

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

Vórtices e partículas de Yukawa em um potencial de confinamento¹

Matheus Giroto

Dissertação elaborada sob orientação do Prof.
Dr. Yan Levin apresentada ao Instituto de Física da UFRGS como requisito final à obtenção do título de Mestre em Física.

Porto Alegre

2014

¹Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ)

Agradecimentos

- Ao Prof. Dr. Yan Levin pela dedicação em minha orientação.
- Ao Prof. Dr. Alexandre Pereira dos Santos pelas dicas e por me instruir na arte da simulação numérica.
- Ao Dr. Thiago Colla por sua ajuda em *Hypernetted chain equation*.
- Ao Instituto de Física da UFRGS pelo suporte.
- À minha mãe por N motivos, com $N \rightarrow \infty$.
- Ao meu pai.

Epígrafes

- “The first principle is that you must not fool yourself and you are the easiest person to fool.”— Richard P. Feynman
- “No, no - I think about thinking.”— Douglas R. Hofstadter
- “If you are out to describe the truth, leave elegance to the tailor.”— Ludwig Boltzmann

Resumo

O objetivo da presente dissertação é, primeiramente, desenvolver uma teoria de campo médio para vórtices em um filme supercondutor do tipo II submetidos a um potencial de confinamento harmônico. Desse modo se obtém o perfil de densidade do sistema. Os resultados teóricos são comparados com simulações de Dinâmica Molecular. Se verifica que no regime de acoplamento fraco - altas temperaturas - a teoria descreve perfeitamente a distribuição de partículas do sistema. No regime de acoplamento forte - baixas temperaturas - a teoria falha progressivamente, pois as correlações entre as partículas começam a ter importância na descrição do sistema. No entanto, isso não acarreta em uma falha da mecânica estatística de Boltzmann-Gibbs, ao contrário do que recentes trabalhos sugerem. Em regimes de acoplamento forte são feitas simulações de Monte Carlo baseadas na distribuição de energias de Boltzmann e no algoritmo de Metropolis e simulações de Dinâmica Molecular. Ambas resultam nos mesmos perfis de densidade. Estes resultados claramente demonstram que os sistemas de vórtices confinados são perfeitamente descritos pela estatística de Boltzmann-Gibbs.

Também se desenvolve uma teoria para partículas que interagem pelo potencial de Yukawa e submetidas a um potencial de confinamento harmônico. Essa teoria é fortemente embebida nos paradigmas da Teoria dos Líquidos, onde são utilizadas a Aproximação de Densidade Local e a equação de *Hypernetted chain*. Todos resultados são novamente comparados com simulações numéricas. Tal teoria permite calcular acuradamente os perfis de densidade para os regimes de acoplamento forte, onde a teoria de campo médio falha. Esta teoria não usa nenhum parâmetro de ajuste.

Abstract

We develop a theory to describe the density distribution of vortices in a superconducting film of type II, confined by an external trap potential. The theory allows us to calculate the vortex density profiles. The theoretical results are compared with Molecular Dynamics simulations. In the weak coupling limit - high temperatures - the theory predicts a correct particle distribution. In the strong coupling limit - low temperatures - the theory progressively starts to fail - correlations between the particles begin to play an important role. Nevertheless, contrary to recent suggestions, this does not imply a failure of the Boltzmann-Gibbs statistical mechanics. To show this, we perform Monte Carlo simulations based on the Boltzmann energy distribution and the Metropolis algorithm and compare them with the Molecular Dynamics simulations. Both show identical density profiles. This clearly demonstrates that the system of confined vortices is perfectly well described by the usual Boltzmann-Gibbs statistical mechanics.

We next develop a theory for particles interacting through the Yukawa potential inside an external trap. The theory is based on statistical mechanics of liquids and uses a Local Density Approximation and the Hypernetted chain equation. The results are again compared with the numerical simulations. This theory enables us to accurately calculate the density profiles of Yukawa particles in a trap, even in a strong coupling limit, when the mean field theory fails, without any adjustable parameters.

Sumário

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Introdução | 6 |
| 2 | Vórtices em um filme supercondutor | 8 |
| 2.1 | Teoria de campo médio para vórtices | 11 |
| 3 | Simulações Numéricas | 14 |
| 3.1 | Dinâmica Molecular | 14 |
| 3.1.1 | Algoritmo de Leap Frog | 14 |
| 3.1.2 | Perfis de densidade | 15 |
| 3.1.3 | Distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann | 16 |
| 3.2 | Equação de Fokker-Planck e a Entropia de Tsallis | 18 |
| 3.3 | Método de Monte Carlo | 20 |
| 3.4 | Comparando resultados de Monte Carlo com resultados de Dinâmica Molecular . . | 22 |
| 4 | Partículas de Yukawa | 25 |
| 4.1 | Teoria de campo médio para partículas de Yukawa | 28 |
| 4.2 | Teoria de funcionais da densidade para partículas de Yukawa | 31 |
| 5 | Conclusões | 37 |
| | Referências bibliográficas | 39 |

1 Introdução

Na presente dissertação serão estudados dois sistemas: vórtices quânticos em um supercondutor de tipo II e partículas que interagem pelo potencial de Yukawa; ambos os sistemas serão confinados por um potencial em uma direção arbitrária. Ambos os sistemas apresentam importância para a teoria dos líquidos - tratam-se de líquidos não-homogêneos, onde os efeitos das correlações posicionais são importantes em regime de baixas temperaturas. No regime de altas temperaturas - onde as correlações não são importantes - nós desenvolvemos uma teoria de campo médio que descreve adequadamente as propriedades dos sistemas.

Estes dois sistemas modelam sistemas físicos de interesse tecnológico. O comportamento dos vórtices quânticos deve ser entendido para que se esclareçam propriedades magnéticas de supercondutores do tipo II, dessa forma possivelmente aplicando estes materiais em aparelhos da indústria [1]. As partículas que interagem por um potencial de Yukawa modelam inúmeros sistemas físicos. Um exemplo são as partículas coloidais. Como tais partículas têm a interação de Coulomb blindada devido às correlações posicionais, elas interagem entre si através de um potencial do tipo Yukawa [2]. Também é possível confinar espacialmente essas partículas através da aplicação de um campo eletromagnético produzido por pinças ópticas [3–10].

Trabalhos de Andrade *et al.* [11,12] e Ribeiro *et al.* [13,14] sugerem que a entropia extensiva usual não se aplicaria a estes sistemas. A sugestão oferecida por estes trabalhos é o uso de uma entropia não extensiva, como a entropia de Tsallis. Na presente dissertação será detalhadamente mostrado que tal sugestão não tem fundamento físico e que esses sistemas são descritos perfeitamente pelos paradigmas atuais da mecânica estatística.

Basicamente essa dissertação será dividida em duas partes. Na primeira parte trataremos de vórtices em um filme supercondutor do tipo II confinados por um potencial externo. Para este sistema desenvolveremos um teoria de campo médio que modela bem o sistema para altas temperaturas. Para baixas temperaturas realizam-se simulações de Monte Carlo (MC), que são comparadas com simulações de Dinâmica Molecular (DM) para atestar a validade da entropia de Boltzmann-Gibbs (BG) [15] em

qualquer regime. Também são analisadas as distribuições de velocidades dos vórtices em equilíbrio. Na segunda parte trataremos de partículas que interagem por um potencial do tipo Yukawa e estão confinadas por um potencial externo. Para este modelo uma teoria de campo médio é o suficiente para descrever o sistema em altas temperaturas. Para baixas temperaturas é desenvolvida uma teoria de funcionais da densidade (DFT, da expressão inglesa *Density Functional Theory*), na qual é usada a Aproximação de Densidade Local (LDA, da expressão inglesa *Local Density Approximation*) e a equação de *Hypernetted chain* (HNC). Todos os resultados teóricos são apropriadamente comparados com simulações numéricas.

2 Vórtices em um filme supercondutor

Supercondutividade é uma das grandes descobertas do século passado. Muitas materiais sofrem a transição de fase para o regime supercondutor quando resfriados abaixo de uma temperatura crítica, T_c . Este fenômeno foi primeiramente observado em metais, porém muitos compostos e ligas atualmente apresentam comportamento supercondutor. Supercondutores são materiais que apresentam absolutamente nenhuma resistência elétrica. Se anéis de um material supercondutor são submetidos a uma diferença de potencial, uma corrente elétrica fluirá eternamente, mesmo se a diferença de potencial for removida. É constatado que, caso ela decaia, apresenta um tempo de meia-vida de no mínimo um milhão de anos [16].

Os supercondutores podem ser divididos em dois tipos, I e II, classificação relacionada ao modo como respondem à aplicação de um campo magnético externo. Os supercondutores de tipo I, quando submetidos a um campo magnético externo, expulsam completamente as linhas de campo de seu interior, fenômeno conhecido como efeito Meissner. Se o campo magnético for superior a um campo crítico H_c , ocorre uma transição de fase de primeira ordem e a supercondutividade é de repente destruída. Esse tipo de supercondutividade é geralmente exibida por metais puros, como, por exemplo, alumínio e mercúrio.

Já os supercondutores do tipo II são caracterizados pelo surgimento de vórtices magnéticos quânticos, quando submetidos a um campo magnético externo! A criação de vórtices ocorre acima de um campo crítico H_{c1} e, à medida que o campo aumenta, a densidade de vórtices diminui. Acima de uma intensidade de campo magnético, H_{c2} , a supercondutividade é completamente destruída [1]. Os supercondutores do tipo II são geralmente cerâmicas ou ligas de metal. Futuras aplicações dos materiais supercondutores - tipo I e II - nas tecnologias dependem fortemente do entendimento destes quando submetidos a um campo magnético [17–20].

Atualmente existe uma vasta aplicação de supercondutores no nosso ambiente cotidiano. Magnetos supercondutores estão entre os mais intensos e são utilizados em aparelhos de saúde, como máquinas de IRM (Imagem de Ressonância Magnética) e RMN (Ressonância Magnética Nuclear), em

espectômetros de massa, entre outros dispositivos. Porém são aplicações utilizando supercondutores de temperaturas críticas baixas.

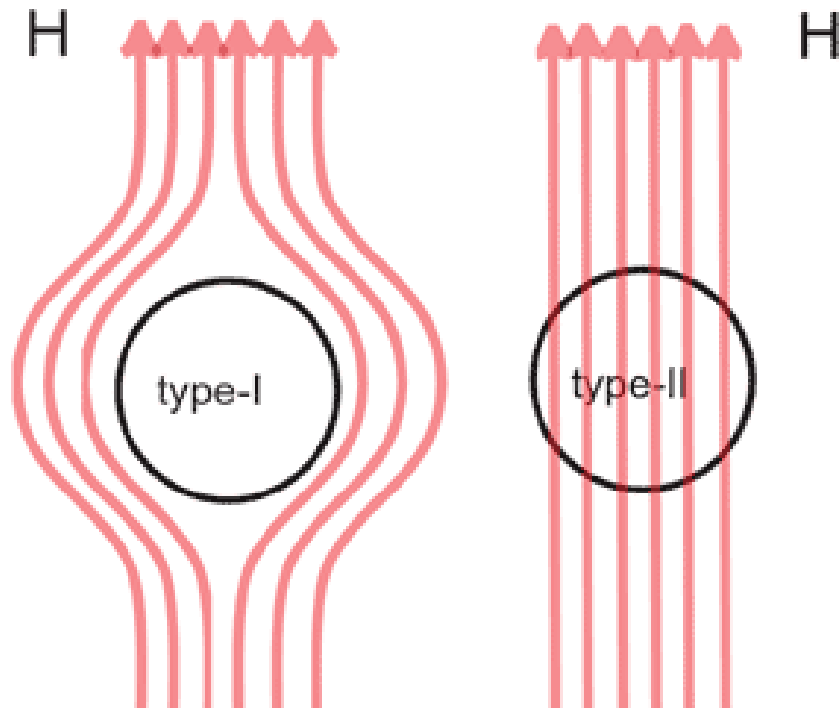


Figura 1: Comportamento das linhas de campo magnético na presença dos dois tipos de supercondutores.

Alguns supercondutores de tipo II têm T_c da ordem de $100K$, sendo considerados supercondutores de altas temperaturas, pois possuem altas temperaturas críticas comparadas às de metais puros que são da ordem de $10K$. Por esse motivo os supercondutores de tipo II são alvos de intensa investigação teórica [21–30]. A compreensão de supercondutores de altas temperaturas e submetidos a campos magnéticos é essencial, pois diminuiria os custos de resfriamento de alguns destes dispositivos tecnológicos.

Para melhor compreensão dos supercondutores do tipo II submetidos a um campo magnético externo podemos analisar a interação vórtice-vórtice. A teoria de Ginzburg-Landau prediz que a interação em um filme - uma camada bidimensional de material supercondutor - tem a forma [31]

$$V(r) = qG(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) , \quad (2.1)$$

onde

$$G(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = qK_0 \left(\frac{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|}{\lambda} \right) , \quad (2.2)$$

K_0 é uma função de Bessel modificada, $r = |\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|$ é a distância do vórtice 1 ao vórtice 2, q é a força de interação entre os vórtices e λ é o comprimento de penetração de London, que mede o alcance do potencial em unidades naturais.

Alguns trabalhos recentes estudaram a distribuição de densidade de vórtices quando confinados por um potencial externo harmônico [11–13]. Os autores destes trabalhos obtiveram a distribuição de densidade através da maximização de uma entropia não-extensiva, argumentando que em temperaturas baixas ou intermediárias a entropia de Boltzmann-Gibbs não se aplica apropriadamente a esse sistema. Contrariamente a esta sugestão, um dos objetivos desta dissertação é desenvolver uma teoria de campo médio, baseada na mecânica estatística de BG, que descreve as distribuições de densidade nos limites de acoplamento fraco - altas temperaturas. Para mostrar que nos limites de acoplamento forte - baixas temperaturas - o sistema equilibra para o máximo da entropia de BG, comparam-se resultados de simulações de Monte Carlo com resultados de simulações de Dinâmica Molecular. Tal comparação baseia-se no fato de que o método de MC é construído para o cálculo numérico da função de partição de Boltzmann, e as simulações de DM são as resoluções das equações de Newton para N corpos. Desse modo, se os dois resultados forem congruentes, se demonstra inequivocamente que a mecânica estatística de BG é válida em qualquer limite para este sistema.

2.1 Teoria de campo médio para vórtices

Os vórtices do presente estudo serão confinados por um potencial externo harmônico da forma

$$W(x) = \alpha x^2/2, \quad (2.3)$$

onde α é a constante que nos determina a força do potencial de confinamento. Porém, vale notar que a teoria não é dependente da forma específica do potencial de confinamento. No presente caso escolhemos o potencial do oscilador harmônico por referência a trabalhos anteriores [11, 13]. Para começar o estudo analítico dos vórtices, se nota que a função da Eq. (2.2) satisfaz uma equação de Helmholtz modificada

$$\nabla^2 G(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1) - G(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1) = -2\pi q \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_1), \quad (2.4)$$

onde todos os comprimentos já estão expressos em unidades do comprimento λ . Como o sistema sendo analisado é um filme supercondutor, consideraremos um sistema de vórtices bidimensional e infinito em ambas as direções, x e y , com condições periódicas na direção y . Para solucionar a Eq. (2.4) podemos utilizar a técnica de separação de variáveis e, como condição de contorno, tomamos a periodicidade em y de comprimento L_y arbitrário. Então a solução da Eq (2.4) pode ser expressa como [32]

$$G(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1) = \frac{\pi q}{L_y} \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{(\frac{2\pi m i}{L_y})(y-y_1)} \frac{e^{-\gamma_m |x-x_1|}}{\gamma_m}, \quad (2.5)$$

onde

$$\gamma_m = \sqrt{1 + 4\pi^2 m^2 / L_y^2}, \quad (2.6)$$

e m 's são números inteiros. Em equilíbrio, o perfil de densidade do sistema é dado por

$$\rho(x) = A e^{-\beta \omega(x)}, \quad (2.7)$$

onde $\beta = (k_B T)^{-1}$ e $\omega(x)$ é o potencial de força média [2]. A densidade deve depender apenas de x , caso contrário haveria uma quebra de simetria sem sentido físico.

No limite de altas temperaturas as correlações podem ser ignoradas, pois a agitação térmica sobrepuja as forças de interação entre as partículas. Nesse regime o potencial de força média pode ser

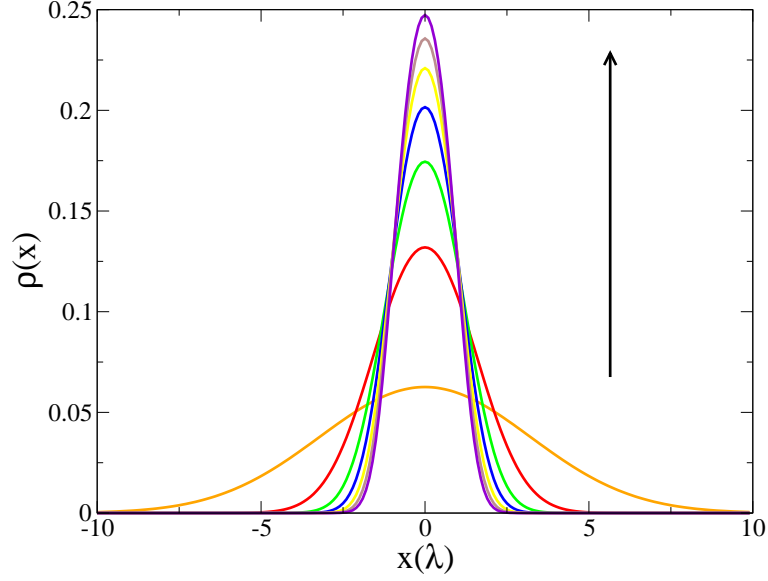


Figura 2: Perfis de densidade calculados teoricamente. A seta indica o aumento progressivo da força de acoplamento (declínio da temperatura): $\epsilon = \chi = 0.1, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5$ e 3 .

aproximado para $\omega(x) = q\phi(x) + W(x)$. Então se pode reescrever a distribuição de densidades como

$$\rho(x) = A e^{-\beta[q\phi(x)+W(x)]} , \quad (2.8)$$

onde A vale

$$A = \frac{N}{L_y \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\beta[q\phi(x)+W(x)]}} . \quad (2.9)$$

Desse modo ainda não é possível resolver o potencial, porque faltam equações. Através das funções de Green, o potencial pode ser escrito como

$$\phi(x) = \int d\mathbf{x}' \rho(x') G(\mathbf{x}, \mathbf{x}') . \quad (2.10)$$

Utilizando a Eq. (2.5),

$$\phi(x) = \pi q \int_{-\infty}^{+\infty} dx' \rho(x') e^{-|x'-x|} , \quad (2.11)$$

pois a peridiocidade em y elimina todos os $m \neq 0$ quando se calcula as integrais. As duas equações (2.8) e (2.11) podem ser resolvidas iterativamente.

Para a solução numérica se utiliza o método oferecido pelo Processo Iterativo de Picard, que consiste basicamente em iniciar a iteração com uma forma qualquer de potencial e resolver a Eq. (2.8) integrando numericamente. No passo seguinte se resolve a Eq. (2.11) com $\rho(x)$ calculado no

passo anterior, dando uma nova estimativa para $\phi(x)$. O processo é repetido até a convergência. Para quantificar a força de interação vórtice-vórtice e a força de interação vórtice-confinamento é útil definir os parâmetros adimensionais

$$\epsilon = \frac{q^2}{k_B T} \quad \text{e} \quad \chi = \frac{\alpha \lambda^2}{k_B T}, \quad (2.12)$$

onde ϵ mede a interação vórtice-vórtice e χ a interação vórtice-confinamento. A Fig. 2 apresenta soluções iterativas das equações (2.8) e (2.11) para diferentes regimes de acoplamento.

3 Simulações Numéricas

3.1 Dinâmica Molecular

As simulações de DM primeiramente serão usadas para verificar o quão acurada é a solução de campo médio para perfis de densidade de vórtices confinados. Será observado em que parâmetros adimensionais o acoplamento é forte e a teoria de campo médio falha. Finalmente será executada uma simulação de DM em acoplamento forte e será comparada a uma simulação de MC.

Todas simulações de DM e MC para filmes supercondutores foram feitas com $N = 200$ vórtices interagindo pelo potencial de pares descrito pela Eq. (2.1), e estão confinados em uma tira infinita de largura $L_y = 400$. O potencial de confinamento ao longo da direção x é dado pela Eq. (2.3). Como nas referências [11,12], condições periódicas de contorno são aplicadas na direção y . É preciso resolver a equação de movimento para cada partícula i , da forma

$$\frac{d^2 \mathbf{x}_i}{dt^2} = - \sum_{j=1}^N \nabla_{\mathbf{x}_i} qG(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) - \alpha x_i \hat{\mathbf{e}}_x, \quad (3.1)$$

que são resolvidas usando o algoritmo de Leap Frog.

3.1.1 Algoritmo de Leap Frog

O método de Leap Frog é usado para integrar equações diferenciais, e é particularmente útil na resolução de problemas em dinâmica clássica. Estes problemas geralmente têm a forma

$$\frac{d^2 \mathbf{x}_i(t)}{dt^2} = -\nabla_i V(\mathbf{x}), \quad (3.2)$$

que é isomorfo ao problema dos vórtices confinados, onde $V(\mathbf{x})$ é o potencial de interação entre as partículas e o potencial de confinamento. O método de Leap Frog é projetado para que as posições $\mathbf{x}_i(t)$ e as velocidades $\mathbf{v}_i(t) = d\mathbf{x}_i(t)/dt$ sejam atualizadas em tempos diferentes, de modo que as atualizações pulem umas sobre as outras, como sapos. Um exemplo comum na literatura é que as posições são atualizadas num passo inteiro de tempo de integração enquanto as velocidades são

atualizadas em passos semi-inteiros de integração. A grande vantagem de método de Leap Frog é que é um método de precisão em segunda ordem, porém utiliza o mesmo poder computacional que o método de Euler. O método de Euler tem precisão em primeira ordem, ou seja, os erros aparecem em $(\Delta t)^2$. Outra vantagem significativa é a reversão temporal do método.

No método de Leap Frog as equações para atualizar as posições e as velocidades têm a forma

$$\mathbf{x}_i = \mathbf{x}_{i-1} + \mathbf{v}_{i-\frac{1}{2}}\Delta t \quad \text{e} \quad \mathbf{v}_{i+\frac{1}{2}} = \mathbf{v}_{i-\frac{1}{2}} + \mathbf{a}_i\Delta t, \quad (3.3)$$

onde \mathbf{a}_i são as acelerações. Esse método foi implementado em nossas simulações de DM.

3.1.2 Perfis de densidade

Para o cálculo dos perfis de densidade vários sistemas são preparados com condições iniciais diferentes e são integrados até que os sistemas atinjam uma distribuição de equilíbrio. Para obtermos o perfil de densidade com DM a tira da simulação é dividida em *bins* de largura $\Delta_x = 0.1\lambda$. Depois que o equilíbrio é atingido nos sistemas se calcula a média de partículas que ocupam esses *bins*. É útil usar passos decorrelacionados para cálculo das médias. Depois que o equilíbrio termodinâmico é atingido, a cada dez passos de integração é feita uma amostra para a média.

Para que as soluções de campo médio sejam comparadas com as soluções de DM é preciso deixar a DM relaxar para o equilíbrio e calcular $\langle v^2 \rangle$ - a média do quadrado da velocidade quando o sistema está no equilíbrio termodinâmico. Para sistemas com um potencial de interação de curto alcance a equivalência dos ensembles é válida. Neste caso deve existir uma equivalência entre o ensemble microcanônico, simulado em DM, e o ensemble canônico sobre o qual a teoria de campo médio foi construída. A equivalência entre os ensembles é resumida em uma relação matemática que, em duas dimensões, vale $m \langle v^2 \rangle / 2 = k_B T$.

Usando essa relação, em altas temperaturas há uma excelente congruência dos resultados; veja Fig. 3. Nesse limite sabe-se que a teoria de campo médio se torna exata, por isso DM fornece os mesmos resultados que a mesma [2]. Porém em baixas temperaturas é esperado que a aproximação não dê os perfis corretos. No regime de acoplamento forte as correlações entre as partículas se tornam muito importantes e se pode observar a falha progressiva da teoria. Correlações entre as partículas nos levam a uma concentração maior nos estados de baixa energia - partículas mais próximas da

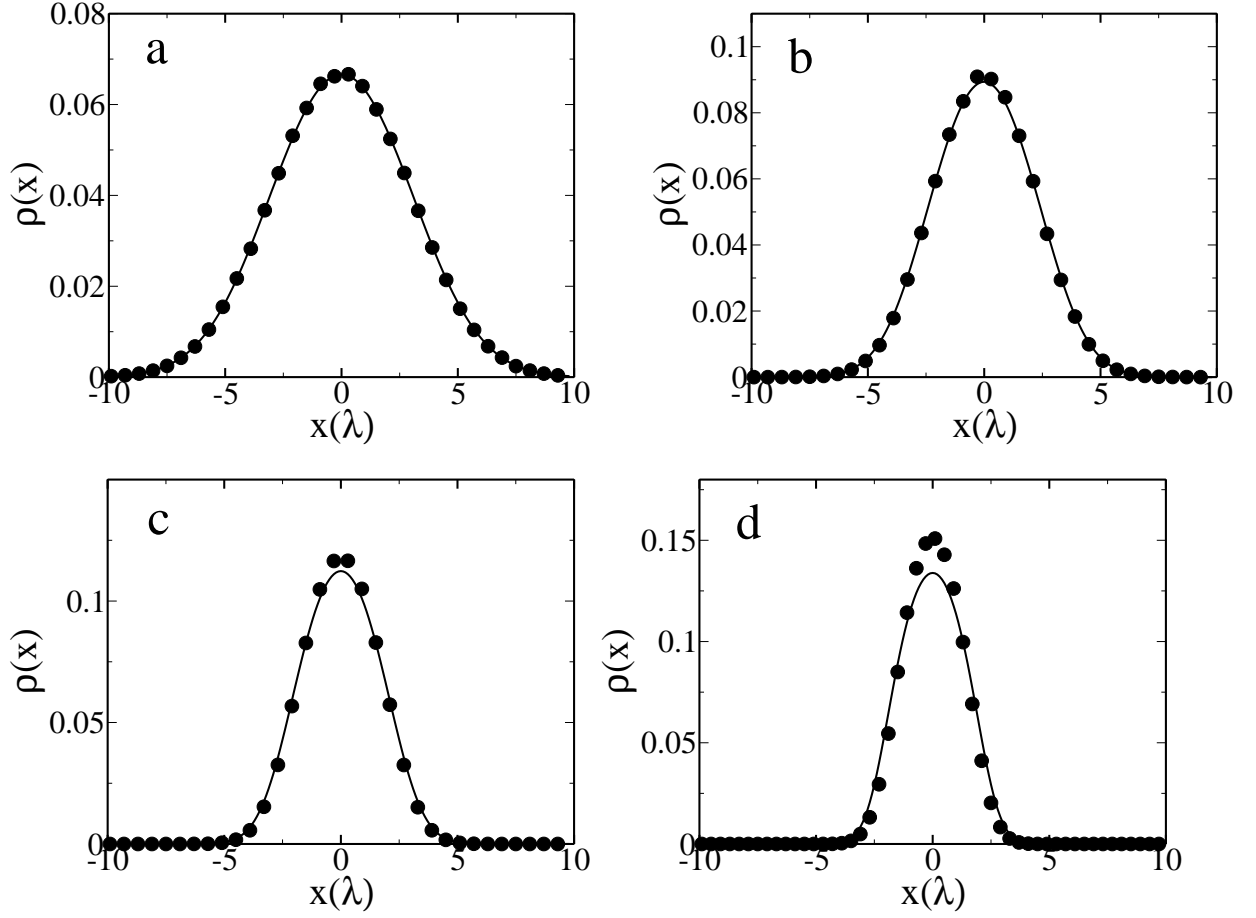


Figura 3: Perfis de densidade de vórtices. Símbolos representam os resultados de DM e linhas representam os resultados da teoria de campo médio. Para temperaturas decrescentes, os parâmetros χ e ϵ são crescentes. Os painéis correspondem aos parâmetros: (a) $\epsilon = 0.49$ e $\chi = 0.1225$; (b) $\epsilon = 1$ e $\chi = 0.25$; (c) $\epsilon = 1.96$ e $\chi = 0.49$; e (d) $\epsilon = 4$ e $\chi = 1$.

origem na direção x - do que previsto pela teoria de campo médio [2]. Isso é similar ao processo de supercarregamento observado em suspensões coloidais com íons de multivalência [33–35].

3.1.3 Distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann

Nas simulações de Dinâmica Molecular nós calculamos a distribuição de velocidades após o sistema atingir o equilíbrio. O resultados são mostrados na Fig. 4(a). Como o sistema tem interação de curto alcance, se espera que o equilíbrio seja o usual de Boltzmann-Gibbs. Se o estado de equilíbrio do sistema for bem descrito pela entropia de BG, se espera que a distribuição de velocidades tenha a

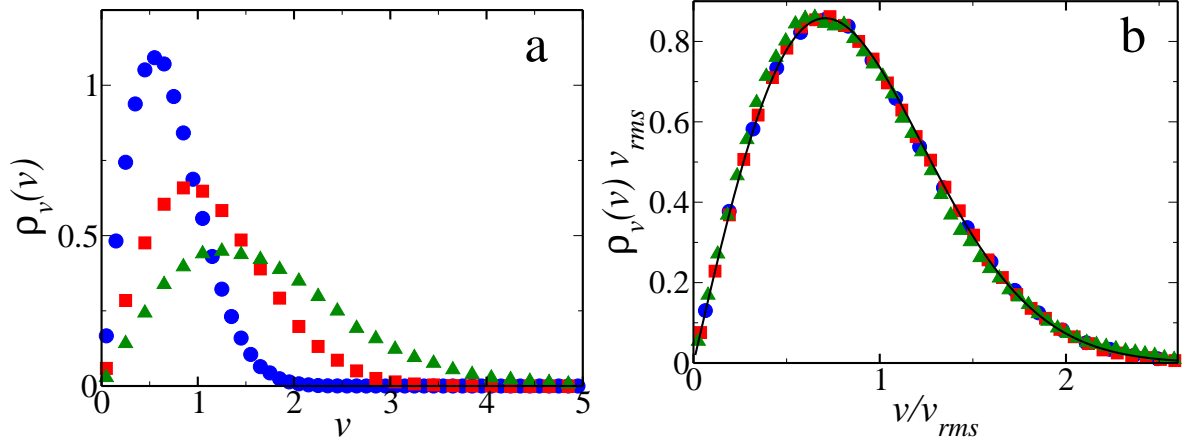


Figura 4: (a) Distribuição de velocidades para várias condições iniciais: círculos, $\epsilon = 3.26$ e $\chi = 1.63$; quadrados, $\epsilon = 1.2$ e $\chi = 0.6$; triângulos, $\epsilon = 0.54$ e $\chi = 0.27$. Painel (b), quando a velocidade é escalada com v_{rms} e a função de distribuição de velocidades é escalada com $1/v_{rms}$, todas as curvas colapsam numa curva universal, a distribuição de Maxwell-Boltzmann em duas dimensões, $f(x) = 2xe^{-x^2}$, representada pela linha sólida.

forma da distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann, que em duas dimensões é

$$\rho_v(v) = \frac{2v}{v_{rms}^2} e^{-v^2/v_{rms}^2}, \quad (3.4)$$

onde $v_{rms} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$. Analisando a forma da Eq. (3.4), se verifica que se a velocidade for escalada por v_{rms} e a distribuição for escalada por $1/v_{rms}$, todas as curvas plotadas na Figura 4(a) devem colapsar numa curva universal que apresenta a forma

$$f(x) = 2xe^{-x^2}. \quad (3.5)$$

A Figura 4(b) nos apresenta mais uma evidência de que o sistema é perfeitamente descrito pela mecânica estatística usual de BG, pois mostra todas as curvas colapsadas na distribuição universal de Maxwell-Boltzmann.

3.2 Equação de Fokker-Planck e a Entropia de Tsallis

Em trabalhos recentes, Andrade *et al.* [11, 12] e Ribeiro *et al.* [13] argumentaram que em regimes de acoplamento forte - baixas temperaturas - o sistema de vórtices confinados obedece à estatística de Tsallis. Especificamente, eles argumentaram que o estado fundamental de vórtices interagentes num potencial externo de confinamento corresponde ao máximo da entropia de Tsallis. Os argumentos de Andrade *et al.* são baseados na solução de uma equação *aproximada* de Fokker-Planck. Essa equação descreve a evolução temporal das distribuições de probabilidade do sistema. Porém, eles utilizam uma equação de Fokker-Planck na qual é introduzido um termo não-linear que a diferencia da equação de Fokker-Planck *original*. Essa equação não-linear, caso utilizada apropriadamente, é interessante e nos permite fazer previsões relevantes, como o comportamento das frentes de propagação de supercondutores de tipo II [28]. Porém, é inapropriado tomar como evidência para o uso de uma entropia não-extensiva o fato da solução de uma equação de Fokker-Planck *aproximada* ser uma q-Gaussiana. Essas funções q-Gaussianas seriam uma generalização da Gaussiana original, que surgiriam nas soluções para sistemas que obedecessem esta estatística de Tsallis.

Observando a equação de Fokker-Planck com mais acuidade, se verifica que sua aplicação para a distribuição de vórtices é apenas uma aproximação de uma equação do tipo Nerst-Planck, que por sua vez tem a distribuição de Boltzmann como solução para seu estado estacionário. Porém, nem a equação do tipo Nerst-Planck, nem a equação de Fokker-Planck, levam em conta as correlações posicionais dos vórtices, limitando suas aplicações para sistemas de acoplamento fraco. Dessa forma, elas teriam uma aplicabilidade equivalente às teorias de campo médio. No entanto, mesmo nesse limite, foi recentemente mostrado que a solução q-Gaussiana da equação de Fokker-Planck obtida por Andrade *et al.* é inconsistente com a solução da equação de Nerst-Planck [32]. A equação de Nerst-Planck é mais acurada, pois é dela que Andrade *et al.* obtém a equação de Fokker-Planck.

Para mostrar que não existem problemas para descrever o sistema estudado por Andrade *et al.* utilizando a mecânica estatística usual, em qualquer temperatura, foi feita uma série de simulações de Dinâmica Molecular e de Monte Carlo. Em simulações de Monte Carlo nós usamos o algoritmo de Metropolis [36], que é construído para evoluir o sistema através de uma cadeia de Markov em

direção a um estado estacionário. Neste estado estacionário as partículas estão distribuídas no espaço de fase de acordo com a distribuição de Boltzmann. A cadeia de Markov é utilizada para que haja uma probabilidade de transição entre estados adjacentes igual. Se os resultados das simulações da Dinâmica Molecular e das simulações de Monte Carlo forem iguais, isso irá inequivocadamente mostrar que o sistema de vórtices interagindo pela Equação (2.1) é tanto ergódico quanto misturado, portanto sendo descrito pela mecânica estatística de Boltzmann-Gibbs.

3.3 Método de Monte Carlo

O método de Monte Carlo teve sua ideia originada do físico e matemático Stanislaw Ulam, que a apresentou em uma conversa informal ao físico e matemático John Von Neumann [37]. O Método foi posteriormente usado por Metropolis *et al.* [36], nos ainda novos computadores, para o cálculo das médias de ensemble presentes na mecânica estatística de BG. Para esse propósito o método será usado na presente dissertação.

Nós já notamos na seção anterior que a distribuição de velocidades dos vórtices confinados está em perfeita correspondência com a mecânica estatística de BG. Nessa seção é mostrado que os perfis de densidade também são perfeitamente descritos pela mecânica estatística de BG - em qualquer regime de temperatura. Para atingir tal propósito são executadas simulações de MC e os resultados são comparados com os resultados de simulações de DM.

Simulações de Monte Carlo são feitas para forçar o sistema para um estado de equilíbrio de máxima entropia de Boltzmann - no ensemble microcanônico - ou para o estado de mínima energia livre de Helmholtz - no ensemble canônico. Para simular o ensemble canônico se pode usar o algoritmo de Metropolis. No algoritmo de Metropolis é construída uma cadeia de Markov. Na cadeia de Markov, a partir de uma condição inicial aleatória, uma configuração nova, n , é construída a partir da configuração anterior, o . A nova configuração é construída através de um pequeno deslocamento aleatório de uma partícula do sistema escolhida aleatoriamente. A nova configuração é aceita com uma probabilidade que vale

$$P = \min\{1, e^{-\beta(E_n - E_o)}\}, \quad (3.6)$$

onde $\beta = 1/k_B T$, E_n é a energia da nova configuração do sistema e E_o é a energia da configuração anterior do sistema. Caso a nova configuração não seja aceita, o sistema permanece na mesma configuração, a qual é contada como uma nova configuração na cadeia de Markov.

A proporção de estados aceitos a partir de um movimento aleatório dependerá do tamanho máximo do deslocamento aleatório da partícula. Desse modo é possível ajustar o tamanho do passo durante a simulação para que o equilíbrio seja atingido mais rapidamente. Em nossas simulações o passo foi ajustado para que a aceitação fosse de 1/2. A energia dos estados usados nas simulações de MC é

dada por

$$E = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N qG(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) + \sum_{i=1}^N W(x_i) . \quad (3.7)$$

Usando o algoritmo de Metropolis pode se ter certeza que o sistema evoluirá para o equilíbrio termodinâmico de BG. As médias foram calculada usando 10^5 estados descorrelacionados, tomados depois de 10^6 passos até o equilíbrio.

3.4 Comparando resultados de Monte Carlo com resultados de Dinâmica Molecular

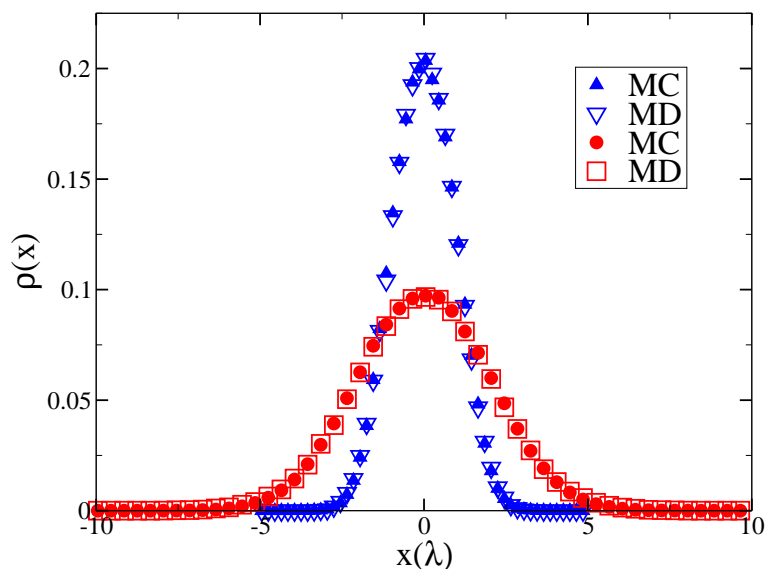


Figura 5: Perfis de densidade obtidos utilizando simulações de DM e simulações de MC. Triângulos para cima e triângulos para baixo, $\epsilon = 0.54$ e $\chi = 0.27$. Círculos e quadrados, $\epsilon = 3.26$ e $\chi = 1.63$. Simulações de DM e de MC predizem exatamente os mesmos perfis de densidade.

Analisando a Fig. 5, se nota que há uma perfeita igualdade entre os resultados. Pode se observar que no regime de acoplamento fraco - ϵ pequeno - os resultados batem tão bem quanto no regime de acoplamento forte - ϵ grande. Esses resultados por si só já comprovam a validade absoluta da entropia de BG, ao contrário do que é sugerido nos trabalhos de Andrade *et al.* [11, 12] e Ribeiro *et al.* [13].

Para uma comprovação mais acurada decidimos fazer simulações de MC para comparar com as simulações de DM presentes na referência [11] - Fig. (2) da mesma. Essas simulações de DM foram executadas com uma dinâmica super amortecida e termostato, ou seja, utilizando essa técnica se pode estabelecer previamente para qual temperatura o sistema irá relaxar. Dessa forma eles puderam comparar os resultados da sua teoria, que utiliza a entropia de Tsallis, com os resultados de Dinâmica Molecular. Nós utilizamos os dados de DM de Andrade *et al.* para fazer uma comparação com nossos resultados de MC, já que os parâmetros utilizados se encontram explícitos na referência [11].

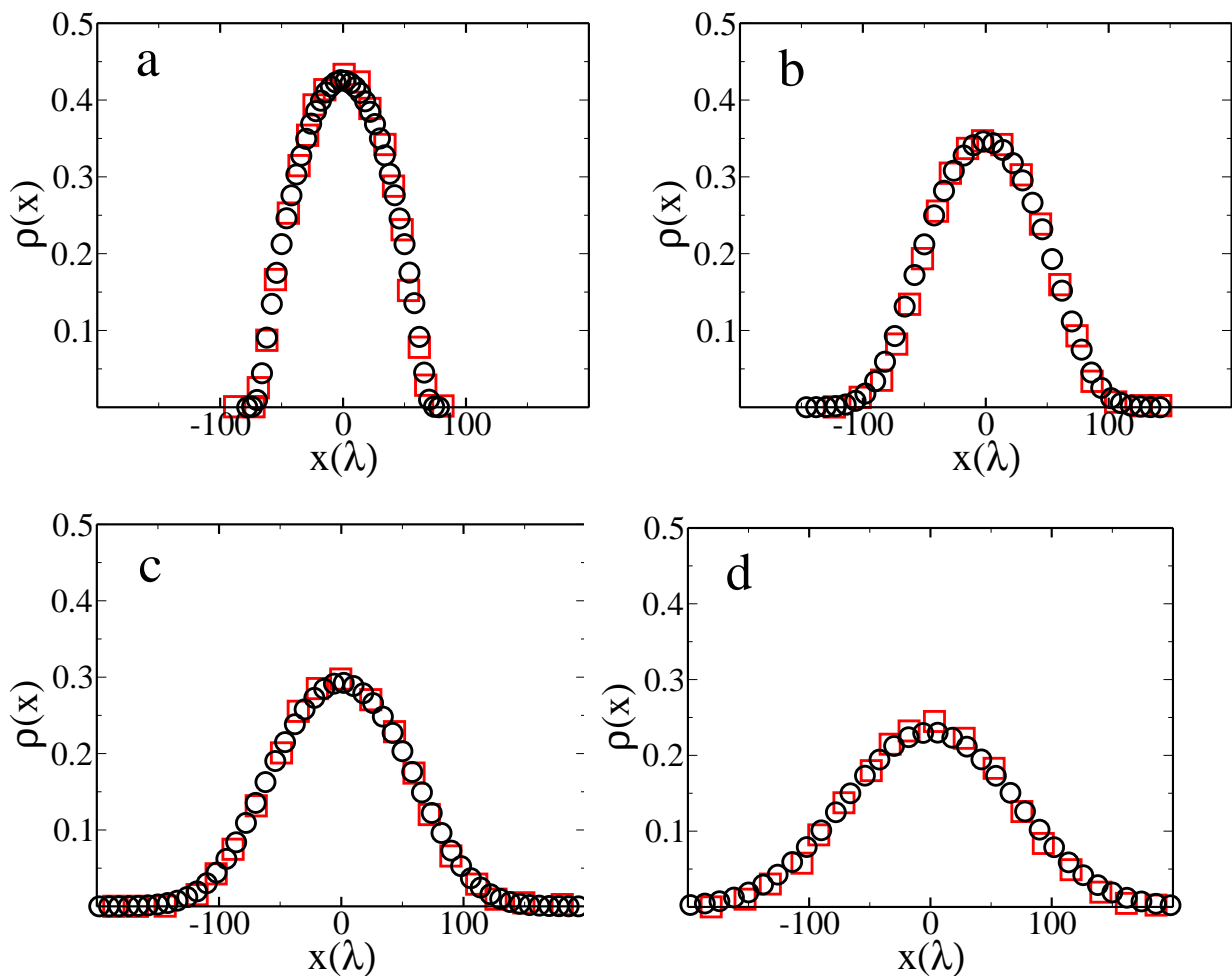


Figura 6: Perfis de densidade de vórtices. Os quadrados representam os dados de Andrade *et al.* (Fig.2 da Ref. [11]) e círculos representam os dados de MC para os mesmos parâmetros: $\alpha = 10^{-3} q^2/\lambda^2$, (a) $T = 0.1 q^2/k_B$, (b) $T = 1.0 q^2/k_B$, (c) $T = 2.0 q^2/k_B$ e (d) $T = 4.0 q^2/k_B$.

Se observarmos a Fig. 6 imediatamente se nota que ambos os resultados são indistinguíveis, mesmo nos limites de acoplamento nos quais Andrade *et al.* dizem que a entropia de BG não se aplica e é necessária uma entropia não-extensiva - a entropia de Tsallis. O fato de que a teoria deles também descreve os resultados de DM advém do fato de que quando eles inserem um termo não-linear na equação de Fokker-Planck surge um parâmetro livre. Esse parâmetro livre serve para que os ajustes das curvas sejam perfeitos. Mas não se pode conceber que uma teoria que deseja competir com a extremamente bem estabelecida estatística de BG tenha um parâmetro livre, quando a estatística de BG é suficiente para descrever o sistema. Mesmo desconsiderando o fato de que utilizar uma teoria mais complexa e incerta é desnecessário quando se dispõe de uma teoria simples e bem estabelecida,

se nota que a entropia de Tsallis não permite uma compreensão mais profunda de sistemas líquidos não-homogêneos.

4 Partículas de Yukawa

O potencial de interação de Yukawa é usado para modelar várias áreas da física em nível molecular. Entre sua extensa aplicabilidade estão plasmas [38, 39], *dusty* plasmas [40–42], suspensões coloidais [43–45] bem como na física atômica [46, 47]. Um exemplo de como o potencial de Yukawa pode surgir é através de correlações espaciais das partículas de cargas opostas nos sistemas de matéria mole [2, 48].

A solução das interações de íons com o potencial de Yukawa é bem estabelecida para eletrólitos e foi encontrada no trabalho pioneiro de Debye e Hückel há mais de noventa anos [49]. A teoria de Debye-Hückel, apesar da simplicidade, é dotada de grande beleza e poder explicativo na ciência das suspensões iônicas, sendo útil para uma compreensão mais acurada do modelo [2].

Na ideia de Debye-Hückel, se considera o modelo mais simples de um eletrólito completamente dissolvido no volume V . Os N íons serão considerados como esferas rígidas dotadas de carga $+q$ ou $-q$ em seus respectivos centros. Considerando um sistema completamente dissolvido a neutralidade de cargas requer que $N_+ = N_- = N/2$. Para facilitar, o solvente é considerado um meio de constante dielétrica ϵ . Embora o campo médio do sistema seja nulo nesse sistema, existem fortes correlações espaciais entre partículas de cargas opostas. É conveniente trabalhar em coordenadas esféricas para obter o potencial atuando em uma carga teste. Fixamos um íon de carga $+q$ na origem para ver como os demais se distribuem em sua volta. Dentro do volume ocupado pelo cátion, na região $0 < r \leq a$, onde a é o raio dos colóides, não há cargas, então o potencial eletrostático satisfaz

$$\nabla^2 \phi = 0. \quad (4.1)$$

Para $r > a$, o potencial eletrostático satisfaz a equação de Poisson,

$$\nabla^2 \phi = -\frac{4\pi}{\epsilon} \rho_q(r), \quad (4.2)$$

onde a fonte de cargas na equação pode ser expressa em termos das funções de correlações entre as cargas $g_{++}(r) = g_{--}(r)$ e $g_{+-}(r) = g_{-+}(r)$:

$$\rho_q(r) = q\rho_+g_{++}(r) - q\rho_-g_{+-}(r). \quad (4.3)$$

As densidades médias das partículas positivas e negativas são, respectivamente, $\rho_+ = N_+/V, \rho_- = N_-/V$; $\rho_+ = \rho_- = \rho/2$. As funções de correlações são escritas através do potencial de força média ω_{ij} ,

$$g_{ij}(r) = e^{-\beta\omega_{ij}(r)}. \quad (4.4)$$

ω_{ij} é o trabalho necessário para trazer o íon j do infinito para uma distância r do íon i dentro do eletrólito. Na aproximação de Debye-Hückel se substitui o potencial de força média pelo potencial eletrostático,

$$\omega_{ij}(r) = q_j\phi_i(r), \quad (4.5)$$

onde q_j é a carga do j -ésimo íon e $\phi_i(r)$ é o potencial a uma distância r do íon i fixado na origem. Considerando essa aproximação a equação (4.2) se reduz a equação não linear de Poisson-Boltzmann,

$$\nabla^2\phi = -\frac{4\pi}{\epsilon}[q\rho_+e^{-\beta q\phi} - q\rho_-e^{\beta q\phi}] = \frac{4\pi\rho q}{\epsilon} \sinh(\beta q\phi). \quad (4.6)$$

Debye e Hückel linearizam essa equação por praticidade, de outra forma ela seria intratável analiticamente - não existiam computadores -, porém é uma aproximação válida para $\beta q\phi \ll 1$. Com essa aproximação a equação (4.6) se reduz à equação de Helmholtz,

$$\nabla^2\phi = \kappa^2\phi, \quad (4.7)$$

onde κ é o inverso do comprimento de Debye, definido como

$$\xi_D^{-1} = \kappa = \sqrt{\frac{4\pi q^2 \rho}{k_B T \epsilon}}. \quad (4.8)$$

Para definirmos o potencial eletrostático, a equação de Laplace (4.1) e a equação de Helmholtz (4.7) precisam ser resolvidas, considerando as condições de contorno de continuidade do potencial elétrico e continuidade do campo elétrico na superfície $r = a$. Para a região $a \geq r$, o potencial tem a forma

$$\phi_{<}(r) = \frac{q}{\epsilon r} - \frac{q\kappa}{\epsilon(1 + \kappa a)}. \quad (4.9)$$

Para a região $r > a$ o potencial tem a forma

$$\phi_{>}(r) = \frac{\theta(\kappa a)e^{-\kappa r}}{\epsilon r}, \quad (4.10)$$

onde

$$\theta(x) = \frac{e^x}{1+x}. \quad (4.11)$$

Finalmente temos o potencial de Yukawa a uma distância r do cátion central. Agora se tomarmos o limite $a \rightarrow 0$, obtemos o potencial para íons - ou colóides - “puntuais”, cuja interação tem a forma

$$V(r) = (qZ)^2 \frac{e^{-\kappa r}}{\epsilon r}. \quad (4.12)$$

Dado esse potencial, poderíamos fazer o processo de carregamento de Debye para obtermos a energia livre do sistema e analisar a existência de transições de fase. Esse modelo apresenta uma transição de fase, a qual pode observar experimentalmente [50–52].

Em um trabalho recente, Ribeiro *et al.* [14] sugeriram que em um sistema de partículas de Yukawa confinadas por um potencial generalizado não se pode aplicar a maximização de entropia de BG. Para tal sistema seria necessário a introdução de uma nova entropia, não-extensiva, a entropia de Tsallis. Porém, isso não apresenta sentido algum, visto que em um potencial de curto alcance, como é o de Yukawa, não existe nenhum motivo para que o sistema não relaxe para o equilíbrio de Maxwell-Boltzmann. Apenas em sistemas com um potencial de longo alcance, como o de Coulomb ou o gravitacional, a maximização da entropia de BG não se aplica, porque o tempo de relaxação do sistema pode ser maior que a idade do universo. Porém, nestes sistemas não faz nenhum sentido físico aplicar entropia de BG, ou de Tsallis, pois o sistema está fora de equilíbrio termodinâmico em escala macroscópica.

Geralmente é muito difícil introduzir correlações em uma teoria de campo médio, porém não é impossível. Depois de introduzirmos uma teoria de campo médio sem correlações para as partículas de Yukawa, são introduzidas correlações através de uma DFT, utilizando a LDA e as equações de HNC. Esta teoria será utilizada para descrever os sistemas no regime de acoplamento forte - onde a teoria de campo médio falha. Todos resultados obtidos serão apropriadamente comparados com simulações de MC.

4.1 Teoria de campo médio para partículas de Yukawa

Para desenvolver uma teoria de campo médio para partículas de Yukawa, o processo é extremamente semelhante ao desenvolvido na construção da teoria de campo médio para vórtices. Para isso, primeiramente notamos que a Eq. (4.12) pode ser reescrita como

$$V(r) = qG(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) , \quad (4.13)$$

onde

$$G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = q \frac{e^{-\lambda r}}{r} , \quad (4.14)$$

$r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$, λ é o inverso da distância característica e q é a força de interação do potencial. Para sistemas coloidais, q vale

$$q = \frac{Ze}{\sqrt{\epsilon_w}} , \quad (4.15)$$

onde Ze é a carga das partículas coloidais, e é a carga do próton, ϵ_w é a constante dielétrica do meio e λ é o inverso do comprimento de Debye, que depende da força iônica da suspensão [2]. Note que a Eq. (4.14) satisfaz uma equação de Helmholtz, porém da seguinte forma:

$$\nabla^2 G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) - \lambda^2 G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) = -4\pi q \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) . \quad (4.16)$$

Vamos considerar que o gás de Yukawa está confinado na direção z - para diferenciar do confinamento dos vórtices. O potencial externo de confinamento tem a forma

$$W(z) = \frac{\alpha z^2}{2} . \quad (4.17)$$

O gás de Yukawa está em uma hipertira de comprimento L_x e L_y com condições de contorno periódicas nas direções x e y e aberto em z . A solução da Eq. (4.16) pode ser escrita como

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) = \frac{2\pi q}{L_x L_y} \sum_{m_x, m_y} e^{2\pi i \left[\frac{m_x}{L_x} (x-x_1) + \frac{m_y}{L_y} (y-y_1) \right]} \frac{e^{-\gamma_m |z-z_1|}}{\gamma_m} , \quad (4.18)$$

onde

$$\gamma_m = \sqrt{\lambda^2 + 4\pi^2 \left(\frac{m_x^2}{L_x^2} + \frac{m_y^2}{L_y^2} \right)} , \quad (4.19)$$

e $-\infty < m_x < \infty$ e $-\infty < m_y < \infty$ são inteiros. L_x e L_y são os comprimentos da hipertira nas direções x e y , respectivamente.

Em equilíbrio e na aproximação de campo médio, a distribuição de densidades para as partículas confinadas pode ser escrita como [2]

$$\rho(z) = A e^{-\beta[q\phi(z)+W(z)]} , \quad (4.20)$$

onde

$$A = \frac{N}{L_x L_y \int_{-\infty}^{+\infty} dz e^{-\beta[q\phi(z)+W(z)]}} . \quad (4.21)$$

O potencial $\phi(z)$ pode ser escrito utilizando as funções de Green, tomando a forma

$$\phi(z) = \int d\mathbf{r}' \rho(z') G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') . \quad (4.22)$$

Se integrarmos em x e y , teremos um resultado semelhante ao do caso para vórtices em um supercondutor

$$\phi(z) = \frac{2\pi q}{\lambda} \int_{-\infty}^{+\infty} dz' \rho(z') e^{-\lambda|z'-z|} . \quad (4.23)$$

Com as Eqs. (4.23) e (4.20) se pode resolver para o potencial e para o perfil de densidade. A solução numérica é encontrada utilizando o método de Processo Iterativo de Picard. Para o gás de Yukawa também é útil definir parâmetros adimensionais para quantificar as interações do sistema. Os parâmetros são ligeiramente diferentes dos da teoria de campo médio para vórtices,

$$\epsilon_Y = \frac{q^2 \lambda}{k_B T} \quad \text{e} \quad \chi_Y = \frac{\alpha}{k_B T \lambda^2} . \quad (4.24)$$

É notável a semelhança existente entre os potenciais de Yukawa e os potenciais dos vórtices quânticos em um supercondutor, a saber, um é a solução da interação para três dimensões e o outro é a solução da interação para duas dimensões, respectivamente. Em alguns trabalhos recentes [11–14] foi sugerido que para ambos potenciais não se poderia utilizar a mecânica estatística de BG, quando este se encontrava em baixas temperaturas, onde a teoria de campo médio falha e as correlações entre as partículas se tornam de fundamental importância. Porém, para vórtices confinados foram executadas simulações de DM e MC em regime de acoplamento forte para comprovar a aplicabilidade de BG. Para o gás de Yukawa confinado será desenvolvida uma DFT, com aproximação de HNC e LDA, que calcula acuradamente os perfis de densidade para baixas temperaturas. Estes perfis serão

comparados com simulações de MC. Se os resultados forem satisfatórios, não existe qualquer motivo para a utilização da entropia de Tsallis nestes sistemas, visto que são tão bem descritos por um paradigma bem estabelecido há mais de cem anos e sem qualquer parâmetro livre - artifício usado exageradamente nos trabalhos supracitados.

4.2 Teoria de funcionais da densidade para partículas de Yukawa

Na Fig. 7 podemos observar, novamente, a falha gradual da teoria de campo médio quando a intensidade de acoplamento aumenta. Isso se deve ao fato das fortes correlações presentes entre as partículas. O efeito se torna pronunciado à medida que a temperatura é diminuída. Um número considerável de teorias foram construídas, como teorias de funcionais da densidade [53–57] e as equações integrais [58, 59], para o estudo de líquidos inhomogêneos. Em geral é complicado inserir correlações, porém é factível para uma porção de casos específicos. Na presente dissertação será utilizada uma DFT para inserir as correlações teoricamente na teoria de campo médio. Todas simulações para os sistemas de Yukawa foram feitas com $N = 100$ partículas e $L_x = L_y = 35\lambda^{-1}$ como comprimentos da hipertira.

A distribuição de partículas no equilíbrio corresponde ao mínimo da energia livre de Helmholtz. Minimizar a energia livre é equivalente a extremizar a entropia de BG. A energia livre pode ser escrita da seguinte forma

$$F[\rho(z)] = F^{ent} + F^{int} + F^{cor} \quad (4.25)$$

e é minimizada sujeita à seguinte condição

$$\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = N . \quad (4.26)$$

Na Eq. (4.25) F^{ent} é a contribuição entrópica para a energia livre, F^{int} é a energia livre de interação - que inclui tanto a interação de campo médio quanto a interação com o potencial externo de confinamento -, e F^{cor} é a parcela que insere as correlações na teoria. Generalizadamente a energia livre de correlação é uma função não-local da densidade de partículas, $\rho(z)$. Para sistemas com interação de núcleos rígidos é necessário o desenvolvimento de aproximações sofisticadas, como as aproximações de densidade pesada [60–64]. Porém, para um gás de Yukawa se espera que as variações na densidade sejam muito mais suaves e uma LDA deve descrever o sistema suficientemente bem.

Basicamente a LDA considera um equilíbrio termodinâmico local numa distância menor do que a distância que o sistema apresenta inhomogeneidades. Ou seja, se o sistema variar sua concentração suavemente é válido supor que localmente se tem uma densidade homogênea e que esse sistema está

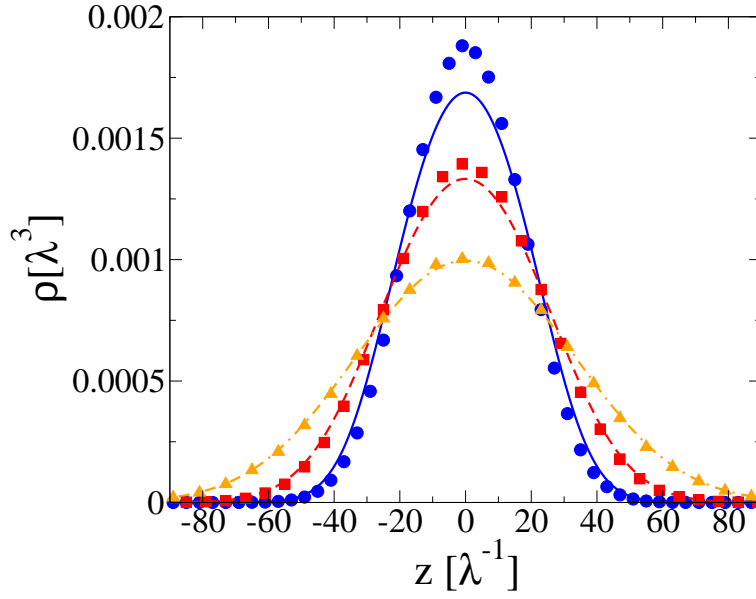


Figura 7: Perfil de densidade para o gás de Yukawa com $\epsilon_Y = 40$ e $\chi_Y = 0.004$ (círculos); $\epsilon_Y = 20$ e $\chi_Y = 0.002$ (quadrados); e $\epsilon_Y = 10$ e $\chi_Y = 0.001$ (triângulos). Os símbolos representam os dados de MC, enquanto as curvas representam os dados da teoria de campo médio.

localmente em equilíbrio, independentemente de sua vizinhança. Essa condição é satisfeita desde que a distribuição de densidade não varie bruscamente. Já que os perfis de densidade resultantes do potencial, Eq. (4.13), variam suavemente, Fig. 7, se espera que LDA seja suficientemente precisa na presente situação. Para isso os parâmetros do sistema, ϵ_Y e χ_Y , não devem aumentar sua ordem de grandeza em relação aos da Fig. 7. Executando a extremização da energia livre total do sistema, se obtém a distribuição de densidades de equilíbrio [2]

$$\rho(z) = N \frac{e^{-\beta[q\phi(z)+W(z)+\mu^{cor}[\rho(z)]]}}{L_x L_y \int_{-\infty}^{+\infty} dz e^{-\beta[q\phi(z)+W(z)+\mu^{cor}[\rho(z)]]}} , \quad (4.27)$$

onde o potencial químico de correlação é dado por

$$\mu^{cor}[\rho(z)] = \frac{\delta F^{cor}}{\delta \rho(z)} . \quad (4.28)$$

Como a descrição do sentido físico da LDA sugere, $\mu^{cor}[\rho(z)]$ é calculado usando a energia livre de Helmholtz de um sistema *homogêneo*

$$\mu^{cor}[\rho(z)] = \left. \frac{\partial f^{cor}(\bar{\rho})}{\partial \bar{\rho}} \right|_{\bar{\rho}=\rho(z)} , \quad (4.29)$$

onde f^{cor} é a densidade da energia livre de correlação de um gás de Yukawa *homogêneo*. Quando as correlações são negligenciáveis - altas temperaturas - $\mu^{cor} \rightarrow 0$ e a teoria de campo médio, Eq. (4.27), se torna exata!

Para calcular o potencial químico de correlação nós utilizamos a equação de HNC. É bem sabido que essa equação descreve bem as propriedades termodinâmicas e estruturais de sistemas com potencial de interação do tipo Yukawa [65,66]. A aproximação de HNC é baseada numa relação de fechamento

$$h(\mathbf{r}) = \ln [-\beta v(\mathbf{r}) + h(\mathbf{r}) - c(\mathbf{r})] - 1, \quad (4.30)$$

para a equação de Ornstein-Zernike, que para um fluido uniforme e isotrópico tem a forma

$$h(r) = c(r) + \rho \int c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)h(r')d\mathbf{r}', \quad (4.31)$$

onde $h(\mathbf{r})$ é a função de correlação de pares, $c(\mathbf{r})$ é a função de correlação direta e $v(\mathbf{r})$ é o potencial de interação partícula-partícula. Se for executada uma transformação de Fourier na Eq. (4.31), ela assume uma forma consideravelmente mais simples, devido à convolução presente na relação. A equação de Ornstein-Zernike no espaço de Fourier tem a forma

$$h(k) = \frac{c(k)}{1 - \rho c(k)}. \quad (4.32)$$

As Equações (4.30) e (4.32) podem ser resolvidas iterativamente. O método é um tanto diferente do de Picard. Primeiramente nós podemos usar uma aproximação inicial para a função de correlação direta, $c_0(r)$. Então a transformada de Fourier de $c_0(r)$ é inserida na Eq. (4.32), dessa forma fornecendo uma aproximação de ordem zero para $h_0(k)$. A transformação inversa de Fourier fornece $h_0(r)$. A relação de fechamento, Eq. (4.30), nos permite calcular a função de correlação direta, $c_1(r)$, na ordem seguinte, assim sucessivamente. O processo é repetido até a convergência [67]. Para acelerar o processo de convergência foi usado o método de Ng, com seis parâmetros utilizados para atualizar $c(r)$ a cada passo de iteração [68]. Dentro da aproximação de HNC se tem uma equação para o potencial químico de excesso da forma

$$\beta\mu^{ex} = \frac{1}{2}\rho \int h(\mathbf{r})[h(\mathbf{r}) - c(\mathbf{r})]d\mathbf{r} - \rho \int c(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (4.33)$$

onde o excesso é considerado sobre o gás ideal - sistema no qual não se tem correlações espaciais. Na Fig. (8) se observa uma perfeita congruência entre o excesso de potencial químico calculado com

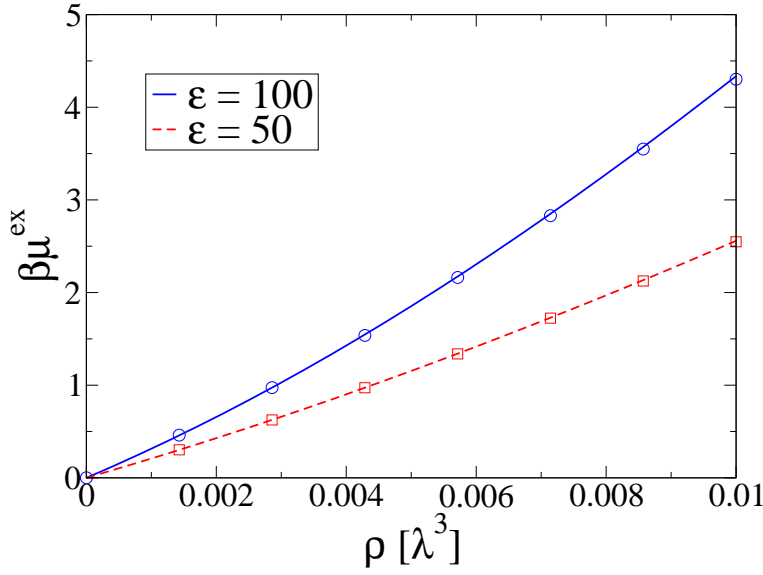


Figura 8: O potencial químico de excesso - sobre o gás ideal- como função da concentração de partículas para $\epsilon_Y = 100$ e $\epsilon_Y = 50$. Os símbolos representam os dados de simulação, e as linhas são calculadas usando a equação de HNC e Eq. (4.33).

a Eq. 4.33 e o valor calculado com o método de Widom dentro de simulações de MC. O método de Widom consiste basicamente de inserir uma partícula inexistente no sistema e analisar o custo energético da inserção. Porém você nunca aceita esta partícula, tornando uma espécie de partícula teste. O valor do potencial químico de excesso - sobre o gás ideal - calculado no método de Widom é [69]

$$\beta\mu^{ex} = -\ln\left(\int d\mathbf{q}_{N+1} \langle e^{-\beta\Delta E} \rangle_N\right), \quad (4.34)$$

onde ΔE é o custo energético da inserção da partícula, \mathbf{q} são as coordenadas espaciais generalizadas e o subíndice N indica média sobre o ensemble de N partículas. Se nota que esse método é facilmente implementado em uma simulação de MC.

O potencial químico de excesso tem tanto a contribuição da teoria de campo médio quanto a contribuição da parte correlacional. É necessário calcular apenas o potencial químico de correlação. O potencial químico de correlação, μ^{cor} , é calculado subtraindo a parte de campo médio do potencial químico de excesso. O potencial químico de campo médio vale

$$\mu^{mf} = \frac{\partial F^{mf}}{\partial N}, \quad (4.35)$$

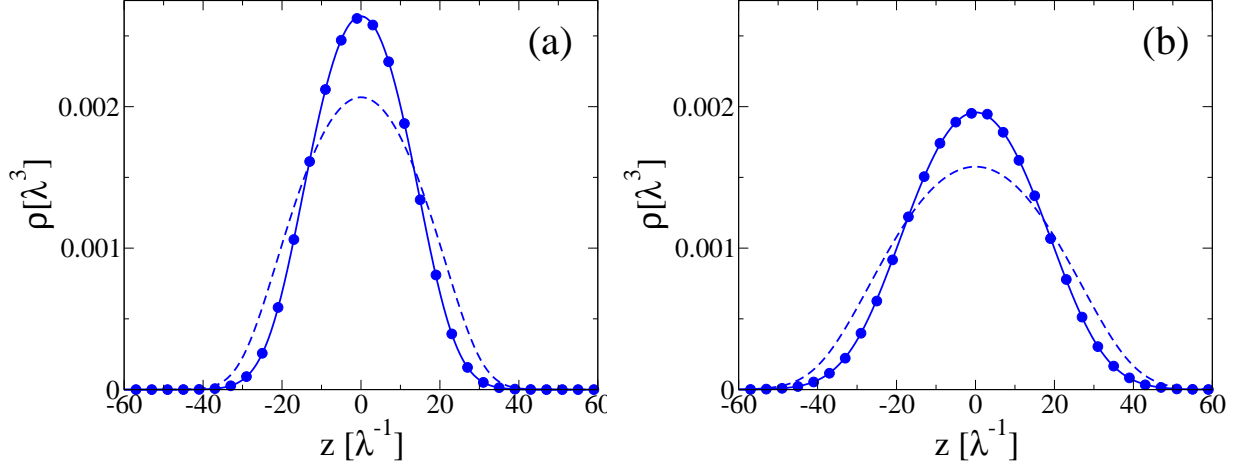


Figura 9: Perfis de concentração para $\epsilon_Y = 100$. Os símbolos representam os dados de MC, a linha representa os dados da DFT e a linha pontilhada representa os dados da teoria de campo médio. Os parâmetros χ'_Y s são 0.01 e 0.005, para as figuras (a) e (b), respectivamente.

onde a energia livre de campo médio de um gás de Yukawa vale

$$F^{mf} = \frac{q^2}{2} \rho^2 \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \frac{e^{-\lambda|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}. \quad (4.36)$$

Integrando a Eq. (4.36) se obtém

$$F^{mf} = \frac{4\pi\rho^2 V q^2 \beta}{\lambda^2}, \quad (4.37)$$

onde V é o volume ocupado pelo gás. Diferenciando em relação a N se obtém

$$\beta\mu^{mf} = \frac{4\pi\rho q^2 \beta}{\lambda^2}. \quad (4.38)$$

Para calcular o perfil de densidade de um gás inhomôgeneo de Yukawa confinado por um potencial externo é necessário resolver simultaneamente as Eqs. (4.27), (4.23) e a equação de HNC. Na prática, para ganho de tempo computacional, primeiro é calculado o potencial químico para um sistema de Yukawa homogêneo variando a densidade. A solução da equação de HNC nos mostra que a dependência do potencial químico de correlação tem uma forma parabólica e pode ser expresso por

$$\beta\mu^{cor} = a\rho + b\rho^2. \quad (4.39)$$

Então para valores diferentes de ϵ_Y a equação de HNC nos permite calcular os valores de a e de b .

Para acelerar a resolução numérica do conjunto de equações, (4.27) e (4.23), nós podemos utilizar a forma aproximada da equação da LDA, $\beta\mu^{cor}[\rho(z)] = a\rho(z) + b\rho^2(z)$. Dessa forma evitamos o

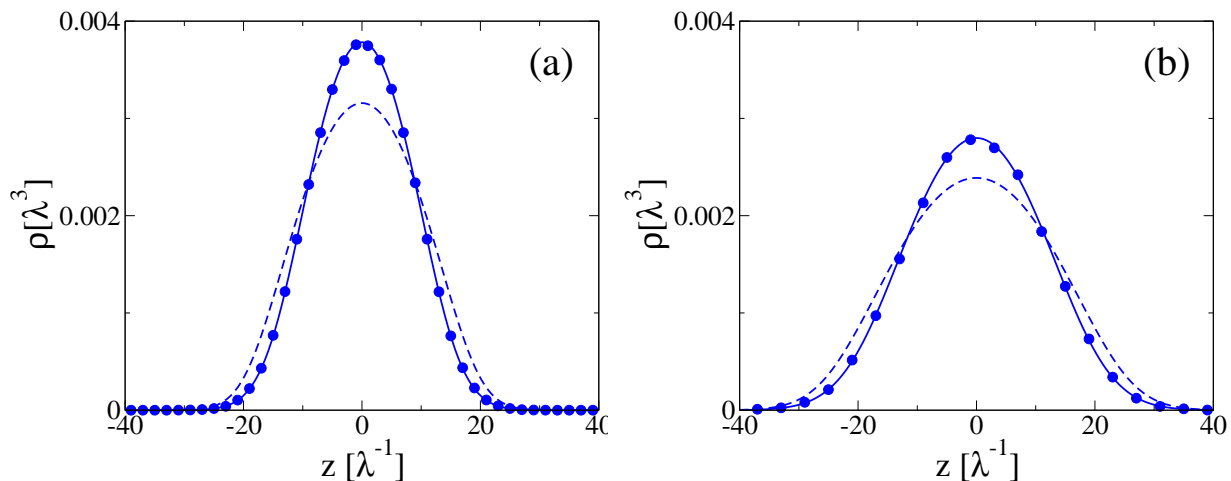


Figura 10: Perfis de concentração para $\epsilon\gamma = 50$. Os símbolos representam os dados de MC, a linha representa os dados da DFT e a linha pontilhada representa os dados da teoria de campo médio. Os parâmetros χ'_Y s são 0.02 e 0.01, para as figuras (a) e (b), respectivamente.

cálculo do potencial químico de correlação com a equação de HNC para cada passo de iteração. Visto que a parábola ajusta os dados com excelente precisão, não são esperados desvios na resolução do sistema de equações.

Nas Figs. 9 e 10 são comparados os perfis de densidades calculados teoricamente usando a DFT que utiliza LDA e a aproximação de HNC com as simulações de MC. Se nota que enquanto a teoria de campo médio falha consideravelmente em nos fornecer um resultado acurado, a DFT nos permite calcular com altíssima precisão os valores corretos das distribuições de densidade. A DFT não utiliza nenhum parâmetro de ajuste. Talvez inesperadamente, a teoria permanece extremamente acurada para parâmetros de acoplamento extremamente fortes. A ausência de parâmetros de ajuste faz com que a teoria possa ser interpretada fisicamente com acuidade. Modelos com parâmetros de ajuste, que se mostram presentes em teorias de outros âmbitos, como em “ciências” econômicas e sociais, se permitem interpretações mais sutis e dúbias.

5 Conclusões

Na presente dissertação foi estudado vórtices quânticos em um supercondutor do tipo II. No limite de acoplamento fraco foi construída uma teoria de campo médio que nos permite calcular com precisão a distribuição de equilíbrio das partículas submetidas a um potencial de confinamento externo. Nos limite de acoplamento forte as correlações entre as partículas se tornam importantes e a teoria de campo médio falha. Isso, no entanto, não implica na falha da entropia de Boltzmann-Gibbs. A validade da entropia extensiva é mostrada claramente pelo fato das predições das simulações de Monte Carlo serem as mesmas que as de simulações de Dinâmica Molecular. O outro fato que corrobora o equilíbrio de Boltzmann-Gibbs é que as partículas obedecem a distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann.

Também foi estudado um sistema de Yukawa, visto que um trabalho recente sugeriu que esse sistema confinado por um potencial externo não obedeceria à mecânica estatística de Boltzmann-Gibbs. Esse sistema também é de interesse para diversas áreas da física. Para o gás de Yukawa também foi construída uma teoria de campo médio muito semelhante à desenvolvida para vórtices quânticos em um supercondutor de tipo II. A teoria de campo médio descreve acuradamente as concentrações no limite de acoplamento fraco. No limite de acoplamento forte se obtém um desvio devido às correlações entre as partículas. Para desenvolver uma teoria que descreva o sistema em acoplamento forte nós apelamos para uma teoria de funcionais da densidade, onde foram usadas Aproximação de Densidade Local e aproximação de *Hypernetted chain*. Os resultados dessa teoria são ótimos mesmo para interações muito fortes entre as partículas. Finalmente, isso também atesta a validade da teoria de Boltzmann-Gibbs para potenciais de interação de curto alcance, mesmo quando confinados por um potencial externo.

Originalmente a entropia de Tsallis foi introduzida com a esperança de que ela ajudasse na compreensão de sistemas com interação de longo alcance, como aglomerados gravitacionais ou plasmas. No entanto este *approach* não se mostrou válido ao passar dos anos. O motivo é simples, os sistemas gravitacionais ou carregados estão fora do equilíbrio, onde não faz nenhum sentido físico definir en-

tropia. A esperança de que esse *approach* ajude na compreensão e descrição de líquidos inhomogêneos não apresenta nenhuma justificativa. Estes sistemas têm o potencial de curto alcance partícula-partícula, ou seja, não existem motivos para que um potencial externo de confinamento impeça o sistema de atingir o equilíbrio de Maxwell-Boltzmann. Esta alternativa se mostra ainda mais disparatada pelo fato de que no presente trabalho foi demonstrado que a entropia de Boltzmann-Gibbs é suficiente para descrever estes interessantes sistemas.

Referências

- [1] M. Tinkham. *Introduction to Superconductivity*. McGraw-Hill Book Co., New York, 1996.
- [2] Y. Levin. *Rep. Prog. Phys.*, 65:1577, 2002.
- [3] J. C. Crocker e D. G. Grier. *Phys. Rev. Lett.*, 77:1897, 1996.
- [4] J. C. Crocker. *J. Chem. Phys.*, 106:2837, 1997.
- [5] D. G. Grier. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2:264, 1997.
- [6] E. R. Dufresne e D. G. Grier. *Rev. Sci. Instrum.*, 69:1974, 1998.
- [7] B. H. Lin, J. Yu, e S. A. Rice. *Phys. Rev. E*, 62:3909, 2000.
- [8] H. Löwen. *J. Phys.: Condens. Matter*, 13:R415, 2001.
- [9] A. Resnick. *J. Colloid Interface Sci.*, 262:55, 2003.
- [10] M. M. Elmahdy, C. Gutsche, e F. Kremer. *J. Phys. Chem. C*, 114:19452, 2010.
- [11] J. S. Andrade, Jr., G. F. T. da Silva, A. A. Moreira, F. D. Nobre, e E. M. F. Curado. *Phys. Rev. Lett.*, 105:260601, 2010.
- [12] J. S. Andrade, Jr., G. F. T. da Silva, A. A. Moreira, F. D. Nobre, e E. M. F. Curado. *Phys. Rev. Lett.*, 107:088902, 2011.
- [13] M. S. Ribeiro, F. D. Nobre, e E. M. F. Curado. *Phys. Rev. E*, 85:021146, 2012.
- [14] M. S. Ribeiro, F. D. Nobre, e E. M. F. Curado. *Eur. Phys. J. B*, 85:399, 2012.
- [15] M. Giroto, A. P. dos Santos, e Y. Levin. *Phys. Rev. E*, 88:032118, 2013.
- [16] J. C. Gallop. *SQUIDS, the Josephson Effects e Superconducting Eletronics*. Taylor e Francis Group, New York, 1991.
- [17] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, e A. R. Kortan. *Nature*, 350:600, 1991.

- [18] G. Blatter, M. V. Feigelman, V. B. Geshkenbein, A. I. Larkin, e V. M. Vinokur. *Rev. Mod. Phys.*, 66:1125, 1994.
- [19] E. H. Brandt. *Rep. Prog. Phys.*, 58:1465, 1995.
- [20] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, e J. Akimitsu. *Nature*, 410:63, 2001.
- [21] H. J. Jensen, A. Brass, e A. J. Berlinsky. *Phys. Rev. Lett.*, 60:1676, 1988.
- [22] O. Pla e F. Nori. *Phys. Rev. Lett.*, 67:919, 1991.
- [23] M. W. Coffey e J. R. Clem. *Phys. Rev. Lett.*, 67:386, 1991.
- [24] V. V. Bryksin e S. N. Dorogovtsev. *Physica C*, 215:173, 1993.
- [25] R. A. Richardson, O. Pla, e F. Nori. *Phys. Rev. Lett.*, 72:1268, 1994.
- [26] M. W. Coffey. *Phys. Rev. B*, 54:1279, 1996.
- [27] W. Barford. *Phys. Rev. B*, 56:425, 1997.
- [28] S. Zapperi, A. A. Moreira, e J. S. Andrade Jr. *Phys. Rev. Lett.*, 86:3622, 2001.
- [29] M. E. Zhitomirsky e V. H. Dao. *Phys. Rev. B*, 69:054508, 2004.
- [30] P. J. Lin e P. Lipavsky. *Phys. Rev. B*, 80:212506, 2009.
- [31] P.G. de Gennes. *Superconductivity of Metals e Alloys*. AddisonWesley, Redwood City, 1989.
- [32] Y. Levin e R. Pakter. *Phys. Rev. Lett.*, 107:088901, 2011.
- [33] A. Y. Grosberg, T. T. Nguyen, e B. I. Shklovskii. *Rev. Mod. Phys.*, 74:329, 2002.
- [34] S. Pianegonda, M. C. Barbosa, e Y. Levin. *Europhys. Lett.*, 71:831, 2005.
- [35] A. P. dos Santos, A. Diehl, e Y. Levin. *J. Chem. Phys.*, 132:104105, 2010.
- [36] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, e E. Teller. *J. Chem. Phys.*, 21:1087, 1953.

- [37] S. Ulam. *Adventures of a Mathematician*. University of California Press, Berkeley e Los Angeles, 1991.
- [38] M. C. Zammit, D. V. Fursa, e I. Bray. *Phys. Rev. A*, 82:052705, 2010.
- [39] A. Basu. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 43:115202, 2010.
- [40] H. Totsuji, T. Kishimoto, C. Totsuji, e T. Sasabe. *Phys. Rev. E*, 58:7831, 1998.
- [41] V. E. Fortov, A. V. Ivlev, S. A. Khrapak, A. G. Khrapak, e G. E. Morfill. *Phys. Rep.*, 421:1, 2005.
- [42] K. N. Dzhumagulova, T. S. Ramazanov, e R. U. Masheeva. *Phys. Plasmas*, 20:113702, 2013.
- [43] E. J. Meijer e D. Frenkel. *Phys. Rev. Lett.*, 67:1110, 1991.
- [44] M. Heinen, P. Holmqvist, A. J. Banchio, e G. Nägele. *J. Chem. Phys.*, 134:044532, 2011.
- [45] M. N. van der Linden, A. van Blaaderen, e M. Dijkstra. *J. Chem. Phys.*, 138:114903, 2013.
- [46] L. G. Jiao e Y. K. Ho. *Int. J. Quantum Chem.*, 113:2569, 2013.
- [47] O. Certik e P. Winkler. *Int. J. Quantum Chem.*, 113:2012, 2013.
- [48] C. N. Likos. *Phys. Rep.*, 348:247, 2001.
- [49] P. W. Debye e E. Hückel. *Phys. Z.*, 24:185, 1923.
- [50] K. S. Pitzer. *J. Phys. Chem.*, 95:13070, 1995.
- [51] T. Narayanan e K. S. Pitzer. *J. Chem. Phys.*, 102:8118, 1995.
- [52] T. Narayanan e K. S. Pitzer. *Phys. Rev. Lett.*, 73:3002, 1994.
- [53] P. Tarazona. *Phys. Rev. A*, 31:2672, 1985.
- [54] W. A. Curtin e N. W. Ashcroft. *Phys. Rev. A*, 32:2909, 1985.
- [55] A. R. Denton e N. W. Ashcroft. *Phys. Rev. A*, 39:4701, 1989.
- [56] R. D. Groot. *J. Chem. Phys.*, 95:9191, 1991.

- [57] A. Diehl, M. N. Tamashiro, M. C. Barbosa, e Y. Levin. *Physica A*, 274:433, 1999.
- [58] R. Kjellander. *J. Chem. Phys.*, 88:7129, 1988.
- [59] R. Kjellander. *J. Chem. Phys.*, 89:7649(E), 1988.
- [60] Y. Rosenfeld. *Phys. Rev. Lett.*, 63:980, 1989.
- [61] Y. Rosenfeld, M. Schmidt, H. Löwen, e P. Tarazona. *J. Phys.: Condens. Matter*, 8:L577, 1996.
- [62] R. Evans. *Lecture Notes at 3rd Warsaw School of Statistical Physics*. Warsaw University Press, Kazimierz Dolny, 2009.
- [63] R. Roth. *J. Phys.: Condens. Matter*, 22:063102, 2010.
- [64] D. Frydel e Y. Levin. *J. Chem. Phys.*, 138:174901, 2013.
- [65] P. Attard. *Adv. Chem. Phys.*, 92:1, 1996.
- [66] T. E. Colla, A. P. dos Santos, e Y. Levin. *J. Chem. Phys.*, 136:194103, 2012.
- [67] J. P. Hansen e I. R. McDonald. *Theory of Simple Liquids*. Academic, London, 3rd edition, 2006.
- [68] K. Ng. *J. Chem. Phys.*, 61:2680, 1974.
- [69] D. Frenkel e B. Smit. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. Computational science series. Elsevier Science, 2001.