !-----
4  !qDist e <-infinity, 3>   qGen e <-1, infinity>
5  !nsamp      : número de dados.
6  !qDist      : valor de q na q-gaussiana.
7  !qLog(x,q) : função que devolve o q-logaritmo de x.
8  !ran3(sem)  : função que retorna um numero aleatorio entre 0 e 1.
9
10 IMPLICIT NONE
11 INTEGER nSamp, Sem, i
12 REAL*8 R,u1,u2,v1,v2,s2,qDist,qGen,qLog
13 REAL*8,dimension(1:nSamp):: vect
14 REAL ran3
15 EXTERNAL ran3
16 EXTERNAL qLog
17
18 IF (qDist < 3.0) THEN
19     !calculo de q para usar em q-log
20     qGen = (1.d0 + qDist)/(3.d0 - qDist)
21     DO i=1,nSamp
22         ! Obtem-se duas variaveis aleatorias uniformes da função ran3.
23 1     u1 = ran3(sem)
24         u2 = ran3(sem)
25         !aplica-se a generalização do algoritmo de Marsaglia,
26         !tomando um dos possiveis valores.
27         v1 = 2.0*u1 - 1.0
28         v2 = 2.0*u2 - 1.0
29         s2 = v1**2 + v2**2
30         If (s2 >= 1.0) Goto 1
31         R = -2.0* qlog(s2,qGen)/s2
32         vect(i) = v1*dsqrt(R)
33         ! vect(i+1)=v2*dsqrt(R)
34     ENDDo
35 ENDIF
36 ENDSUBROUTINE

```

Agora, apresentam-se em um histograma os resultados obtidos pelos dois algoritmos generalizados para diferentes valores de  $q$ , usando  $1.0e7$  dados [32]. É possível observar, da figura C.3, que para  $q' = 1$  recupera-se a gaussiana usual e quando  $q' \rightarrow -\infty$ , a  $q$ -gaussiana recupera uma distribuição uniforme sobre o intervalo  $(-1, 1)$ .

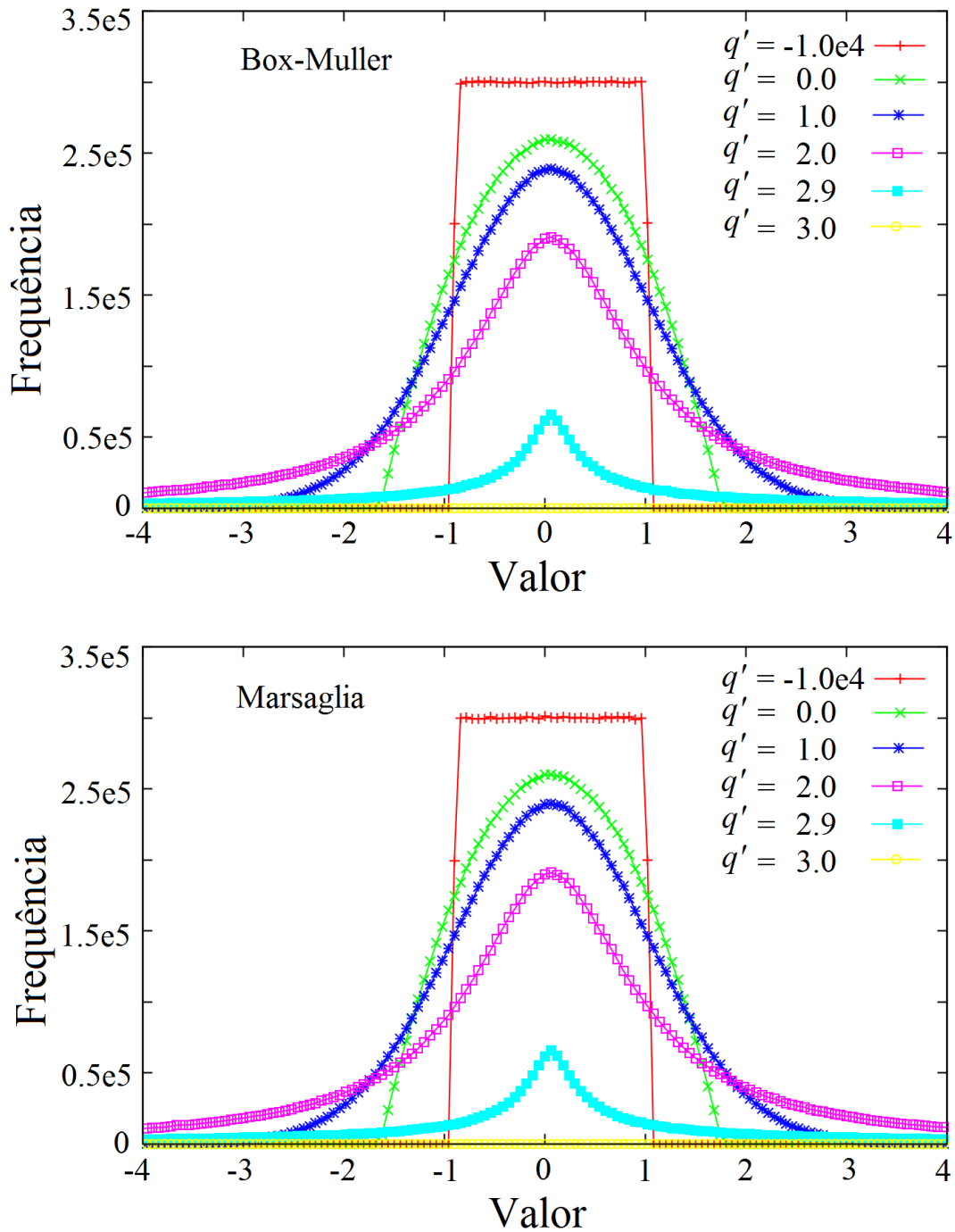


Figura C.3:  $q$ -Gaussianas obtidas dos algoritmos de Box-Muller (acima) e Marsaglia (abaixo) generalizados.