

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FISICA

UM MODELO ESTOCÁSTICO PARA A DINÂMICA DO MOMENTO  
MAGNÉTICO DE PARTÍCULAS SUPERPARAMAGNÉTICAS

Trieste Freire Ricci

Tese realizada sob a orientação  
do Prof. Cláudio Scherer,  
apresentada ao Instituto de Física  
da UFRGS em preenchimento parcial  
dos requisitos para a obtenção do  
título de Doutor em Física.

Porto Alegre  
1996

*Para a Clarisse.*

# AGRADECIMENTOS

*Ao Prof. Claudio Scherer, pela orientação e discussões ao longo deste trabalho;*

*à Maria Helena, pela compreensão e o incentivo persistente ;*

*aos amigos Leonardo Brunnet e Laércio Ferracioli, a quem devo muito pelo incentivo determinante em momentos cruciais;*

*à Zuleika e os demais funcionários da biblioteca do Instituto de Física, que muito ajudaram com proverbial eficiência e presteza;*

*e aos amigos e demais pessoas que de uma forma ou de outra me ajudaram a concluir este trabalho.*

*Porto Alegre, dezembro de 1996.*

*Trieste F. Ricci*

## RESUMO

Propomos um modelo fenomenológico estocástico para a dinâmica do momento magnético de partículas superparamagnéticas e obtemos sua solução para diversas circunstâncias e por diversos métodos. Inicialmente estuda-se a teoria dos processos estocásticos e do cálculo estocástico, com ênfase em processos markofianos difusivos. Para esta classe de processos, mostramos como usar diretamente as equações de Langevin para obter quantidades fisicamente relevantes como médias sobre um ensemble de realizações. Este método é uma alternativa ao emprego da correspondente equação de Fokker-Planck. Mostra-se como expressar a função-resposta numa forma matematicamente conveniente para que seu cálculo possa ser realizado pelo referido método, o qual tem a vantagem de não requerer que o sistema satisfaça as condições de balanço detalhado. O modelo fenomenológico estocástico, desenvolvido para a dinâmica do momento magnético de partículas superparamagnéticas, é compatível com flutuações esperadas também no módulo do momento magnético das partículas. Mostra-se que o modelo não obedece às condições de balanço detalhado. O cálculo estocástico é usado para obter a equação de Fokker-Planck do modelo, assim como para realizar consistentemente a transformação para coordenadas cartesianas e obter outros resultados analíticos. Obtém-se também as funções-resposta no limite de ruído nulo, com a mesma fórmula matemática usada para obter numericamente essas funções por simulação numérica na presença de ruído. Estes resultados são usados como testes analíticos para os resultados numéricos obtidos pelo método da simulação das equações de Langevin. Discute-se também a teoria de erros na integração de equações estocásticas tipo Langevin e a implementação numérica do cálculo das funções-resposta. Os resultados assim obtidos mostram-se fisicamente plausíveis e matematicamente confiáveis. Para valores convenientes dos parâmetros do modelo sua solução apresenta o fenômeno de ressonância estocástica. O método da simulação numérica constitui uma importante alternativa ao emprego de equações de Fokker-Planck e é suficientemente geral para abarcar uma classe vasta de sistemas fora-do-equilíbrio.

## ABSTRACT

A model for the dynamical behavior of the magnetization of superparamagnetic particles is proposed and its solution is obtained for different circumstances and by different methods, based on the theory of stochastic processes. Initially the theory of stochastic processes and stochastic calculus is reviewed, with emphasis on Markoffian diffusive processes. For this class of processes we show how to use the Langevin equations to obtain physically relevant quantities, which are ensemble averages of realizations. This is an alternative method to the use of the corresponding Fokker-Planck equations. A new expression for the response function of linear response theory for stochastic processes is obtained. This new expression is appropriate for numerical simulations, based on the Langevin equation, without the need of solving the Fokker-Planck equations and the detailed balance conditions are not required. The model developed for the dynamics of superparamagnetic particles is more general than previous models which can be found in the literature because it allows for fluctuations in the magnitude of the magnetic moment. Detailed balance conditions are not satisfied. Ito as well as Stratonowich calculus are used to transform the Langevin equation in Cartesian coordinates into an equation in spherical coordinates and to obtain other analytical results. The response functions, in the zero noise limit, are calculated exactly by the use of the same expression from which we calculate numerically these functions in the presence of noise. These results are used as analytical tests for the numerical results obtained by simulation of the Langevin equations. The error theory for the numerical integration of the stochastic Langevin equations, particularly for the calculation of the response functions, is discussed. The results obtained in this way are physically plausible and mathematically reliable. For convenient values of the model's parameters its solution shows the phenomenon of stochastic resonance. The numerical simulation method shows to be an important alternative to the use of the Fokker-Planck equations and is sufficiently general to comprise a large class of systems out of equilibrium.

# SUMÁRIO

INTRODUÇÃO . . . . .	<i>vi</i>
1. CÁLCULO ESTOCÁSTICO . . . . .	1
1.1 Sistemas Complexos . . . . .	1
1.2 Processos Estocásticos . . . . .	4
1.3 Equações diferenciais estocásticas e equações de Fokker-Planck . . . . .	11
1.4 Cálculo Estocástico-I . . . . .	20
1.5 Cálculo Estocástico-II . . . . .	29
1.6 Teoria da Resposta Linear para sistemas estocásticos . . . . .	37
2. MODELAMENTO ESTOCÁSTICO DE UM SISTEMA SUPERPARA- MAGNÉTICO . . . . .	43
2.1 Superparamagnetismo . . . . .	43
2.2 O modelamento estocástico . . . . .	49
2.3 Transformação de coordenadas de acordo com o cálculo estocástico . . . . .	57
2.4 Resposta linear no limite de ruído nulo . . . . .	65
3. IMPLEMENTAÇÃO NUMÉRICA E RESULTADOS . . . . .	72
3.1 Integração Numérica de Equações de Langevin . . . . .	72
3.2 Obtenção das funções-resposta e das susceptibilidades dinâmicas . . . . .	84
CONCLUSÕES . . . . .	101
A. Dedução da Equação de Fokker-Planck . . . . .	104
B. Dedução da equação (1.53) . . . . .	107
C. Dedução da identidade (1.85) . . . . .	110
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS . . . . .	112

# INTRODUÇÃO

Neste trabalho propomos um modelo estocástico para a dinâmica do momento magnético de partículas superparamagnéticas. Tais partículas são sistemas magnéticos mesoscópicos. Um exemplo típico desses sistemas é o de um ferrofluido onde a concentração de partículas é suficientemente pequena ( $\simeq 10^{16} \text{cm}^{-3}$ ) para que as interações magnéticas dipolares entre elas possa ser desprezada. A Teoria dos Processos Estocásticos e o Cálculo Estocástico são empregados no estudo analítico do modelo e também na obtenção de resultados numéricos. Quantidades fisicamente relevantes, como médias de ensemble, são obtidas a partir da simulação numérica de um conjunto de equações de movimento estocásticas do modelo, que constituem um sistema de equações diferenciais estocásticas tipo Langevin para a evolução temporal do ensemble simulado no espaço de fase termodinâmico. Nestas equações a presença do ruído representa o efeito das flutuações térmicas sobre o estado termodinâmico do sistema mesoscópico, especificado por um conjunto de  $m$  variáveis termodinâmicas de estado. Diferentemente do que normalmente é feito, portanto, a obtenção de resultados numéricos não depende da resolução numérica ou analítica da equação de Fokker-Planck associada às equações de Langevin. A obtenção de soluções analíticas exatas ou aproximadas de equações de Fokker-Planck para sistemas estocásticos com dimensão maior do que um requer, em geral, que o referido sistema obedeça às condições de balanço detalhado, o que exclui muitos sistemas magnéticos. Por outro lado, para dimensões maiores do que dois, os métodos tradicionais de resolução numérica de equações a derivadas parciais, como a de Fokker-Planck, requer em geral uma grande quantidade de memória e talvez um grande dispêndio de tempo de CPU, dada a complexidade das operações envolvidas nos cálculos numéricos intermediários, como inversão e multiplicação de matrizes com grandes dimensões.

O método baseado em simulações numéricas de equações de Langevin é válido se o sistema obedece ou não ao balanço detalhado. Outra vantagem desta abordagem é que os erros numéricos inevitavelmente gerados, devido ao intervalo finito de integração ou ao número limitado de réplicas no ensemble simulado, constitui o tipo de erro facilmente

controlável.

O trabalho está dividido em três partes. Na primeira parte, definições e conceitos fundamentais da Teoria Estocástica e do Cálculo Estocástico em média-quadrática são apresentados, numa abordagem voltada para a sua aplicação imediata ao tipo de problemas físicos que nos interessa tratar. Por isso, a ênfase é dada ao estudo dos processos markovianos *difusivos*, descritos por equações de Langevin. Mostramos como a essas equações está associada uma equação de difusão para as densidades de probabilidade relevantes, a equação de Fokker-Planck, cujos aspectos mais importantes para o tipo de problema que nos interessa tratar são rapidamente estudados. Apresentamos a Teoria da Resposta Linear para sistemas estocásticos difusivos, formulada inicialmente a partir da equação de Fokker-Planck[1]. Mostramos, em seguida, como obter expressões matemáticas para as funções-resposta que não são meramente formais, mas práticas, e que permitem seu cálculo por simulação numérica das equações estocásticas de movimento.

Na segunda parte, apresentamos inicialmente uma pequena revisão sobre superparamagnetismo. Em seguida introduzimos o modelo estocástico por nós desenvolvido para a dinâmica do momento magnético da partícula superparamagnética, apresentado em trabalhos anteriores[2, 3]. O modelo é compatível com a possibilidade de flutuações também na magnitude do momento magnético da partícula, o que normalmente é desconsiderado nos outros modelos formulados para o problema. Mostramos que o modelo proposto não satisfaz balanço detalhado. Usamos as regras formais do cálculo estocástico, nas versões de Ito e de Stratonovich, para obter de maneira consistente as equações de Langevin do modelo proposto, em coordenadas esféricas. Também é mostrado que, embora aparentemente diferentes, as equações de Ito-Langevin e de Langevin-Stratonovich obtidas em coordenadas esféricas são, de fato, equivalentes em média-quadrática, correspondendo à mesma equação de Fokker-Planck associada. Também conseguimos obter soluções da equação de Fokker-Planck em limites especiais, as quais mostram-se fisicamente corretas. Como teste analítico das expressões obtidas no primeiro capítulo para as funções-resposta, sobre as quais se baseia a obtenção das mesmas por simulação numérica na presença de ruído, calculamos estas funções analiticamente, sem aproximações, no limite de ruído nulo.

Na terceira parte, descrevemos inicialmente alguns dos principais métodos passo-a-passo para a integração numérica de equações de Langevin, com ênfase no problema dos erros médios quadráticos gerados pelos esquemas numéricos usados. Mostramos que as equações estocásticas cartesianas são mais adequadas que as correspondentes equações em coordenadas esféricas. As funções-resposta são obtidas numericamente por simulação,

utilizando-se o método de Euler para integrar as equações diferenciais estocásticas em casos de campos efetivos de interesse físico, para várias combinações de valores numéricos dos parâmetros do modelo proposto. As correspondentes susceptibilidades magnéticas dinâmicas são obtidas das funções-resposta pela transformada de Fourier discreta (FFT). Os resultados obtidos mostram-se fisicamente corretos e matematicamente confiáveis. Portanto, o método da simulação das equações de Langevin mostra-se uma importante alternativa para tratar este tipo de sistemas estocásticos, e suficientemente geral para abarcar uma classe vasta de fenômenos fora-do-equilíbrio.

As contribuições inéditas deste trabalho são basicamente três: um novo modelo estocástico generalizado para a dinâmica de partículas superparamagnéticas, compatível com flutuações também no módulo do momento magnético da partícula; o emprego de um método numérico baseado em simulações numéricas de equações de Langevin, alternativo ao emprego de equações de Fokker-Planck, com o qual podemos obter quantidades fisicamente relevantes como médias de ensemble; e a obtenção das funções-resposta numa forma matemática conveniente para permitir seu cálculo por simulação numérica.

## Capítulo 1

# CÁLCULO ESTOCÁSTICO

Este capítulo é, em quase sua maior parte, uma rápida introdução ao Cálculo Estocástico, destinada a tornar mais compreensível a leitura dos capítulos seguintes. Inicialmente é feita uma pequena revisão sobre processos estocásticos (PE's) e algumas formas de classificá-los. A seguir introduzimos o leitor às equações diferenciais estocásticas (EDE's), com ênfase nas equações tipo Langevin. Mostramos como deduzir a equação de Fokker-Planck (EFP) associada a processos estocásticos descritos por equações de Langevin. Analizamos também as condições a serem satisfeitas para que a equação de Fokker-Planck obedeça ao princípio do balanço detalhado (BD). O Cálculo Estocástico em média-quadrática, com ênfase nas versões de Ito e de Stratonovich, é apresentado em duas partes, afim de separar os casos de ruído aditivo e multiplicativo. A última seção, onde é apresentada a Teoria da Resposta Linear para sistemas estocásticos difusivos, contém material inédito. Nesta seção conseguimos de expressar as funções-resposta numa forma matemática apropriada que permita seu cálculo através de simulações numéricas.

### 1.1 Sistemas Complexos

De maneira geral, podemos definir um sistema complexo como um sistema *aberto* formado por um número grande de elementos microscópicos de natureza qualquer, e que apresenta características organizacionais macroscopicamente mensuráveis[4]. Sistemas desse tipo sofrem transformações irreversíveis, que podem ser tratados basicamente por duas descrições extremas. Em um nível mais fundamental, podemos tratar tais processos por uma descrição *microscópica*, em que se trabalha diretamente com as variáveis microscópicas ou *microvariáveis*, associadas diretamente aos constituintes microscópicos do sistema, e com as correspondentes equações de movimento. Entretanto, uma vez que o número de variáveis envolvidas nesse tipo de descrição é muito grande e que, na maioria das

vezes, as equações de movimento são interdependentes, tal descrição é quase sempre demasiadamente complexa para a obtenção de resultados analíticos. Mesmo a obtenção de resultados numéricos é inviável, em virtude da demanda proibitiva de memória e tempo de computação.

No extremo oposto, uma descrição *termodinâmica* trata a evolução do estado macroscópico instantâneo do sistema como um processo dinâmico, envolvendo um número relativamente pequeno de variáveis termodinâmicas (*macrovariáveis*),  $x_\alpha(t)$ . Se, para um particular sistema físico, existir um conjunto mínimo de  $m$  macrovariáveis capaz de especificar de maneira completa o estado termodinâmico do sistema, de forma que o conhecimento de seus valores em um certo instante de tempo permita determinar seus valores em um instante de tempo futuro qualquer, então dizemos que  $\{x_\alpha\}$ ,  $\alpha = 1, \dots, m$ , é um *conjunto completo* de variáveis termodinâmicas de estado. O comportamento dinâmico das macrovariáveis pode ser bem descrito por equações diferenciais de primeira ordem no tempo,

$$\dot{x}_\alpha(t) = F_\alpha(\mathbf{x}, t), \quad (1.1)$$

muitas vezes determinadas empiricamente ou, então, derivadas do conjunto das equações microscópicas por meio da Mecânica Estatística (clássica ou quântica). Dessa maneira, quantidades termodinâmicas são os valores esperados de quantidades que são combinações das microvariáveis.

O espaço expandido pelo conjunto das macrovariáveis é o *espaço de fase termodinâmico*,  $\Gamma = R^m$ , do sistema. Nele, o estado termodinâmico do é descrito por um *ponto-representativo*, cuja posição instantânea em  $\Gamma$  é dada pelo vetor

$$\mathbf{x}(t) = (x_1(t), x_2(t), \dots, x_m(t)).$$

A descrição termodinâmica de um sistema complexo pode ser determinística ou estocástica. No primeiro caso, desde que o sistema não sofra nenhuma transição de fase, o ponto-representativo descreve em  $\Gamma$  uma trajetória regular e inteiramente previsível, a trajetória *determinística* do sistema. Neste caso, as equações (1.1) serão equações diferenciais ordinárias (EDO) de primeira ordem no tempo. No segundo caso, o ponto-representativo descreverá uma trajetória imprevisível em  $\Gamma$ , frequentemente irregular. Tais características da trajetória são conseqüências do *ruído* contido no termo  $F_\alpha$  das equações (1.1), de sorte que essas equações serão equações diferenciais estocásticas (EDE), cujas soluções não são funções do tempo, mas *funções estocásticas* ou *processos estocásticos* (PE). Elas

podem ser obtidas a partir das equações microscópicas de movimento para as microvariáveis do sistema, através de algum procedimento reducionista[5] da Mecânica Estatística. Ou, como é mais freqüente, pela introdução *ad hoc* de termos estocásticos em equações fenomenológicas conhecidas, os quais são dependentes de um PE denominado ruído, com escala de tempo característica das variações muito menor do que aquela que é típica dos processos envolvendo as macrovariáveis. O paradigma desta segunda alternativa é o modelamento de Langevin para o movimento browniano de partículas mesoscópicas em suspensão em um meio fluido[6]. Devido à presença do ruído nas equações de movimento, o estado termodinâmico não pode mais ser determinado a partir de um estado macroscópico inicial sem um grau de incerteza. A trajetória estocástica do ponto-representativo em  $\Gamma$ , em geral muito menos regular que a determinística, se afastará mais ou menos desta, para um mesmo ponto de partida, dependendo da escala ou intensidade do ruído existente. Também devemos considerar a trajetória determinística do sistema como o limite da descrição estocástica quando a intensidade do ruído se anula.

A intensidade do ruído depende essencialmente da temperatura e do “tamanho” do sistema considerado. A origem do ruído pode ser atribuída, em última análise, ao enorme número de interações dos constituintes microscópicos com a vizinhança do sistema, encarada como um reservatório térmico em equilíbrio macroscópico com o sistema a uma temperatura  $T$ . O “tamanho” do sistema pode ser o número  $N$  de microvariáveis envolvidas ou mesmo o volume ocupado pelo sistema. Para um sistema termodinâmico *mesoscópico*, o “tamanho” é suficientemente grande para conter um número razoavelmente grande de constituintes microscópicos interagentes, tal que faça sentido uma descrição termodinâmica do sistema. Por outro lado, ele é ainda “pequeno” o bastante para que os desvios imponderáveis dos valores médios não sejam desprezíveis. Para esse tipo de sistema, intermediário entre o mundo microscópico e o mundo macroscópico, uma descrição termodinâmica estocástica freqüentemente é muito adequada. Para sistemas macroscópicos no sentido usual da palavra, a temperaturas finitas não muito próximas das temperaturas críticas de transições de fase desse sistema, o valor instantâneo das macrovariáveis se desvia tão pouco de seu valor mais provável que tais flutuações são mascaradas pelo grau de incerteza inerente aos instrumentos macroscópicos de medida. Espera-se que a intensidade do ruído se anule para  $T \rightarrow 0$ .

Ao longo deste trabalho, estaremos interessados basicamente em sistemas físicos mesoscópicos. Por este motivo, neste capítulo trataremos de apresentar sucintamente os aspectos da teoria dos processos estocásticos que são mais relevantes para a descrição,

modelamento e tratamento analítico ou numérico deste tipo de sistema.

## 1.2 Processos Estocásticos

Para definir matematicamente um *processo estocástico* (PE), consideremos um experimento  $\mathcal{E}$ , que consiste em observar qualitativa ou quantitativamente uma grandeza qualquer  $X$ , sujeita a variações imprevisíveis com o tempo, ao longo de um intervalo finito  $[0, t_f]$ . Dado o caráter aleatório ou a não-repetibilidade dos resultados,  $\mathcal{E}$  será denominado de *experimento aleatório*. Se o experimento for repetido inúmeras vezes, sob condições macroscopicamente idênticas e partindo-se sempre da mesma condição macroscópica inicial, a cada repetição obteremos resultados diferentes para  $X$  em cada instante  $t > 0$ . Cada resultado observado do experimento para o intervalo  $[0, t_f]$  é denominado *evento elementar*,  $\omega$ , e o conjunto de todos os possíveis resultados de  $\mathcal{E}$  é o *espaço dos eventos elementares*  $\Omega$ . Subconjuntos de  $\Omega$ , formados por eventos elementares  $\omega \in \Omega$  que satisfazem propriedade, condição ou regra qualquer estabelecida, são chamados simplesmente de *eventos*. Logo, o conjunto vazio  $\emptyset$  é o *evento impossível* e o próprio  $\Omega$  é o *evento certo*.

Através de um processo de *medição*, para cada repetição do experimento aleatório obtemos valores numéricos para a grandeza  $X$  ao longo do intervalo  $[0, t_f]$ , ou seja, uma função real do tempo  $x_\omega(t) = X(\omega, t)$ , chamada de *realização, função-amostra* ou “trajetória”. Assim, analogamente à definição de variável aleatória (VA), define-se um processo estocástico (PE) como um mapeamento  $X(\cdot, t)$  que associa a cada evento elementar  $\omega \in \Omega$  uma função real do tempo,

$$\omega \xrightarrow{PE} X(\omega, t) = x_\omega(t).$$

O espaço abstrato  $\Omega$  é mapeado em um espaço de funções reais,  $\mathcal{A}$ , formado por todas as possíveis realizações obtidas pelo processo de medição, denominado correspondentemente de *espaço amostral*. Analogamente à definição de evento em  $\Omega$ , subconjuntos amostrais de  $\mathcal{A}$  podem ser definidos, constituídos, por exemplo, por realizações que satisfazem uma dada propriedade analítica escolhida. Cada subconjunto corresponde a um certo evento de  $\Omega$ . O conjunto de todos os subconjuntos de  $\mathcal{A}$  será denotado por  $\mathcal{U}$  e satisfaz, portanto, às condições:  $\emptyset \in \mathcal{U}$ ,  $\mathcal{A} \in \mathcal{U}$  e se  $A \in \mathcal{U}$  e  $B \in \mathcal{U}$ , então seus complementos  $\bar{A}$  (“não A”) e  $\bar{B}$  (“não B”), sua união  $A \cup B$  e sua interseção  $A \cap B$ , também pertencem a  $\mathcal{U}$ . O par  $(\mathcal{A}, \mathcal{U})$  constitui um *espaço mensurável*.

Uma função  $\mu$  definida sobre  $\mathcal{U}$  é uma *medida de probabilidade*[7] em  $\mathcal{A}$  se:

- (i)  $\mu(A) \geq 0$ , para todo  $A \in \mathcal{U}$ ;

(ii)  $\mu(\emptyset) = 0$ ;

(iii)  $\mu(\cup_{n=1}^{\infty} A_n) = \sum_{n=1}^{\infty} \mu(A_n)$ , se  $A_n \in \mathcal{U}$  e se  $A_n \cap A_{n'} = \emptyset$  para  $n \neq n'$ .

A tripla  $(\mathcal{A}, \mathcal{U}, \mu)$  constitui um *espaço de medida*. Se uma medida  $\mu = P$  é *finita*, ou seja, se  $P(\mathcal{A}) < \infty$ , normalizamos a medida de modo que  $P(\mathcal{A}) = 1$ , e então dizemos que  $(\Omega, \mathcal{U}, P)$  é um *espaço de probabilidade*.

Para evitar a possível confusão entre variáveis determinísticas e estocásticas, adotaremos a seguinte notação: um PE normalmente será denotado por uma letra *maiúscula*, por exemplo  $X$ , enquanto uma particular realização do mesmo é denotada pela letra *minúscula* correspondente, por exemplo  $x$ .

Dependendo da natureza real ou complexa das funções-amostra, o PE será real ou complexo. Se realizarmos diversas repetições do experimento e medirmos o valor da quantidade observada em um mesmo instante fixado  $t_1$ , tal quantidade será uma variável aleatória (VA)  $X_{t_1} = X(t_1)$ . Finalmente, para um particular evento elementar  $\omega$  do experimento aleatório e para um certo instante de tempo  $t_1$  fixado, o resultado obtido,  $x_\omega(t_1) = X(\omega, t_1)$ , será um número. Por conveniência, simplificaremos a  $x_\omega(t)$  para  $x(t)$ .

A extensão dessas idéias para PE's vetoriais é imediata: definimos um PE vetorial com  $m$  dimensões como um vetor estocástico  $\mathbf{X}(t)$  com  $m$  componentes  $X_i(t)$ , cada uma delas sendo um PE como definido anteriormente.

Para um instante fixado  $t_1$   $X(t)$  é uma VA  $X(t_1)$ , com distribuição de probabilidade  $F(x_1, t_1) = Prob\{X(t_1) \leq x_1\}$ . E para um conjunto finito de instantes de tempo fixados  $\{t_1, \dots, t_n\}$ , as VA's correspondentes  $X(t_1), \dots, X(t_n)$  têm uma distribuição de probabilidade conjunta, dimensionalmente finita,

$$F_n(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n) = Prob\{X(t_1) \leq x_1, \dots, X(t_n) \leq x_n\},$$

ou, equivalentemente, uma densidade de probabilidade conjunta dimensionalmente finita

$$P_n(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n) \equiv \frac{\partial^n F_n}{\partial x_1 \dots \partial x_n}.$$

Essas distribuições ou densidades de probabilidade conjuntas para  $n = 1, 2, \dots$  constitui a família das distribuições ou densidades dimensionalmente finitas associada ao PE  $X(t)$ . Nessa hierarquia de distribuições e densidades de probabilidade, uma dimensão  $n$  maior corresponde, em princípio, a um conhecimento mais refinado das propriedades estatísticas do PE. De fato, o conhecimento de  $P_n$  inclui toda a informação contida em  $P_{n-1}, P_{n-2}, \dots, P_1$ , uma vez que

$$P_{n-1}(x_1, t_1; \dots; x_{n-1}, t_{n-1}) = \int_{-\infty}^{\infty} P_n(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n) dx_n.$$

Para processos físicos, todas as propriedades estatísticas do PE são determinadas inteiramente pela família de distribuições ou densidades dimensionalmente finitas associadas ao conjunto enumerável de instantes discretos  $\{t_1, t_2, \dots\}$ .

Outro conjunto de funções definidas a partir das funções distribuição dimensionalmente finitas é o das *densidades de probabilidade condicional* dimensionalmente finitas,

$$T_1(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}; \dots; x_1, t_1) \equiv \frac{P_n(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n)}{P_{n-1}(x_1, t_1; \dots; x_{n-1}, t_{n-1})}, \quad (1.2)$$

cujo significado é o de densidade de probabilidade para  $X_n = X_{t_n}$  dado que  $X$  assumiu o valor  $x_1$  em  $t_1$ ,  $x_2$  em  $t_2$ ,  $\dots$ , e  $x_{n-1}$  em  $t_{n-1}$ . Em física, tais funções costumam ser chamadas de (densidades de) *probabilidades de transição*.

Em termos dessas funções distribuição ou densidades de probabilidade, os PE's podem ser classificados de diversas maneiras. Por exemplo, se toda a estatística de um processo pode ser especificada em termos de  $P_1(x, t)$ , tal PE é dito ser *sem memória*. Isso significa que  $X_1 = X(t_1)$  e  $X_2 = X(t_2)$  são VA's independentes, para  $t_1 \neq t_2$ , tal que  $P_n(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n) = \prod_{j=1}^n P_1(x_j, t_j)$ . Este é o caso do PE conhecido como *ruído-branco*, que terá importância fundamental ao longo deste trabalho. Em situações fisicamente mais plausíveis, esperamos que  $X(t_2) = X_2$  tenha alguma correlação com  $X(t_1) = X_1$ . Logo, o próximo passo é considerar os PE's ditos *markofianos*, uma classe de PE's caracterizados como segue: para quaisquer tempos  $t_1 \leq t_2 \leq \dots \leq t_n$ , tem-se

$$T_1(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}; \dots; x_1, t_1) = T_1(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}), \quad (1.3)$$

o que significa essencialmente que, conhecido o estado do sistema no presente ( $t_0$ ), qualquer informação adicional sobre o estado do sistema no passado ( $t < t_0$ ) não tem efeito algum sobre o nosso conhecimento acerca do estado do sistema no futuro ( $t > t_0$ ). Observe que as equações (1.2) e (1.3) implicam em que toda a informação estatística relevante sobre um PE markofiano é fornecida pela densidade de probabilidade de transição de primeira ordem conjuntamente com a densidade de probabilidade de primeira ordem  $P_1(x, t)$  ou, equivalentemente, pela densidade de probabilidade conjunta de segunda ordem,  $P_2(x, t; x', t')$ . Informalmente, costuma-se dizer que um PE markofiano “esquece” sua história progressa, assim como é comum encontrar na literatura a expressão “sem memória” associada a tais PE's, mas isto não é correto. Na realidade o PE markofiano pode ter memória de longo alcance temporal. Mas, uma vez fornecida informação sobre o estado do sistema em um dado instante passado (que pode ser remoto no tempo), tudo o que

ocorreu anteriormente a este instante não importa para a determinação de propriedades estatísticas nos instantes futuros.

É interessante perguntar se sistemas físicos *reais* podem ser descritos por processos markofianos. Por exemplo, considere o movimento browniano ordinário de uma partícula coloidal mesoscópica, em suspensão em um meio fluido. A partícula encontra-se submetida a um constante bombardeio das moléculas do meio. O processo *velocidade* da partícula pode ser considerado como markofiano apenas aproximadamente: as colisões com as moléculas do meio ocorridas em  $t_i$  têm um tempo de duração finito, durante o qual as mudanças ocorridas no passado imediato determinam o tipo da colisão e, portanto, certamente influenciam as mudanças que se produzirão no futuro imediato. Ou ainda, o deslocamento das partículas no meio cria um fluxo organizado e sistemático de fluido nas suas adjacências, que certamente terá efeito na probabilidade das colisões em instantes futuros, ou seja, um tipo de “memória” que torna o processo não-markofiano. Entretanto, para as escalas de tempo típicas das observações macroscópicas, que são muitas ordens de grandeza maiores do que a escala de tempo característica das colisões microscópicas, o processo velocidade da partícula browniana aparece como markofiano, uma vez que os efeitos da auto-correlação da velocidade têm duração da mesma ordem que a das colisões microscópicas e não mais serão notados. Ou se pensarmos em uma reação química, durante um intervalo de tempo típico para que cada reação individual se complete não podemos sequer pensar em moléculas individuais. Portanto, existe uma escala de tempo *mínima* - da mesma ordem de grandeza que os tempos característicos das reações microscópicas - abaixo da qual uma descrição do estado instantâneo do sistema em termos de moléculas individuais não faz sentido, assim como a descrição desses processos nessas escalas de tempo como processos markofianos. Apesar disso, se usarmos uma escala de tempo que seja muito superior a essa escala mínima de tempo, a história passada do sistema não terá mais influência alguma sobre o estado futuro do sistema, uma vez conhecido o seu estado atual, de forma que podemos tratar o processo como sendo markofiano. Assim, PE's markofianos têm existência matemática plena, porém existência física apenas aproximada, mas são úteis para descrever a realidade revelada por nossos métodos de observação de larga escala temporal.

Ao classificarmos um PE como markofiano ou não-markofiano, devemos ter em mente que esta não é uma classificação definitiva e absoluta. Se um PE  $m$ -dimensional é markofiano, o PE descrito por apenas  $r$  dessas componentes,  $r < m$ , muitas vezes não será markofiano; dizemos que este último é uma *projeção* daquele processo  $m$ -dimensional, em

um espaço de dimensão  $r < m$ . Inversamente, qualquer PE não-markofiano  $r$ -dimensional pode tornar-se markofiano aumentando-se o número de componentes envolvidas em sua descrição, de  $r$  para um certo  $m > r$ . Por exemplo, consideremos o movimento browniano unidimensional, descrito pela EDE

$$\ddot{X} = -\gamma\dot{X} + N(t),$$

onde  $N(t)$  é ruído branco,  $\langle N(t) \rangle = 0$  e  $\langle N(t)N(t') \rangle = 2D\delta(t-t')$ . Para resolver esta EDE, precisamos especificar os valores da posição e da velocidade em um dado instante inicial ou, equivalentemente, os valores da posição em dois instantes, o inicial e um outro *anterior* a este. Sendo assim, o PE não é markofiano. Mas, definindo os PE's  $Q_1 = X$  e  $Q_2 = V = \dot{X}$ , a equação de movimento estocástica anterior é equivalente a um sistema de duas EDE's de primeira ordem no tempo,

$$\dot{Q}_1 = Q_2$$

$$\dot{Q}_2 = -\gamma Q_2 + N(t).$$

Assim, o PE vetorial bi-dimensional  $(Q_1, Q_2)$  é markofiano, uma vez que basta especificar os valores de  $Q_1$  e  $Q_2$  em um único instante inicial. Em se tratando da mecânica estatística *clássica*, é claro que no limite  $m \rightarrow N_f$ , onde  $N_f$  é o número de graus de liberdade do sistema macroscópico, a descrição estatística e incompleta do sistema sempre tende à confundir-se com a descrição determinística e "completa", dada neste caso pela mecânica newtoniana para um sistema de muitos corpos. Portanto, neste limite, uma abordagem estatística de um sistema qualquer que inicialmente considere apenas  $r$  variáveis e que seja não-markofiana sempre há de tornar-se markofiana para algum  $m$  suficientemente grande, porém menor do que  $N_f$ .

Podemos deduzir rapidamente uma relação integral para a densidade de probabilidade de transição de primeira ordem de um PE markofiano  $X(t)$ . Para isso, consideremos três instantes quaisquer  $t_1 \geq t_2 \geq t_3$ , tais que

$$\begin{aligned} T_1(x_1, t_1 | x_3, t_3) P_1(x_3, t_3) &= P_2(x_1, t_1; x_3, t_3) = \int P_3(x_1, t_1; x_2, t_2; x_3, t_3) dx_2 \\ &= \int T_1(x_1, t_1 | x_2, t_2; x_3, t_3) P_2(x_2, t_2; x_3, t_3) dx_2, \end{aligned}$$

onde, na última igualdade, usamos a relação genérica  $P_2(A, B) = T_1(A|B)P_1(B)$ , com  $A = \{x_1, t_1\}$  e  $B = \{x_2, t_2; x_3, t_3\}$ . Como, por hipótese,  $X(t)$  é markofiano, segue que

$$T_1(x_1, t_1 | x_3, t_3) P_1(x_3, t_3) = \int T_1(x_1, t_1 | x_2, t_2) T_1(x_2, t_2 | x_3, t_3) P_1(x_3, t_3) dx_2$$

e, simplificando o fator  $P_1(x_3, t_3)$ , obtemos

$$T_1(x_1, t_1 | x_3, t_3) = \int T_1(x_1, t_1 | x_2, t_2) T_1(x_2, t_2 | x_3, t_3) dx_2. \quad (1.4)$$

Esta é a *equação de Chapman-Kolmogorov*. No caso considerado, estamos implicitamente tomando  $X(t)$  como *contínuo*, no sentido de que a faixa dos valores assumidos pelo processo é um contínuo. Para um PE discreto,  $N(t)$ , cujo conjunto de possíveis valores é enumerável, temos a versão discreta da equação de Chapman-Kolmogorov

$$T_1(n_1, t_1 | n_3, t_3) = \sum_{n_2} T_1(n_1, t_1 | n_2, t_2) T_1(n_2, t_2 | n_3, t_3).$$

O significado físico da equação de Chapman-Kolmogorov é, essencialmente, o de que a densidade de probabilidade de transição de um estado inicial  $X(t_1)$  para um estado futuro  $X(t_3)$  ( $t_3 > t_1$ ) pode ser obtida integrando-se (somando-se) todas as chances de tal transição ter ocorrido com o sistema passando por um estado intermediário qualquer  $X(t_2)$ , onde  $t_1 \leq t_2 \leq t_3$ . Ela é uma relação funcional não-linear. Mais adiante, na seção I.3, veremos que, sob certas condições, podemos obter uma equação diferencial a partir da relação (1.4), da qual um caso particular especialmente interessante é a *equação de Fokker-Planck* (EFP), para descrever aqueles PE's markofianos ditos *difusivos*. Daqui em diante, a não ser que seja explicitamente manifestado, estaremos considerando exclusivamente PE's markofianos.

Costuma-se também classificar os PE's quanto à invariância de suas propriedades estatísticas frente a uma translação temporal. Se  $P_n(x_1, t_1; \dots; x_n, t_n) = P_n(x_1, t_1 + \tau; \dots; x_n, t_n + \tau)$  para  $n$  qualquer, o PE é estacionário *stricto sensu*; caso contrário, ele é classificado como não-estacionário (*stricto sensu*). Uma forma mais frouxa de estacionariedade é definida em termos dos dois primeiros momentos do PE. Assim se o valor esperado  $M_X(t) \equiv E\{X(t)\}$  for constante e a auto-correlação  $C_{XX}(t, t') \equiv E\{X(t)X(t')\}$  depender tão somente de  $|t - t'|$ , o PE é classificado como estacionário *latu sensu*. A primeira e mais restritiva definição de estacionariedade implica na segunda, menos restritiva, mas o inverso não é verdadeiro. Como toda a informação estatística relevante sobre um PE markofiano está contida nas duas densidades de probabilidade de ordem mais baixa, segue que todo PE desse tipo que é estacionário *latu sensu*, o é também *stricto sensu*. E como seus momentos de ordem  $n$  qualquer (com exceção de  $M_X$ , que é constante) são funções de  $|t - t'|$ , segue que PE's markofianos estacionários são homogêneos no tempo.

Um PE também pode ser especificado completamente por suas *funções características*

de dimensão finita, definidas por

$$\phi_{t_1 \dots t_n}(\xi_1, \dots, \xi_n) \equiv \phi_n(\xi_1, \dots, \xi_n) \equiv \langle \exp i[\xi_1 X_1 + \dots + \xi_n X_n] \rangle = \int P_n(x_1, \dots, x_n) \exp [i(\xi_1 x_1 + \dots + \xi_n x_n)] d^n x,$$

ou seja, como a transformada de Fourier da densidade de probabilidade n-dimensional, onde  $X_i = X(t_i)$ . Logo, invertendo a transformada de Fourier,

$$P_n(x_1, \dots, x_n) = (2\pi)^{-n} \int \phi_n(\xi_1, \dots, \xi_n) \exp [-i(\xi_1 x_1 + \dots + \xi_n x_n)] d^n \xi$$

podemos determinar a densidade de probabilidade n-dimensional a partir da correspondente função característica. Uma extensão imediata do conceito de função característica é o de *funcional característico*,  $\Phi[\xi(t)]$ . Tomando  $t_j - t_{j-1} = dt$ , podemos definir o funcional característico por

$$\Phi[\xi(t)] = \langle \exp i \int_{t_0}^{t_f} dt \xi(t) X(t) \rangle. \quad (1.5)$$

Uma classe notável de PE é aquela constituída pelos processos *gaussianos*, cuja função característica é dada por

$$\phi_n(\xi_1, \dots, \xi_n) = \exp \left\{ i \sum_{j=1}^n M_j \xi_j - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \tilde{C}_{jk}(t_j, t_k) \xi_j \xi_k \right\}$$

onde  $M_j = E\{X(t_j)\}$  é o valor esperado do PE e  $\tilde{C}_{jk}(t_j, t_k) = \tilde{C}_{kj}(t_k, t_j) = E\{[X(t_j) - M_j][X(t_k) - M_k]\} = C_{XX}(t_j, t_k) - M_X(t_j)M_X(t_k)$  é a covariância de  $X(t_j)$  e  $X(t_k)$ . Como a transformada de Fourier de uma gaussiana é também uma gaussiana, o PE gaussiano pode também ser definido através de uma densidade de probabilidade gaussiana. Portanto, todas as funções características ou, equivalentemente, todas as densidades de probabilidade dimensionalmente finitas de um PE gaussiano são determinadas univocamente pelos dois primeiros momentos do processo, a média e a função de correlação do processo. Outra consequência importante é que para processos gaussianos com média nula (o que sempre pode ser obtido, no caso de processos estacionários, por subtração de uma constante) o valor esperado  $E\{X(t_1) \dots X(t_n)\}$  é nulo se  $n$  for *ímpar*, e igual à somatória de todos os possíveis termos distintos obtidos a partir do termo  $C_{XX}(t_1, t_2)C_{XX}(t_3, t_4) \dots C_{XX}(t_{n-1}, t_n)$  por permutações dos sub-índices temporais, se  $n$  for *par*. Este resultado é conhecido por *teorema de Wick*, em analogia com o teorema de mesmo nome da teoria de campos bosônicos. O funcional característico de um PE gaussiano é dado por

$$\Phi[\xi(t)] = \exp \left\{ i \left[ \int_{t_0}^{t_f} M(t) \xi(t) dt - \frac{1}{2} \int_{t_0}^{t_f} dt \int_{t_0}^{t_f} dt' \tilde{C}(t, t') \xi(t) \xi(t') \right] \right\} \quad (1.6)$$

que é uma extensão imediata da função característica.

Em geral, para qualquer PE as funções de correlação de ordem qualquer podem ser obtidas do seu funcional característico por derivação funcional.

### 1.3 Equações diferenciais estocásticas e equações de Fokker-Planck

Qualquer equação diferencial que contenha termos estocásticos é uma EDE. Há, basicamente, três maneiras de se introduzir aleatoriedade em uma equação diferencial: (a) através de condições iniciais: neste caso, a equação em si é determinística, mas a condição inicial  $X(t_0)$  imposta é uma VA; (b) através de coeficientes estocásticos: quando um ou mais dos coeficientes multiplicativos das derivadas são PE's; (c) através de uma parte não-homogênea estocástica: quando o termo não-homogêneo da equação é dependente de um PE,  $N(t)$ , chamado genericamente de *ruído*; eventualmente esse termo pode depender também do próprio estado  $X(t)$ . Qualquer EDE pode ser classificada em um desses casos ou, então, em uma combinação qualquer deles. Como estamos interessados neste trabalho em modelar sistemas dinâmicos sujeitos a pequenas perturbações aleatórias, nos concentraremos em analisar as EDE's de primeira ordem no tempo,

$$\frac{d\mathbf{X}(t)}{dt} = \sigma(\mathbf{X}(t), \mathbf{N}(t), t)$$

onde  $\mathbf{X}(t)$  é um PE vetorial de  $m$  componentes,  $\mathbf{N}(t)$  é o ruído, com  $m$  componentes, com a condição inicial  $\mathbf{X}(t_0) = \mathbf{X}_0$ . A solução de uma EDE é também um PE. Cada realização  $\mathbf{x}_\omega(t)$  de  $\mathbf{X}(t)$  é uma função que satisfaz à equação diferencial *ordinária*

$$\frac{d}{dt}\mathbf{x}_\omega(t) = \sigma(\mathbf{x}_\omega(t), \mathbf{n}_\omega(t), t)$$

$$\mathbf{x}_\omega(t_0) = \mathbf{x}_\omega^{(0)}$$

onde  $\mathbf{n}_\omega(t)$  é uma particular realização do ruído  $\mathbf{N}(t)$  e  $\mathbf{x}_{\omega_0}$  representa a condição inicial para a referida realização [ $\mathbf{x}_\omega^{(0)}$  é um possível resultado para  $\mathbf{X}_0$ ]. O PE  $\mathbf{X}(t)$  pode, dessa maneira, ser concebido como a família de todas as funções do tempo que satisfazem individualmente equações diferenciais ordinárias deste último tipo, uma para cada particular realização do ruído e cada valor da VA que representa a condição inicial.

Um tipo especial de EDE de primeira ordem no tempo e de grande interesse em física, química e engenharia é aquela das *equações de Langevin*, assim chamadas por analogia

com a equação de movimento proposta por Langevin[6] para descrever o movimento de uma partícula browniana. A forma geral dessas EDE's é dada por

$$\dot{X}_i(t) = A_i(\mathbf{X}, t) + \sum_{j=1}^m B_{ij}(\mathbf{X}, t)N_j(t). \quad (1.7)$$

Cada componente do PE  $m$ -dimensional  $\mathbf{N}(t)$  é um PE tipo ruído-branco gaussiano, com

$$\langle N_i(t) \rangle = 0 \quad (1.8)$$

$$\langle N_i(t)N_j(t') \rangle = 2\alpha_{ij}\delta(t - t') \quad (1.9)$$

onde o símbolo  $\langle \dots \rangle$  significa média sobre todas as realizações possíveis do ruído. Se o ruído for *ortogonal*,  $\alpha_{ij}$  será proporcional a  $\delta_{ij}$ ; e se for também *isotrópico*, então  $\alpha_{ij} = D\delta_{ij}$ , onde  $D$  é a intensidade do ruído. Se todos os coeficientes  $A_i$  e  $B_{ij}$  não forem funções explícitas do tempo, dizemos que o PE é *autônomo*. Também dizemos que o ruído é *aditivo* se os coeficientes  $B_{ij}$  não dependem do estado  $\mathbf{X}(t)$ ; caso contrário, o ruído será do tipo *multiplicativo*. A distinção entre esses dois casos é relevante do ponto de vista matemático, como veremos na parte final deste capítulo.

Pode-se demonstrar[7] que a solução  $\mathbf{X}(t)$  de um conjunto de equações de Langevin (1.7) é um PE  $m$ -dimensional cujas componentes  $X_i(t)$  são processos markofianos. Heuristicamente, podemos nos convencer disso lembrando que  $X_i(t)$  é uma família  $\{x_\omega^{(i)}(t)\}$  de funções do tempo, cada uma das quais satisfaz uma equação diferencial *ordinária* de primeira ordem no tempo,

$$\dot{x}_\omega^{(i)}(t) = A_i(\mathbf{x}_\omega, t) + \sum_{j=1}^m B_{ij}(\mathbf{x}_\omega, t)n_\omega^{(j)}(t),$$

onde  $n_\omega^{(j)}(t)$  é a  $j$ -ésima componente de uma particular realização  $\omega$  do ruído  $\mathbf{N}(t)$ . Logo, o comportamento de  $x_\omega^{(i)}(t)$  para  $t \geq 0$  está determinado somente pelo valor assumido por  $X_i(t)$  no instante inicial, dada a particular realização do ruído  $\mathbf{N}(t)$  para  $t \geq 0$ . Assim a família de realizações que constitui o PE  $\mathbf{X}(t)$  tem comportamento estatístico para  $t \geq 0$  completamente independente do que se passou em instantes anteriores a  $t = 0$ , precisamente o significado de um PE markofiano.

Pode-se demonstrar[8, 9] também que  $m$  equações de Langevin (1.7) induzem naturalmente em  $R^m$  um operador diferencial linear de segunda ordem que comanda a evolução temporal das densidades de probabilidade  $T_1(\mathbf{x}, t|\mathbf{x}', t')$  e  $P(\mathbf{x}, t) =$

$\int d^m x' T(\mathbf{x}, t | \mathbf{x}', t')$ . A equação de evolução para as densidades relevantes pode ser obtida da equação de Chapman-Kolmogorov, sob certas condições que definem um tipo especial de processo markofiano, dito *difusivo*. O que se exige é que existam, com valores finitos ou nulos, as funções definidas a seguir, para qualquer real  $\varepsilon > 0$ :

$$W^{(\varepsilon)}(\mathbf{x}|\mathbf{z}, t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} T(\mathbf{x}, t + \Delta t | \mathbf{z}, t), \quad |\mathbf{x} - \mathbf{z}| > \varepsilon, \quad (1.10)$$

$$W(\mathbf{x}|\mathbf{z}, t) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} W^{(\varepsilon)}(\mathbf{x}|\mathbf{z}, t)$$

$$K_i^{(\varepsilon)}(\mathbf{z}, t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int_{|\mathbf{x}-\mathbf{z}| \leq \varepsilon} d^m x (x_i - z_i) T(\mathbf{x}, t + \Delta t | \mathbf{z}, t) \quad (1.11)$$

$$K_i(\mathbf{z}, t) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} K_i^{(\varepsilon)}(\mathbf{z}, t)$$

e

$$D_{ij}^{(\varepsilon)}(\mathbf{z}, t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int_{|\mathbf{x}-\mathbf{z}| \leq \varepsilon} d^m x (x_i - z_i)(x_j - z_j) T(\mathbf{x}, t + \Delta t | \mathbf{z}, t) \quad (1.12)$$

$$D_{ij}(\mathbf{z}, t) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} D_{ij}^{(\varepsilon)}(\mathbf{z}, t),$$

onde estamos supondo convergência uniforme em  $\mathbf{z}$ ,  $\varepsilon$  e  $t$  nos limites considerados (ou seja, que a convergência de cada um dos termos do lado esquerdo dessas equações para o correspondente termo do lado direito, no limite  $\Delta t \rightarrow 0$ , se dá da mesma maneira em qualquer ponto de  $R^m$ , para quaisquer  $t$  e  $\varepsilon$  dados, sem que existam pontos em cuja vizinhança a convergência torne-se lenta ou mesmo inexistente). Interpretamos essas condições de acordo com:

(a)  $W(\mathbf{z}, t)$  só será não-nulo se houver a possibilidade de salto finito instantâneo do processo  $\mathbf{X}(t)$ , i. e., se o PE não for contínuo. Neste caso espera-se que, para  $\Delta t \rightarrow 0$ , tenha-se para a probabilidade de transição  $T \sim \Delta t$  e, portanto,  $W(\mathbf{x}|\mathbf{z}, t)$  finito. Quando esta quantidade é nula, o processo é contínuo, e dito *difusivo*.

(b)  $K_i(\mathbf{z}, t)$  pode ter contribuições de saltos e também de variações contínuas de  $\mathbf{X}(t)$ . Entretanto, ao se tomar o limite  $\varepsilon \rightarrow 0$  na definição de  $K_i(\mathbf{z}, t)$ , eliminam-se as contribuições dos saltos. Se no limite  $\Delta t \rightarrow 0$  houver variações  $\Delta X_i$  com  $\langle \Delta X_i \rangle \sim \Delta t$ , então  $K_i(\mathbf{z}, t)$  existe, sendo finito e não-nulo. Note que isto significa que  $\Delta X_i$  tem distribuição preferencial para valores positivos ou negativos, o que corresponde à existência de deriva ("drift") no processo. Por isso, costuma-se chamar  $K_i$  de *coeficiente de deriva*.

(c) Em  $D_{ij}(\mathbf{z}, t)$  também é eliminada a possibilidade de saltos ao tomarmos o limite  $\varepsilon \rightarrow 0$ . Tem-se um valor finito para  $D_{ij}$  se  $\langle \Delta X_i \Delta X_j \rangle \sim \Delta t$  para  $\Delta t \rightarrow 0$ . É o caso dos processos difusivos e a matriz de coeficientes  $D_{ij}$  chama-se *matriz de difusão*.

A forma matemática dos coeficientes  $K_i$  e  $D_{ij}$  depende essencialmente da forma das equações de Langevin associadas. A equação de evolução obtida é conhecida como *Equação Master Generalizada*, que no caso especial de processos puramente difusivos reduz-se à *equação de Fokker-Planck*. No Apêndice A apresentamos uma dedução da equação master generalizada, dada por

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} T(\mathbf{x}, t | \mathbf{x}', t') &= \mathbf{L}(t) T(\mathbf{x}, t | \mathbf{x}', t') \\ &+ \int [W(\mathbf{x} | \mathbf{z}, t) T(\mathbf{z}, t | \mathbf{x}', t') - W(\mathbf{z} | \mathbf{x}, t) T(\mathbf{x}, t | \mathbf{x}', t')] d^m z \end{aligned} \quad (1.13)$$

onde

$$\mathbf{L}(t) = - \sum_{i=1}^m \partial_i K_i(\mathbf{x}, t) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \partial_i \partial_j D_{ij}(\mathbf{x}, t) \quad (1.14)$$

é o *operador de Fokker-Planck*.

No caso de processos puramente difusivos, podemos esquecer as limitações das integrações nas equações (1.11) e (1.12) à região  $|\mathbf{x} - \mathbf{z}| < \varepsilon$ , uma vez que as densidades de probabilidade de transição envolvidas são nulas no limite  $\Delta t \rightarrow 0$ , quando  $|\mathbf{x} - \mathbf{z}| \neq 0$ . Neste caso, os coeficientes  $K_i$  e  $D_{ij}$  podem ser escritos na forma

$$K_i(\mathbf{x}, t) \equiv \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \langle X_i(t + \Delta t) - x_i \rangle \quad (1.15)$$

onde  $x_i$  é o valor assumido por  $X_i$  no instante  $t$ ; e

$$D_{ij}(\mathbf{x}, t) \equiv \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \langle [X_i(t + \Delta t) - x_i][X_j(t + \Delta t) - x_j] \rangle \quad (1.16)$$

Se  $K_i = D_{ij} = 0$ , a Eq.(1.13) se reduz a

$$\frac{\partial}{\partial t} T(\mathbf{x}, t | \mathbf{x}', t') = \int [W(\mathbf{x} | \mathbf{z}, t) T(\mathbf{z}, t | \mathbf{x}', t') - W(\mathbf{z} | \mathbf{x}, t) T(\mathbf{x}, t | \mathbf{x}', t')] d^m z,$$

que é a forma mais conhecida da equação master, para processos puramente não-difusivos. Pode ser demonstrado[8] que as realizações de um processo m-dimensional são *quase-certamente* contínuas somente se  $W^{(\varepsilon)}(\mathbf{x} | \mathbf{z}, t) = 0$ , para qualquer  $\varepsilon > 0$ . Um PE  $\mathbf{X}(t)$  é quase-certamente contínuo ou *contínuo com probabilidade 1* se o conjunto daqueles instantes em que suas realizações *não são* funções contínuas do tempo é um conjunto enumerável

com medida nula de probabilidade. Ou seja, se no limite  $\Delta t \rightarrow 0$ , a probabilidade de que  $|\mathbf{X}(t + \Delta t) - \mathbf{X}'(t)|$  seja finitamente diferente de zero tender a zero mais rapidamente que  $\Delta t$ . Se essa condição não for satisfeita, o PE terá realizações descontínuas em  $t$ , e por isso costuma-se denominar esses processos de “Jump Processes”. Um exemplo bastante conhecido deste tipo de processo é o de Poisson, um processo discreto definido sobre os inteiros  $n = 0, 1, 2, \dots$ , do tipo “contagem de eventos”. Consideremos, por exemplo, o processo número de elétrons,  $N(t)$ , que atingiram um ponto da tela do cinescópio de uma TV, desde  $t_0 = 0$  até um instante qualquer  $t$ . Neste caso, podemos assumir que os elétrons alcançam a tela independentemente uns dos outros, e o processo é markofiano. Portanto, para  $\Delta t \rightarrow 0$  e considerando-se o regime estacionário, a probabilidade de transição  $T(n + 1, t + \Delta t | n, t)$  independerá de  $t$  e de  $n$ , tal que podemos escrever neste limite  $T(n + 1, t + \Delta t | n, t) = \lambda \Delta t$ , onde  $\lambda$  é uma constante, ou ainda,

$$T(n, t + \Delta t | n', t) = \lambda \Delta t \delta_{n, n'+1}.$$

Isto significa que é nula a medida de probabilidade associada ao evento “dois ou mais elétrons alcançarem um mesmo ponto da tela entre  $t$  e  $t + \Delta t$ ”, quando  $\Delta t \rightarrow 0$ , embora tal evento não seja impossível. Portanto, para o processo de Poisson temos  $W(n | n', t) = \lambda \delta_{n, n'+1}$ . Também é fácil mostrar que  $K_i = 0 = D_{ij}$ , de modo que a equação(1.13) se reduz a

$$\frac{\partial}{\partial t} T(n, t | n', t') = \lambda [T(n - 1, t | n', t') - T(n, t | n', t')],$$

com a condição inicial  $T(n, t' | n', t') = \delta_{n, n'}$ .

No outro extremo,  $W(\mathbf{x} | \mathbf{z}, t) = 0$ ,  $K_i \neq 0$  e/ou  $D_{ij} \neq 0$ , a Eq.(1.13) reduz-se à equação de Fokker-Planck,

$$\frac{\partial}{\partial t} T(\mathbf{x}, t | \mathbf{x}', t') = \mathbf{L}(t) T(\mathbf{x}, t | \mathbf{x}', t') \quad (1.17)$$

que é uma equação do tipo difusiva. A condição inicial para esta equação é  $T(\mathbf{x}, t' | \mathbf{x}', t') = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$ . Para visualizar a evolução temporal do PE difusivo, podemos conceber um ensemble de pontos correspondentes a um número muito grande de sistemas macroscopicamente idênticos, todos interagindo da mesma maneira com uma mesma vizinhança, e todos inicialmente em uma mesma posição  $\mathbf{z} = \mathbf{X}(t_0)$ . Com o decorrer do tempo, essa distribuição muito concentrada de pontos espalha-se difusivamente pelo espaço de fase  $\Gamma$ , de maneira análoga à difusão de uma gota de tinta no interior da água.

Multiplicando-se (1.17) por  $P(\mathbf{x}', t')$  e integrando-se em  $\mathbf{x}'$ , obtemos

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{x}, t) = \mathbf{L}(t) P(\mathbf{x}, t) \quad (1.18)$$

ou seja, a densidade de probabilidade do PE difusivo satisfaz à mesma equação de Fokker-Planck que a densidade de probabilidade de transição. Neste caso, porém, pode-se ter uma condição inicial qualquer,  $P(\mathbf{x}, t_0) = P_0(\mathbf{x})$ , enquanto que no caso da equação de Fokker-Planck para a densidade de probabilidade de transição a condição inicial obrigatória é  $T(\mathbf{x}, t' | \mathbf{x}', t') = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$ , para qualquer  $t'$ .

Se  $K_i$  e  $D_{ij}$  e, portanto,  $\mathbf{L}$  não dependem explicitamente do tempo, a equação de Fokker-Planck é dita *autônoma*.

A equação(1.18) pode ser escrita na forma de uma *equação de continuidade*,

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{x}, t) = -\nabla \cdot \mathbf{J}^P(\mathbf{x}, t), \quad (1.19)$$

onde

$$J_i^P(\mathbf{x}, t) = K_i(\mathbf{x}, t)P(\mathbf{x}, t) - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^m \partial_j D_{ij}(\mathbf{x}, t)P(\mathbf{x}, t)$$

é a  $i$ -ésima componente do vetor *densidade de corrente de probabilidade*. Essa equação expressa a conservação local da probabilidade. Com efeito, se  $V$  é uma certa região do espaço de fase, com fronteira  $S(V)$ , então

$$\int_V P(\mathbf{x}, t) d^m x$$

é a probabilidade total de que o sistema seja representado por um ponto interior a  $V$  e, portanto, segue da Eq.(1.19) que

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \int_V P(\mathbf{x}, t) d^m x &= - \int_V \nabla \cdot \mathbf{J}^P(\mathbf{x}, t) d^m x \\ &= - \oint_{S(V)} \mathbf{J}^P(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n} dS = -I^P[S(V)] \end{aligned}$$

onde  $dS$  é um elemento infinitesimal de superfície em  $R^m$ ,  $\mathbf{n}$  é o vetor unitário perpendicular a  $S(V)$  em cada um de seus pontos, orientado para fora de  $V$ , e  $I^P[S(V)]$  é o fluxo total de probabilidade saindo da região  $V$ . Ou seja, o decréscimo na probabilidade de encontrar o sistema representado por um ponto interno à região  $V$  é igual ao fluxo de probabilidade que sai de  $V$ , através de  $S(V)$ . Se o PE for estacionário, então  $P(\mathbf{x}, t) \rightarrow P_{st}(\mathbf{x})$  (a densidade de probabilidade do estado estacionário) para  $t \rightarrow \infty$ , tal que  $I^P[S(V)] \rightarrow 0$  para  $t \rightarrow \infty$ . Ou seja, no estado estacionário,

$$\oint_{S(V)} \mathbf{J}_{st}^P(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n} dS = 0$$

ou  $\mathbf{J}^P(\mathbf{x}, t) \rightarrow 0$ , para  $t \rightarrow \infty$ . Este segundo caso ocorre quando a equação de Fokker-Planck do PE satisfaz às *condições de balanço detalhado* (BD). Informalmente, um PE markofiano satisfaz BD se, na situação estacionária, cada possível transição é exatamente contrabalaceada pela transição reversa. Por exemplo, se considerarmos um gás de partículas materiais clássicas, com posições  $\mathbf{r}$  e velocidades  $\mathbf{v}$ , um ponto-representativo realiza uma transição

$$(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \rightarrow (\mathbf{r}', \mathbf{v}', t')$$

com densidade de probabilidade conjunta dada por  $P(\mathbf{r}', \mathbf{v}', t'; \mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ . A transição reversa

$$(\mathbf{r}', -\mathbf{v}', t) \rightarrow (\mathbf{r}, -\mathbf{v}, t')$$

tem densidade de probabilidade de ocorrência dada por  $P(\mathbf{r}, -\mathbf{v}, t'; \mathbf{r}', -\mathbf{v}', t)$ . O princípio do BD requer que

$$P_{st}(\mathbf{r}', \mathbf{v}', t'; \mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = P_{st}(\mathbf{r}, -\mathbf{v}, t'; \mathbf{r}', -\mathbf{v}', t) \quad (1.20)$$

ou ainda, em termos das densidades de probabilidade de transição,

$$T(\mathbf{r}', \mathbf{v}', t' | \mathbf{r}, \mathbf{v}, t) P_{st}(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = T(\mathbf{r}, -\mathbf{v}, t' | \mathbf{r}', -\mathbf{v}', t) P_{st}(\mathbf{r}', -\mathbf{v}'). \quad (1.21)$$

onde  $P_{st}(\mathbf{r}, \mathbf{v})$  é a densidade de probabilidade no regime estacionário.

De forma geral, as condições de BD são formuladas em termos das variáveis  $x_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, m$ , as quais se transformam frente a uma transformação de reversão temporal de acordo com  $x_i \rightarrow \tilde{x}_i = \varepsilon_i x_i$ , onde  $\varepsilon_i = \pm 1$ , dependendo se a variável é *par* ( $\varepsilon_i = +1$ ) ou *ímpar* ( $\varepsilon_i = -1$ ). Assim, para haver BD é necessário e suficiente que  $T(\mathbf{x}, \tau | \mathbf{x}', 0) P_{st}(\mathbf{x}') = T(\tilde{\mathbf{x}}', \tau | \tilde{\mathbf{x}}, 0) P_{st}(\mathbf{x})$ , onde  $\tau = t' - t$  e  $\tilde{\mathbf{x}} = (\varepsilon_1 x_1, \varepsilon_2 x_2, \dots, \varepsilon_m x_m)$ . Tal condição se reflete em um conjunto de condições a serem satisfeitas por  $W(\mathbf{x} | \mathbf{x}', t)$  e pelos coeficientes  $K_i$  e  $B_{ij}$ [10]: para que um PE markofiano e homogêneo no tempo satisfaça o princípio de BD é necessário e suficiente que

$$W(\mathbf{x} | \mathbf{x}') P_{st}(\mathbf{x}') = W(\tilde{\mathbf{x}}' | \tilde{\mathbf{x}}) P_{st}(\mathbf{x}) \quad (1.22)$$

$$\varepsilon_i K_i(\tilde{\mathbf{x}}) P_{st}(\mathbf{x}) = -K_i(\mathbf{x}) P_{st}(\mathbf{x}) + \sum_{j=1}^m \partial_j [D_{ij}(\mathbf{x}) P_{st}(\mathbf{x})] \quad (1.23)$$

$$\varepsilon_i \varepsilon_j D_{ij}(\tilde{\mathbf{x}}) = D_{ij}(\mathbf{x}). \quad (1.24)$$

Para um PE puramente difusivo, apenas (1.23) e (1.24) são requeridas, pois (1.22) é identicamente nula. Observe também que a condição (1.23) pode ser reescrita como

$$P_{st}(\mathbf{x})\tilde{K}_i(\mathbf{x}) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^m \partial_j [D_{ij}(\mathbf{x})P_{st}(\mathbf{x})] \quad (1.25)$$

onde  $\tilde{K}_i(\mathbf{x}) \equiv \frac{1}{2}[K_i(\mathbf{x}) + \varepsilon_i K_i(\bar{\mathbf{x}})]$ . Se a matriz de difusão é não-singular ( $\det\{\| D \| \neq 0\}$ ), podemos inverter (1.25) e obter

$$\frac{\partial}{\partial x_k} [\ln P_{st}(\mathbf{x})] = \sum_{i=1}^n D_{ki}^{-1} \left[ 2\tilde{K}_i - \sum_{j=1}^m \frac{\partial D_{ij}}{\partial x_j} \right] \equiv Z_k(\mathbf{x}) \quad (1.26)$$

ou seja,

$$P_{st}(\mathbf{x}) = N_0 e^{-\Phi(\mathbf{x})}, \quad (1.27)$$

onde o potencial  $\Phi(\mathbf{x})$  é dado por

$$\Phi(\mathbf{x}) = - \int_{\mathbf{x}_0}^{\mathbf{x}} \mathbf{Z}(\mathbf{x}') \cdot d\mathbf{x}'. \quad (1.28)$$

Portanto, se (1.25) e (1.24) são válidas e  $W(\mathbf{x}|\mathbf{x}') = 0$ , o PE possui solução estacionária analítica dada por (1.27). Mas como o lado esquerdo de (1.26) é explicitamente um gradiente, para que tal relação seja consistente é necessário que o rotacional de  $\mathbf{Z}$  seja nulo, ou seja,  $\partial_j Z_i = \partial_i Z_j$ .

Para PE's com dimensão maior do que 1, a densidade de probabilidade estacionária  $P_{st}(\mathbf{x})$  pode ser obtida analiticamente de forma fechada somente se for válido o princípio do balanço detalhado[11]. Se a equação de Fokker-Planck de um PE homogêneo no tempo não satisfizer as condições de BD, podemos obter analiticamente  $P(\mathbf{x}, t)$  na forma de uma série,

$$P(\mathbf{x}, t) = \sum_{k=1}^{\infty} C_k F_k(\mathbf{x}) e^{-\lambda_k t}, \quad (1.29)$$

onde  $C_k$  são coeficientes numéricos,  $\lambda_k$  são os auto-valores de  $\mathbf{L}$  e  $F_k$  são as auto-funções do operador de Fokker-Planck, ou seja  $\mathbf{L}F_k(\mathbf{x}) = -\lambda_k F_k(\mathbf{x})$ . O valor  $k = 0$  corresponde a  $\lambda_0 = 0$ , de modo que  $F_0$  é proporcional à solução estacionária. Em geral,  $\mathbf{L}$  não é hermitiano. Como  $\mathbf{L}$  é real, seus auto-valores não-nulos ou são reais ou são pares de complexos conjugados. Para PE's estacionários, pode também ser demonstrado[12] que  $Re\{\lambda_k\} > 0, k = 1, 2, \dots$ ; logo  $P_{st}(\mathbf{x})$  existe.

Outra equação satisfeita por  $T(\mathbf{x}, t|\mathbf{x}', t')$  é a equação adjunta de (1.17), obtida de maneira análoga, considerando-se a densidade de probabilidade de transição como uma função de  $\mathbf{x}'$  e  $t'$ , dado que  $\mathbf{X} = \mathbf{x}$  em  $t$ , como se tivéssemos invertido o sentido do tempo. Partimos da identidade

$$P(\mathbf{x}, t) = \int T(\mathbf{x}, t|\mathbf{x}', t')P(\mathbf{x}', t')d^m x'$$

e derivamos ambos os lados com relação a  $t'$ , tal que

$$0 = \int \left[ P(\mathbf{x}', t') \frac{\partial}{\partial t'} T(\mathbf{x}, t|\mathbf{x}', t') + T(\mathbf{x}, t|\mathbf{x}', t') \mathbf{L}(t') P(\mathbf{x}', t') \right] d^m x'.$$

Integrando-se por partes o segundo termo e considerando-se que  $P(\mathbf{x}, t)$  e suas derivadas se anulam nos contornos da região de integração, podemos transferir as derivadas contidas no operador  $\mathbf{L}(t')$ , passando as mesmas a atuar sobre  $T(\mathbf{x}, t|\mathbf{x}', t')$ . Para que a integral resultante do lado direito da equação anterior seja nula é necessário que

$$\frac{\partial}{\partial t'} T(\mathbf{x}, t|\mathbf{x}', t') = -\mathbf{L}^\dagger(t') T(\mathbf{x}, t|\mathbf{x}', t'), \quad (1.30)$$

onde

$$\mathbf{L}^\dagger(t) = + \sum_{i=1}^m K_i(\mathbf{x}, t) \partial_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m D_{ij}(\mathbf{x}, t) \partial_i \partial_j \quad (1.31)$$

é o *operador adjunto* de Fokker-Planck. A equação (1.17) também é conhecida como “Kolmogorov *forward equation*” e a equação adjunta (1.30) como “Kolmogorov *backward equation*”. O espectro de  $\mathbf{L}^\dagger$  é determinado pelo problema de auto-valores associado às auto-funções  $F_k^\dagger(\mathbf{x})$ , ou seja,  $\mathbf{L}^\dagger F_k^\dagger(\mathbf{x}) = -\lambda_k F_k^\dagger(\mathbf{x})$ . Pode-se demonstrar[12] que o conjunto  $\{F_k, F_k^\dagger\}$  é bi-ortogonal, ou seja

$$\int F_k(\mathbf{x}) F_{k'}^\dagger(\mathbf{x}) d^m x = \delta_{kk'}, \quad (1.32)$$

com  $F_0^\dagger(\mathbf{x}) \equiv 1$ , mas a completude do conjunto tem que ser demonstrada caso a caso. Se isso for verdadeiro e se o sistema for estacionário (ou seja, se sua equação de Fokker-Planck for autônoma), pode-se verificar que[12] ( $\tau = t - t'$ )

$$T(\mathbf{x}, \tau|\mathbf{x}', 0) = \sum_{k=0}^{\infty} F_k(\mathbf{x}) F_k^\dagger(\mathbf{x}') e^{-\lambda_k \tau} \quad (1.33)$$

para  $\tau > 0$ , com  $T(\mathbf{x}, 0|\mathbf{x}', 0) = \delta^{(m)}(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$ . Neste caso, o tensor correlação  $C_{ij}(\tau) \equiv \langle X_i(\tau)X_j(0) \rangle_{st} = C_{ji}(-\tau)$  pode ser escrito como

$$C_{ij}(\tau) = \langle X_i \rangle_{st} \langle X_j \rangle_{st} + \sum_{k=1}^{\infty} g_k^{(ij)} e^{-\lambda_k \tau}, \quad (1.34)$$

para  $\tau > 0$ , onde

$$g_k^{(ij)} = \int x_i F_k(\mathbf{x}) d^m x \int x'_j F_k(\mathbf{x}') P_{st}(\mathbf{x}') d^m x'. \quad (1.35)$$

As expressões correspondentes para  $T(\mathbf{x}, \tau|\mathbf{x}', 0)$  e  $C_{ij}(\tau)$  quando  $\tau < 0$  podem ser obtidas de (1.33) e (3.6), respectivamente, apenas trocando-se  $\tau \rightarrow -\tau$  e  $i$  por  $j$ . Para  $\tau < 0$ , a expressão para  $C_{ij}$  pode ser obtida da anterior, trocando-se  $\tau \rightarrow -\tau$  e  $i$  por  $j$ . A *densidade espectral*  $S_{ii}(\omega)$  é definida como a transformada de Fourier da autocorrelação  $\tilde{C}_{ii}(\tau) = \langle (X_i(t) - \langle X_i \rangle_{st})(X_i(0) - \langle X_i \rangle_{st}) \rangle_{st}$ ,

$$S_{ii}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{C}_{ii}(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau.$$

Das equações (1.34) e (1.35), segue que

$$S_{ii}(\omega) = 2 \sum_{k=1}^{\infty} g_k^{(ii)} \left( \frac{\lambda_k}{\omega^2 + \lambda_k^2} \right), \quad (1.36)$$

de maneira que a forma da densidade espectral de um PE markofiano e homogêneo no tempo é determinada pelos auto-valores e pelas auto-funções de  $\mathbf{L}$  e de seu adjunto. Decompondo a somatória em um primeiro termo que é a soma das contribuições de todos o auto-valores reais  $\{E_n\}$ , mais um segundo termo que é a soma das contribuições dos pares de auto-valores complexos conjugados  $\{\Lambda_k^{(r)} \pm i\Lambda_k^{(i)}\}$ , obtemos

$$S_{ii}(\omega) = 2 \sum_{k=1}^{\infty} g_k^{(ii)} \left( \frac{E_k}{\omega^2 + E_k^2} \right) + 4 \sum_{k=1}^{\infty} \tilde{g}_k^{(ii)} \left( \frac{\Lambda_k^{(r)}(\omega^2 + |\Lambda_k|^2)}{(\Lambda_k^{(r)^2} - \Lambda_k^{(i)^2} + \omega^2)^2 + 4\Lambda_k^{(r)^2} \Lambda_k^{(i)^2}} \right).$$

O primeiro termo do lado direito desta expressão representa uma soma de Lorentzianas centradas na frequência zero, enquanto o segundo termo é uma soma de contribuições tipo Lorentzianas, centradas na frequência zero se  $\Lambda_k^{(r)} > \Lambda_k^{(i)}$ , ou centradas na frequência  $\sqrt{\Lambda_k^{(i)^2} - \Lambda_k^{(r)^2}}$  se  $\Lambda_k^{(r)} < \Lambda_k^{(i)}$ .

## 1.4 Cálculo Estocástico-I

Afim de integrar equações diferenciais estocásticas de maneira consistente, precisamos construir primeiro o cálculo estocástico, uma vez que o cálculo ordinário foi construído

para tratar funções e não processos estocásticos. Além disso, as realizações dos PE's freqüentemente são funções tão singulares que podem não possuir derivadas, no sentido ordinário do termo, em nenhum instante de sua trajetória. Na medida do possível, os conceitos próprios do cálculo estocástico serão introduzidos em analogia formal com o cálculo ordinário. Começaremos definindo as versões estocásticas para as noções de limite, convergência e continuidade. Em seguida, passaremos aos conceitos de derivada estocástica, integral de Riemann estocástica e integral de Stieltjes estocástica.

No cálculo ordinário, dizemos que uma seqüência de números  $x_1, x_2, \dots, x_n, \dots$  converge para um certo número  $x$  quando  $n \rightarrow \infty$  se

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (x_n - x) = 0.$$

Uma *seqüência estocástica*  $\{X_n(t)\}$  pode ser definida como uma seqüência de VA's

$$X_1, X_2, \dots, X_n, \dots,$$

onde cada VA  $X_i$  pode assumir valores numéricos discretos ou num contínuo. A cada conjunto de valores assumidos pelas diversas VA's corresponderá uma seqüência numérica ou *seqüência-amostra*. Ou seja, uma seqüência estocástica de fato constitui uma família de seqüências numéricas. Vejamos alguns exemplos de seqüências estocásticas:

(i) Uma seqüência de VA's  $X_n$  discretas e mutuamente independentes, que podem assumir apenas dois valores, 0 e 1, com probabilidades  $P(1) = 1/n$  e  $P(0) = 1 - (1/n)$ . Neste caso, uma seqüência-amostra é uma seqüência de zeros e uns, em que o aparecimento da unidade é cada vez mais raro à medida que  $n$  cresce.

(ii) Uma seqüência de VA's discretas e mutuamente independentes  $\{X_n\}$  que só podem assumir os valores zero e  $n$ , com probabilidades  $P(n) = 1/n^2$  e  $P(0) = 1 - (1/n^2)$ . À medida que  $n$  cresce, torna-se mais raro o aparecimento de valores não-nulos na seqüência.

(iii) Suponhamos que desejamos determinar o valor esperado  $m = E\{Y\}$  de uma certa quantidade mensurável  $Y$ . Não conhecemos o valor exato de  $m$ , mas podemos calculá-lo aproximadamente realizando  $n$  medidas independentes de  $Y$ . A cada medição, obtemos um resultado sujeito aos erros inerentes ao processo experimental, de forma que nossa  $i$ -ésima medida  $Y_i$  de  $Y$  é uma VA independente das demais medidas, assumindo valores em um contínuo. Assim,  $m$  pode ser estimado a partir de  $n$  medidas independentes  $(Y_1, Y_2, \dots, Y_n)$  como

$$X_n = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Y_i.$$

Obviamente  $X_n$  é uma VA. Se nosso estimador  $X_n$  for não-viciado (“unbiased”), então no limite em que  $n \rightarrow \infty$  deve convergir para o valor verdadeiro (e previamente desconhecido)  $m$ . A seqüência das estimativas de  $m$  obtidas para valores crescentes de  $n$  constitui, portanto, um exemplo de seqüência estocástica bastante familiar aos físicos.

Em que sentido dizemos que uma seqüência “converge”, ou não, para uma VA  $X$ , no limite  $n \rightarrow \infty$ ? Poderíamos responder a esta questão dizendo simplesmente que a seqüência estocástica converge para a VA  $X$  quando cada seqüência-amostra da família convergir para um possível valor da VA  $X$  (é claro que  $X$  pode também ser um simples número). Esta noção de convergência é chamada de *absoluta* e denotada da maneira usual, ou seja,

$$\lim_{n \rightarrow \infty} X_n = X.$$

Esta noção de convergência estocástica, entretanto, é muito restritiva para o tipo de problemas que desejamos tratar. Ela não envolve a noção de medida de probabilidade. No caso do exemplo (iii), poderíamos obter  $X_n = n^{-1} \sum_{i=1}^n Y_i$  diferente do valor verdadeiro  $m$ , mesmo se  $n \rightarrow \infty$ , embora tal evento tenha medida nula de probabilidade. Precisamos desenvolver uma noção *estatística* de convergência para tratar de seqüências estocásticas. Há diversas maneiras de se realizar isto[9]. A mais útil delas, para as aplicações que nos interessam, é a noção de *convergência em média-quadrática*: uma seqüência estocástica  $\{X_n\}$  converge em média-quadrática para  $X$  se

$$\lim_{n \rightarrow \infty} E \{ [X_n - X]^2 \} = \lim_{n \rightarrow \infty} \langle [X_n - X]^2 \rangle = 0.$$

Normalmente, isto é denotado na literatura como

$$l.i.m.n \rightarrow \infty X_n = X \tag{1.37}$$

onde “*l.i.m.*” é chamado de limite em média-quadrática.

Outra forma de convergência estatística é formulada em termos da probabilidade de que a “distância”  $|X_n - X|$  seja menor do que um  $\varepsilon > 0$  arbitrário. Se,

$$\lim_{n \rightarrow \infty} Prob\{|X_n - X| > \varepsilon\} = 0,$$

então dizemos que a seqüência estocástica  $\{X_n\}$  *converge em probabilidade* para  $X$ . Convergência em média-quadrática implica em convergência em probabilidade. Para prová-lo, usamos a identidade de Tchebycheff[13],

$$Prob\{|Y - \eta| \geq \varepsilon\} \leq \frac{E\{|Y - \eta|^2\}}{\varepsilon^2},$$

onde  $\eta = E\{Y\}$ . Então escolhemos  $Y = X_n - X$  e se  $X_n$  converge em média-quadrática para  $X$ , obtemos

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \text{Prob}\{|X_n - X| \geq \varepsilon\} = 0,$$

onde usamos o fato de que a medida de probabilidade é definida positiva.

Convergência absoluta claramente implica em convergência em média-quadrática, mas o inverso não é verdadeiro, uma vez que esta noção é menos restritiva do que aquela. Ou seja, nem todas as seqüências-amostra de  $X_n$  convergem para um possível valor de  $X$ , mas a freqüência com que isto ocorre é desprezível com respeito à ocorrência de seqüências-amostra que efetivamente o são, tal que o valor esperado de  $|X_n - X|^2$  tende a zero no limite  $n \rightarrow \infty$ . Isto é evidenciado pelo fato de que convergência-quadrática implica em convergência em probabilidade, como demonstramos antes, sendo nula a probabilidade de que  $X_n$  difira de  $X$  no limite  $n \rightarrow \infty$ .

Notemos que é preciso conhecer previamente  $X$  para poder aplicar a definição de limite em média-quadrática e assim demonstrar que uma dada seqüência estocástica de fato é convergente. Às vezes, isto é fácil de descobrir por inspeção. Como no caso do exemplo (i), onde tudo parece indicar que a seqüência converge para 0 (zero), no limite  $n \rightarrow \infty$ . De fato isto é correto, pois fazendo  $X = 0$ , temos

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \langle [X_n - X]^2 \rangle = \lim_{n \rightarrow \infty} \langle X_n^2 \rangle = \lim_{n \rightarrow \infty} [(0)^2 \times P(0) + (1)^2 \times P(1)] = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} = 0$$

e, portanto,  $\text{l.i.m.}_{n \rightarrow \infty} X_n = X = 0$ . Para o caso do exemplo (iii), é fácil mostrar que  $X_n = n^{-1} \sum_{i=1}^n Y_i$  converge em média-quadrática para o valor exato  $X = m = E\{Y\}$ :

$$\begin{aligned} \lim_{n \rightarrow \infty} \langle [X_n - X]^2 \rangle &= \lim_{n \rightarrow \infty} \left\{ \frac{1}{n^2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle Y_i Y_j \rangle - \frac{2m}{n} \sum_{i=1}^n \langle Y_i \rangle + m^2 \right\} \\ &= \lim_{n \rightarrow \infty} \left\{ \frac{1}{n^2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle Y_i Y_j \rangle \right\} - m^2. \end{aligned}$$

Pela independência de  $Y_i$  e  $Y_j$ , e denotando o segundo momento  $\langle Y_i^2 \rangle$  por  $v$ , podemos escrever

$$\langle Y_i Y_j \rangle = v \delta_{ij} + m^2 (1 - \delta_{ij}),$$

tal que

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \langle [X_n - X]^2 \rangle = \lim_{n \rightarrow \infty} \left\{ \frac{1}{n^2} \times n \times (v - m^2) + \frac{1}{n^2} \times n^2 \times m^2 \right\} - m^2 = 0.$$

Para o exemplo (ii), no entanto, uma análise superficial semelhante àquela realizada para o exemplo (i) parece indicar que  $X_n \rightarrow X = 0$ , quando  $n \rightarrow \infty$ , mas isto não é verdade, pois

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \langle [X_n - X]^2 \rangle = \lim_{n \rightarrow \infty} X_n^2 = \lim_{n \rightarrow \infty} [n^2 \times P(n) + (0)^2 \times P(0)] = 1.$$

De fato, como veremos a seguir, tal seqüência estocástica *não* é convergente, nem mesmo em média-quadrática.

Antes mesmo de tentar descobrir qual o limite em média-quadrática de uma dada seqüência estocástica, é necessário dispormos de um critério estocástico que nos permita decidir de antemão se uma dada seqüência é convergente em média-quadrática ou não. Para isso, podemos usar o critério de Cauchy em média-quadrática: uma condição necessária e suficiente para que uma seqüência de VA's  $X_1, X_2, \dots, X_n, \dots$  seja convergente em média-quadrática é

$$\lim_{n, n' \rightarrow \infty} \langle [X_n - X_{n'}]^2 \rangle = 0. \quad (1.38)$$

Vamos aplicar este critério para mostrar que a seqüência do exemplo (ii) não é convergente em média-quadrática:

$$\begin{aligned} \lim_{n, n' \rightarrow \infty} \langle [X_n - X_{n'}]^2 \rangle &= \lim_{n, n' \rightarrow \infty} \{ \langle X_n^2 \rangle + \langle X_{n'}^2 \rangle - 2 \langle X_n X_{n'} \rangle \} \\ &= \lim_{n, n' \rightarrow \infty} [n^2 \times P(n) + n'^2 \times P(n') - 2nn' \times P(n)P(n')] = \lim_{n, n' \rightarrow \infty} [1 + 1 - \frac{2}{nn'}] = 2. \end{aligned}$$

A operação "tomar o limite em média-quadrática" é linear: se  $a$  e  $b$  são constantes e  $A_n, B_n, A$  e  $B$  são VA's tal que

$$\lim_{n \rightarrow \infty} E \{ [aA_n - aA]^2 \} = 0$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} E \{ [bB_n - bB]^2 \} = 0,$$

então o limite em média-quadrática da VA  $Y_n = aA_n + bB_n$  é a VA  $Y = aA + bB$ . Podemos demonstrar isso rapidamente usando a desigualdade de Minkowski[13]

$$[E\{|W + Z|^p\}]^{1/p} \leq [E\{|W|^p\}]^{1/p} + [E\{|Z|^p\}]^{1/p}$$

onde  $p \geq 1$ , e  $W$  e  $Z$  são VA's. Escolhendo  $p = 2$ ,  $W = a(A_n - A)$ ,  $Z = b(B_n - B)$  e tomando o limite  $n \rightarrow \infty$ , obtemos

$$E\{[a(A_n - A) + b(B_n - B)]^2\} = E\{(Y_n - Y)^2\} = 0$$

o que significa, por definição, que  $Y_n$  converge em média-quadrática para  $Y$  quando  $n \rightarrow \infty$ .

É fácil mostrar que o critério de Cauchy é equivalente ao critério originalmente definido para convergência estocástica. Por exemplo, usando a desigualdade de Minkowski para  $p = 2$ ,  $\sqrt{E\{[A + B]^2\}} \leq \sqrt{E\{A^2\}} + \sqrt{E\{B^2\}}$ , escolhendo  $A = X_n - X$  e  $B = -X_{n'} + X$  e tomando o limite em que  $n, n' \rightarrow \infty$ , obtemos  $\lim_{n, n' \rightarrow \infty} E\{[X_n - X_{n'}]^2\} = 0$ , que é exatamente o critério original de convergência estocástica. Analogamente, podemos demonstrar o inverso e, assim, ficará demonstrado que o critério de Cauchy em média-quadrática é necessário e suficiente para que a convergência estocástica de  $X_n$  para  $X$  seja garantida.

Por analogia, dizemos que um PE  $X(t)$  é *absolutamente contínuo* se cada uma de suas realizações ou funções-amostra é uma função contínua do tempo, no sentido usual do termo. Vamos substituir esta noção muito restritiva pela noção estatística de *continuidade em média-quadrática*: um PE  $X(t)$  é contínuo nesse sentido em um certo instante  $t$  se  $\text{l.i.m.}_{\tau \rightarrow 0} X(t + \tau) = X(t)$ .

TEOREMA I - *Um PE  $X(t)$  é contínuo em média-quadrática em um certo instante  $t$  se, e somente se, sua função auto-correlação  $C_{XX}(t_1, t_2)$  for contínua em  $t_1 = t_2 = t$ .*

Para mostrar que a condição acima é suficiente, escrevemos

$$E\{[X(t + \tau) - X(t)]^2\} \equiv \langle [X(t + \tau) - X(t)]^2 \rangle = \\ = \langle [X(t + \tau)]^2 \rangle - 2\langle X(t)X(t + \tau) \rangle + \langle [X(t)]^2 \rangle = C_{XX}(t + \tau, t + \tau) - 2C_{XX}(t, t + \tau) + C_{XX}(t, t)$$

Para que o lado direito dessa equação se anule no limite  $\tau \rightarrow 0$  basta que  $C_{XX}(t_1, t_2)$  seja uma função contínua em  $t_1 = t_2 = t$ . Por outro lado, é necessário que  $C_{XX}(t_1, t_2)$  seja contínua em  $t_1 = t_2 = t$  para que o lado direito se anule. *Q.E.D.*

Analogamente, definimos um PE diferenciável em média-quadrática em um dado instante  $t$ , se

$$\text{l.i.m.}_{h \rightarrow 0} \left[ \frac{X(t + h) - X(t)}{h} \right] \equiv \dot{X}(t)$$

existe. Neste caso,  $\dot{X}(t)$  se chama "derivada em média-quadrática" de  $X(t)$ . Entretanto, uma vez que não se conhece *a priori*  $\dot{X}(t)$ , na prática não podemos aplicar diretamente este critério. Devemos utilizar um critério equivalente e que evite a necessidade do conhecimento prévio de  $\dot{X}(t)$ . Para isso, podemos utilizar o critério de Cauchy para

convergência em média-quadrática de uma seqüência de VA's. Assim, para um  $t$  fixado,  $Y(t) = [X(t+h) - X(t)]/h$  é uma VA dependente do índice  $h = 1/n$ , de forma que quando  $n \rightarrow \infty$  ou  $h \rightarrow 0$  obtemos uma seqüência estocástica indexada por  $n$ . Portanto, usando o critério de Cauchy em média-quadrática, dizemos que  $X(t)$  possui derivada estocástica no instante  $t$  se

$$\lim_{h, h' \rightarrow 0} E \left\{ \left[ \frac{X(t+h) - X(t)}{h} - \frac{X(t+h') - X(t)}{h'} \right]^2 \right\} = 0.$$

TEOREMA II - Um PE  $X(t)$  possui derivada estocástica em um instante  $t$  se, e somente se,

$$\frac{\partial^2 C_{XX}(t_1, t_2)}{\partial t_1 \partial t_2}$$

existir em  $t_1 = t_2 = t$ .

Prova:

$$\begin{aligned} \lim_{h \rightarrow 0} E \left\{ \left[ \frac{X(t+h) - X(t)}{h} \right]^2 \right\} &= \lim_{h \rightarrow 0} \left[ \frac{C_{XX}(t+h, t+h) - 2C_{XX}(t+h, t) + C_{XX}(t, t)}{h^2} \right] \\ &= \partial^2 C_{XX}(t_1, t_2) / \partial t_1 \partial t_2 \Big|_{t_1=t_2=t}, \end{aligned} \quad (1.39)$$

e também

$$\begin{aligned} \lim_{h, h' \rightarrow 0} E \left\{ \frac{X(t+h) - X(t)}{h} \times \frac{X(t+h') - X(t)}{h'} \right\} \\ &= \lim_{h, h' \rightarrow 0} \frac{1}{hh'} [C_{XX}(t+h, t+h') - C_{XX}(t+h, t) - C_{XX}(t, t+h') + C_{XX}(t, t)] \\ &= \partial^2 C_{XX}(t_1, t_2) / \partial t_1 \partial t_2 \Big|_{t_1=t_2=t}. \end{aligned} \quad (1.40)$$

Logo,

$$\begin{aligned} \lim_{h, h' \rightarrow 0} E \left\{ \left[ \frac{X(t+h) - X(t)}{h} - \frac{X(t+h') - X(t)}{h'} \right]^2 \right\} \\ &= 2 \left( \frac{\partial^2 C_{XX}(t_1, t_2)}{\partial t_1 \partial t_2} - \frac{\partial^2 C_{XX}(t_1, t_2)}{\partial t_1 \partial t_2} \right) \Big|_{t_1=t_2=t}, \end{aligned} \quad (1.41)$$

e para que este resultado se anule é necessário que a derivada segunda da função auto-correlação exista. Por outro lado, é suficiente que a derivada segunda de  $C_{XX}(t_1, t_2)$  exista em  $t_1 = t_2 = t$  para que o limite seja nulo. *Q.E.D.*

Pode-se demonstrar[14] que as derivadas estocásticas de ordem  $n \geq 2$ , em um certo instante  $t$ , existem desde que  $\partial^{2n} C_{XX}(t_1, t_2) / \partial^n t_1 \partial^n t_2$  exista em  $t_1 = t_2 = t$ .

No cálculo ordinário, dizemos que a integral de Riemman de uma função  $x(t)$ , entre  $t_a$  e  $t_b$ , existe se

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left[ \sum_{i=1}^n x(\tau_i)(t_i - t_{i-1}) - I_{ab} \right] = 0,$$

onde  $t_{i-1} \leq \tau_i \leq t_i$ ,  $\Delta t = t_i - t_{i-1} = (t_b - t_a)/n$ . Neste caso

$$I_{ab} \equiv \int_{t_a}^{t_b} x(t) dt$$

é, por definição, a integral de Riemann. Por analogia, no cálculo estocástico dizemos que um PE  $X(t)$  é Riemann-integrável no intervalo  $T_{ab} = [t_a, t_b]$  se existe o PE  $I_{ab}$  tal que

$$\lim_{n \rightarrow \infty} E \left\{ \left[ \sum_{i=1}^n X(\tau_i)(t_i - t_{i-1}) - I_{ab} \right]^2 \right\} = 0.$$

Neste caso,

$$I_{ab} \equiv \int_{t_a}^{t_b} X(t) dt = l.i.m._{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n X(\tau_i)(t_i - t_{i-1})$$

é a integral de Riemann do PE  $X(t)$ , sendo que  $t_a = t_0 < t_1 < \dots < t_n = t_b$ .

**TEOREMA III** - Um PE  $X(t)$  é Riemann-integrável em média-quadrática no intervalo  $T_{ab}$  se, e somente se,  $C_{XX}(t_1, t_2)$  também for Riemann-integrável na região  $T_{ab} \times T_{ab}$

Prova: particionemos o intervalo  $T_{ab}$  de duas maneiras,  $t_a = t_0 < t_1 < \dots < t_n = t_b$  e  $t_a = \bar{t}_0 < \bar{t}_1 < \dots < \bar{t}_{n'} = t_b$ , de forma que  $\Delta t = \Delta t_i = t_i - t_{i-1} = (t_b - t_a)/n$  e  $\Delta \bar{t} = \Delta \bar{t}_i = \bar{t}_i - \bar{t}_{i-1} = (t_b - t_a)/n'$ . E defina as VA's

$$S_n = \sum_{i=1}^n X(\tau_i)[t_i - t_{i-1}]$$

e

$$\bar{S}_{n'} = \sum_{i=1}^{n'} X(\bar{\tau}_i)[\bar{t}_i - \bar{t}_{i-1}].$$

Para cada valor do índice  $n$  temos uma VA  $S_n$ , de sorte que para  $n \rightarrow \infty$  obtemos uma seqüência estocástica que pode ou não ser convergente em média-quadrática; se o for, então o PE  $X(t)$  é Riemann-integrável no intervalo considerado. Logo, usando o critério de Cauchy em média-quadrática, para que  $X(t)$  seja Riemann-integrável basta

que  $\lim_{n,n' \rightarrow \infty} E\{[S_n - \bar{S}_{n'}]^2\} = 0$ . Mas, a partir da definição de  $S_n$  acima, é fácil mostrar que

$$\lim_{n \rightarrow \infty} E\{S_n^2\} = \lim_{n' \rightarrow \infty} E\{\bar{S}_{n'}^2\} = \int_{t_a}^{t_b} dt_1 \int_{t_a}^{t_b} dt_2 C_{XX}(t_1, t_2)$$

e, analogamente, que

$$\lim_{n,n' \rightarrow \infty} E\{S_n \bar{S}_{n'}\} = \int_{t_a}^{t_b} dt_1 \int_{t_a}^{t_b} dt_2 C_{XX}(t_1, t_2).$$

Portanto, para que  $E\{[S_n - \bar{S}_{n'}]^2\} = 0$  no limite em que  $n, n' \rightarrow \infty$ , é necessário e suficiente que exista a integral de  $C_{XX}(t_1, t_2)$  na região  $T_{ab} \times T_{ab}$ . *Q.E.D.*

Esses três teoremas revelam a vantagem de se construir o cálculo estocástico a partir da noção de convergência em média-quadrática: questões importantes como continuidade, diferenciabilidade e integrabilidade de um PE podem ser decididas a partir do conhecimento de algumas propriedades analíticas da função auto-correlação do processo, que é uma grandeza fisicamente mensurável. Vamos aplicar esses teoremas para alguns PE's importantes para o desenvolvimento deste trabalho. Começemos com o PE ruído-branco gaussiano. Das equações (1.8) e (1.9), obtemos  $C_{NN}(t, t') = 2D\delta(t - t')$ . Logo, este é um PE estacionário *stricto sensu*. Além disso, como sua função auto-correlação é descontínua em  $t = t'$ , o PE é descontínuo em média-quadrática. E como  $\partial^2 C_{NN}(t, t')/\partial t \partial t'$  não existe em  $t = t'$ , segue que o processo também não é diferenciável em média-quadrática. Mas ele é Riemann-integrável, pois

$$\int_{t_a}^{t_b} dt \int_{t_a}^{t_b} dt' C_{NN}(t, t') = \int_{t_a}^{t_b} dt \int_{t_a}^{t_b} dt' 2D\delta(t - t') = 2D(t_b - t_a)$$

existe para qualquer intervalo finito de integração .

A integral de Riemann estocástica normalizada do ruído-branco,

$$W(t) = \frac{1}{\sqrt{2D}} \int_0^t N(t') dt' \tag{1.42}$$

é também um processo gaussiano conhecido como *processo de Wiener*, com média nula e função auto-correlação

$$C_{WW}(t, t') = \langle W(t)W(t') \rangle = \frac{1}{2D} \int_0^t dt_1 \int_0^{t'} dt_2 \langle N(t_1)N(t_2) \rangle = \min(t, t') \tag{1.43}$$

Portanto,  $W(t)$  não é estacionário *stricto sensu* nem *lato sensu*. Sua função auto-correlação é contínua em  $t = t'$  e integrável na região  $[0, t] \times [0, t]$  e, assim, o PE é contínuo e Riemann-integrável em média-quadrática. No entanto, a função  $\min(t, t')$  não é diferenciável em

$t = t'$ , logo  $W(t)$  não possui derivada estocástica em nenhum instante de tempo. Ou seja, o PE ruído-branco, que seria justamente a derivada de  $W(t)$ , não existe de um ponto de vista matemático. Na realidade, quando se referem ao ruído-branco, físicos concebem-no como o limite de um outro PE conhecido como *ruído colorido*, com função auto-correlação dada por  $C_{NN}(t, t') = 2DG(t - t')$ , onde  $G(t - t')$  é uma função com um pico estreito centrado em  $t = t'$  e de largura  $\tau$ , sendo o que se chama informalmente de ruído-branco o limite do ruído colorido quando  $\tau \rightarrow 0$ . A origem da terminologia “ruído-branco” e “ruído colorido” utilizada aqui está na transformada de Fourier da função auto-correlação, ou seja, a densidade espectral. No caso do ruído-branco, a densidade espectral é uma constante e, assim, todas as frequências do espectro têm o mesmo peso, enquanto que no caso do ruído colorido, a densidade espectral é plana somente até uma certa frequência máxima, a partir daí decaindo gradualmente a zero.

## 1.5 Cálculo Estocástico-II

Vamos voltar agora ao problema de integrar as equações de Langevin

$$\dot{X}_i(t) = A_i(\mathbf{X}, t) + \sum_{j=1}^m B_{ij}(\mathbf{X}, t)N_j(t)$$

com a condição inicial  $\mathbf{X}(0) = \mathbf{x}_0$ . Se os coeficientes  $B_{ij}$  dependem do estado  $\mathbf{X}$  instantâneo do sistema, essas equações não possuem um significado matemático bem definido, uma vez que as operações algébricas nela indicadas não podem ser executadas sem ambigüidades. A razão está na natureza patológica do ruído-branco.  $N_j(t)$  pode ser concebido como uma seqüência densa de impulsos tipo delta de Dirac com intensidades aleatórias, um para cada instante de tempo. Ora, de acordo com as equações de Langevin, cada impulso instantâneo dá origem a um salto (ou função-degrau de Heaviside) em  $X_i$ , de forma que seu valor a ser usado no cálculo de  $B_{ij}$  está indeterminado; daí que, tautologicamente, o próprio valor do salto também não está precisamente definido. Poderia ainda se argumentar que não é o comportamento de  $X_i$  que nos interessa, mas sim seu comportamento médio-quadrático, estatístico, mas lembremo-nos de que o ruído-branco é descontínuo e não-diferenciável, mesmo em média-quadrática. Todas as suas realizações são funções descontínuas no tempo, uma vez que  $\langle N_i(t)N_j(t') \rangle \sim \delta(t - t')$  implica em que a variância  $\sqrt{\langle N_i^2(t) \rangle}$  é infinita para qualquer instante  $t$ . Por esse motivo, os matemáticos preferem

escrever as equações de Langevin na forma de equações a diferenças infinitesimais,

$$dX_i(t) = A_i(\mathbf{X}, t)dt + \sum_{j=1}^m B_{ij}(\mathbf{X}, t)dW_j(t), \quad (1.44)$$

onde  $dW_j(t)$  é o incremento infinitesimal do processo de Wiener  $W_j(t)$  [equação (1.42)], ocorrido durante  $dt$ , como já havíamos definido anteriormente. Integrando formalmente as equações (1.44),

$$X_i(t) = x_{0i} + \int_0^t A_i[\mathbf{X}(t'), t']dt' + \sum_{j=1}^m \int_0^t B_{ij}[\mathbf{X}(t'), t']dW_j(t'). \quad (1.45)$$

Chegamos, assim, a duas integrais estocásticas: a primeira delas é uma integral estocástica de Riemann em média-quadrática, do tipo que já analisamos na seção anterior; a segunda, no entanto, é de um tipo novo, uma generalização da integral estocástica de Riemann, uma *integral estocástica de Stieltjes*, em que o processo diferencial de Wiener é a medida de integração. Vamos resolvê-las iterativamente. Expandindo os coeficientes  $A_i$  e  $B_{ij}$  em série de Taylor em torno de  $\mathbf{x}_0$ ,

$$A_i[\mathbf{X}(t'), t'] = A_i(\mathbf{x}_0, t') + \sum_{k=1}^m \frac{\partial A_i(\mathbf{x}_0, t')}{\partial x_{0k}} [X_k(t') - x_{0k}] + \dots \quad (1.46)$$

$$B_{ij}[\mathbf{X}(t'), t'] = B_{ij}(\mathbf{x}_0, t') + \sum_{k=1}^m \frac{\partial B_{ij}(\mathbf{x}_0, t')}{\partial x_{0k}} [X_k(t') - x_{0k}] + \dots \quad (1.47)$$

e substituindo essas expansões em (1.45), obtemos o resultado da primeira iteração

$$\begin{aligned} X_i^{(1)}(t) &= x_{0i} + A_i[\mathbf{x}_0, \Theta_1 t] \int_0^t dt' + \dots + \sum_{j=1}^m B_{ij}[\mathbf{x}_0, \Theta_2 t] \int_0^t dW_j(t') + \\ &= x_{0i} + A_i[\mathbf{x}_0, \Theta_1 t]t + \dots + \sum_{j=1}^m B_{ij}[\mathbf{x}_0, \Theta_2 t]W_j(t) + \dots \end{aligned} \quad (1.48)$$

onde  $\Theta_1$  e  $\Theta_2$  são números reais pertencentes ao intervalo  $[0, 1]$ ; usando este resultado aproximado como entrada para a uma segunda iteração e as expansões (1.46) e (1.47) em

torno de  $\mathbf{x}_0$ , mas com  $X_k^{(1)}(t')$  no lugar de  $X_k(t')$ , obtemos a expansão estocástica

$$\begin{aligned}
X_i^{(2)}(t) &= x_{0i} + A_i(\mathbf{x}_0, \Theta_1 t) \int_0^t dt' + \cdots + \sum_{j=1}^m B_{ij}(\mathbf{x}_0, \Theta_2 t) \int_0^t dW_j(t') + \\
&+ \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m \sum_{l=1}^m \frac{\partial B_{ij}(\mathbf{x}_0, \Theta_3 t)}{\partial x_{0k}} \left[ \cdots + B_{kl}(\mathbf{x}_0, \Theta_2 \Theta_3 t) \int_0^t W_l(t') dW_j(t') + \cdots \right] \\
&= x_{0i} + A_i(\mathbf{x}_0, \Theta_1 t)t + \sum_{j=1}^m B_{ij}(\mathbf{x}_0, \Theta_2 t)W_j(t) + \\
&+ \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m \sum_{l=1}^m \frac{\partial B_{ij}(\mathbf{x}_0, \Theta_3 t)}{\partial x_{0k}} B_{kl}(\mathbf{x}_0, \Theta_2 \Theta_3 t) \int_0^t W_l(t') dW_j(t') + \cdots \quad (1.49)
\end{aligned}$$

onde apenas os termos de mais baixa ordem em  $t$  foram explicitados. Dentre estes, estamos especialmente interessados no último deles, contendo a integral

$$\int_0^t W_l(t') dW_j(t'),$$

que é um caso mais simples de integrais estocásticas de Stieltjes da forma mais geral

$$\begin{aligned}
\int_0^t \Psi[W(t'), t'] dW(t') &\equiv l.i.m.n \rightarrow \infty \sum_{i=1}^n \Psi[W(\tau_i), \tau_i][W(t_i) - W(t_{i-1})] \\
&= l.i.m.n \rightarrow \infty S_n(\tau_i),
\end{aligned}$$

onde  $\Delta t_i = t_i - t_{i-1} = \Delta t = (t - t_0)/n$ ,  $t_i \geq \tau_i \geq t_{i-1}$  e

$$S_n(\tau_i) = \sum_{i=1}^n \Psi[W(\tau_i), \tau_i][W(t_i) - W(t_{i-1})] \quad (1.50)$$

é uma VA. Logo, se a integral estocástica existe, ela é o limite em média-quadrática da seqüência estocástica  $S_1, S_2, \dots, S_n, \dots$  para  $n \rightarrow \infty$ . Mesmo existindo, no entanto, não está livre de ambigüidades, pois seu limite em média-quadrática depende da particular escolha de  $\tau_i$ . Por exemplo, escrevendo-se  $\tau_i = \lambda t_i + (1 - \lambda)t_{i-1}$ , com  $0 \leq \lambda \leq 1$ , demonstra-se que

$$\int_{t_0}^t W(t') dW(t') = \frac{1}{2}[W^2(t) - W^2(t_0)] + (\lambda - \frac{1}{2})(t - t_0), \quad (1.51)$$

o que difere do resultado do cálculo ordinário se  $\lambda$  for escolhido diferente de  $1/2$ . Portanto, as equações de Langevin com *ruído multiplicativo* não estão livres de ambigüidades, mesmo em média-quadrática, até que forneçamos uma prescrição adicional para assinalar um valor

preciso e único à integral estocástica de Stieltjes. E para cada uma das possíveis escolhas desse valor, teremos uma particular versão do cálculo estocástico em média-quadrática.

O cálculo de Ito[15] corresponde à prescrição  $\lambda = 0$ , tal que  $\tau_i = t_{i-1}$ . Neste caso, a integral estocástica de Stieltjes

$$\int_0^t \Psi[W(t'), t'] dW(t') \equiv l.i.m._{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n \Psi[W(t_{i-1}), t_{i-1}] [W(t_i) - W(t_{i-1})]$$

recebe o nome de *integral de Ito* e a função estocástica  $\Psi[\dots]$ , que é o argumento da integral de Ito, é dita ser *não-antecipadora*, pois seu valor em  $t$  é estatisticamente independente dos incrementos do processo de Wiener que se iniciam em instantes de tempo posteriores. Chamaremos a equação (1.44), com a última das integrais sendo uma integral de Ito, de *equação de Ito-Langevin*. Daqui em diante, para indicar que uma integral estocástica está sendo interpretada como uma integral de Ito, usaremos a notação

$$\int_{t_0}^t \Psi[W(t'), t'] \bullet dW(t').$$

E também para indicar ao leitor que as equações (1.44) estão sendo interpretadas como equações de Ito-Langevin, usaremos a notação

$$dX_i(t) = A_i(\mathbf{X}, t)dt + \sum_{j=1}^m B_{ij}(\mathbf{X}, t) \bullet dW_j(t). \quad (1.52)$$

As regras de integração e diferenciação do cálculo de Ito diferem das correspondentes regras do cálculo ordinário; em particular, para  $\lambda = 0$ , obtemos a partir da equação (1.51)

$$\int_{t_0}^t W(t') \bullet dW(t') = \frac{1}{2} [W^2(t) - W^2(t_0)] - \frac{1}{2}(t - t_0). \quad (1.53)$$

Este resultado está demonstrado no Apêndice B. O motivo dessas diferenças reside basicamente em que  $|W(t + \Delta t) - W(t)|$  quase-certamente é da ordem de  $\sqrt{\Delta t}$ . Dessa forma, quando passamos ao limite infinitesimal, ao contrário do que acontece no cálculo ordinário, termos de segunda ordem em  $dW(t)$  também contribuem. Dizemos, então, que  $dW(t)$  é um infinitésimo de ordem  $\sqrt{dt}$ . E apenas infinitésimos de ordem maior do que 1 em  $dt$  são descartáveis.

Sem prova, listamos abaixo alguns resultados obtidos usando-se o cálculo de Ito (as demonstrações podem ser encontradas em[7, 9]):

$$\int_{t_0}^t \Psi[W(t'), t'] \bullet dW^2(t') = \int_{t_0}^t \Psi[W(t'), t'] dt' \quad (1.54)$$

$$\int_{t_0}^t \Psi[W(t'), t'] \bullet dW(t)^{n+2} = 0, \quad (1.55)$$

para  $n > 0$ , e

$$\int_{t_0}^t \Psi[W(t'), t'] \bullet dW(t') dt' = 0. \quad (1.56)$$

Tais resultados justificam a notação consagrada do cálculo de Ito (com  $n, n' > 0$ ):

$$dW_i(t)^2 \equiv dt \quad (1.57)$$

$$dW_i(t)^{n+2} \equiv 0 \quad (1.58)$$

$$dW_i(t) dt \equiv 0 \quad (1.59)$$

$$dt^2 \equiv 0 \quad (1.60)$$

$$dW_i \bullet dW_j \equiv \delta_{ij} dt \quad (1.61)$$

$$dW_i(t)^{n+1} \bullet dW_j(t)^{n'+1} \equiv 0. \quad (1.62)$$

Outros resultados válidos para o cálculo de Ito são :

$$\int_{t_0}^t W^n(t') \bullet dW(t') = \frac{1}{n+1} [W^{n+1}(t) - W^{n+1}(t_0)] - \frac{n}{2} \int_{t_0}^t W^{n-1}(t') dt' \quad (1.63)$$

$$\left\langle \int_{t_0}^t G[W(t'), t'] \bullet dW(t') \int_{t_0}^t H[W(t''), t''] \bullet dW(t'') \right\rangle = \int_{t_0}^t \langle G[W(t'), t'] H[W(t'), t'] \rangle dt' \quad (1.64)$$

e

$$\int_{t_0}^t \langle \Psi[W(t'), t'] \bullet dW(t') \rangle = 0. \quad (1.65)$$

Esta última relação é uma conseqüência direta do caráter não-antecipador da função  $\Psi[\dots]$ , no contexto do cálculo de Ito.

Um resultado final importante é a *regra de diferenciação de Ito*: se  $F[\mathbf{X}(t), t]$  é uma função não-antecipadora e  $\mathbf{X}(t)$  é um processo  $m$ -dimensional governado por equações de Ito-Langevin (1.52), então

$$dF[\mathbf{X}(t), t] = \left[ \frac{\partial F}{\partial t} + \sum_{j=1}^m \frac{\partial F}{\partial X_j} A_j + \frac{1}{2} \sum_{jlm} \frac{\partial^2 F}{\partial X_j \partial X_l} B_{jm} B_{lm} \right] dt + \sum_{jl} \frac{\partial F}{\partial X_j} B_{jl} \bullet dW_l(t). \quad (1.66)$$

Isto pode ser demonstrado rapidamente partindo-se de

$$\begin{aligned} \Delta F[\mathbf{X}(t), t] &= \frac{\partial F}{\partial t} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial t^2} (\Delta t)^2 + \dots + \sum_{j=1}^m \frac{\partial F}{\partial X_j} \bullet \Delta X_j + \frac{1}{2} \sum_{jl} \frac{\partial^2 F}{\partial X_j \partial X_l} \bullet \Delta X_j \bullet \Delta X_l + \dots \\ &= \left[ \frac{\partial F}{\partial t} + \sum_j \frac{\partial F}{\partial X_j} A_j \right] \Delta t + \frac{1}{2} \sum_{jl} \sum_{km} \frac{\partial^2 F}{\partial X_j \partial X_l} B_{jk} B_{lm} \bullet \Delta W_k \bullet \Delta W_m + O[(\Delta t)^2]. \end{aligned}$$

onde fizemos uso de (1.52). Tomando-se o limite  $\Delta t \rightarrow 0$  e usando-se as equações (1.57)-(1.62), obtemos a Eq.(1.66).

A versão de Stratonovich[16] do cálculo estocástico é baseada na prescrição

$$\int_{t_0}^t \Psi[W(t'), t'] dW(t') \equiv l.i.m.n \rightarrow \infty \sum_{j=1}^n \Psi \left[ \frac{W(t_i) + W(t_{i-1})}{2}, t_{i-1} \right] [W(t_i) - W(t_{i-1})]. \quad (1.67)$$

Observemos a notação empregada para a integral de Stratonovich, lado esquerdo de (1.67), a mesma empregada no cálculo ordinário. É possível mostrar que, em geral, essa definição da integral estocástica implica em regras de integração e diferenciação idênticas às do cálculo ordinário[17]. Na verdade, essa foi a motivação original que levou Stratonovich a propô-la. Os físicos normalmente utilizam o cálculo estocástico na versão de Stratonovich. A razão não reside unicamente no fato de serem iguais as regras formais do cálculo de Stratonovich e do cálculo ordinário, mas em que, com freqüência, quando se trata de integrar equações de Langevin (1.7), eles o fazem considerando que o ruído  $N_j(t)$  físico é de fato colorido, com função auto-correlação  $C_{NN}(t)$  de largura  $\varepsilon > 0$ , simetricamente centrada em torno de um máximo; e que a escala de tempo das variações do ruído, naturalmente definida por  $\varepsilon$ , é muito pequena comparada com as variações temporais típicas experimentadas pelo sistema. Ou seja, a densidade espectral do ruído,  $S_{NN}(\omega)$ , anula-se gradualmente a partir da freqüência  $\omega_c \sim \varepsilon^{-1}$  (figura 1.1).

A função auto-correlação para  $N_i(t)$  ortogonal e isotrópico pode ser escrita como

$$C_{N_i N_j}(t, t') = 2D \delta_{ij} \delta_\varepsilon(t - t'),$$

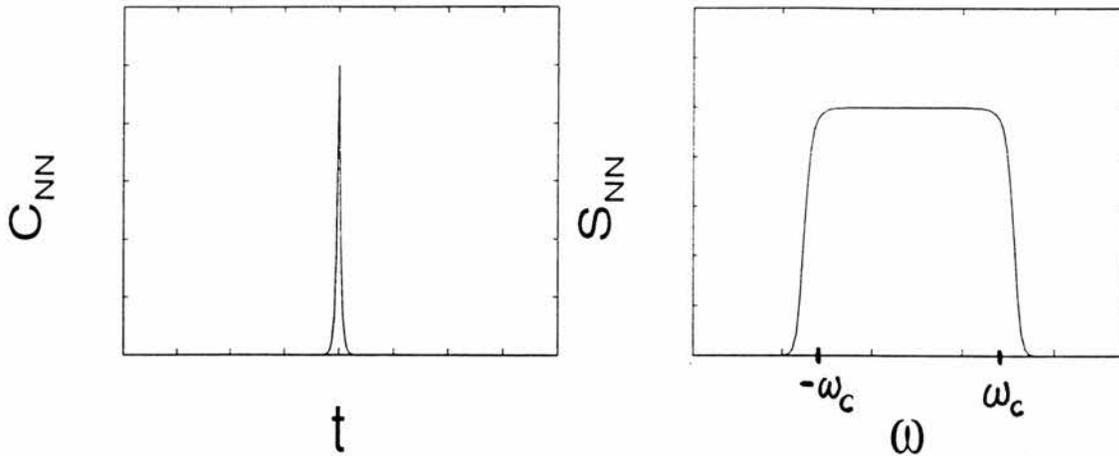


Fig. 1.1: Função de autocorrelação e densidade espectral típicas para ruído colorido, quase branco.

onde  $\delta_\varepsilon(t - t')$  é uma representação da função delta de Dirac, ou seja,  $\delta_\varepsilon(t - t') \rightarrow \delta(t - t')$ , para  $\varepsilon \rightarrow 0$ . Integra-se iterativamente as equações de Langevin, obtendo uma expansão para  $X_i(t)$ . O limite  $\varepsilon \rightarrow 0$  é tomado e os resultados advindos desse procedimento acabam sendo os mesmos que se obtém considerando desde o início o ruído como branco e usando o cálculo de Stratonovich.

Em geral, não existe conexão alguma entre as integrais estocásticas de Ito e de Stratonovich. Entretanto, quando os integrandos são funções de um PE comandado por equações de Langevin, é válida a relação

$$\int_{t_0}^t \Psi[\mathbf{X}(t'), t'] dW_k(t') = \int_{t_0}^t \Psi[\mathbf{X}(t'), t'] \bullet dW_k(t') + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^m \int_{t_0}^t \frac{\partial \Psi[\mathbf{X}(t'), t']}{\partial X_j} B_{jk}[\mathbf{X}(t'), t'] dt'. \tag{1.68}$$

Para demonstrar esta relação, escrevemos a integral de Stratonovich segundo sua definição,

$$\int_{t_0}^t \Psi[\mathbf{X}(t'), t'] dW_k(t') = l.i.m._{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n \Psi \left[ \frac{\mathbf{X}(t_i) + \mathbf{X}(t_{i-1})}{2}, t_{i-1} \right] \Delta W_k(t_{i-1}).$$

No limite  $n \rightarrow \infty$ , podemos escrever

$$\Psi \left[ \frac{\mathbf{X}(t_i) + \mathbf{X}(t_{i-1})}{2}, t_{i-1} \right] = \Psi[\mathbf{X}(t_{i-1}), t_{i-1}] + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^m \frac{\partial \Psi[\mathbf{X}(t_{i-1}), t_{i-1}]}{\partial X_j} dX_j(t_{i-1}).$$

Substituindo essa relação na definição da integral de Stratonovich e usando as equações (1.44), (1.57) e (1.59), obtemos finalmente a expressão (1.68). Uma consequência imediata desta equação é que para a integral de Stratonovich vale

$$\int_{t_0}^t \langle \Psi[\mathbf{X}(t'), t'] dW(t') \rangle \neq 0, \quad (1.69)$$

ao contrário do que ocorre para a integral de Ito,

$$\int_{t_0}^t \langle \Psi[\mathbf{X}(t'), t'] \bullet dW(t') \rangle = 0. \quad (1.70)$$

Portanto, a particular versão utilizada do cálculo estocástico tem reflexos diretos na equação de Fokker-Planck obtida para o PE. Se usamos o cálculo de Ito, integrando-se as equações (1.44) entre os instantes  $t$  e  $t + \Delta t$ , sendo  $x_i$  o valor assumido pelo PE  $X_i$  no instante  $t$ , obtemos

$$X_i(t + \Delta t) - x_i = \int_t^{t+\Delta t} A_i[\mathbf{X}(t'), t'] dt' + \sum_{j=1}^m \int_t^{t+\Delta t} B_{ij}[\mathbf{X}(t'), t'] \bullet dW_j(t').$$

Dividindo-se esta expressão por  $\Delta t$ , tomando sua média e usando a propriedade não-antecipadora, encontramos

$$K_i^{Ito}(\mathbf{x}, t) = A_i(\mathbf{x}, t). \quad (1.71)$$

Se usamos o cálculo de Stratonovich, escrevemos

$$X_i(t + \Delta t) - x_i = \int_t^{t+\Delta t} A_i[\mathbf{X}(t'), t'] dt' + \sum_{j=1}^m \int_t^{t+\Delta t} B_{ij}[\mathbf{X}(t'), t'] dW_j(t'),$$

dividimos esta expressão por  $\Delta t$ , tomamos a média e usamos a relação (1.68) com  $\Psi[\mathbf{X}(t'), t'] = B_{ik}[\mathbf{X}(t'), t']$ , e obtemos no limite  $\Delta t \rightarrow 0$

$$\begin{aligned} \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \langle X_i(t + \Delta t) - x_i \rangle &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left\{ \int_t^{t+\Delta t} A_i[\mathbf{X}(t'), t'] dt' + \sum_{k=1}^m \left\langle \int_t^{t+\Delta t} B_{ik}[\mathbf{X}(t'), t'] dW_k(t') \right\rangle \right\} = \\ &= A_i(\mathbf{x}, t) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^m \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left\langle \frac{1}{\Delta t} \sum_{j=1}^m \int_t^{t+\Delta t} \frac{\partial B_{ik}[\mathbf{X}(t'), t']}{\partial X_j} B_{jk}[\mathbf{X}(t'), t'] dt' \right\rangle, \end{aligned}$$

ou seja,

$$K_i^{Strat}(\mathbf{x}, t) = A_i(\mathbf{x}, t) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m \frac{\partial B_{ij}(\mathbf{x}, t)}{\partial x_k} B_{kj}(\mathbf{x}, t). \quad (1.72)$$

Para os elementos da matriz difusão encontramos

$$D_{ij}^{Ito}(\mathbf{x}, t) = D_{ij}^{Strat}(\mathbf{x}, t) = D_{ij}(\mathbf{x}, t) = \sum_{k=1}^m B_{ik}(\mathbf{x}, t)B_{jk}(\mathbf{x}, t). \quad (1.73)$$

Portanto, dadas as equações de Langevin, pelas equações (1.71), (1.72) e (1.73) podemos escrever imediatamente as correspondentes equações de Fokker-Planck, tanto na abordagem de Ito como na de Stratonovich, que diferem na expressão para o coeficiente de deriva  $K_i$ . Entretanto, no tratamento de um certo problema físico, não devemos esperar soluções distintas para as densidades de probabilidade, dependendo da abordagem escolhida, pois a equação de Fokker-Planck é uma equação diferencial não-estocástica e não admite ambigüidades na sua interpretação. Este aparente dilema é resolvido ao se constatar que, para um dado problema físico, as equações de Langevin nas versões de Ito e de Stratonovich devem ser formalmente diferentes,

$$dX_i(t) = A_i^{Ito}(\mathbf{X}, t)dt + \sum_{j=1}^m B_{ij}(\mathbf{X}, t) \bullet dW_j(t) \quad (1.74)$$

e

$$dX_i(t) = A_i^{Strat}(\mathbf{X}, t)dt + \sum_{j=1}^m B_{ij}(\mathbf{X}, t)dW_j(t), \quad (1.75)$$

respectivamente, diferindo na forma matemática dos coeficientes  $A_i$ 's, porém *estatisticamente* equivalentes, em virtude das relações (1.69) e (1.70). Portanto, a partir das relações (1.71) e (1.72), concluímos que

$$A_i^{Ito}(\mathbf{X}, t) = A_i^{Strat}(\mathbf{X}, t) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m \frac{\partial B_{ij}(\mathbf{X}, t)}{\partial X_k} B_{kj}(\mathbf{X}, t). \quad (1.76)$$

No caso particular em que  $B_{ij}$  não depende de  $\mathbf{X}(t)$ , isto é, para ruído aditivo, as duas versões são idênticas.

## 1.6 Teoria da Resposta Linear para sistemas estocásticos

Nesta seção mostraremos como a Teoria da Resposta Linear (TRL) é desenvolvida, a partir da equação de Fokker-Planck, além do procedimento padrão[12, 18], para uma classe vasta de sistemas estocásticos markofianos, entre os quais o modelo desenvolvido por nós,

a ser apresentado no capítulo seguinte, é um caso particular. Assim, os resultados aqui obtidos podem ser automaticamente aplicados para sistemas que se enquadrem dentro da referida classe. O principal objetivo é obter uma expressão para as funções-resposta,  $\Phi_{ij}(t)$ , que se preste a simulações numéricas. Apesar de a TRL ser desenvolvida tomando como ponto de partida a equação de Fokker-Planck, ela seria de pouca utilidade prática se dependesse de fato do conhecimento da densidade de probabilidade  $P(\mathbf{x}, t)$  e da densidade de probabilidade de transição  $T(\mathbf{x}, t|\mathbf{x}^p, 0)$ , que são soluções da equação de Fokker-Planck com condições iniciais apropriadas. Isto basicamente por dois motivos: (i) a não ser para casos de sistemas muito especiais, para os quais valem as condições de BD[10], em geral não se consegue obter a solução analítica de uma equação de Fokker-Planck para  $m > 1$ ; e (ii) mesmo conhecendo-se a solução analítica da equação de Fokker-Planck, como veremos adiante, ainda assim é extremamente complicado realizar os cálculos analíticos que conduzem à função-resposta. Soluções analíticas aproximadas ou numéricas da equação de Fokker-Planck sempre podem ser obtidas, mas isto também não facilita muito o cálculo de  $\Phi_{ij}(t)$ . Por este motivo, o principal objetivo neste capítulo é mostrar como podemos expressar  $\Phi_{ij}(t)$  em uma forma matemática que possibilite seu cálculo por simulação numérica das equações de Langevin correspondentes à equação de Fokker-Planck usada como ponto de partida da teoria, sem haver necessidade de se determinar as densidades de probabilidade estacionárias[1]. Usando o modelo apresentado neste capítulo, calcularemos ainda, analiticamente, as funções-resposta para o limite de ruído nulo, fazendo uso da expressão final para  $\Phi_{ij}(t)$  citada acima.

Consideremos a classe de sistemas estocásticos markofianos cuja equação de Fokker-Planck satisfaz a dois requisitos: (i) Os coeficientes de difusão não dependem explicitamente do tempo:  $D_{ij} = D_{ij}(\mathbf{x})$ ,  $i, j = 1, 2, \dots, m$ ; e (ii) Os coeficientes de “drift” podem ser separados em uma primeira parte que é linear nos campos aplicados que dependem explicitamente do tempo,  $F_j(t)$ , mais uma segunda parte que, se presente, não depende explicitamente do tempo:

$$K_i(\mathbf{x}, t) = \sum_{j=1}^m \gamma_{ij}(\mathbf{x}) F_j(t) + K_i^{(0)}(\mathbf{x}) \quad (1.77)$$

Esses dois requisitos não são excessivamente restritivos e a classe de equações de Fokker-Planck definida é suficientemente vasta para englobar um grande número de fenômenos da física estatística clássica de não-equilíbrio[12, 9]. Em particular, o segundo requisito é sempre satisfeito no limite de campos aplicados infinitesimais. Se um campo que não depende explicitamente do tempo também está presente, ele pode ser considerado parte

do sistema e seus efeitos incluídos na parte  $K_i^{(0)}$  de  $K_i$ . Também não estamos supondo que a equação de Fokker-Planck satisfaça a condição de BD[10], condição usualmente assumida nos trabalhos sobre o tema[19].

Seguindo o procedimento padrão na teoria da resposta linear[12, 18], consideramos que o campo dependente explicitamente do tempo é aplicado à partir do instante  $t = t_0$  e que tal campo seja fraco comparado aos demais campos que não dependem explicitamente do tempo, se presentes. Ou seja, consideraremos o campo aplicado, dependente explicitamente do tempo, como uma *perturbação*. Ao mesmo tempo, assumimos que anteriormente a  $t = t_0$  o sistema tenha estado em contato com a vizinhança estacionária (isto é, sem o campo aplicado dependente do tempo) por intervalo de tempo suficientemente longo para que possamos considerar que o estado de equilíbrio termodinâmico já tenha sido alcançado. Ou seja, para  $t \leq t_0$  o sistema é descrito pela densidade de probabilidade não-perturbada de equilíbrio,  $P_{st}^{(0)}(\mathbf{x})$ , solução da equação de Fokker-Planck não-perturbada

$$\mathbf{L}_0 P_{st}^{(0)}(\mathbf{x}) = 0, \quad (1.78)$$

onde

$$\mathbf{L}_0 = - \sum_{i=1}^m \partial_i K_i^{(0)}(\mathbf{x}) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^m \partial_i \partial_j D_{ij}(\mathbf{x}) \quad (1.79)$$

é o operador de Fokker-Planck não-perturbado e  $m$  é o número de dimensões do espaço de fase termodinâmico do sistema,  $\Gamma = R^m$ . A densidade de probabilidade de transição,  $T^{(0)}(\mathbf{x}, t | \mathbf{x}^p, 0)$ , na ausência de perturbação e dado o valor inicial  $\mathbf{X}(0) = \mathbf{x}^p = (x_1^p, x_2^p, \dots, x_m^p)$ , satisfaz a equação (1.78) com a condição inicial  $T^{(0)}(\mathbf{x}, 0 | \mathbf{x}^p, 0) = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}^p)$ . Dentro de integrais de  $R^m$ , sua solução formal é dada por

$$T^{(0)}(\mathbf{x}, t | \mathbf{x}^p, 0) = e^{t\mathbf{L}_0(\mathbf{x})} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}^p). \quad (1.80)$$

Quando a perturbação  $F_j(t)$  é aplicada ao sistema a partir de  $t = t_0$ , o operador de Fokker-Planck passa a ser dado por

$$\mathbf{L} = - \sum_{i=1}^m \partial_i K_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \partial_i \partial_j D_{ij},$$

e usando-se as equações (1.77) e (1.79), obtemos

$$\mathbf{L} = \mathbf{L}_0 - \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m F_j(t) \partial_i \gamma_{ij}(\mathbf{x})$$

donde concluimos que

$$\delta \mathbf{L} = - \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m F_j(t) \partial_i \gamma_{ij}(\mathbf{x}).$$

No limite de resposta linear, a densidade de probabilidade pode ser escrita como  $P_{st}^{(0)}(\mathbf{x}) + \delta P(\mathbf{x}, t)$ . Mantendo-se apenas os termos lineares em  $F_j(t)$  e usando-se (1.78), a correspondente equação de Fokker-Planck para  $t > t_0$  é dada por

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta P(\mathbf{x}, t) = \mathbf{L}_0 \delta P(\mathbf{x}, t) + \delta \mathbf{L}(t) P_{st}^{(0)}(\mathbf{x}), \quad (1.81)$$

com a condição inicial  $\delta P(\mathbf{x}, t_0) = 0$ . A solução formal é dada por

$$\delta P(\mathbf{x}, t) = \int_{t_0}^t \exp[(t-t')\mathbf{L}_0] \delta \mathbf{L}(t') P_{st}^{(0)}(\mathbf{x}) dt'. \quad (1.82)$$

A partir daqui, usaremos a notação  $\bar{x}_i(t)$  para denotar o valor esperado de ensemble de  $X_i(t)$ , ou seja,

$$\bar{x}_i(t) \equiv \langle X_i(t) \rangle \equiv \int x_i P(\mathbf{x}, t) d^m x$$

é a média de ensemble de  $X_i(t)$  na presença da perturbação  $\mathbf{F}(t)$ , enquanto que

$$\bar{x}_i^{(0)} \equiv \langle X_i \rangle_0 \equiv \int x_i P_{st}^{(0)}(\mathbf{x}) d^m x$$

é a média de ensemble de  $X_i$ , constante, na ausência da perturbação. A variação na média de ensemble de  $X_i(t)$  como efeito da perturbação, em relação ao seu valor na ausência da perturbação, é igual a

$$\delta \bar{x}_i(t) \equiv \bar{x}_i(t) - \bar{x}_i^{(0)} = \int x_i \delta P(\mathbf{x}, t) d^m x.$$

Usando a equação (1.82), podemos escrever  $\delta \bar{x}_i(t)$  na forma

$$\delta \bar{x}_i(t) = \sum_{j=1}^m \int_{-\infty}^t \Phi_{ij}(t-t') F_j(t') dt' \quad (1.83)$$

onde definimos as funções-resposta, formalmente, por

$$\Phi_{ij}(t) = - \sum_{k=1}^m \int x_i \exp[t\mathbf{L}_0] \partial_k [\gamma_{kj}(\mathbf{x}) P_{st}^{(0)}(\mathbf{x})] d^m x, \quad (1.84)$$

e escolhemos  $t_0 \rightarrow -\infty$  para que  $\Phi_{ij}(t-t')$  fique definida para qualquer argumento positivo, ou seja,  $0 \leq t-t' < \infty$ . Este resultado é padrão em TRL, para o cálculo das

funções-resposta, requerendo o conhecimento prévio da densidade de probabilidade não-perturbada de equilíbrio,  $P_{st}^{(0)}(\mathbf{x})$ . Mesmo que ela seja conhecida, entretanto, é evidente a partir da equação (1.84) que os cálculos subseqüentes a serem efetuados até a obtenção numérica de  $\Phi_{ij}(t)$ , em muitos casos, podem ser extremamente complexos. Assim como está, portanto, a equação (1.84) é uma expressão meramente formal para as funções-resposta. Partindo dela, no entanto, é possível obter  $\Phi_{ij}(t)$  em uma forma conveniente, com a qual é possível obter as funções resposta simulando numericamente as equações de Langevin que correspondem à equação de Fokker-Planck utilizada como ponto de partida da TRL. Para isso, considere a identidade

$$\int f(\mathbf{x}) \exp [t\mathbf{L}_0] g(\mathbf{x}) d^m x \equiv \int g(\mathbf{x}) \exp [t\mathbf{L}_0^\dagger] f(\mathbf{x}) d^m x, \quad (1.85)$$

onde  $\mathbf{L}_0^\dagger$  é o operador adjunto de  $\mathbf{L}_0$ . Essa relação é válida se as funções  $f(\mathbf{x})$  e  $g(\mathbf{x})$  são tais que seus produtos e os produtos de suas derivadas de ordem arbitrária se anulam no contorno da região de integração (veja demonstração no Apêndice C). Escolhendo  $f(\mathbf{x}) = x_i$  e  $g(\mathbf{x}) = \sum_{k=1}^m \partial_k [\gamma_{kj}(\mathbf{x}) P_{st}^{(0)}(\mathbf{x})]$  na equação (1.85), usando-a em seguida na equação (1.84) e realizando uma integração por partes, obtemos para  $t > 0$

$$\Phi_{ij}(t - t') = + \int P_{st}^{(0)}(\mathbf{x}) \sum_{k=1}^m \gamma_{kj}(\mathbf{x}) \partial_k \{ \exp [(t - t')\mathbf{L}_0^\dagger] x_i \} d^m x. \quad (1.86)$$

Daqui em diante, usaremos a notação  $\langle X_i(t|\mathbf{x}^p) \rangle_0$  para o valor esperado de  $X_i(t)$  na ausência da perturbação e dado que  $X_i(0) = x_i^p$ , isto é,

$$\langle X_i(t|\mathbf{x}^p) \rangle_0 \equiv \int x_i T^{(0)}(\mathbf{x}, t|\mathbf{x}^p, 0) d^m x. \quad (1.87)$$

Usando-se a solução formal para  $T^{(0)}(\mathbf{x}, t|\mathbf{x}^p, 0)$ , equação (1.80), na equação (1.87) e, então, a identidade (1.85), segue que

$$\begin{aligned} \langle X_i(t|\mathbf{x}^p) \rangle_0 &= \int x_i \exp [t\mathbf{L}_0] \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}^p) d^m x = \\ &= \int \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}^p) [\exp [t\mathbf{L}_0^\dagger] x_i] d^m x = \exp [t\mathbf{L}_0^\dagger] x_i^p. \end{aligned}$$

Portanto,  $\exp [t\mathbf{L}_0^\dagger]$  pode ser interpretado como o *operador evolução temporal* para o valor esperado de ensemble de  $\mathbf{X}(t)$ , a partir do ponto inicial  $\mathbf{x}^p$ . Usando este resultado na equação (1.86), obtemos

$$\begin{aligned} \Phi_{ij}(t) &= \sum_{k=1}^m \int P_{st}^{(0)}(\mathbf{x}^p) \gamma_{kj}(\mathbf{x}^p) \frac{\partial}{\partial x_k^p} \langle X_i(t|\mathbf{x}^p) \rangle_0 d^m x_p \\ &= \sum_{k=1}^m \langle \gamma_{kj}(\mathbf{x}^p) \frac{\partial}{\partial x_k^p} \langle X_i(t|\mathbf{x}^p) \rangle_0 \rangle_{st}, \end{aligned} \quad (1.88)$$

Aqui o símbolo  $\langle \dots \rangle_{st}$  indica média sobre o ponto inicial  $\mathbf{x}^p$ , distribuído no espaço de fase termodinâmico de acordo com a densidade de probabilidade estacionária na ausência da perturbação,  $P_{st}^{(0)}(\mathbf{x}^p)$ . Em particular,

$$\Phi_{ij}(0) = \sum_{k=1}^m \langle \gamma_{kj}(\mathbf{x}^p) \frac{\partial}{\partial x_k^p} x_i^p \rangle_{st} = \langle \gamma_{ij}(\mathbf{x}^p) \rangle_{st} \quad (1.89)$$

é o valor inicial da função-resposta. Preferimos usar  $\mathbf{x}^p$ , e não simplesmente  $\mathbf{x}$  ou outro símbolo qualquer, na integral do lado direito da equação (1.88), para evidenciar que se trata de uma média sobre a distribuição inicial (de equilíbrio) dos valores de  $X$ . A equação (1.88) pode ser usada para se obter as funções-resposta por simulação numérica das equações de Langevin. Portanto este método aplica-se mesmo para sistemas que não satisfazem o princípio do BD Basta que usemos um gerador de números pseudo-aleatórios para obter inúmeras sequências de números aleatórios com distribuição normal, que simulam possíveis realizações do processo incremento de Wiener. A partir dessas sequências, integramos numericamente as equações de Langevin, para um ensemble formado por um grande número de realizações do PE. A partir delas, em cada instante de tempo, podemos calcular as médias envolvidas em (1.88) e assim obter as funções-resposta.

As funções mais importantes para efeitos de comparação entre teoria e resultados experimentais, especialmente no caso de ressonância magnética, são as componentes do tensor *susceptibilidade dinâmica*, definidas como a transformada de Fourier-Laplace das correspondentes funções-resposta, isto é,

$$\chi_{ij}(\omega) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_0^{\infty} e^{i\omega t} e^{-\varepsilon t} \Phi_{ij}(t) dt. \quad (1.90)$$

Para funções-resposta realísticas, que tendem a zero para  $t \rightarrow \infty$ , o fator de convergência,  $\exp(-\varepsilon t)$ , é desnecessário. Como é usual, denotamos as partes real e imaginária de  $\chi_{ij}$  por  $\chi'_{ij}$  e  $\chi''_{ij}$ , isto é,

$$\chi_{ij}(\omega) = \chi'_{ij}(\omega) + i\chi''_{ij}(\omega) \quad (1.91)$$

onde

$$\chi'_{ij}(\omega) = \int_0^{\infty} \Phi_{ij}(t) \cos(\omega t) dt \quad (1.92)$$

e

$$\chi''_{ij}(\omega) = \int_0^{\infty} \Phi_{ij}(t) \sin(\omega t) dt \quad (1.93)$$

Nos capítulos seguintes desta tese calcularemos  $\chi'_{ij}$  e  $\chi''_{ij}$  para nosso modelo de superparamagnetismo em diversas circunstâncias.

## Capítulo 2

# MODELAMENTO ESTOCÁSTICO DE UM SISTEMA SUPERPARAMAGNÉTICO

Este capítulo, em sua maior parte, contém material inédito. Inicialmente realizamos uma pequena revisão sobre superparamagnetismo. Em seguida, apresentamos um modelo para a dinâmica da magnetização de uma partícula superparamagnética. As equações de movimento estocásticas são obtidas inicialmente em coordenadas cartesianas, bem como a correspondente equação de Fokker-Planck. Também são obtidas as correspondentes equações estocásticas de movimento em coordenadas esféricas, o que demanda o uso do cálculo estocástico. O modelo não satisfaz ao Balanço Detalhado (BD), o que torna impraticável a obtenção de soluções analíticas da equação de Fokker-Planck em forma fechada. Mostramos, então, como obter as funções-resposta do sistema por simulação numérica, sem a necessidade de conhecer *a priori* as densidades de probabilidade.

### 2.1 Superparamagnetismo

Consideremos uma partícula de material ferromagnético, formada por um número  $N$  muito grande de átomos, a uma temperatura  $T < T_c$ , onde  $T_c$  é a temperatura Curie do material. Em cada sítio da rede cristalina existe um momento magnético atômico  $\mu_i$  (o índice  $i = 1, 2, \dots, N$  serve para identificar um particular sítio da rede cristalina), dependente do momentum angular total atômico do sítio. No caso de metais de transição, devido ao “quenching” do momentum angular orbital[20] podemos considerar que o magnetismo atômico tem sua origem no spin atômico ou *micro-spin* associado ao sítio da rede cristalina, tal que  $\mu_i = \gamma_a \mathbf{s}_i$ , onde  $\gamma_a$  é o fator giromagnético do átomo considerado. Consideraremos

como sistema de interesse aquele formado pelo conjunto dos  $N$  micro-spins da partícula.

O sistema magnético é aberto, interagindo com campos magnéticos aplicados, com campos magnéticos efetivos de origem microscópica, como o campo desmagnetizante  $\mathbf{H}_D$ , e também com a rede cristalina. Cada uma dessas interações dá origem a uma contribuição para a energia magnética macroscópica da partícula. Além dessas, existe também aquela associada às interações ferromagnéticas entre os micro-spins, representadas pelas integrais de troca,  $J_{ij}$ , do Hamiltoniano de Heisenberg

$$\mathcal{H}_{exc} = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j.$$

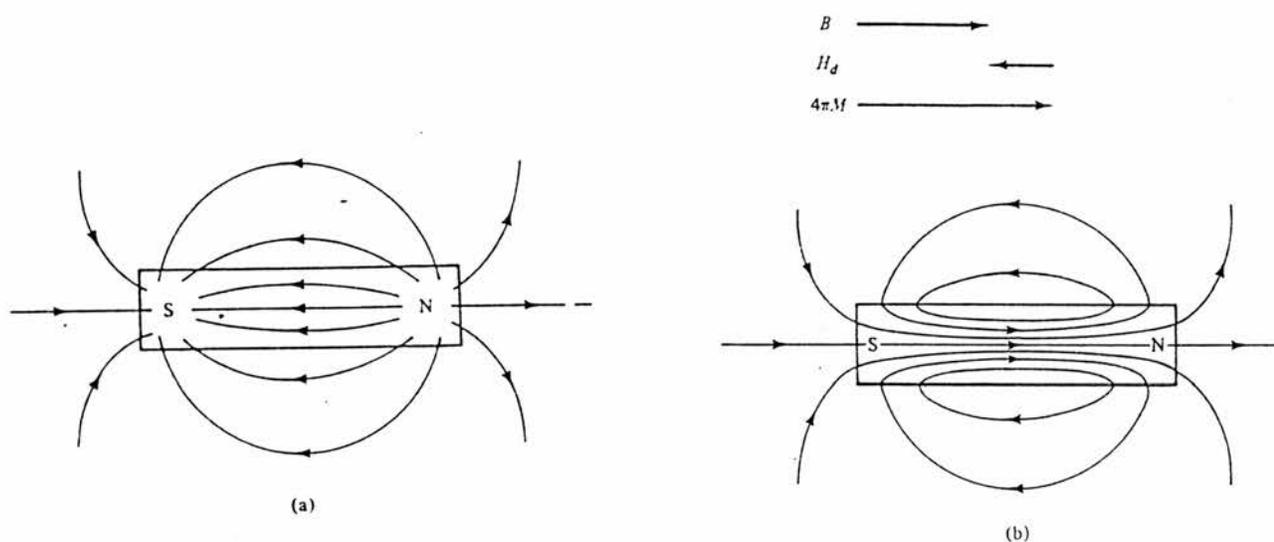


Fig. 2.1: Partícula cilíndrica magnetizada.

À interação com o campo externo aplicado  $\mathbf{H}_{ext}$  corresponde uma energia magnética macroscópica  $V_{ext} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}_{ext}$ , onde  $\boldsymbol{\mu}$  é o momento magnético macroscópico da partícula, se ela o possuir. A energia associada com o campo desmagnetizante,  $V_D$ , também chamada de energia magnetostática, é auto-energia magnética da partícula devido ao seu próprio campo, se a partícula como um todo estiver magnetizada. Esta energia surge como um efeito puramente macroscópico associado à forma da partícula. Considere, por exemplo, uma partícula de forma cilíndrica que foi magnetizada por um campo aplicado muito

intenso, posteriormente removido (figura 2.1). Nas extremidades do cilindro magnetizado aparecem concentrações de pólos magnéticos opostos, o que dá origem a um campo  $\mathbf{H}_D$  dentro do material, orientado de  $N$  para  $S$  e, portanto, que tende a desmagnetizar o material, uma vez que atua no sentido oposto ao da magnetização  $\mathbf{M}$  que lhe deu origem. A figura 2.a mostra  $\mathbf{H}_D$  somente. Fora do material,  $\mathbf{B} = \mathbf{H}_D$ , mas dentro temos  $\mathbf{B} = \mathbf{H}_D + 4\pi\mathbf{M}$ , ou seja,  $B = -H_D + 4\pi M$ , de forma que a indução dentro do material é menor do que  $4\pi M$ , mas tem o mesmo sentido que  $\mathbf{M}$ , pois  $\mathbf{H}_D$  jamais pode exceder  $4\pi M$  em magnitude. No lado direito superior da figura estão indicados esquematicamente estes três vetores. A figura 2.b mostra o campo  $\mathbf{B}$ . Sabe-se que  $\mathbf{H}_D$  é sempre proporcional à magnetização e os fatores de proporcionalidade são os fatores desmagnetizantes. Eles dependem basicamente da forma da partícula e podem ser calculados exatamente para o caso elipsoidal[21]. A energia magnética associada à interação da magnetização com  $\mathbf{H}_D$  é

$$V_D = -\frac{1}{2}\mathbf{H}_D \cdot \mathbf{M}.$$

Existe também a contribuição energética devido às interações de troca entre os microspins,  $V_{exc}$ , que junto com  $V_D$  desempenha um papel decisivo na organização dos microspins do material. Para um certo volume  $v$  de partícula,  $V_D$  pode ser minimizada se ela for subdividida em diversos domínios magnéticos, de forma que seu momento magnético total seja nulo. Entre domínios vizinhos com magnetizações opostas, em uma região de transição relativamente estreita, os microspins têm sua orientação gradualmente alterada, de maneira que os microspins da última camada estejam a  $180^\circ$  dos da primeira camada dessa mesma região. Tais regiões constituem as paredes-de-domínio do material (paredes de Bloch). Para os domínios, onde os microspins são praticamente todos paralelos,  $V_{exc}$  é mínima, mas isto não ocorre nas paredes-de-domínio, e por este motivo a divisão ou não do material em domínios magnéticos depende fundamentalmente do volume da partícula. De fato, se  $L$  é a dimensão característica do domínio, a energia  $V_D$  cresce com  $L^3$ , ao passo que a energia de troca acumulada nas paredes,  $V_p$ , cresce com  $L^2$ . Em geral, há um tamanho crítico  $L_c$ , tal que para uma partícula com  $L < L_c$ , a minimização da energia magnética é favorecida se a partícula for um mono-domínio. Neste caso, ela possuirá uma magnetização próxima da uniforme,

$$\mathbf{M}(t) = \frac{1}{v}\boldsymbol{\mu}(t) \equiv \frac{\gamma_a}{v}\mathbf{S}(t),$$

onde  $\mathbf{S}(t)$  é o Spin efetivo total ou *macro-spin* da partícula mono-domínio. Para uma partícula esférica de ferro, por exemplo, Kittel[22] estimou teoricamente  $L_c$  em cerca de

150Å. Uma estimativa teórica do diâmetro crítico para uma partícula magnética monodomínio de forma esférica dada por[23]

$$L_c \leq \left( \frac{150k_B T}{\pi K} \right)^{1/3},$$

onde  $K$  é a constante de anisotropia magnética do material. A grosso modo, estima-se[24] que, dependendo do material ferromagnético usado, os diâmetros críticos para partículas esféricas situam-se entre 30 e 150Å. A partir de agora iremos nos concentrar no caso em que as partículas são, de fato, mono-domínios magnéticos.

O sistema magnético interage com a rede cristalina através de dois mecanismos:

(i) Empiricamente, sabe-se da existência de uma energia macroscópica de anisotropia cristalina[25], ou energia magnetocristalina do cristal ferromagnético, que é minimizada se o momento magnético está ao longo de certas direções cristalográficas especiais, chamadas de direções de magnetização fácil do cristal. Vamos denotar a energia magnetocristalina por  $V_A$ . Fenomenologicamente, pode-se definir um campo *efetivo*,  $\mathbf{H}_A$ , ou *campo de anisotropia cristalina*, derivado da energia a partir de  $V_A$  por meio da relação

$$\mathbf{H}_A = -\frac{\partial V_A}{\partial \boldsymbol{\mu}}.$$

O momento magnético da partícula, portanto, interage com um campo de anisotropia cristalina, tendendo a se alinhar com as direções de magnetização fácil do cristal, para minimizar a energia de anisotropia cristalina. Esta tem sua origem na microscopia como resultado do acoplamento entre os orbitais atômicos e a rede, e da interação spin-órbita. O acoplamento órbita-rede é forte e resulta da interação do átomo magnético em um sítio da rede com o campo elétrico cristalino, o qual é produzido pelo ambiente cristalino em torno do sítio considerado e, assim, possui as mesmas simetrias da rede. Os orbitais atômicos são deformados pelo campo cristalino, em relação à sua forma original no átomo isolado. Em uma rede cúbica, por exemplo, os orbitais tornam-se alongados ao longo de três eixos mutuamente ortogonais. Com isso, pela interação órbita-rede, os orbitais atômicos ficam fortemente acoplados à rede, de forma que quando um campo magnético é aplicado ao longo de uma direção arbitrária, o acoplamento impede que o orbital se reoriente para que seu momento magnético orbital se alinhe com o campo. Tudo se passa, portanto, como se os momentos magnéticos orbitais atômicos fossem todos nulos. Os micro-spins, por sua vez, são acoplados apenas fracamente à rede, via interação spin-órbita, de maneira que são mais ou menos “livres” para se reorientar com o campo aplicado. Entretanto,

o acoplamento dos micro-spins com a rede, via interação spin-órbita, dá origem a uma contribuição macroscópica para a energia, a qual depende dos ângulos formados entre os micro-spins e as direções dos eixos de simetria da rede. Para uma partícula mono-domínio, em que os micro-spins estão todos praticamente alinhados, a energia resultante será uma função  $V_A(\alpha_1, \alpha_2, \dots)$  dos co-senos diretores,  $\alpha_i$ , de  $\boldsymbol{\mu}$  com respeito às várias direções de magnetização fácil do cristal, ou seja, as direções dos eixos de simetria do cristal. Dessa forma, podemos escrever para a energia total associada à magnetização de uma partícula mono-domínio

$$V = V_{ext} + V_D + V_A,$$

e definir um campo efetivo total no interior do material e atuando sobre  $\boldsymbol{\mu}$  por

$$\mathbf{H}_{ef} \equiv -\frac{\partial V}{\partial \boldsymbol{\mu}}. \quad (2.1)$$

A energia total da partícula mono-domínio pode, então, ser escrita como

$$V = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}_{ef},$$

como se  $\mathbf{H}_{ef}$  fosse um campo magnético. O equilíbrio magnético da partícula com  $\mathbf{H}_{ef}$ , correspondente a uma situação de alinhamento entre  $\boldsymbol{\mu}$  e o campo efetivo, pode ser alcançado através de dois mecanismos básicos. O primeiro consiste na rotação *mecânica* da partícula com respeito ao meio onde ela se encontra localizada[26] Tal tipo de rotação é chamada de *extrínseca*. Obviamente isso só é possível se as partículas estiverem em suspensão em um meio líquido, como é o caso de um ferrofluido[27]. O tempo característico da relaxação devido a este tipo de rotação  $\tau_e$ , é determinado essencialmente pela viscosidade  $\eta$  da base líquida, o volume  $v$  da partícula e a temperatura[28],

$$\tau_e = \frac{3v\eta}{k_B T}.$$

Em uma base sólida (como é o caso em paleomagnetismo[29, 30], onde rochas ígneas contêm quantidades apreciáveis de pequenos grãos de material magnético) tal mecanismo não é viável. Um mecanismo alternativo foi proposto por Néel[29], para descrever o paleomagnetismo: sob ação de  $\mathbf{H}_{ef}$ ,  $\boldsymbol{\mu}$  pode girar sem que para isso a própria partícula necessite realizar uma rotação extrínseca, bastando que os micro-spins coletivamente tenham suas orientações alteradas com respeito à rede cristalina. A isto dá-se o nome de rotação *intrínseca* e a relaxação decorrente deste mecanismo denomina-se *relaxação de Néel*. O tempo característico desse tipo de relaxação,  $\tau_{Néel}$ , depende essencialmente das

propriedades ferromagnéticas do material (ver adiante). No caso de um ferrofluido, onde estão presentes os dois tipos de mecanismo de relaxação, o mais importante será aquele com *menor* tempo característico de relaxação. Outra escala de tempo importante é  $\tau_m$ , o tempo característico de resposta do equipamento usado nas medidas. Supondo que  $\tau_{Néel} \ll \tau_e$ , dependendo dos valores relativos das outras duas escalas de tempo, podemos distinguir três regimes básicos para o comportamento de uma amostra formada por um número muito grande de partículas mono-domínios idênticas: (a) Se  $\tau_{Néel} \gg \tau_m$ , a barreira de energia é “alta” demais para que o equilíbrio com o campo efetivo seja alcançado dentro do tempo de medida do equipamento e, assim,  $\mu$  parece estar “bloqueado”. Ou seja, a amostra formada por partículas mono-domínios pode comportar-se como um material ferromagnético, apresentando histerese; (b) se  $\tau_{Néel} \ll \tau_m$ , o equilíbrio termodinâmico da amostra com  $\mathbf{H}_{ef}$  pode ser alcançado em um intervalo de tempo pequeno comparado ao tempo característico do equipamento de medida. Neste caso, a amostra comporta-se como se fosse formada por átomos paramagnéticos. Como, tipicamente, a partícula mono-domínio contém  $10^3 - 10^5$  átomos magnéticos acoplados ferromagneticamente, seu momento magnético é muitas ordens de grandeza maior do que o atômico; por isso, neste regime de escalas de tempo, tais partículas são chamadas de *partículas superparamagnéticas* (PSP's)[31]. Conseqüentemente, as curvas de magnetização da amostra não revelam histerese e a susceptibilidade magnética obedece à Lei de Langevin, com um momento magnético gigante; (c) se  $\tau_{Néel}$  e  $\tau_m$  são de mesma ordem de grandeza, então temos um regime intermediário entre os dois anteriores, em que se observa um “atraso” das variações de  $\mu$  com relação às mudanças ocorridas no campo efetivo. Este fenômeno é conhecido na literatura como “magnetic viscosity”[30].

(ii) As excitações térmicas da rede cristalina movimentam as cargas elétricas no interior da PSP, criando micro-correntes elétricas localizadas, que por sua vez dão origem a um torque resultante  $\Gamma_i(t)$  sobre o micro-spin e, portanto, sobre o spin total  $\mathbf{S}(t)$  da partícula. Este torque aleatório é análogo à força estocástica de origem molecular sobre uma partícula coloidal em movimento browniano. Da mesma forma, produz-se um “movimento browniano” de  $\mathbf{S}(t)$  no espaço de momentum angular. Ao movimentar-se no espaço-de-fase termodinâmico expandido por  $(S_x, S_y, S_z)$ , a extremidade do vetor  $\mathbf{S}(t)$  será um *ponto-representativo* do estado termodinâmico instantâneo do sistema magnético; e tal ponto descreverá em  $R^m$  uma trajetória irregular e imprevisível em torno da trajetória *determinística*, ou seja, aquela que o ponto-representativo descreveria se não houvessem flutuações provocadas pelas excitações térmicas da rede. Em outras palavras, o vetor  $\mathbf{S}(t)$

será de fato um processo estocástico (PE) tridimensional. Mas para haver movimento do ponto-representativo em  $R^m$  é necessário que o momento magnético obtenha energia suficiente para ultrapassar uma barreira de energia  $\Delta V = V_{max} - V_{min}$ . Esta energia pode ser obtida das excitações térmicas da rede, a qual desempenha o papel de um banho-térmico interagente com o sistema magnético. Por exemplo, aplicando-se um campo magnético uniforme e muito intenso, conseguimos alinhar os momentos magnéticos de todas as PSP's da amostra com o campo. Depois que o campo é removido, a remanência  $M_r(t)$  relaxa exponencialmente,  $M_r(t) = M(0)\exp(-t/\tau_{Néel})$ , onde  $\tau_{Néel}$  é o tempo característico da relaxação de Néel, que depende de  $\Delta V$  e de  $T$  na forma

$$\tau_{néel}^{-1} = f_0 e^{-\Delta V/k_B T}, \quad (2.2)$$

com o fator de frequência  $f_0$  da ordem de  $10^9$ Hz. O equilíbrio é restabelecido,  $M_r \rightarrow 0$ , quando um número suficientemente grande de PSP's da amostra já tiveram seus momentos magnéticos relaxados pelo mecanismo de Néel, ultrapassando a barreira energética  $\Delta V$  com a energia obtida dos fónons térmicos da rede (o que dá origem ao fator exponencial na expressão para  $\tau_{Néel}$ ). A dependência exponencial com  $T$  e, através de  $\Delta V$ , com  $v$  na expressão (2.2) permite-nos definir razoavelmente bem uma transição do regime (a) para o regime (b) mencionados na página anterior. Por exemplo, para partículas mono-domínios de ferro com forma esférica e raio igual a  $115\text{\AA}$ , cuja única fonte de anisotropia é de origem cristalina,  $\tau_{néel} \sim 10^{-1}$  segundos[23] na temperatura ambiente. Dessa forma, o equilíbrio com um campo aplicado é rapidamente estabelecido e, portanto, a amostra comporta-se superparamagneticamente nas medidas com campo aplicado estático ou lentamente variável. Mas se o raio das partículas for aumentado para  $150\text{\AA}$ ,  $\tau_{néel}$  sobe para cerca de  $10^9$  segundos, com o que os momentos magnéticos das partículas estão bloqueados e a amostra comporta-se como um ferromagneto estável. Em uma faixa estreita de valores de raios compreendida entre estes dois valores ou quando o campo aplicado tem frequência mais alta, estão aquelas partículas que apresentam viscosidade magnética.

## 2.2 O modelamento estocástico

Consideremos uma PSP com volume  $v$ , a uma temperatura  $T < T_c$ , dotada de um momento magnético macroscópico

$$\boldsymbol{\mu}(t) = \gamma_a \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{s}_i \rangle_Q,$$

onde  $N \gg 1$  é o número de sítios de rede existentes na PSP e  $\langle \dots \rangle_Q$  é o valor esperado quântico. Sob influência do campo magnético efetivo total e das excitações térmicas da rede, o momento magnético da PSP ou, equivalentemente, seu macro-spin  $\mathbf{S}(t) \equiv \boldsymbol{\mu}(t)/\gamma_a$ , descreverá um movimento irregular e imprevisível no espaço de fase termodinâmico  $R^3$ . Portanto, desejamos modelar a dinâmica de  $\boldsymbol{\mu}$  (ou, alternativamente, do ponto-representativo univocamente associado) por meio de equações estocásticas tipo Langevin.

Em primeiro lugar, esperamos que no limite termodinâmico do sistema,  $N \rightarrow \infty$ , e para temperaturas bastante abaixo da temperatura Curie, anule-se a intensidade do ruído térmico gerado pelas excitações térmicas da rede, de modo que neste limite a dinâmica de  $\boldsymbol{\mu}$  seja dada por alguma equação do tipo

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \boldsymbol{\Omega}(\boldsymbol{\mu}, t). \quad (2.3)$$

O modelamento estocástico é implementado de maneira análoga àquela realizada por Langevin[6] para modelar o movimento de uma partícula browniana ordinária; ou seja, acrescentando-se à equação acima um termo estocástico tipo ruído-branco,  $\boldsymbol{\Gamma}(t) = \Gamma_x(t)\mathbf{i} + \Gamma_y(t)\mathbf{j} + \Gamma_z(t)\mathbf{k}$ . Este termo adicionado *ad hoc* representará matematicamente a influência das excitações térmicas da rede sobre  $\boldsymbol{\mu}(t)$ : os fónons promovem rearranjos das cargas elétricas no cristal e essas micro-correntes elétricas constituem fontes de torques sobre os micro-spins. Portanto, a rede cristalina desempenha o papel de um reservatório térmico em interação com o sistema e produzindo sobre ele um torque resultante  $\boldsymbol{\Gamma}(t)$  sobre  $\mathbf{S}(t)$ . Com isso, obteremos uma equação diferencial estocástica para o macro-spin da PSP,

$$\frac{d\mathbf{S}}{dt} = \frac{\boldsymbol{\Omega}(\mathbf{S}, t)}{\gamma_a} + \boldsymbol{\Gamma}(t). \quad (2.4)$$

Trata-se, portanto, de uma equação (vetorial) de Langevin com *ruído aditivo*, desde que especifiquemos a estatística do ruído em termos de suas componentes cartesianas. Portanto, enquanto utilizarmos coordenadas cartesianas, não precisaremos nos preocupar em especificar que particular versão do cálculo estocástico é utilizada, se cálculo de Ito[15], Stratonovich[16] ou outro qualquer[32] (veja seção 1.5 desta tese).

Podemos identificar a forma matemática do termo determinístico  $\boldsymbol{\Omega}$  a partir de equações fenomenológicas clássicas estabelecidas para a relaxação ferromagnética, como, por exemplo, as equações de Gilbert[33], Landau-Lifshitz[34] ou Bloch-Bloembergen[35]. A equação de Gilbert,

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \gamma_a \boldsymbol{\mu} \times \left[ \mathbf{H}_{ef} - \frac{\lambda}{\mu^2} \frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} \right], \quad (2.5)$$

onde  $\lambda$  é uma constante dissipativa com dimensões de *energia*  $\times$  *tempo*, tem forte apelo heurístico por poder ser obtida classicamente a partir das equações de Lagrange generalizadas de um pião simétrico carregado, desde que tais equações sejam tratadas no limite de inércia nula [2, 3]. Para tal, considere o problema de um pião com um eixo de simetria e um ponto fixo, eletricamente carregado. Em termos dos ângulos de Euler usuais, o movimento completo do pião consiste de rotação com velocidade  $\dot{\psi}$  em torno do eixo de simetria, ao mesmo tempo que esse eixo gira com velocidades  $\dot{\theta}$  e  $\dot{\phi}$  em torno de dois outros eixos ortogonais ao primeiro e também entre si. O momento magnético desse pião é dado por  $\boldsymbol{\mu}(t) = \gamma_a \mathbf{J}(t)$ , onde  $\mathbf{J}$  é o momentum angular total do pião [36] e  $\gamma_a$  o fator giromagnético apropriado,

$$\mathbf{J} = -I_1 \dot{\phi} \sin \theta \mathbf{e}'_1 + I_1 \dot{\theta} \mathbf{e}'_2 + I_3 (\dot{\psi} + \dot{\phi} \cos \theta) \mathbf{e}_3,$$

e  $I_1 = I_2$  e  $I_3$  são os momentos de inércia do pião,  $\theta$ ,  $\phi$  e  $\psi$  são os ângulos de Euler usuais,  $\mathbf{e}_3$  é o vetor unitário ao longo do eixo de simetria do pião e  $\mathbf{e}'_1$  e  $\mathbf{e}'_2$  são vetores unitários ortogonais a  $\mathbf{e}_3$  (ver [36], pag. 193). A Lagrangeana do pião simétrico carregado é dada por

$$L = \frac{1}{2} I_1 \dot{\phi}^2 \sin^2 \theta + \frac{1}{2} I_1 \dot{\theta}^2 + \frac{1}{2} I_3 (\dot{\psi} + \dot{\phi} \cos \theta)^2 - V(\theta, \phi),$$

onde  $V(\theta, \phi)$  representa a energia potencial total correspondente a todas as interações do pião com sua vizinhança. As equações de movimento são obtidas das equações de Lagrange generalizadas

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = Q_i(t),$$

onde  $q_1 = \theta$ ,  $q_2 = \phi$  e  $q_3 = \psi$ , enquanto a força generalizada  $Q_i$ , contendo as contribuições dissipativas para o torque total que não podem ser incluídas na Lagrangeana, é derivada de uma função-dissipação  $\mathcal{F}$  de Rayleigh [37]

$$Q_i(t) = -\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \dot{q}_i},$$

com

$$\mathcal{F} = \frac{1}{2} \lambda (\dot{\theta}^2 + \dot{\psi}^2 \sin^2 \theta).$$

e sendo  $\lambda$  uma constante dissipativa. Afim de emular a dinâmica de um spin clássico, essas equações de movimento são resolvidas no limite  $I_1 \rightarrow 0$ ,  $I_3 \rightarrow 0$  e  $\dot{\psi} \rightarrow \infty$ , mas com  $I_3 \dot{\psi}$  finito. Neste limite, temos  $\mathbf{J} \rightarrow I_3 \dot{\psi} \mathbf{e}_r \equiv S(t) \mathbf{e}_r = \mathbf{S}(t)$ , onde  $\mathbf{e}_r \equiv \mathbf{e}_3$ , e as três equações de Lagrange assim obtidas são equivalentes à equação (2.5). Podemos também

reescrever a equação de Gilbert na forma de uma equação de Landau-Lifshitz[34] para  $\mathbf{S}(t)$ ,

$$\frac{d\mathbf{S}}{dt} = \gamma(S^2) \left[ \mathbf{S} \times \mathbf{H}_{ef} - \frac{\lambda}{S^2} \mathbf{S} \times (\mathbf{S} \times \mathbf{H}_{ef}) \right], \quad (2.6)$$

com coeficiente  $\gamma(S^2) = \gamma_a S^2 / (\lambda^2 + S^2)$ . Observemos que ambas as equações implicam que o módulo de  $\mathbf{S}(t)$ ,  $S$ , permanece constante, como pode ser facilmente concluído multiplicando-se escalarmente membro a membro essa equação por  $\mathbf{S}$ . Isto significa basicamente que a rotação intrínseca é dada pelo modo mais baixo de excitação do sistema magnético, a rotação em uníssono dos micro-spins da rede (encarados como vetores clássicos). Entretanto, o torque estocástico sobre os micro-spins, causado pelas micro-correntes localizadas, com origem nas excitações térmicas de que falamos no parágrafo anterior, é capaz de produzir saltos quânticos na componente  $s_i^{(3)}$  de  $\mathbf{s}_i$  ao longo de um eixo definido por  $\mathbf{e}_3 \equiv \mathbf{e}_r \equiv \boldsymbol{\mu}/|\boldsymbol{\mu}|$ . Dado o tamanho mesoscópico da PSP, não há razão suficiente para se pressupor tacitamente, como normalmente feito na literatura, que a “rotação em uníssono” seja o único modo excitado termicamente. Ao invés disso, preferimos admitir que o módulo de  $\mathbf{S}(t)$  também flutue, em torno de um valor de equilíbrio  $S_0$  definido por

$$S_0 \equiv \left\langle \sum_{i=1}^N s_i^{(3)} \right\rangle_Q.$$

Portanto, antes de realizar o modelamento estocástico, precisamos generalizar a equação (2.6), acrescentando-lhe um termo dissipativo *longitudinal*, paralelo a  $\mathbf{e}_r$ . Se considerarmos apenas situações de ruído fraco, em que o valor de  $S(t) = \mathbf{e}_r(t) \cdot \mathbf{S}(t)$  não se desvia substancialmente do valor de equilíbrio  $S_0$ , podemos expandir o termo dissipativo longitudinal em torno do valor de equilíbrio, o que resulta em um termo  $-\beta(S - S_0)\mathbf{e}_r$ , onde  $\beta$  é a constante de relaxação *longitudinal*, com dimensão de  $\text{tempo}^{-1}$ . Com isso, podemos finalmente identificar [veja as equações (2.4) e (2.6)]

$$\frac{\Omega}{\gamma_a} = \gamma(S^2) \left[ \mathbf{S} \times \mathbf{H}_{ef} - \frac{\lambda}{S^2} \mathbf{S} \times (\mathbf{S} \times \mathbf{H}_{ef}) \right] - \beta(S - S_0)\mathbf{e}_r. \quad (2.7)$$

O tempo característico  $\tau_\Omega$  das variações produzidas em  $\mathbf{S}(t)$  pelo termo determinístico pode ser estimado a partir do primeiro termo do lado direito de (2.7), ou seja,  $\tau_\Omega \sim (\gamma_a H_{ef})^{-1} \sim 10^{-10}$  segundos[38]. Por outro lado, o tempo característico das flutuações de  $\Gamma_i(t)$  pode ser estimado como sendo da ordem do inverso da frequência dos fónons excitados termicamente, ou seja, da ordem de  $h/k_B T \sim 10^{-13}$  segundos, na temperatura ambiente. Sendo assim, nas escalas de tempo típicas do movimento determinístico, podemos

considerar  $\Gamma_i(t)$  como ruído-branco. Pelo fato de que  $\Gamma_i(t)$  é a soma de um número muito grande de torques microscópicos estatisticamente independentes, podemos invocar o Teorema Central do Limite para concluir sobre a natureza gaussiana do ruído. Assim, toda a estatística do ruído é dada pelos seus dois primeiros momentos. Sem perda de generalidade, podemos tomar como nulos os primeiros momentos,  $\langle \Gamma_x(t) \rangle = \langle \Gamma_y(t) \rangle = \langle \Gamma_z(t) \rangle = 0$ . Vamos considerar inicialmente que o ruído seja estatisticamente ortogonal e isotrópico, ou seja,  $\langle \Gamma_i(t)\Gamma_j(t') \rangle = 2D\delta_{ij}\delta(t-t')$ , onde  $D$  é a intensidade do ruído, com dimensão de  $\text{energia}^2 \times \text{tempo}$ , e que depende a princípio do volume e da temperatura da PSP. Com isso, a equação estocástica de movimento é

$$\frac{d\mathbf{S}}{dt} = \gamma(S^2) \left[ \mathbf{S} \times \mathbf{H}_{ef} - \frac{\lambda}{S^2} \mathbf{S} \times (\mathbf{S} \times \mathbf{H}_{ef}) \right] - \beta(S - S_0)\mathbf{e}_r(t) + \sqrt{2D}\mathbf{N}(t), \quad (2.8)$$

onde  $\mathbf{N}(t) = \mathbf{\Gamma}(t)/\sqrt{2D}$  é o ruído-branco normalizado, tal que  $\langle N_i(t) \rangle = 0$  e  $\langle N_i(t)N_j(t') \rangle = \delta_{ij}\delta(t-t')$ .

A presença do ruído-branco nas equações estocásticas de movimento torna impraticável a realização de simulações numéricas utilizando tais equações, uma vez que é impossível gerar este tipo de ruído no computador. Assim, preferimos reescrever a equação (2.8) na forma de um sistema de equações a diferenças infinitesimais de Langevin (veja Eq.(1.44) do capítulo inicial)

$$dX_i(t) = A_i(\mathbf{X}, t)dt + \sum_{j=1}^3 B_{ij}dW_j(t). \quad (2.9)$$

Para isso, definimos o PE adimensional  $\mathbf{X}(t) = \mathbf{S}(t)/S_0$  e o incremento infinitesimal de Wiener normalizado

$$dW_j(t) = W_j(t+dt) - W_j(t)$$

tal que  $\langle dW_j(t) \rangle = 0$  e  $\langle dW_i(t)dW_j(t) \rangle = \delta_{ij}dt$ ; por comparação entre as equações (2.8) e (2.9), obtemos:

$$B_{ij} = \delta_{ij}\sqrt{\frac{2D}{S_0^2}} \quad (2.10)$$

$$A_i = \sum_{j=1}^3 \gamma_{ij}(\mathbf{X})H_{ef}^j + \beta \left( \frac{1-R}{R} \right) X_i \quad (2.11)$$

com  $R = |\mathbf{X}|$ ,

$$\gamma(R^2) = \frac{\gamma_a R^2}{R^2 + (\lambda/S_0)^2},$$

$$\gamma_{ij}(\mathbf{X}) = -\gamma(R^2) \left[ \sum_{k=1}^3 \varepsilon_{ijk} X_k + \frac{\lambda}{S_0 R^2} (X_i X_j - \delta_{ij} R^2) \right], \quad (2.12)$$

onde  $\varepsilon_{ijk}$  é o tensor totalmente anti-simétrico de Levi-Civita e usamos a identidade

$$\sum_i \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{ist} = \delta_{js} \delta_{kt} - \delta_{jt} \delta_{ks}.$$

Explicitamente, os coeficientes  $\gamma_{ij}$  são dados por:

$$\begin{aligned} \gamma_{11} &= \frac{\gamma_a (\lambda/S_0)}{R^2 + (\lambda/S_0)^2} (Y^2 + Z^2) \\ \gamma_{12} &= -\frac{\gamma_a R^2}{R^2 + (\lambda/S_0)^2} \left[ Z + \frac{\lambda/S_0}{R^2} XY \right] \\ \gamma_{13} &= \frac{\gamma_a R^2}{R^2 + (\lambda/S_0)^2} \left[ Y - \frac{\lambda/S_0}{R^2} XZ \right] \\ \gamma_{21} &= \frac{\gamma_a R^2}{R^2 + (\lambda/S_0)^2} \left[ Z - \frac{\lambda/S_0}{R^2} XY \right] \\ \gamma_{22} &= \frac{\gamma_a (\lambda/S_0)}{R^2 + (\lambda/S_0)^2} (X^2 + Z^2) \\ \gamma_{23} &= -\frac{\gamma_a R^2}{R^2 + (\lambda/S_0)^2} \left[ X + \frac{\lambda/S_0}{R^2} YZ \right] \\ \gamma_{31} &= -\frac{\gamma_a R^2}{R^2 + (\lambda/S_0)^2} \left[ Y + \frac{\lambda/S_0}{R^2} XZ \right] \\ \gamma_{32} &= \frac{\gamma_a R^2}{R^2 + (\lambda/S_0)^2} \left[ X - \frac{\lambda/S_0}{R^2} YZ \right] \\ \gamma_{33} &= \frac{\gamma_a (\lambda/S_0)}{R^2 + (\lambda/S_0)^2} (X^2 + Y^2). \end{aligned}$$

Portanto, em coordenadas cartesianas, temos  $D_{ij} = \delta_{ij} (2D/S_0^2)$ , e a equação de Fokker-Planck correspondente (veja a seção 1.3 do capítulo anterior e note que em coordenadas cartesianas o ruído é aditivo, de maneira que  $K_i \equiv A_i$ ),

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{x}, t) = -\sum_{i=1}^3 \partial_i [A_i(\mathbf{x}, t) P(\mathbf{x}, t)] + \frac{D}{S_0^2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \partial_i \partial_j P(\mathbf{x}, t)$$

pode ser escrita na forma de uma equação da continuidade,

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{x}, t) = -\nabla \cdot \mathbf{J}_P(\mathbf{x}, t) \quad (2.13)$$

onde

$$\mathbf{J}_P(\mathbf{x}, t) = \mathbf{A}(\mathbf{x}, t)P(\mathbf{x}, t) - \frac{D}{S_0^2} \nabla P(\mathbf{x}, t) \quad (2.14)$$

é a densidade de corrente de probabilidade.

Este modelo é mais geral do que o modelo proposto por Brown[39], em que o ruído é introduzido como sendo um *campo magnético* flutuante e conseqüentemente resulta em uma equação diferencial estocástica vetorial incompatível com variações no módulo de  $\mathbf{S}$ . Nosso modelamento, ao contrário, contempla a possibilidade de flutuações em  $S$ , introduzindo o ruído como *torque*, de maneira inteiramente semelhante ao procedimento usado por Langevin no tratamento do movimento browniano ordinário. Como veremos mais adiante, o modelo introduz um parâmetro a mais em relação ao modelo de Brown, o parâmetro  $\sigma = \sqrt{D/\beta S_0^2}$ , correspondente à largura da distribuição do módulo  $S$  em torno de seu valor de equilíbrio  $S_0$ . Para  $\sigma \ll 1$ , como será mostrado na próxima seção, este modelo se reduz ao modelo proposto por Brown.

Este modelo *não* satisfaz as condições de balanço detalhado (veja a terceira seção do capítulo 1) para os casos de campos efetivos de interesse físico, tais como: (I) campo magnético externo estático e uniforme, aplicado segundo o eixo  $z$ ,  $\mathbf{H}_{ef} = (0, 0, H_{ef})$ ; (II) campo efetivo de anisotropia cristalina uniaxial, derivado a partir de  $V = Kv \sin^2 \theta = Kv(x^2 + y^2)/r^2$ , tal que

$$\begin{aligned} H_{ef}^x &= -\frac{2Kv}{\gamma_a S_0 r^4} xz^2 \\ H_{ef}^y &= -\frac{2Kv}{\gamma_a S_0 r^4} yz^2 \\ H_{ef}^z &= +\frac{2Kv}{\gamma_a S_0 r^4} z(x^2 + y^2); \end{aligned}$$

e (III) campo efetivo de anisotropia cristalina cúbica, derivado a partir de

$$V = \pm Kv \left[ \frac{x^2 y^2 + x^2 z^2 + y^2 z^2}{r^4} \right]$$

(o sinal “+” significa que [100] é um dos três eixos-fáceis de magnetização, enquanto “-” significa que [111] é um dos três eixos-fáceis de magnetização da PSP), tal que

$$H_{ef}^x = \frac{2Kv}{\gamma_a S_0 r^6} x[x^2(y^2 + z^2) - (y^4 + z^4)],$$

$$H_{ef}^y = \frac{2Kv}{\gamma_a S_0 r^6} y [y^2(x^2 + z^2) - (x^4 + z^4)],$$

$$H_{ef}^z = \frac{2Kv}{\gamma_a S_0 r^6} z [z^2(x^2 + y^2) - (x^4 + y^4)].$$

Para provar que o modelo não satisfaz BD, lembremos que frente a uma transformação de reversão temporal o vetor  $\mathbf{x}$  se transforma como o momentum angular,  $\mathbf{x} \rightarrow -\mathbf{x}$ , logo  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = -1$ . Então a segunda condição para haver BD [ver equação (1.23)] pode ser escrita como

$$P_{st}(\mathbf{x}) \tilde{K}_i(\mathbf{x}) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^3 \partial_j [D_{ij}(\mathbf{x}) P_{st}(\mathbf{x})]$$

onde  $\tilde{K}_i(\mathbf{x}) \equiv \frac{1}{2}[A_i(\mathbf{x}) - A_i(-\mathbf{x})]$ . Como, para este modelo, a matriz de difusão  $D_{ij}$  é não-singular,  $D_{ij}^{-1} = (S_0^2/2D)\delta_{ij}$ , invertamos a equação acima e obtemos

$$\partial_i [\ln P_{st}(\mathbf{x})] = \frac{S_0^2}{D} \tilde{K}_i(\mathbf{x}).$$

O lado esquerdo desta equação é um gradiente. Logo, para que a condição seja consistente é necessário que o vetor  $\tilde{\mathbf{K}}(\mathbf{x})$  seja irrotacional. É fácil mostrar que  $\nabla \times \tilde{\mathbf{K}} \neq 0$  para os três casos de campo efetivo listados acima. Portanto, para esses casos pelo menos, não se conhece método para obter analiticamente a densidade de probabilidade estacionária  $P_{st}(\mathbf{x})$ .

Para os dois primeiros casos mencionados na página anterior, as componentes cartesianas do vetor de deriva são dadas por:

I) Campo externo estático e uniforme, aplicado segundo o eixo z:

$$A_x^{(0)} = \frac{\gamma_a H_0 r^2}{r^2 + (\lambda/S_0)^2} \left[ y - \frac{(\lambda/S_0)}{r^2} xz \right] + \beta \left( \frac{1-r}{r} \right) x \quad (2.15)$$

$$A_y^{(0)} = -\frac{\gamma_a H_0 r^2}{r^2 + (\lambda/S_0)^2} \left[ x + \frac{(\lambda/S_0)}{r^2} yz \right] + \beta \left( \frac{1-r}{r} \right) y \quad (2.16)$$

$$A_z^{(0)} = \frac{\gamma_a (\lambda/S_0) H_0}{r^2 + (\lambda/S_0)^2} (x^2 + y^2) + \beta \left( \frac{1-r}{r} \right) z, \quad (2.17)$$

onde  $H_0 = |\mathbf{H}_{ef}|$ .

II) Campo de anisotropia cristalina uniaxial:

$$A_x^{(0)} = \frac{2Kv}{S_0[r^2 + (\lambda/S_0)^2]} z \left[ y - \frac{(\lambda/S_0)}{r^2} xz \right] + \beta \left( \frac{1-r}{r} \right) x \quad (2.18)$$

$$A_y^{(0)} = -\frac{2Kv}{S_0[r^2 + (\lambda/S_0)^2]} z \left[ x + \frac{(\lambda/S_0)}{r^2} yz \right] + \beta \left( \frac{1-r}{r} \right) y \quad (2.19)$$

$$A_z^{(0)} = \frac{2Kv(\lambda/S_0)}{S_0 r^2 [r^2 + (\lambda/S_0)^2]} z(x^2 + y^2) + \beta \left( \frac{1-r}{r} \right) z. \quad (2.20)$$

### 2.3 Transformação de coordenadas de acordo com o cálculo estocástico

Nesta seção mostraremos como a transformação de coordenadas cartesianas para esféricas é realizada corretamente usando-se as regras do cálculo estocástico, de maneira consistente, nas versões de Ito e de Stratonovich. As equações de Langevin em coordenadas esféricas podem ser obtidas das equações cartesianas análogas para o modelo estocástico da seção precedente, por meio de uma transformação de coordenadas cartesianas  $\rightarrow$  esféricas que é *não-linear*. Por este motivo, apesar do ruído nas equações cartesianas de Langevin ser do tipo aditivo, torna-se necessário escolher uma versão particular do cálculo estocástico (Ito ou Stratonovich), como ficará evidenciado mais adiante, e realizar os cálculos de acordo com as regras válidas para a versão escolhida. Os resultados finais alcançados, é claro, devem ser fisicamente equivalentes, independentemente da particular versão utilizada do cálculo estocástico. Para facilitar a compreensão do que segue, usaremos a seguinte notação: PE's serão denotados por letras *maiúsculas*, enquanto que funções e variáveis ordinárias serão denotados por *minúsculas*; sub-índices *latinos* indicarão componentes cartesianas, ao passo que sub-índices *gregos* denotarão as correspondentes quantidades esféricas. Assim,  $X_i$  representará, como antes, uma particular componente cartésiana do processo  $\mathbf{X}(t)$ , ao passo que  $Q_\alpha$  representará uma certa componente esférica do mesmo PE. Dessa forma, escrevemos a transformação para coordenadas esféricas como

$$Q_\alpha(t) = Q_\alpha(\{X_i(t)\}), \quad (2.21)$$

onde  $\alpha = \theta, \phi, r = 1, 2, 3$ .

Se usamos cálculo de Stratonovich, a transformação de coordenadas é realizada com regras idênticas às do cálculo ordinário, tal que

$$dQ_\alpha(t) = \sum_{i=1}^3 \frac{\partial Q_\alpha}{\partial X_i} dX_i(t) = A_\alpha^{Strat}(\mathbf{X}, t)dt + \sum_{j=1}^3 B_{\alpha j}^{Strat}(\mathbf{X})dW_j(t). \quad (2.22)$$

onde mantivemos o ruído em coordenadas cartesianas, pelas suas vantagens estatísticas. Aqui fizemos uso da equação (2.9) para identificar

$$A_\alpha^{Strat}(\{Q\}, t) = \sum_{i=1}^3 \frac{\partial Q_\alpha}{\partial X_i} A_i(\{Q\}, t), \quad (2.23)$$

$$B_{\alpha j}^{Strat}(\{Q\}) = \sum_{i=1}^3 \frac{\partial Q_\alpha}{\partial X_i} B_{ij} \quad (2.24)$$

com  $\{Q\} = \{Q_1, Q_2, Q_3\}$ . Usando as relações  $Q_1 = \Theta(t)$ ,  $Q_2 = \Phi(t)$ ,  $Q_3 = R(t) = [X^2(t) + Y^2(t) + Z^2(t)]^{1/2}$ ,  $X = R \sin \Theta \cos \Phi$ ,  $Y = R \sin \Theta \sin \Phi$  e  $Z = R \cos \Theta$ , obtemos explicitamente:

$$A_\theta^{Strat}(\mathbf{X}, t) = -a(R^2)V_\theta + \frac{b(R^2)}{\sin \Theta} V_\phi, \quad (2.25)$$

$$A_\phi^{Strat}(\mathbf{X}, t) = -\frac{b(R^2)}{\sin \Theta} V_\theta - \frac{a(R^2)}{\sin^2 \Theta} V_\phi, \quad (2.26)$$

$$A_r^{Strat}(R) = \beta(1 - R), \quad (2.27)$$

onde  $V_\theta \equiv \partial V / \partial \theta$ ,  $V_\phi \equiv \partial V / \partial \phi$ , sendo  $V$  o potencial total definido na página 47 deste capítulo, em termos do qual o campo efetivo é obtido, e

$$a(R^2) = \frac{\gamma_a(\lambda/S_0)}{R^2 + (\lambda/S_0)^2}$$

$$b(R^2) = \frac{\gamma_a R}{R^2 + (\lambda/S_0)^2}$$

$$B_{11}^{Strat} = B_{\theta x}^{Strat} = \sqrt{\frac{2D}{S_0^2}} \frac{\cos \Theta \cos \Phi}{R}$$

$$B_{12}^{Strat} = B_{\theta y}^{Strat} = \sqrt{\frac{2D}{S_0^2}} \frac{\cos \Theta \sin \Phi}{R}$$

$$\begin{aligned}
 B_{13}^{Strat} &= B_{\theta z}^{Strat} = -\sqrt{\frac{2D}{S_0^2}} \frac{\sin \Theta}{R} \\
 B_{21}^{Strat} &= B_{\phi x}^{Strat} = -\sqrt{\frac{2D}{S_0^2}} \frac{\sin \Phi}{R \sin \Theta} \\
 B_{22}^{Strat} &= B_{\phi y}^{Strat} = \sqrt{\frac{2D}{S_0^2}} \frac{\cos \Phi}{R \sin \Theta} \\
 B_{23}^{Strat} &= B_{\phi z}^{Strat} = 0 \\
 B_{31}^{Strat} &= B_{rx}^{Strat} = \sqrt{\frac{2D}{S_0^2}} \sin \Theta \cos \Phi \\
 B_{32}^{Strat} &= B_{ry}^{Strat} = \sqrt{\frac{2D}{S_0^2}} \sin \Theta \sin \Phi \\
 B_{33}^{Strat} &= B_{rz}^{Strat} = \sqrt{\frac{2D}{S_0^2}} \cos \Theta.
 \end{aligned}$$

Assim, os coeficientes  $B_{\alpha j}^{Strat}$  são funções das coordenadas esféricas e as equações esféricas de Langevin são equações diferenciais estocásticas com ruído multiplicativo, o que comprova a necessidade de especificar a versão utilizada do cálculo estocástico, como já havia sido mencionado. Usando as equações (1.72) e (1.73) do capítulo 1, os coeficientes da equação de Fokker-Planck em coordenadas esférica são dados por

$$K_{\alpha}^{Strat} = A_{\alpha}^{Strat} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 \frac{\partial B_{\alpha j}^{Strat}}{\partial q_{\beta}} B_{\beta j}^{Strat}$$

e

$$D_{\alpha\beta}^{Strat} = \sum_{k=1}^3 B_{\alpha k}^{Strat} B_{\beta k}^{Strat}.$$

Assim, simplificando a notação para

$$\frac{\partial B_{\theta j}^{Strat}}{\partial q_{\beta}} \equiv B_{\theta j, \beta}$$

e esquecendo momentaneamente o superíndice “Strat” em cada um dos coeficientes  $B_{ij}^{Strat}$  calculados acima, obtemos explicitamente

$$\begin{aligned}
 \sum_{j, \beta=1}^3 \frac{\partial B_{\theta j}^{Strat}}{\partial q_{\beta}} B_{\beta j}^{Strat} &= \frac{1}{2} (B_{11,1} B_{11} + B_{11,2} B_{21} + B_{11,3} B_{31} + B_{12,1} B_{12} + B_{12,2} B_{22} \\
 &+ B_{12,3} B_{32} + B_{13,1} B_{13} + B_{13,2} B_{23} + B_{13,3} B_{33}) = \frac{2D}{S_0^2 R^2} \cot \Theta,
 \end{aligned}$$

tal que

$$K_{\theta}^{Strat} = A_{\theta}^{Strat} + \frac{D}{S_0^2 r^2} \cot \Theta. \quad (2.28)$$

Analogamente, obtemos

$$K_{\phi}^{Strat} = A_{\phi}^{Strat} \quad (2.29)$$

$$K_r^{Strat} = A_r^{Strat} + \frac{2D}{S_0^2 R} \quad (2.30)$$

$$D_{\theta\theta}^{Strat} = \frac{2D}{S_0^2 R^2}$$

$$D_{\phi\phi}^{Strat} = \frac{2D}{S_0^2 R^2 \sin^2 \Theta}$$

$$D_{rr}^{Strat} = \frac{2D}{S_0^2}$$

e todos os outros coeficientes de difusão esféricos são nulos.

Se usamos cálculo de Ito, a transformação de coordenadas deve ser efetuada de acordo com a regra de diferenciação de Ito, equação (1.66) do capítulo 1, com  $F$  igual a  $Q_{\alpha}(\mathbf{X})$ , tal que

$$dQ_{\alpha}(t) = \left[ \sum_{i=1}^3 \frac{\partial Q_{\alpha}}{\partial X_i} A_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \frac{\partial^2 Q_{\alpha}}{\partial X_i \partial X_j} \left( \sum_{k=1}^3 B_{ik} B_{jk} \right) \right] dt + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \frac{\partial Q_{\alpha}}{\partial X_i} B_{ij} \bullet dW_j(t). \quad (2.31)$$

Mas já demonstramos que  $\sum_{k=1}^3 B_{ik} B_{jk} = D_{ij} = \delta_{ij} 2D/S_0^2$ . Portanto, comparando a equação acima com a Eq.(2.22) e usando também as equações (2.23) e (2.24), concluimos que  $B_{\alpha j}^{Ito} = B_{\alpha j}^{Strat} = B_{\alpha j}$  e, portanto,  $D_{\alpha\beta}^{Ito} = D_{\alpha\beta}^{Strat} = D_{\alpha\beta} = \sum_{k=1}^3 B_{\alpha k} B_{\beta k}$ ; enquanto que as componentes esféricas do deriva são dadas por

$$A_{\alpha}^{Ito} = A_{\alpha}^{Strat} + \frac{D}{S_0^2} \sum_{k=1}^3 \frac{\partial^2 Q_{\alpha}}{\partial X_i^2},$$

encontramos

$$K_{\theta}^{Ito} = A_{\theta}^{Ito} = A_{\theta}^{Strat} + \frac{D}{S_0^2 r^2} \cot \theta \quad (2.32)$$

$$K_{\phi}^{Ito} = A_{\phi}^{Ito} = A_{\phi}^{Strat} \quad (2.33)$$

e

$$K_r^{Ito} = A_r^{Ito} = A_r^{Strat} + \frac{2D}{S_0^2 r}. \quad (2.34)$$

Comparando os resultados acima com as equações (2.28), (2.26) e (2.30), concluímos que  $K_\alpha^{Ito} = K_\alpha^{Strat}$  e uma mesma equação de Fokker-Planck é obtida usando-se cálculo de Ito ou de Stratonovich.

Por outro lado, as equações esféricas de Langevin obtidas usando-se cálculo de Ito e de Stratonovich são aparentemente diferentes, pois encontramos  $A_\alpha^{Ito} \neq A_\alpha^{Strat}$ . Mas podemos mostrar que elas são, de fato, estatisticamente equivalentes. Inicialmente, notamos que a quantidade estocástica

$$dW_\alpha(t) \equiv \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \frac{\partial Q_\alpha}{\partial X_i} B_{ij} dW_j(t),$$

que é o ruído total na direção dada por  $\mathbf{e}_\alpha(t)$  [veja o último termo do lado direito da equação (2.31)], tem diferentes valores esperados conforme a versão usada do cálculo estocástico. Assim, pela propriedade não-antecipadora das funções usadas no cálculo de Ito, concluímos imediatamente que neste caso  $\langle dW_\alpha(t) \rangle = 0$ . Mas usando o cálculo de Stratonovich, encontramos

$$\langle dW_\alpha(t) \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\beta=1}^3 \sum_{j=1}^3 \frac{\partial B_{\alpha j}}{\partial q_\beta} B_{\beta j} dt \neq 0.$$

Entretanto, podemos sempre redefinir o ruído por  $dW'_\alpha(t) \equiv dW_\alpha(t) - \langle dW_\alpha(t) \rangle$ , de modo que tenha média novamente nula; com isso, a equação de Langevin-Stratonovich torna-se

$$dQ_\alpha = \left[ A_\alpha^{Strat} + \frac{1}{2} \sum_{\beta=1}^3 \sum_{j=1}^3 \frac{\partial B_{\alpha j}}{\partial q_\beta} B_{\beta j} \right] dt + dW'_\alpha(t),$$

idêntica à equação de Langevin-Ito.

A equação de Fokker-Planck em coordenadas esféricas para a densidade  $P(\mathbf{x}, t)$  é dada explicitamente por

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{x}, t) &= -\frac{\partial}{\partial \theta} \left\{ \left[ -a(r^2)V_\theta + \frac{b(r^2)}{\sin \theta} V_\phi + \frac{D}{S_0^2 r} \cot \theta \right] P(\mathbf{x}, t) \right\} \\ &+ \frac{\partial}{\partial \phi} \left\{ \left[ \frac{b(r^2)}{\sin \theta} V_\theta + \frac{a(r^2)}{\sin^2 \theta} V_\phi \right] P(\mathbf{x}, t) \right\} \\ &- \frac{\partial}{\partial r} \left\{ \left[ -\beta(r-1) + \frac{2D}{S_0^2 r} \right] P(\mathbf{x}, t) \right\} \\ &+ \frac{D}{S_0^2} \left[ \frac{\partial^2 P}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 P}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 P}{\partial \phi^2} \right]. \end{aligned} \quad (2.35)$$

A densidade  $P(\{q\}, t) = P(r, \theta, \phi, t)$  é normalizada de acordo com

$$\int P(r, \theta, \phi, t) dr d\theta d\phi = 1,$$

e a correspondente equação de Fokker-Planck *não* é covariante. Mas ela pode ser levada facilmente a uma forma manifestamente covariante definindo-se uma densidade de probabilidade covariante,  $W(r, \theta, \phi, t)$ , a partir da relação

$$\int P(r, \theta, \phi, t) dr d\theta d\phi = 1 = \int W(r, \theta, \phi, t) d^3x,$$

onde  $d^3x = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$ , tal que

$$P(r, \theta, \phi, t) = r^2 \sin \theta W(r, \theta, \phi, t). \quad (2.36)$$

Substituindo esta última relação na equação (2.35) e usando as equações para  $A_\theta$ ,  $A_\phi$  e  $A_r$ , encontramos

$$\frac{\partial}{\partial t} W(\{q\}, t) = -\nabla \cdot \mathbf{J}^P(\{q\}, t) \quad (2.37)$$

onde

$$\mathbf{J}^P(\{q\}, t) = \mathbf{A}(\{q\}, t)W(\{q\}, t) - \frac{D}{S_0^2} \nabla W(\{q\}, t)$$

é a Densidade de Corrente de Probabilidade,  $\{q\} = \{\theta, \phi, r\}$  e  $\mathbf{A} = A_r^{Strat} \mathbf{e}_r + r A_\theta^{Strat} \mathbf{e}_\theta + r \sin \theta A_\phi^{Strat} \mathbf{e}_\phi$  representa a velocidade do ponto-representativo no espaço de fase termodinâmico, na *ausência* de ruído ( $D = 0$ ). Esta equação tem a forma de uma equação da continuidade, expressando a conservação local da probabilidade. A mesma forma havíamos obtido anteriormente, partindo da equação de Fokker-Planck em coordenadas cartesianas, o que revela o caráter covariante do modelo.

A equação diferencial estocástica de Ito para o PE  $R(t)$ ,

$$dR(t) = \left[ -\beta(R - 1) + \frac{2D}{S_0^2 R} \right] dt + \sqrt{\frac{2D}{S_0^2}} dW_r(t), \quad (2.38)$$

onde

$$dW_r(t) = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \frac{\partial R(\mathbf{X})}{\partial X_i} B_{ij} \bullet dW_j(t)$$

é o ruído total de Wiener na direção longitudinal definida pelo vetor unitário  $\mathbf{e}_r$ , é independente de  $\Theta$  e  $\Phi$ . Nesta última equação, as funções  $\partial R / \partial X_i$  e  $B_{ij}$  devem ser consideradas

como não-antecipadoras, de modo que  $\langle dW_r(t) \rangle = 0$  e  $\langle (dW_r(t))^2 \rangle = dt$ , independentemente de  $\Theta$  e de  $\Phi$ . À equação de Langevin radial (2.38) está associada a equação de Fokker-Planck unidimensional

$$\frac{\partial}{\partial t} G(r, t) = -\frac{\partial}{\partial r} \left\{ \left[ \beta(1-r) + \frac{2D}{S_0^2 r} \right] G(r, t) \right\} + \frac{D}{S_0^2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} G(r, t), \quad (2.39)$$

cuja solução estacionária é a distribuição  $G_{st}(r) = N_0 r^2 \exp[-(r-1)^2/2\sigma^2]$ , onde  $\sigma^2 = D/\beta S_0^2$ . Este parâmetro adimensional constitui uma medida da largura dessa distribuição. Assim, concluímos que o modelo se reduz àquele proposto por Brown quando  $\beta S_0^2/D \rightarrow \infty$ , ou seja,  $\sigma^2 \rightarrow 0$ , como já havíamos mencionado na seção anterior. A distribuição  $G(r, t)$ , solução da equação de Fokker-Planck (2.39), relaciona-se com as distribuições  $P(\mathbf{x}, t)$  e  $W(\mathbf{x}, t)$  através de

$$G(r, t) = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta P(\theta, \phi, r, t) = r^2 \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin \theta W(\theta, \phi, r, t), \quad (2.40)$$

ou ainda,

$$G(r) = \oint_{S(r)} W(\mathbf{x}, t) d^2 S, \quad (2.41)$$

onde  $d^2 S \equiv r^2 \sin \theta d\theta d\phi$  é um elemento infinitesimal de área sobre a superfície  $S(r)$  de uma esfera de raio  $r$ . Para mostrar que a equação (2.40) ou, equivalentemente, a equação (2.41), é efetivamente solução de (2.39), consideremos a região esférica  $V(r)$  interior a  $S(r)$ , e a distribuição radial de probabilidade

$$g(r, t) = \int_0^r dr' \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta P(\mathbf{x}, t) = \int_{V(r)} W(\mathbf{x}, t) d^3 x = Prob\{|\mathbf{x}| \leq r\},$$

que é a probabilidade de encontrar o ponto-representativo dentro da região  $V(r)$ , tal que  $G(r, t) = \partial g(r, t)/\partial r$ . Então, derivando  $G(r, t)$  com respeito a  $t$ , encontramos

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial g}{\partial r} \right) = \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{\partial g}{\partial t} \right) = \frac{\partial}{\partial r} \int_{V(r)} \frac{\partial W}{\partial t} d^3 x \\ &= -\frac{\partial}{\partial r} \int_{V(r)} (\nabla \cdot \mathbf{J}^P) d^3 x = -\frac{\partial}{\partial r} \oint_{S(r)} (\mathbf{J}^P \cdot \mathbf{e}_r) d^2 S \\ &= -\frac{\partial}{\partial r} \oint_{S(r)} \left[ A_r(r) W(\mathbf{x}, t) - \frac{D}{S_0^2} \frac{\partial}{\partial r} W(\mathbf{x}, t) \right] d^2 S, \end{aligned}$$

onde usamos o teorema da divergência. Como  $A_r$  só depende de  $r$  e usando a relação

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin \theta W(\mathbf{x}, t) = G(r, t)/r^2,$$

segue que

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial r}[A_r G] + \frac{D}{S_0^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{G}{r^2} \right) \\ &= -\frac{\partial}{\partial r}[A_r G] + \frac{D}{S_0^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ \frac{\partial G}{\partial r} - \frac{2}{r} G \right] = -\frac{\partial}{\partial r} \left[ \beta(1-r) + \frac{2D}{S_0^2 r} \right] G + \frac{D}{S_0^2} \frac{\partial^2 G}{\partial r^2}, \end{aligned}$$

que é exatamente a mesma equação (2.39) e, assim, está demonstrada a relação (2.40).

Já demonstramos que a equação de Fokker-Planck do modelo estudado não satisfaz balanço detalhado para campos de interesse físico, e neste caso não esperamos poder obter sua solução estacionária analiticamente numa forma fechada, como discutido no primeiro capítulo. Ainda assim, podemos obter sua solução estacionária para duas situações especiais.

A primeira é o caso em que o potencial  $V$  é independente de  $\theta$  e de  $\phi$ . Neste caso o campo efetivo é nulo e o momento magnético  $\boldsymbol{\mu}(t)$  da PSP, ou equivalentemente  $\mathbf{X}(t)$  evoluirá ao sabor apenas do ruído térmico atuante sobre os micro-spins do sistema magnético. Após esperar um tempo suficientemente longo para que o equilíbrio térmico já tenha se estabelecido, esperamos que a distribuição covariante resultante ( $W_{st}$ ) independa de ângulos, com sua largura em torno do valor de equilíbrio  $r = 1$  dada pelo parâmetro  $\sigma$  definido antes. De fato, para  $V = \text{constante}$ ,  $V_\theta = V_\phi = 0$ ,  $K_\theta = D \cot \theta / S_0^2 r^2$ ,  $K_\phi = 0$  e  $K_r = -\beta(r-1) + 2D/S_0^2 r$ , tal que a equação de Fokker-Planck estacionária é dada por

$$\frac{D}{S_0^2 r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \cot \theta P_{st} + \frac{\partial}{\partial r} \left[ \beta(r-1) + \frac{2D}{S_0^2 r} \right] P_{st} - \frac{D}{S_0^2} \left( \frac{\partial^2 P_{st}}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 P_{st}}{\partial \theta^2} \right) = 0.$$

A distribuição  $P_{st}$  depende efetivamente de  $\theta$ , mas devemos lembrar que esta não é a distribuição covariante e, portanto, deve conter mesmo fatores com dependência angular, mas que são puramente geométricos. Fazendo a transformação  $P_{st}(r, \theta) = f(r) \sin \theta$ , obtemos

$$\frac{d}{dr} \left[ \beta(1-r) + \frac{2D}{S_0^2 r} \right] f(r) = \frac{D}{S_0^2} \frac{d^2 f}{dr^2},$$

que é a equação (2.39) no limite  $t \rightarrow \infty$ , tal que podemos identificar  $f(r) = G_{st}(r) = N_0 r^2 \exp[-(r-1)^2/2\sigma^2]$ . Ou seja, de acordo com a relação  $P(r, \sin \theta) = \sin \theta f(r) = \sin \theta r^2 W(r)$ , segue que  $W_{st}(r) = N_0 \exp[-(r-1)^2/2\sigma^2]$ , o que corresponde ao que era fisicamente esperado.

A segunda situação especial é o caso limite  $\sigma^2 \ll 1$ , quando o modelo de Brown[39] é uma espécie de “aproximação de ordem zero” (em  $r-1$ ), como foi visto a partir da equação (2.39). Neste limite, podemos tomar  $r^2 \simeq 1$  naqueles termos da equação de Fokker-Planck que envolvem somente derivadas com respeito a  $\theta$  e  $\phi$ . Para o caso em que  $V = V(\theta)$ , obtemos a equação estacionária aproximada (ordem 1 em  $r-1$ ),

$$\frac{\partial}{\partial \theta} \left( -a_0 V_\theta + \frac{D}{S_0^2} \cot \theta \right) P_{st} + \frac{\partial}{\partial r} \left[ -\beta(r-1) + \frac{2D}{S_0^2 r} \right] P_{st} - \frac{D}{S_0^2} \left( \frac{\partial^2 P_{st}}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 P_{st}}{\partial \theta^2} \right) = 0,$$

onde  $a_0 = \lambda/(S_0^2 + \lambda^2) = a(r^2 = 1)$ . Neste caso a equação é “separável” e BD é trivialmente satisfeito. A solução desta equação é dada por  $P_{st}(r, \theta) = N_0 r^2 \exp[-(r-1)^2/2\sigma^2] \sin \theta \exp[-S_0^2 a_0 V(\theta)/D]$ , que é simplesmente o produto da solução estacionária da equação (2.39),  $G_{st}(r)$ , pela distribuição estacionária para o modelo de Brown[39], que é proporcional a  $\sin \theta \exp[-S_0^2 a_0 V(\theta)/D]$ . Para o caso em que  $V = V(\theta, \phi)$ , é fácil mostrar que  $P_{st}(r, \theta, \phi)$  tem a mesma forma da expressão obtida acima. Devemos lembrar que esta é uma boa aproximação para  $D \ll S_0^2 \beta$ , com uma distribuição radial com largura  $\sigma^2 \ll 1$ , altamente concentrada em torno do valor de equilíbrio unitário de  $R(t)$ . Mas para o caso especial anterior, em que  $V$  não depende de  $\theta$  e de  $\phi$ , esta solução é exata.

## 2.4 Resposta linear no limite de ruído nulo

As funções resposta, no limite de ruído nulo, podem ser obtidas a partir da expressão deduzida por nós no capítulo 1, equação (1.88), que vamos aplicar ao modelo proposto nesta tese. Os cálculos analíticos são fáceis de realizar neste limite,  $D \rightarrow 0$  ou  $B_{ij} \rightarrow 0$ . Neste caso,  $m = 3$  e  $\mathbf{x}^p = (x_1^p, x_2^p, x_3^p) \equiv (x_p, y_p, z_p)$  é a posição  $\mathbf{X}(0)$ :

(i) o módulo de  $\mathbf{X}(t)$  será uma constante,  $r = 1$ , tal que os pontos-representativos dos sistemas mover-se-ão sobre a superfície de uma esfera unitária em  $\Gamma$ ;

(ii) todas as realizações de  $\mathbf{X}(t|\mathbf{x}^p)$  convergirão em média quadrática para a *trajetória determinística*  $x_i(t|\mathbf{x}^p)$  do sistema, isto é,

$$\lim_{D \rightarrow 0} [X_i(t|\mathbf{x}^p) - x_i(t|\mathbf{x}^p)]^2 = 0,$$

sendo a função  $x_i(t|\mathbf{x}^p)$  a solução da equação

$$\frac{d}{dt} x_i(t|\mathbf{x}^p) = A_i^{(0)}(\mathbf{x}) \quad (2.42)$$

sob a condição inicial  $\mathbf{X}(0) = \mathbf{x}^p$ . Portanto, neste limite, podemos escrever  $\langle X_i(t|\mathbf{x}^p) \rangle_0 \equiv x_i(t|\mathbf{x}^p)$ .

(iii) Na ausência de ruído, todas as trajetórias convergem, para  $t \rightarrow \infty$ , para um dos mínimos de energia do sistema, de forma que  $P_{st}^{(0)}(\mathbf{x}^p)$  será um produto de funções delta de Dirac centradas nos mínimos de energia.

Escrevendo o campo total efetivo na forma  $\mathbf{H}_{ef}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{H}^{(0)}(\mathbf{x}) + \delta\mathbf{H}(t)$ , identificamos  $F_j(t)$  com  $\delta H_j(t)$ . A parte do coeficiente de deriva que é independente do tempo é identificada como

$$A_i^{(0)}(\mathbf{x}) = \sum_{j=1}^3 \gamma_{ij}(\mathbf{x}) H_j^{(0)}(\mathbf{x}) + \beta \left( \frac{1-r}{r} \right) x_i.$$

Como vemos em (iii), é essencial para o cálculo deste limite que conheçamos analiticamente a trajetória determinística do sistema,  $\mathbf{x}(t|\mathbf{x}^p)$ . Isto é possível para dois casos aqui considerados:

**Caso I:** um campo magnético externo, estático e uniforme, aplicado paralelamente ao eixo  $z$ ,  $\mathbf{H}_{ef}^{(0)} = (0, 0, H_{ef}^{(0)})$ , ou  $\mathbf{H}^{(0)} = (0, 0, H^{(0)})$ , onde  $H^{(0)} = \gamma_a S_0 H_{ef}^{(0)}$  é medido em unidades de energia. A energia de interação entre o campo aplicado e o momento magnético do sistema é, portanto,  $V = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}_{ef}^{(0)} = -\mu H_{ef}^{(0)} \cos \theta$ , onde  $\theta$  é o ângulo formado entre  $\boldsymbol{\mu}$  e o eixo  $z$ . Assim, neste caso, o sistema possui um único mínimo de energia localizado em  $(0, 0, 1)$ , tal que  $P_{st}^{(0)}(\mathbf{x}^p) = \delta(x_p)\delta(y_p)\delta(z_p - 1)$ .

**Caso II:** um campo efetivo de anisotropia cristalina simétrico em torno do eixo  $z$ , aqui considerado como sendo o eixo de magnetização fácil da PSP. Este campo é derivado da energia de anisotropia cristalina  $V(\mathbf{x}) = Kv \sin^2 \theta = Kv(x^2 + y^2)/r^2$ , onde  $r \equiv |\mathbf{x}|$ ,  $K$  é a constante de anisotropia cristalina do material,  $v$  é o volume da PSP e  $\theta$  é o ângulo entre  $\boldsymbol{\mu}(t)$  e o eixo de magnetização fácil. Assim, simplificando nossa notação para  $\mathbf{H}_{ef}^{(0)} \equiv \mathbf{H}^{(0)}(\mathbf{x}) = -\partial V/\partial \boldsymbol{\mu}$ , encontramos:

$$\begin{aligned} H_x^{(0)} &= -\frac{2Kv}{\gamma_a S_0 r^4} x z^2, \\ H_y^{(0)} &= -\frac{2Kv}{\gamma_a S_0 r^4} y z^2, \\ H_z^{(0)} &= +\frac{2Kv}{\gamma_a S_0 r^4} z(x^2 + y^2). \end{aligned}$$

Neste caso existem dois mínimos de energia, correspondentes às situações em que  $\boldsymbol{\mu}$  é paralelo e anti-paralelo ao eixo  $z$ , tal que  $P_{st}^{(0)}(\mathbf{x}^p) = \delta(x_p)\delta(y_p)\delta(z_p^2 - 1)$ .

Para obter a trajetória determinística para o caso I, primeiro reescrevemos (2.42) em coordenadas esféricas,  $\theta$  e  $\phi$  ( $r = 1$ ):

$$\dot{\theta} = -\frac{\lambda\gamma_a H^{(0)} S_0}{S_0^2 + \lambda^2} \sin \theta \quad (2.43)$$

e

$$\dot{\phi} = -\frac{\gamma_a H^{(0)} S_0^2}{S_0^2 + \lambda^2}. \quad (2.44)$$

Esta segunda equação é imediatamente integrável, tal que  $\phi(t) = -\omega_0 t + \phi_p$ , onde  $\phi_p$  é o valor de  $\phi$  correspondente ao vetor  $\mathbf{x}^p$  e

$$\omega_0 = \frac{\gamma_a H^{(0)} S_0^2}{S_0^2 + \lambda^2} \quad (2.45)$$

é a frequência de precessão de  $\boldsymbol{\mu}$  em torno da direção do campo aplicado. Para integrar a equação (2.43), primeiro tratamos de reescrevê-la na forma

$$\frac{\dot{\theta}}{2} = -\frac{1}{\tau} \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2},$$

onde  $\tau = S_0/\lambda\omega_0 = (S_0^2 + \lambda^2)/\lambda\gamma_a S_0 H^{(0)}$ . Dividindo esta última equação por  $\cos^2 \theta/2$ , obtemos

$$\frac{d}{dt} \tan \frac{\theta}{2} = -\frac{1}{\tau} \tan \frac{\theta}{2},$$

e logo

$$\tan \frac{\theta(t)}{2} = \tan \left[ \frac{\theta_p}{2} \right] \exp(-t/\tau),$$

onde  $\theta_p$  é o valor inicial de  $\theta$  e  $\tau$  é a constante-de-tempo da relaxação de  $\boldsymbol{\mu}(t)$  ao alinhamento com o campo aplicado. Usando a identidade

$$\tan \frac{\theta}{2} = \sqrt{\frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta}},$$

obtemos

$$z(t|\mathbf{x}^p) = \cos \theta(t) = \frac{\sinh(t/\tau) + z_p \cosh(t/\tau)}{\cosh(t/\tau) + z_p \sinh(t/\tau)}, \quad (2.46)$$

com  $z_p = \cos \theta_p$ . Logo, usando  $x_1(t|\mathbf{x}^p) = x(t|\mathbf{x}^p) = \sin \theta(t) \cos \phi(t)$  e  $x_2(t|\mathbf{x}^p) = y(t|\mathbf{x}^p) = \sin \theta(t) \sin \phi(t)$ , obtemos

$$x(t|\mathbf{x}^p) = \frac{x_p \cos \omega_0 t + y_p \sin \omega_0 t}{\cosh(t/\tau) + z_p \sinh(t/\tau)} \quad (2.47)$$

e

$$y(t|\mathbf{x}^p) = \frac{-x_p \sin \omega_0 t + y_p \cos \omega_0 t}{\cosh(t/\tau) + z_p \sinh(t/\tau)}. \quad (2.48)$$

Substituindo  $P_{st}^{(0)}(\mathbf{x}^p) = \delta(x_p)\delta(y_p)\delta(z_p - 1)$  na equação (1.88) do capítulo 1 e usando as equações (2.46), (2.47) e (2.48), obtemos finalmente

$$\Phi_{ij}(t) = \left[ \sum_{k=1}^3 \gamma_{kj}(\mathbf{x}^p) \frac{\partial}{\partial x_k^p} x_i(t|\mathbf{x}^p) \right]_{\mathbf{x}^p=(0,0,1)},$$

ou seja,

$$\Phi_{11}(t) = \Phi_{22}(t) = \frac{\gamma_a \exp(-t/\tau)}{\sqrt{1 + (\lambda/S_0)^2}} \sin(\omega_0 t + \delta_0), \quad (2.49)$$

$$\Phi_{12}(t) = -\Phi_{21}(t) = -\frac{\gamma_a \exp(-t/\tau)}{\sqrt{1 + (\lambda/S_0)^2}} \cos(\omega_0 t + \delta_0)$$

e  $\Phi_{13}(t) = \Phi_{23}(t) = \Phi_{31}(t) = \Phi_{32}(t) = \Phi_{33}(t) = 0$ , onde

$$\delta_0 = \arctan(\lambda/S_0) = \arctan(\bar{\lambda}).$$

Para as partes real,  $\chi'$ , e imaginária,  $\chi''$ , dos elementos diagonais não-nulos da susceptibilidade dinâmica [veja as equações (1.92) e (1.93)] encontramos a partir dos resultados acima:

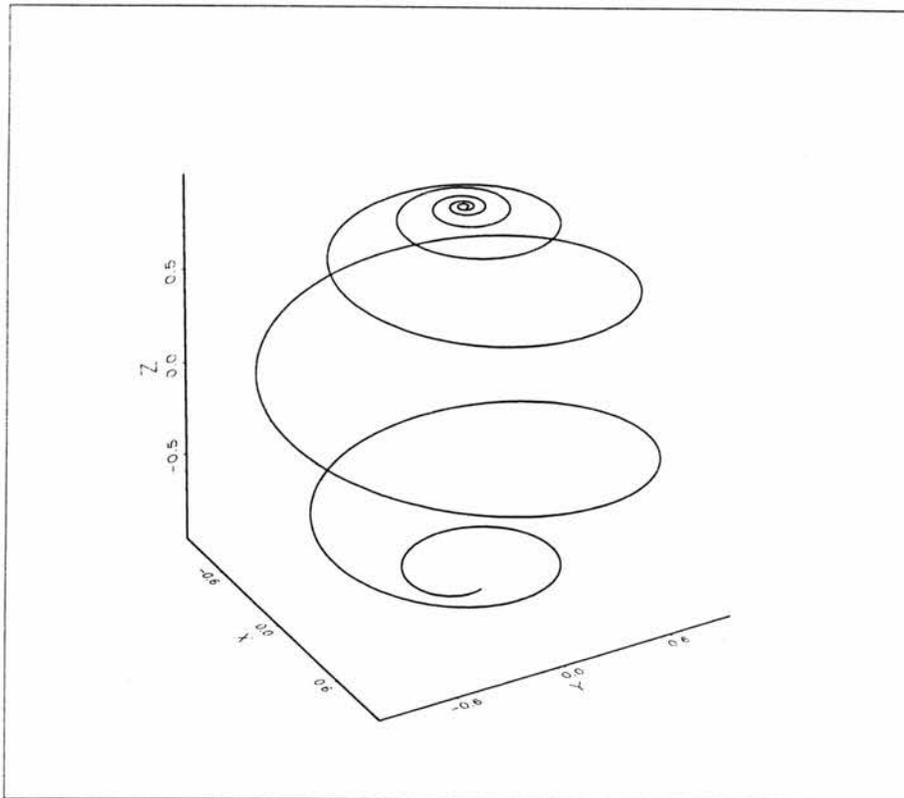
$$\chi'_{11}(\omega) = \chi'_{22}(\omega) = \frac{1}{2(1 + \bar{\lambda}^2)} \left[ \frac{\omega_0 + \omega + (\bar{\lambda}/\tau)}{(\omega_0 + \omega)^2 + (1/\tau)^2} + \frac{\omega_0 - \omega + (\bar{\lambda}/\tau)}{(\omega_0 - \omega)^2 + (1/\tau)^2} \right]$$

e

$$\chi''_{11}(\omega) = \chi''_{22}(\omega) = \frac{1}{2(1 + \bar{\lambda}^2)} \left[ \frac{(\omega + \omega_0)\bar{\lambda} - (1/\tau)}{(\omega_0 + \omega)^2 + (1/\tau)^2} + \frac{(\omega - \omega_0)\bar{\lambda} + (1/\tau)}{(\omega_0 - \omega)^2 + (1/\tau)^2} \right],$$

onde  $\bar{\lambda} \equiv \lambda/S_0$  é a constante de relaxação transversal *adimensional*. No limite  $\lambda \rightarrow 0$  e  $\tau \rightarrow \infty$ , esses resultados reduzem-se a expressões bem conhecidas nos livros-texto[20] para paramagnetos ideais; e para  $\lambda = 0$  e  $\tau = T_2$  elas reproduzem os resultados obtidos a partir da equação de Bloch. Portanto, os resultados obtidos neste limite são consistentes.

A figura 2.2 mostra uma trajetória determinística para o caso I, partindo do ponto  $\mathbf{x}^p = (0.2, 0.0, -0.95)$ . A constante de relaxação transversal é  $\lambda = 0.15S_0$  neste caso. O ponto-representativo descreve uma trajetória sobre a superfície de uma esfera unitária e o ponto-fixo de equilíbrio corresponde ao pólo norte da esfera.



**Fig. 2.1:** Trajetória determinística para o caso de um campo magnético estático e uniforme aplicado segundo o eixo z.

Para o caso II, as equações de movimento determinísticas em coordenadas esféricas são

$$\dot{\theta} = -\frac{2Kv\lambda}{(S_0^2 + \lambda^2)} \sin \theta \cos \theta$$

e

$$\dot{\phi} = -\frac{2KvS_0}{(S_0^2 + \lambda^2)} \cos \theta.$$

Dividindo a primeira dessas duas equações por  $\cos^2 \theta$ , obtemos

$$\frac{d}{dt} \tan \theta(t) = -\frac{1}{\tau} \tan \theta(t),$$

onde  $\tau = (S_0^2 + \lambda^2)/2Kv\lambda$  é a constante-de-tempo da relaxação de  $\mathbf{x}(t)$  para o alinhamento com a direção de magnetização fácil da PSP. Logo  $\tan \theta(t) = [\tan \theta_p] \exp(-t/\tau)$ . Usando

$$\tan \theta = \frac{\sin \theta}{\cos \theta} = \frac{\sqrt{1 - z^2}}{z}$$

e

$$\tan \theta_p = \frac{\sin \theta_p}{\cos \theta_p} = \frac{\sqrt{1 - z_p^2}}{z_p},$$

obtemos

$$z(t|\mathbf{x}^p) = \cos \theta(t) = \frac{z_p}{\sqrt{z_p^2 + (1 - z_p^2)e^{-2t/\tau}}}. \quad (2.50)$$

Substituindo este último resultado na equação diferencial para  $\phi(t)$ , encontramos  $\phi(t) = \phi_p - \Omega_0(z_p, t)$ , onde

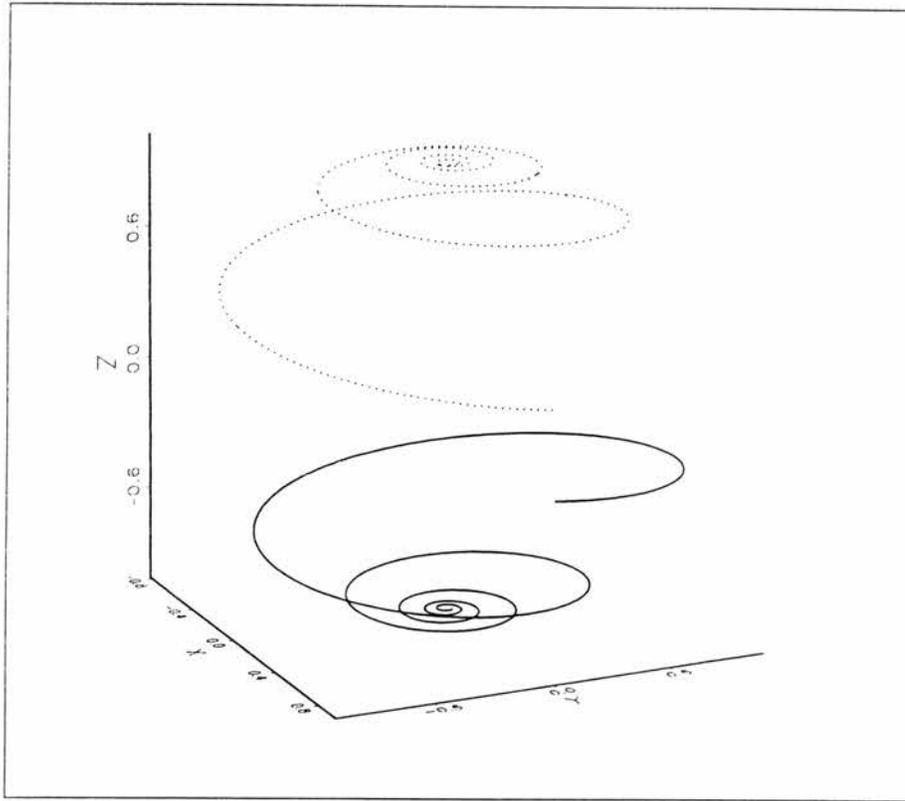
$$\Omega_0(z_p, t) = \omega_0 z_p \int_0^t \frac{dt'}{\sqrt{z_p^2 + (1 - z_p^2)e^{-2t'/\tau}}} = \frac{S_0}{\lambda} \ln \left[ \frac{\sqrt{1 + z_p^2(e^{2t'/\tau} - 1)} + z_p e^{t'/\tau}}{1 + z_p} \right]$$

e  $\omega_0 = S_0/\lambda\tau = 2KvS_0/(S_0^2 + \lambda^2)$ . Assim, temos  $\Omega_0(z_p, 0) = 0$  e  $\Omega_0(\pm 1, t) = \pm\omega_0 t$ , tal que para  $\mathbf{x}^p = (0, 0, \pm 1)$  obtemos  $\phi(t) = \phi_p \mp \omega_0 t$ . Assim  $\omega_0$  é a frequência de precessão do momento magnético na ausência de ruído. É fácil também mostrar que

$$x(t|\mathbf{x}^p) = \frac{\exp(-t/\tau)}{[z_p^2 + (1 - z_p^2) \exp(-2t/\tau)]^{1/2}} [x_p \cos \Omega_0(t, z_p) + y_p \sin \Omega_0(t, z_p)] \quad (2.51)$$

e

$$y(t|\mathbf{x}^p) = \frac{\exp(-t/\tau)}{[z_p^2 + (1 - z_p^2) \exp(-2t/\tau)]^{1/2}} [y_p \cos \Omega_0(t, z_p) - x_p \sin \Omega_0(t, z_p)] \quad (2.52)$$



**Fig. 2.2:** Um par de trajetórias determinísticas para o caso de um campo efetivo de anisotropia cristalina uniaxial (eixo z como o eixo fácil).

Substituindo  $P_{st}^{(0)}(\mathbf{x}^p) = \delta(x_p)\delta(y_p)\delta(z_p^2 - 1)$  na equação (1.88) do capítulo 1 e usando as equações (2.50), (2.51) e (2.52) obtemos finalmente  $\Phi_{12} = \Phi_{21} = \Phi_{13} = \Phi_{23} = \Phi_{31} = \Phi_{32} = \Phi_{33} = 0$ , e  $\Phi_{11}(t) = \Phi_{22}(t)$  dadas pela equação (2.49), a mesma expressão que para o caso I, mas com  $\tau = (S_0^2 + \lambda^2)/2Kv\lambda$ .

A figura 2.3 mostra um par de trajetórias determinísticas para o caso II, com pontos de partida em hemisférios diferentes,  $\mathbf{x}^p = (0.95, 0.0, +0.2)$  para a linha tracejada e  $\mathbf{x}^p = (0.95, 0.0, -0.2)$  para a linha contínua. Estas trajetórias correspondem à um mesmo valor da constante de amortecimento transversal,  $\lambda = 0.15S_0$ . Os pontos movem-se sobre a superfície de uma esfera unitária, cujos pólos norte e sul são os pontos-fixos para qualquer partícula inicialmente localizada nesses hemisférios, respectivamente.

## Capítulo 3

# IMPLEMENTAÇÃO NUMÉRICA E RESULTADOS

Neste capítulo apresentamos os resultados obtidos por simulação numérica das equações de Langevin, para o modelo proposto no capítulo anterior. A seção inicial é uma pequena introdução aos principais métodos usados para integrar numericamente equações de Langevin. Mostramos também a inadequação das equações esféricas de Langevin do modelo apresentado no capítulo 2 para realizar as simulações. Usando as equações em coordenadas cartesianas e a relação (1.88), obtemos as funções-resposta por simulação numérica, para diversas combinações de valores dos parâmetros do modelo. As correspondentes susceptibilidades são calculadas como a transformada de Fourier discreta das funções-resposta.

### 3.1 Integração Numérica de Equações de Langevin

Desejamos integrar numericamente um sistema de  $m$  equações de Ito-Langevin em coordenadas cartesianas acopladas,

$$dX_i(t) = A_i(\mathbf{X}, t)dt + \sum_j B_{ij}(\mathbf{X}, t) \bullet dW_j(t) \quad (3.1)$$

sob a condição inicial estocástica  $X_i(0) = X_i^0$ . Vamos também supor que  $W_j(t)$  seja um processo de Wiener normalizado, tal que  $\langle W_j(t) \rangle = 0$  e  $\langle W_i(t)W_j(t') \rangle = \delta_{ij} \min(t, t')$  (a intensidade  $D$  do ruído de Wiener original é incluída em  $B_{ij}$  quando  $W_j$  é normalizado). O processo estocástico que é a solução verdadeira da equação (3.1),  $X_i(t)$ , pode ser formalmente representado, usando cálculo de Ito, por

$$X_i(t) = X_i^0 + \int_0^t A_i[\mathbf{X}(t'), t']dt' + \sum_j \int_0^t B_{ij}[\mathbf{X}(t'), t'] \bullet dW_j(t'). \quad (3.2)$$

Na maioria dos casos, não se conhece o resultado exato das integrais no lado direito desta equação, mas ela é útil para estimar os erros de integração introduzidos quando o problema é resolvido *numericamente*, como será visto mais adiante. Para integrar numericamente as equações (3.1), precisamos utilizar algum esquema ou algoritmo para obter as soluções aproximadas,  $\bar{X}_i(t)$ , recursivamente sobre um conjunto discreto de instantes de tempo  $\{t_k\}$ ,  $t_k = k\Delta t$ ,  $k = 0, 1, 2, \dots, NT$  e  $NT \times \Delta t = T_f$ , onde  $T_f$  é o intervalo de integração total e  $\Delta t$  é o intervalo de um passo de integração qualquer. Por simplicidade, vamos denotar o intervalo  $\Delta t$  por  $h$ . Há basicamente dois tipos de erro gerados pelo método de aproximação utilizado. O primeiro é o erro quadrático médio gerado *em um único passo de integração*, ou *erro local*. Além deste tipo de erro, existe também o *erro global* originado pela aplicação sucessiva do algoritmo, para um total de  $NT$  passos de integração. Discutiremos rapidamente este segundo tipo de erro numérico mais adiante. Agora vamos tratar de analisar com algum detalhe o erro introduzido por passo de integração.

Vamos considerar que o problema seja homogêneo no tempo, de forma que os coeficientes de (3.1) não dependam explicitamente do tempo. Isto não é uma limitação grave da análise, para o tipo de quantidades que desejamos calcular por simulação, como é o caso das funções-resposta: como pode ser visto da relação (1.88) do capítulo 1, estas funções podem ser obtidas integrando-se as equações de Langevin na *ausência* da perturbação explicitamente dependente do tempo. Suponhamos que o valor correto de  $X_i$  seja conhecido em um certo instante de tempo  $t_k$ , sendo denotado aqui simplesmente como  $x_i$ . O valor correto no instante final do passo de integração seguinte,  $t_k + h$ , será dado por

$$X_i(h) = x_i + \int_{t_k}^{t_k+h} A_i(\mathbf{X}(t))dt + \sum_j \int_{t_k}^{t_k+h} B_{ij}(\mathbf{X}(t)) \bullet dW_j(t) \quad (3.3)$$

onde fizemos uso da invariância da estatística do PE  $X_i(t)$  frente a uma translação no tempo. Um bom esquema numérico de integração deve fornecer uma aproximação  $\bar{X}_i(h)$  que convirja em média quadrática para o valor correto dado por (3.3) quando  $h \rightarrow 0$ , ou seja,

$$\lim_{h \rightarrow 0} \langle [X_i(h) - \bar{X}_i(h)]^2 \rangle = 0.$$

A quantidade

$$E_i(h) \equiv \langle [X_i(h) - \bar{X}_i(h)]^2 \rangle \quad (3.4)$$

é o erro quadrático médio gerado por passo de integração ou erro local[40]. A qualidade ou rapidez da convergência em  $h$  do método utilizado é estimada pela ordem  $O(h^p)$  de

$E_i(h)$  em termos do comprimento do passo de integração,  $h$ : quanto maior o valor de  $p$ , melhor a qualidade da convergência. Tal quantidade desempenha um papel importante em métodos numéricos que envolvam a determinação da trajetória estocástica, como é o caso das simulações que desejamos realizar.

Para estimar a ordem de convergência do erro local gerado por algum método ou esquema numérico de integração estocástica, precisamos obter uma expansão para as integrais estocásticas presentes em (3.3), em termos do parâmetro  $h$ . De maneira análoga àquela feita na seção 1.5, expandimos  $A_i$  e  $B_{ij}$  em torno de  $\{x_i\}$ ,  $i = 1, 2, \dots, m$ , substituímos essas expansões em (3.3) e usamos a equação (3.1) iterativamente, repetidas vezes. Após duas iterações, encontramos

$$\begin{aligned}
X_i(h) &= x_i + hA_i(\mathbf{x}) + \sum_j B_{ij}(\mathbf{x})W_j(h) \\
&+ \sum_l \frac{\partial A_i(\mathbf{x})}{\partial x_l} \int_{t_k}^{t_k+h} \left[ \int_{t_k}^{t_k+h} A_l(\mathbf{X}(t')) dt' + \sum_m \int_{t_k}^{t_k+h} B_{lm}(\mathbf{X}(t')) \bullet dW_m(t') \right] dt \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{l,m} \frac{\partial^2 A_i(\mathbf{x})}{\partial x_l \partial x_m} \int_{t_k}^{t_k+h} \left[ \sum_n \int_{t_k}^{t_k+h} B_{ln}(\mathbf{X}(t')) \bullet dW_n(t') \right] \left[ \sum_{n'} \int_{t_k}^{t_k+h} B_{mn'}(\mathbf{X}(t'')) \bullet dW_{n'}(t'') \right] dt \\
&+ \sum_{l,j} \frac{\partial B_{ij}(\mathbf{x})}{\partial x_l} \int_{t_k}^{t_k+h} \left[ \int_{t_k}^{t_k+h} A_l(\mathbf{X}(t')) dt' + \sum_m \int_{t_k}^{t_k+h} B_{lm}(\mathbf{X}(t')) \bullet dW_m(t') \right] \bullet dW_j(t) + \dots \quad (3.5)
\end{aligned}$$

onde apenas os termos de mais baixa ordem em  $h$  foram explicitados. Em lugar, porém, de usar novamente a equação (3.1) para expressar as componentes de  $\mathbf{X}(t')$  para a próxima iteração, vamos aproximá-lo por  $\mathbf{x}$ . Os termos gerados com isso, a partir dos termos explicitados na equação anterior, correspondem aos de primeira ordem da próxima iteração. Definindo os funcionais estocásticos

$$C_{mj}(h) \equiv \int_{t_k}^{t_k+h} W_m(t') \bullet dW_j(t') = O(h), \quad (3.6)$$

$$F_m(h) \equiv \int_{t_k}^{t_k+h} W_m(t) dt = O(h^{3/2}), \quad (3.7)$$

$$G_{nn'}(h) \equiv \int_{t_k}^{t_k+h} W_n(t) W_{n'}(t) dt = O(h^2), \quad (3.8)$$

encontramos:

(a) Para ruído *aditivo*:

$$\begin{aligned} X_i(h) &= x_i + A_i(\mathbf{x})h + \sum_j B_{ij}(\mathbf{x})W_j(h) + \\ &+ \frac{1}{2}h^2 \sum_l \frac{\partial A_i(\mathbf{x})}{\partial x_l} A_l(\mathbf{x}) + \sum_{l,m} \frac{\partial A_i(\mathbf{x})}{\partial x_l} B_{lm}(\mathbf{x})F_m(h) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{l,m} \sum_{n,n'} \frac{\partial^2 A_i(\mathbf{x})}{\partial x_l \partial x_m} B_{ln}(\mathbf{x})B_{mn'}(\mathbf{x})G_{nn'}(h) + O(h^{5/2}). \end{aligned} \quad (3.9)$$

(b) Para ruído *multiplicativo*:

$$X_i(h) = x_i + A_i(\mathbf{x})h + \sum_j B_{ij}(\mathbf{x})W_j(h) + \sum_{j,k,l} \frac{\partial B_{ij}(\mathbf{x})}{\partial x_k} B_{kl}(\mathbf{x})C_{lj}(h) + O(h^{3/2}). \quad (3.10)$$

Os termos implícitos nessas relações não são relevantes para as considerações que seguem, e por isso não foram explicitados. Usando os resultados (1.54)-(1.65) do capítulo 1, para o cálculo de Ito, é fácil também mostrar que  $\langle F_l(h) \rangle = 0$ ,  $\langle W_i(h)C_{jk}(h) \rangle = 0$  e

$$\langle C_{mj}(h) \rangle = 0 \quad (3.11)$$

$$\langle C_{ij}(h)C_{kl}(h) \rangle = \frac{1}{2}h^2 \delta_{ik} \delta_{jl} = O(h^2) \quad (3.12)$$

$$\langle G_{ij}(h) \rangle = \frac{1}{2}h^2 \delta_{ij} = O(h^2) \quad (3.13)$$

$$\langle G_{ij}(h)G_{kl}(h) \rangle = \frac{h^4}{8} \left\{ \delta_{ij} \delta_{kl} + \frac{1}{3}(\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) \right\} = O(h^4) \quad (3.14)$$

$$\langle W_i(h)F_j(h) \rangle = \frac{1}{2}h^2 \delta_{ij} = O(h^2) \quad (3.15)$$

$$\langle F_i(h)F_j(h) \rangle = \frac{1}{12}h^3 \delta_{ij} = O(h^3). \quad (3.16)$$

O método mais simples de integração numérica é a versão estocástica do método de Euler para a integração numérica de equações diferenciais ordinárias determinísticas, definido pelo esquema

$$\bar{X}_i(h) = x_i + A_i(\mathbf{x})h + \sum_j B_{ij}(\mathbf{x})W_j(h) \quad (3.17)$$

onde

$$W_j(h) = \int_{t_k}^{t_{k+1}} dW_j(t) = W_j(t_{k+1}) - W_j(t_k) \quad (3.18)$$

é o incremento do processo de Wiener durante um passo de integração finito qualquer. Este esquema pode ser obtido de (3.3) aproximando-se  $A_i(\mathbf{X}(t), t)$  por  $A_i(\mathbf{x}, 0)$  e  $B_{ij}(\mathbf{X}(t), t)$  por  $B_{ij}(\mathbf{x}, 0)$ , para  $t \in [0, h]$ . Maruyama demonstrou[41] que tal método produz soluções aproximadas,  $\bar{X}_k$ , que convergem uniformemente em média-quadrática para a solução verdadeira,  $X_k$ , no limite  $h \rightarrow 0$ . Para estimar a ordem de convergência deste método, subtraímos (3.17) de (3.9), para ruído aditivo, ou de (3.10) para ruído multiplicativo, e obtemos:

(a) Para ruído aditivo:

$$E_i(h) = \langle [X_i(h) - \bar{X}_i(h)]^2 \rangle = \langle [C_i^{(1)}(h) + C_i^{(2)}(h) + C_i^{(3)}(h) + O(h^{5/2})]^2 \rangle,$$

onde

$$C_i^{(1)}(h) \equiv \sum_{k,l} \frac{\partial A_i}{\partial x_k} B_{kl}(\mathbf{x}) F_l(h) \quad (3.19)$$

$$C_i^{(2)}(h) \equiv \frac{1}{2} \sum_{k,l} \sum_{m,n} \frac{\partial^2 A_i}{\partial x_k \partial x_l} B_{km}(\mathbf{x}) B_{ln}(\mathbf{x}) G_{mn}(h) \quad (3.20)$$

$$C_i^{(3)}(h) \equiv \frac{1}{2} h^2 \sum_j \frac{\partial A_i}{\partial x_j} A_j(\mathbf{x}). \quad (3.21)$$

Fazendo uso dos resultados (3.11)-(3.16), obtemos  $\langle C_i^{(1)} C_i^{(2)} \rangle = \langle C_i^{(1)} C_i^{(3)} \rangle = 0$ ,  $\langle C_i^{(2)} C_i^{(3)} \rangle = O(h^4)$  e

$$\langle [C_i^{(1)}]^2 \rangle = \frac{1}{12} h^3 \sum_{k,k',l} \frac{\partial A_i}{\partial x_k} \frac{\partial A_i}{\partial x_{k'}} B_{kl}(\mathbf{x}) B_{k'l}(\mathbf{x}) = O(h^3),$$

$$\begin{aligned} \langle [C_i^{(2)}]^2 \rangle &= \frac{1}{4} \sum_{k,k'} \sum_{l,l'} \sum_{m,m'} \sum_{n,n'} \left( \frac{\partial^2 A_i}{\partial x_k \partial x_l} \right) \left( \frac{\partial^2 A_i}{\partial x_{k'} \partial x_{l'}} \right) B_{km}(\mathbf{x}) B_{k'm'}(\mathbf{x}) \times \\ &\quad \times B_{ln}(\mathbf{x}) B_{l'n'}(\mathbf{x}) \langle G_{mn}(h) G_{m'n'}(h) \rangle = O(h^4), \end{aligned}$$

$$\langle [C_i^{(3)}]^2 \rangle = \frac{1}{4} h^4 \sum_{lm} \left( \frac{\partial A_i}{\partial x_l} \right) \left( \frac{\partial A_i}{\partial x_m} \right) A_l(\mathbf{x}) A_m(\mathbf{x}) = O(h^4).$$

Portanto, para  $m > 1$  e ruído aditivo,  $E_i(h) = O(h^3)$  com o método de Euler.

(b) Para ruído multiplicativo, usando as relações (3.11) e (3.12), obtemos

$$E_i(h) = \left\langle \left[ \sum_{jkl} \frac{\partial B_{ij}}{\partial x_k} B_{kl}(\mathbf{x}) C_{lj}(h) + O(h^{3/2}) \right]^2 \right\rangle = O(h^2).$$

Um método muitas vezes apresentado como mais preciso que o de Euler é o análogo estocástico do método de Heun para equações determinísticas[42], definido pelo esquema

$$\bar{X}_i(h) = x_i + \frac{1}{2} [A_i(\mathbf{x}) + A_i(\boldsymbol{\xi}(h))] h + \frac{1}{2} \sum_j [B_{ij}(\boldsymbol{\xi}(h)) + B_{ij}(\mathbf{x})] W_j(h) \quad (3.22)$$

onde  $\xi_i(h) = x_i + A_i(\mathbf{x})h + \sum_j B_{ij}(\mathbf{x})W_j(h)$  é denominado *preditor de Euler*. McShane[43] mostrou que este esquema produz soluções aproximadas que convergem em média-quadrática para a solução da equação de Ito

$$dX_i(t) = \left[ A_i(\mathbf{X}(t), t) + \frac{1}{2} \sum_{jl} \frac{\partial B_{ij}}{\partial X_l} B_{lj} \right] dt + \sum_j B_{ij}(\mathbf{X}(t)) \bullet dW_j(t) \quad (3.23)$$

a qual, como visto no capítulo inicial, corresponde exatamente à equação (3.1), quando reescrita segundo o cálculo de Stratonovich. A normalmente suposta superioridade deste método em relação ao anterior só é verdadeira em se tratando de convergência nos momentos, em que pode-se mostrar que este método converge com ordem  $O(h^3)$ , tanto para ruído aditivo como multiplicativo[44]. Em se tratando de convergência em média quadrática, entretanto, este método apresenta mesma ordem de convergência por passo de integração que o esquema de Euler. Para ruído aditivo, procedendo de maneira análoga ao que foi feito na página anterior para o método de Euler, expandimos  $A_i(\boldsymbol{\xi}(h))$  em torno de  $\{x_i\}$  e substituímos em (3.22), com  $B_{ij}(\boldsymbol{\xi}) = B_{ij}(\mathbf{x}) = B_{ij}$ , resultando em

$$\begin{aligned} \bar{X}_i(h) &= x_i + A_i(\mathbf{x})h + \sum_j B_{ij} dW_j(h) + \frac{1}{2} \sum_m \frac{\partial A_i}{\partial x_m} h \left[ A_m(\mathbf{x})h + \sum_l B_{ml} W_l(h) \right] + \\ &\quad \frac{1}{2} \sum_{m,l} \frac{\partial^2 A_i}{\partial x_m \partial x_l} h \left[ A_m(\mathbf{x})h + \sum_n B_{mn} W_n(h) \right] \left[ A_l(\mathbf{x})h + \sum_{n'} B_{ln'} W_{n'}(h) \right] + \dots \\ &= x_i + A_i(\mathbf{x})h + \sum_j B_{ij} W_j(h) + \frac{1}{2} h \sum_{l,m} \frac{\partial A_i}{\partial x_m} B_{ml} W_l(h) + \frac{1}{2} h^2 \sum_m \frac{\partial A_i}{\partial x_m} A_m(\mathbf{x}) + \\ &\quad + \frac{1}{4} \sum_{l,m} \sum_{n,n'} \frac{\partial^2 A_i}{\partial x_m \partial x_l} B_{mn} B_{ln'} W_n(h) W_{n'}(h) + O(h^{5/2}) \end{aligned} \quad (3.24)$$

que é igual ao resultado (3.9) com os termos  $F_m(h)$  e  $G_{nn'}(h)$  substituídos por expressões mais simples com os mesmos primeiros momentos,  $F_m(h) \simeq W_m(h)h/2$  e  $G_{nn'}(h) \simeq hW_n(h)W_{n'}(h)/2$ , mas que diferem das originais para os momentos de ordem mais alta. Usando as equações (3.9)-(3.12), obtemos finalmente  $E_i(h) = O(h^3)$ . Para ruído multiplicativo, os cálculos são semelhantes e obtém-se  $E_i(h) = O(h^2)$ , como no método de Euler. O método de Heun tem a desvantagem de requerer mais memória para os cálculos em computador, em virtude da necessidade de obter, a cada passo de integração, um novo valor para o preditor de Euler, ou seja, em lugar de resolver  $m$  equações de Langevin acopladas, é necessário resolver  $2m$  dessas equações. Em simulações de ensembles com um número grande de réplicas, em que se precisa obter a trajetória estocástica de todas elas, como é o caso das simulações que desejamos realizar para o modelo apresentado no capítulo precedente, isto significa um aumento considerável, ou mesmo proibitivo, de memória alocada.

Notemos que a quantidade  $\xi(h)$  usada no esquema de Heun é na realidade uma primeira estimativa para o valor de  $X_i$  no final de um passo de integração, obtido usando-se o método de Euler. Com esta estimativa futura (o “preditor”), obtém-se uma aproximação linear para a primeira das integrais estocásticas do lado direito de (3.3),

$$\int_{t_k}^{t_k+h} A_i(\mathbf{X}(t))dt \simeq \frac{1}{2} [A_i(\mathbf{X}(t_k + h)) + A_i(\mathbf{x})] h \simeq \frac{1}{2} [A_i(\xi(h)) + A_i(\mathbf{x})] h,$$

que pode ser interpretada como uma estimativa para a velocidade de “drift” *média* durante um passo de integração, obtida com o preditor de Euler. Tanto este método como o de Heun são, no caso determinístico, casos de mais baixa ordem de esquemas de Runge-Kutta multi-estágios generalizados (o esquema de Euler corresponde ao caso de um único estágio, enquanto o de Heun corresponde ao caso de dois estágios). Pode-se em princípio construir algoritmos mais complexos que os dois anteriores, como análogos estocásticos de esquemas multi-estágio do tipo Runge-Kutta generalizado, desenvolvidos para equações determinísticas[42]. Rümelin[40] investigou sistematicamente a qualidade da convergência em média-quadrática para esquemas estocásticos gerais do tipo Runge-Kutta. Os resultados dessa análise dependem basicamente da validade ou não da condição

$$\sigma'^{(r)}(\mathbf{x}, t) \cdot \sigma^{(s)}(\mathbf{x}, t) = \sigma'^{(s)}(\mathbf{x}, t) \cdot \sigma^{(r)}(\mathbf{x}, t) \quad (3.25)$$

onde  $\sigma^{(s)}$  é o vetor de componentes  $\sigma_i^{(s)} = B_{is}(\mathbf{x}, t)$ ,  $i = 1, 2, \dots, m$  e  $\sigma'^{(r)}$  a matriz de elementos  $\sigma'_{ij}^{(r)} = \partial B_{ir} / \partial x_j$ , para todo  $r$  e  $s$ . Mais explicitamente, esta condição pode ser

escrita como

$$\sum_{j=1}^m \left( \frac{\partial B_{ir}}{\partial x_j} B_{js} - \frac{\partial B_{is}}{\partial x_j} B_{jr} \right) = 0, \quad (3.26)$$

para todo  $i$ ,  $r$  e  $s$ . Foi demonstrado que:

(i) Se a condição (3.25) não for satisfeita pelos coeficientes  $B_{ij}$ , o melhor esquema Runge-Kutta de integração para as equações (3.1) gera erro quadrático médio por passo de integração da ordem  $O[(h)^2]$  para ruído multiplicativo, o que também é obtido com o método de Euler.

(ii) Se a condição (3.25) for satisfeita, então o melhor esquema possível de integração gera erros quadráticos médios com, no mínimo, ordem  $O[(h)^3]$ , o que pode ser obtido com um esquema de Runge-Kutta de quatro estágios.

Portanto, se a condição (3.25) não for válida não haverá vantagem alguma em se utilizar outros métodos que não o de Euler, no contexto do cálculo estocástico em média-quadrática, e se tal condição for válida, embora existam métodos com convergência mais rápida que a do método de Euler, este ainda é preferível se o número de equações para se integrar for grande, como é o caso dos ensembles estatísticos cuja evolução desejamos simular. Para um esquema de Runge-Kutta de vários estágios, a quantidade de operações elementares requeridas por passo de integração e, principalmente, a quantidade de memória alocada para guardar valores intermediários dos cálculos é substancialmente maior do que aquela utilizada pelo esquema de Euler, ou mesmo proibitiva. Além disso, dado que o ruído nas equações cartesianas de Langevin do modelo estudado é aditivo e o método de Euler alcança neste caso convergência de ordem  $O(h^3)$  em média quadrática, não existe, assim, vantagem alguma em usar outros métodos que não o de Euler.

Uma integração sobre o intervalo de tempo total  $[0, T_f]$  envolve  $NT$  passos de integração, onde  $NT \sim 1/h$ . Demonstra-se[44, 45] que para  $NT \gg 1$  o erro acumulado durante o intervalo total de integração é uma ordem de grandeza menor em  $h$  do que o erro quadrático-médio gerado por passo de integração, para o método de Euler, bem como para quaisquer outros esquemas de Runge-Kutta[45]. Para identificar um particular instante discreto de tempo usaremos o índice  $IT = 1, 2, \dots, NT$ , tal que  $t(IT) = IT * h$ .

Em princípio, um sistema de coordenadas esféricas pode parecer o natural para expressar as equações de Langevin do modelo estocástico apresentado no capítulo anterior, a serem integradas numericamente. Entretanto aí nos defrontamos com uma dificuldade adicional, inerente ao sistema de coordenadas escolhido: para  $\theta \rightarrow 0$  o valor de  $\phi$  torna-se indeterminado devido a fatores do tipo  $\sin^{-1} \theta$  e  $\sin^{-2} \theta$  nas expressões para a

parte de “drift” do esquema de Euler utilizado, e também no coeficiente que multiplica a componente  $dW_\phi(t)$  na equação de Langevin para o PE  $\Phi(t)$ . Usando cálculo de Ito, as componentes esféricas do vetor de “drift” são dadas pelas equações (2.32), (2.33) e (2.34) do capítulo anterior, ou seja, as equações esféricas de Langevin a integrar numericamente são

$$d\Theta(t) = \left[ -a(R^2(t))V_\theta(\Theta, \Phi) + \frac{b(R^2(t))}{\sin \Theta(t)}V_\phi(\Theta, \Phi) + \frac{D}{S_0^2 R^2(t)} \cot \Theta(t) \right] dt + \left( \frac{2Ddt}{S_0^2 R^2(t)} \right)^{1/2} W_\theta(t), \quad (3.27)$$

$$d\Phi(t) = - \left[ \frac{b(R^2(t))}{\sin \Theta(t)}V_\theta(\Theta, \Phi) + \frac{a(R^2(t))}{\sin^2 \Theta(t)}V_\phi(\Theta, \Phi) \right] dt + \left( \frac{2Ddt}{S_0^2 R^2(t) \sin^2 \Theta(t)} \right)^{1/2} W_\phi(t), \quad (3.28)$$

$$dR(t) = \left\{ \beta[1 - R(t)] + \frac{2D}{S_0^2 R(t)} \right\} dt + \left( \frac{2Ddt}{S_0^2} \right)^{1/2} W_3(t) \quad (3.29)$$

onde  $W_\theta(t)$ ,  $W_\phi(t)$  e  $W_3(t)$  são processos de Wiener normalizados e estatisticamente independentes. Vamos imaginar que essas equações de Langevin devam ser integradas pelo método de Euler, por exemplo. Para obter  $\Theta(IT + 1)$  precisaríamos conhecer o valor de  $\Phi(IT)$ , o que pode ser impraticável, se  $\Theta(IT - 1)$  for tão pequeno que  $\sin^{-1} \Theta(IT - 1)$  seja maior do que o máximo valor numérico passível de registro na máquina. Apenas quando  $V(\mathbf{X})$  for independente de  $\phi$ , e a distribuição inicial de pontos também (que, portanto, também o será em instantes posteriores), é que não precisaremos do valor  $\phi(IT)$  para computar  $\Theta(IT + 1)$ , nem integrar a EDE para  $\Phi(t)$ . No caso mais geral, portanto, alguma aproximação teria de ser feita para dar conta desse tipo de dificuldade, quando trabalhando com as componentes esféricas do PE. Esta dificuldade é automaticamente contornada se realizamos as simulações integrando as equações cartesianas de Langevin. Usando a equação (2.11) do capítulo 2, as expressões para os coeficientes  $\gamma_{ij}$  e para as componentes cartesianas do campo magnético efetivo, obtidos na seção 2.2, chegamos às equações *adimensionais*:

**Caso I:** campo magnético externo, estático e uniforme:

$$dX(\bar{t}) = \left[ \frac{R^2}{T(R^2)} \left( Y - \frac{\bar{\lambda}}{R^2} XZ \right) + \bar{\beta} \left( \frac{1-R}{R} \right) X \right] d\bar{t} + (2\xi d\bar{t})^{1/2} W_x(\bar{t}), \quad (3.30)$$

$$dY(\bar{t}) = \left[ -\frac{R^2}{T(R^2)} \left( X + \frac{\bar{\lambda}}{R^2} YZ \right) + \bar{\beta} \left( \frac{1-R}{r} \right) Y \right] d\bar{t} + (2\xi d\bar{t})^{1/2} W_y(\bar{t}), \quad (3.31)$$

$$dZ(\bar{t}) = \left[ \frac{\bar{\lambda}}{T(R^2)} (X^2 + Y^2) + \bar{\beta} \left( \frac{1-R}{R} \right) Z \right] d\bar{t} + (2\xi d\bar{t})^{1/2} W_z(\bar{t}), \quad (3.32)$$

com os parâmetros adimensionais dados por  $\bar{\lambda} = \lambda/S_0$ ,  $\bar{\beta} = \beta/\gamma_0 H_0$ ,  $\xi = D/S_0^2 \gamma_0 H_0$  e  $\bar{t} = (\gamma_0 H_0)t$ , e onde  $T(R^2) = R^2 + \bar{\lambda}^2$ .

**Caso II:** campo efetivo de anisotropia cristalina uniaxial:

$$dX(\bar{t}) = \left[ \frac{Z}{T(R^2)} \left( Y - \frac{\bar{\lambda}}{R^2} XZ \right) + \bar{\beta} \left( \frac{1-R}{R} \right) X \right] d\bar{t} + (2\xi d\bar{t})^{1/2} W_x(\bar{t}), \quad (3.33)$$

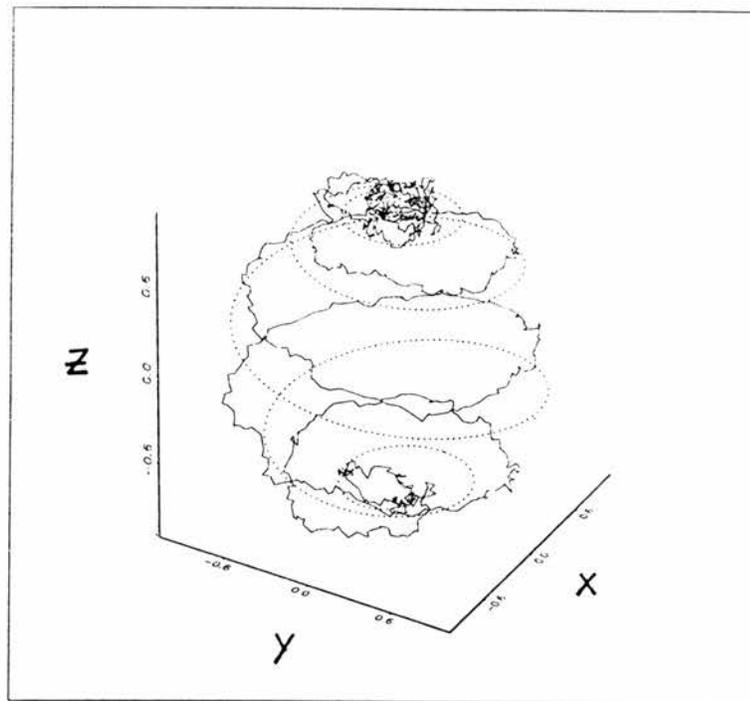
$$dY(\bar{t}) = \left[ -\frac{Z}{T(R^2)} \left( X + \frac{\bar{\lambda}}{R^2} YZ \right) + \bar{\beta} \left( \frac{1-R}{R} \right) Y \right] d\bar{t} + (2\xi d\bar{t})^{1/2} W_y(\bar{t}), \quad (3.34)$$

$$dZ(\bar{t}) = \left[ \frac{\bar{\lambda}Z}{T(R^2)} (X^2 + Y^2) + \bar{\beta} \left( \frac{1-R}{R} \right) Z \right] d\bar{t} + (2\xi d\bar{t})^{1/2} W_z(\bar{t}) \quad (3.35)$$

com parâmetros adimensionais  $\bar{\beta} = \beta S_0/2Kv$ ,  $\xi = D/2KvS_0$  e  $\bar{t} = (2Kv/S_0)t$ , e onde  $\bar{\lambda}$  e  $T(R^2)$  têm a mesma definição do caso precedente.

Em termos destes parâmetros, a constante de tempo de relaxação e a frequência de precessão no limite de ruído nulo (calculadas no capítulo anterior), assumem as formas  $\bar{\tau} = (1 + \bar{\lambda}^2)/\bar{\lambda}$  e  $\bar{\omega}_0 = 1/(1 + \bar{\lambda}^2)$ , com as constantes adimensionais dadas pelas expressões anteriores, correspondentemente a cada um dos casos.

A figura 3.1 mostra um par de trajetórias, uma determinística ( $\xi = 0.000$ ) e outra estocástica ( $\xi = 0.005$ ), obtidas com o método do Euler para o caso de campo magnético externo estático e uniforme (caso I), aplicado segundo o eixo-z. Ambas partem de um mesmo ponto inicial no hemisfério sul, com coordenadas  $(0.2, 0.0, -0.95)$ , e o número de passos de integração utilizado é  $NT = 1000$ , sendo o intervalo de tempo de integração  $h = 0.05$ , a constante de relaxação transversal  $\bar{\lambda} = 0.15$  e a constante de relaxação longitudinal  $\bar{\beta} = 1.0$ . A trajetória determinística (linha pontilhada) está sobre uma superfície esférica de raio unitário, mas a trajetória estocástica (linha contínua) afasta-se

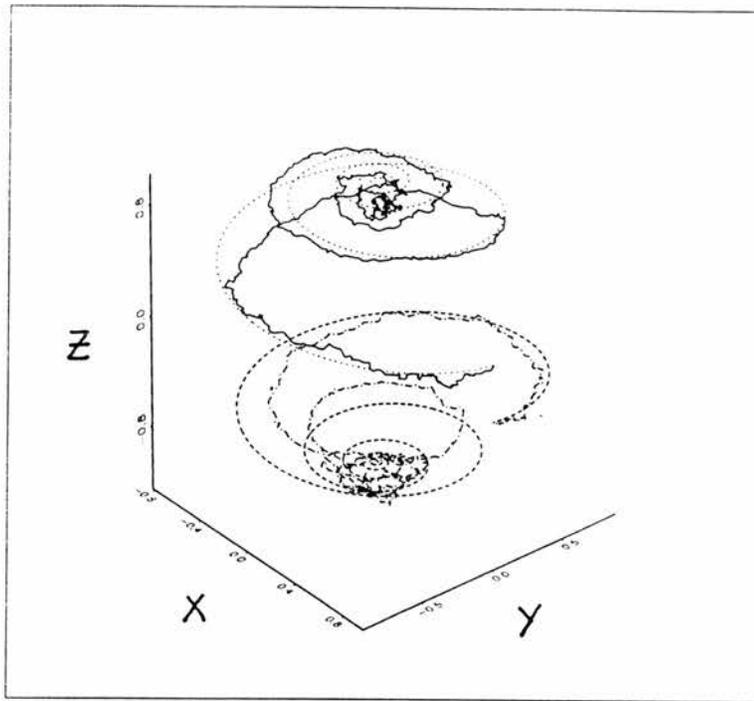


**Fig. 3.1:** Um par de trajetórias determinística e estocástica para a caso de um campo externo estático e uniforme, aplicado segundo a direção do eixo  $z$ .

ligeiramente desta superfície atratora, em virtude das flutuações no módulo de  $\mathbf{R}(t)$ . O ponto fixo correspondente ao mínimo do potencial aplicado coincide com o pólo norte da esfera de raio unitário.

A figura 3.2 é análoga à anterior, mas mostra dois pares de trajetórias determinística e estocástica, para o caso de um campo efetivo de anisotropia cristalina (caso II), com um único eixo fácil de magnetização, o eixo- $z$ . Cada um dos pares de trajetórias parte de pontos diferentes, situados em hemisférios opostos, cujas coordenadas são dadas por  $(0.95, 0.0, +0.2)$ , para o par situado no hemisfério norte, e  $(0.95, 0.0, -0.2)$  para o par iniciando no outro hemisfério. Empregamos o método de Euler e 800 passos de integração, sendo os outros parâmetros  $h = 0.05$ ,  $\bar{\lambda} = 0.15$ ,  $\xi = 0.001$  e  $\bar{\beta} = 0.1$ . Neste caso, são dois os pontos-fixos, correspondentes aos pólos da esfera de raio unitário sobre a qual as trajetórias determinísticas são traçadas.

A figura 3.3 mostra um par de trajetórias determinística e estocástica, obtidas pelo método de Euler para o caso em que dois campos estão presentes: um campo efetivo de



**Fig. 3.2:** Dois pares de trajetórias determinística e estocástica para o caso de um campo efetivo de origem cristalina, com o eixo  $z$  como o eixo fácil de magnetização. Os dois pontos fixos correspondem aos pólos da esfera de raio unitário.

origem cristalina (eixo  $z$  como eixo fácil) juntamente com um campo magnético externo que gira no plano  $xy$  com velocidade angular  $\omega_0 = 2\pi/T_0$ , mantendo sua intensidade  $H_1$  constante. Os parâmetros adimensionais utilizados nas simulações são dados por  $\bar{\lambda} = 0.2$ ,  $\bar{\beta} = \beta S_0/2Kv = 1.0$ ,  $\xi = D/2KvS_0 = 0.005$ ,  $Q = \gamma_0 S_0 H_1/2Kv = 1.0$  e  $T_0 = 1.0$ . As duas trajetórias partem do ponto  $(1, 0, 0)$  e foram empregados 450 passos de integração.

A figura 3.4 é análoga à anterior, mas em lugar de um campo efetivo cristalino há um campo magnético estático e uniforme, de intensidade  $H_0$ , aplicado segundo o eixo  $z$ . Os parâmetros adimensionais empregados são  $\bar{\lambda} = 0.15$ ,  $\bar{\beta} = \beta/\gamma_0 H_0 = 1.0$ ,  $\xi = D/S_0^2 \gamma_0 H_0 = 0.005$ ,  $Q = H_1/H_0 = 1.0$  e  $T_0 = 1.0$ . As duas trajetórias mostradas partem do ponto  $(0, 0, -1)$  e foram realizados 600 passos de integração.

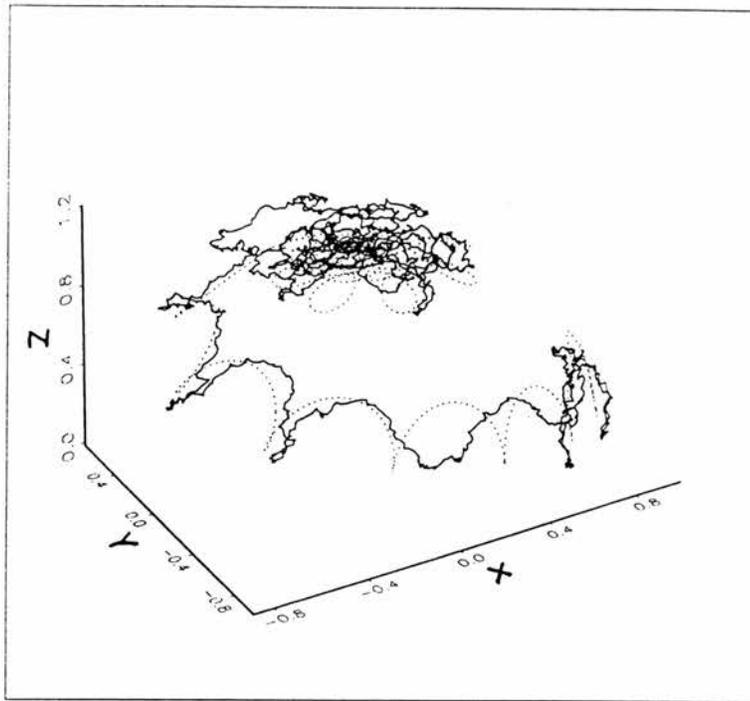


Fig. 3.3: Um par de trajetórias determinística e estocástica para o caso de campo efetivo de origem cristalina, como na figura anterior, juntamente com um campo magnético de intensidade constante que gira no plano  $xy$ .

### 3.2 Obtenção das funções-resposta e das susceptibilidades dinâmicas

Para calcular  $\Phi_{ij}(t)$  pela relação (1.88) é necessário obter duas médias de ensemble,  $\langle X_i(t|\mathbf{x}^p) \rangle_0$  e  $\langle \dots \rangle_{st}$ . Elas podem ser calculadas a partir da simulação numérica do PE  $\mathbf{X}(t)$  na ausência da perturbação dependente do tempo, ou seja, a partir de um conjunto de realizações do PE, cada uma delas obtida integrando-se numericamente as equações cartesianas de Langevin não-perturbadas

$$dX_i(t) = A_i^{(0)}(\mathbf{X})dt + \sum_j B_{ij}(\mathbf{X}) \bullet dW_j(t) \quad (3.36)$$

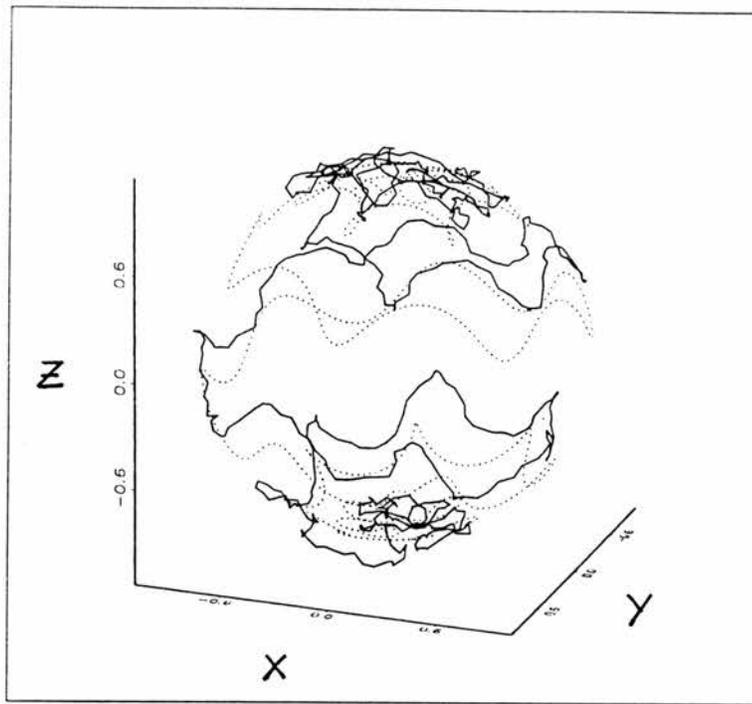


Fig. 3.4: Um par de trajetórias determinística e estocástica para o caso de um campo magnético estático e uniforme como no caso da figura 3.1, juntamente com um campo magnético de intensidade constante que gira no plano  $xy$  com velocidade angular constante.

pelo método de Euler, como discutido na seção anterior. Discretizamos esta equação, obtendo as equações de recorrência

$$X_i(IT + 1) = X_i(IT) + A_i^{(0)}(IT)h + \left(\frac{2Dh}{S_0^2}\right)^{1/2} W_i(IT), \quad (3.37)$$

$$A_i^{(0)}(IT) = \sum_{j=1}^3 \gamma_{ij}[\mathbf{X}(IT)] H_j^{(0)}[\mathbf{X}(IT)]$$

onde  $W_i(IT)$  é um número aleatório com distribuição normal, sorteado para o  $IT$ -ésimo passo de integração.

Para a primeira dessas médias,  $\langle X_i(t|\mathbf{x}^p) \rangle_0$ , precisamos simular um ensemble de  $NR$  pontos-representativos ou *réplicas*, cada uma delas representando o sistema no espaço de fase termodinâmico  $\Gamma$ , sujeito à condição de que em  $t = 0$  todas essas  $NR$  réplicas ocupavam a mesma posição  $\mathbf{x}^p$  em  $\Gamma$ . Para identificar cada uma delas, usaremos um *índice*

de réplica,  $IR = 1, 2, \dots, NR$ . A coordenada cartesiana  $X_i(t|\mathbf{x}^p)$  da réplica identificada pelo índice  $IR$ , no instante  $IT$ , será denotada por  $X_i(IT, IR|\mathbf{x}^p)$ .

Para a segunda média de ensemble,  $\langle \dots \rangle_{st}$ , precisamos simular um ensemble de  $NE$  posições iniciais  $\mathbf{x}^p$  distribuídas em  $\Gamma$  de acordo com a distribuição de equilíbrio  $P^{(0)}(\mathbf{x}^p)$ . Notemos que  $\langle X_i(t|\mathbf{x}^p) \rangle_0$  é de fato um processo estocástico. Para identificar cada um desses  $NE$  valores de  $\mathbf{x}^p$  usaremos o índice  $IE = 1, 2, \dots, NE$ , tal que  $\mathbf{x}^p$  será representado esquematicamente por  $\mathbf{x}^p(IE)$ . Ou seja, para calcular  $\Phi_{ij}(t)$  precisamos simular no computador a evolução de um ensemble de  $NE$  ensembles, cada um constituído de  $NR$  réplicas cujas posições iniciais coincidam em  $t = 0$ . Denominaremos um ensemble de ensembles como descrito acima, informalmente, de *super-ensemble*. Num super-ensemble, portanto, existe um total de  $NE \times NR$  réplicas, cada uma delas identificada por três índices: um índice temporal de integração  $IT$  ( $IT = 1, 2, \dots, NT$ ), um índice de ensemble  $IE$  ( $IE = 1, 2, \dots, NE$ ), para identificar cada ensemble do super-ensemble, e um índice de réplica  $IR$  ( $IR = 1, 2, \dots, NR$ ), para identificar cada réplica do  $IE$ -ésimo ensemble do super-ensemble. Assim, a posição instantânea de uma certa réplica será representada por  $\mathbf{X}(IT, IR|\mathbf{x}^p(IE))$  ou, simplesmente,  $\mathbf{X}(IT, IR|IE)$ . A posição instantânea de cada réplica ou realização do PE pode ser obtida a partir de sua posição inicial integrando-se numericamente as equações de Langevin cartesianas pelo método de Euler,

$$\begin{aligned} X_i(IT + 1, IR|IE) &= X_i(IT, IR|IE) + A_i^{(0)}(IT, IR|IE)h + \\ &+ h^{1/2} B_{ij}(IT, IR|IE) W_j(IT, IR, IE), \end{aligned} \quad (3.38)$$

onde  $W_j(IT, IR, IE)$  é um número aleatório com distribuição gaussiana, sorteado no instante  $t(IT)$  para a  $IR$ -réplica do  $IE$ -ésimo ensemble do super-ensemble, de modo que  $\{W_j(IT, IR, IE)\}$  é uma seqüência de  $NT$  números aleatórios com distribuição normal, com  $\langle W_j(IT, IR, IE) \rangle = 0$  e  $\langle W_i(IT, IR, IE) W_j(IT', IR, IE) \rangle = \delta_{ij} \delta_{IT, IT'}$ . Assim, podemos calcular a primeira das médias por

$$\langle X_i(t|\mathbf{x}^p) \rangle_0 \equiv \langle X_i(IT|IE) \rangle_0 \simeq \frac{1}{NR} \sum_{IR=1}^{NR} X_i(IT, IR|IE).$$

A segunda média, entretanto, envolve como passo intermediário o cálculo das três derivadas parciais

$$\frac{\partial}{\partial x_k^p} \langle X_i(t|\mathbf{x}^p) \rangle_0,$$

onde  $k = 1, 2, 3$ . Ou seja, tivemos de simular no computador não *um*, mas *quatro* super-ensembles. No primeiro deles, que chamamos de *principal*, as réplicas têm posições ins-

tantâneas representadas por  $\mathbf{X}(IT, IR|\mathbf{x}^p(IE))$ . Nos outros três, que chamamos de *auxiliares*, as réplicas têm posições instantâneas representadas por  $\mathbf{X}(IT, IR|\mathbf{x}^p(IE) + \Delta x \mathbf{e}_k)$ ,  $k = 1, 2, 3$ , onde  $\mathbf{e}_k$  é vetor unitário  $\mathbf{e}_x$  para o primeiro super-ensemble auxiliar ( $k = 1$ ),  $\mathbf{e}_y$  para o segundo super-ensemble auxiliar ( $k = 2$ ) e  $\mathbf{e}_z$  para o terceiro dos super-ensembles auxiliares ( $k = 3$ ), e sendo  $\Delta x \ll 1$ . Portanto,

$$\frac{\partial}{\partial x_k} \langle X_i(t|\mathbf{x}^p) \rangle_0 \simeq \frac{1}{(NR \times \Delta x)} \sum_{IR=1}^{NR} [X_i(IT, IR|\mathbf{x}^p(IE) + \Delta x \mathbf{e}_k) - X_i(IT, IR|\mathbf{x}^p(IE))].$$

O conjunto de  $NE$  ( $NE \gg 1$ ) pontos  $\mathbf{x}^p(IE)$ , distribuídos em  $\Gamma$  segundo  $P^{(0)}(\mathbf{x}^p)$ , foi obtido da seguinte maneira: cada um desses pontos é alcançado partindo-se de algum ponto arbitrário em  $\Gamma$ , depois usando-se o esquema de Euler, equação (3.17), para calcular suas posições futuras. É necessário que o número de passos de integração empregado,  $NT$ , seja suficientemente grande para que a distribuição dos pontos obtida em  $\Gamma$  seja, de fato, uma distribuição de equilíbrio, estatisticamente equivalente a  $P^{(0)}(\mathbf{x}^p)$ . Representemos cada elemento  $\gamma_{ij}(\mathbf{x}^p)$  na equação (1.88) do capítulo 1, analogamente, por  $\gamma_{ij}(\mathbf{x}^p(IE))$  ou, simplesmente,  $\gamma_{ij}(IE)$ . Então encontramos

$$\begin{aligned} \Phi_{ij}(IT) &\simeq \frac{1}{(NE \times NR \times \Delta x)} \sum_{k=1}^3 \sum_{IE=1}^{NE} \sum_{IR=1}^{NR} \gamma_{kj}(IE) \times \\ &\times [X_i(IT, IR|\mathbf{x}^p(IE) + \Delta x \mathbf{e}_k) - X_i(IT, IR|\mathbf{x}^p(IE))]. \end{aligned}$$

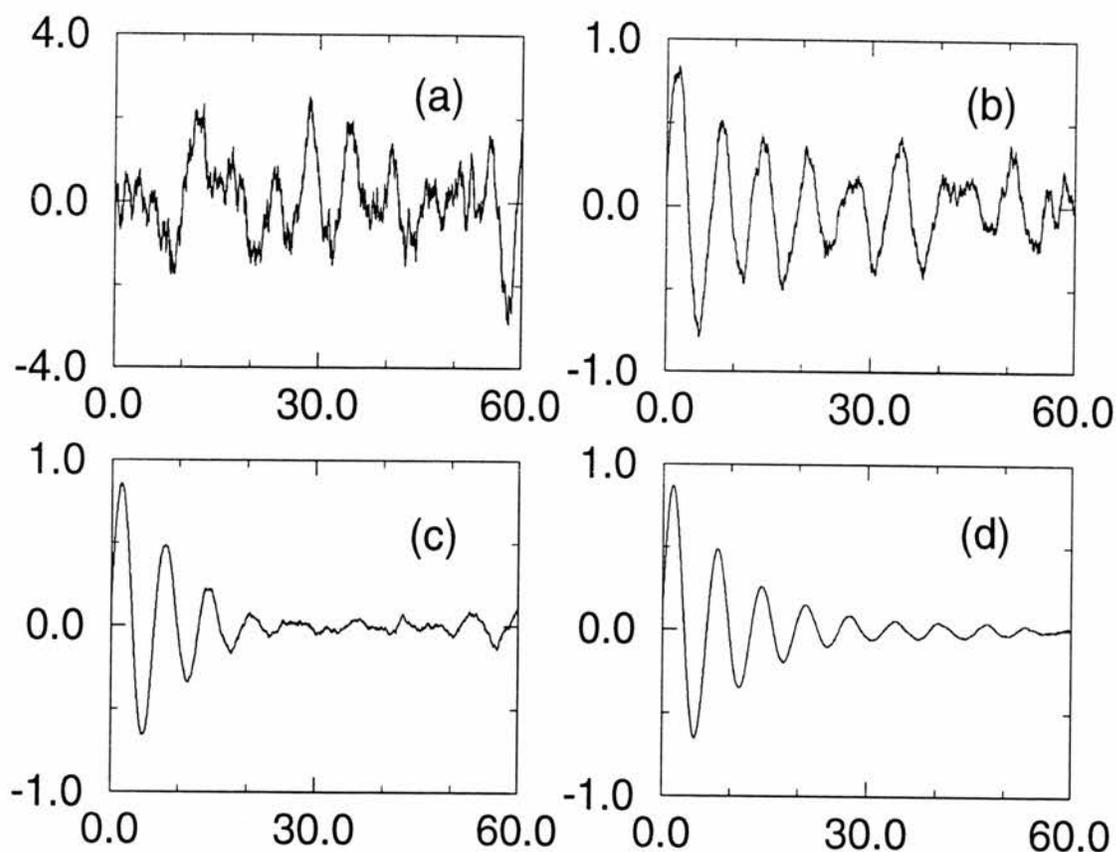
Para integrar numericamente as equações de Langevin é preciso primeiro obter realizações estatisticamente corretas do processo estocástico incremento de Wiener. Diferentemente do ruído-branco, que é impossível de ser simulado numericamente, para obter realizações do processo de Wiener (normalizado) basta gerar uma seqüência com um total de  $NT$  números aleatórios estatisticamente independentes com distribuição normal, representando os incrementos do processo de Wiener ocorridos durante cada passo de integração. Há diversos métodos disponíveis na literatura [46, 44, 12], alguns aproximados e envolvendo um número relativamente pequeno de operações aritméticas elementares, outros “exatos” mas de maior complexidade aritmética. Escolhemos usar o Método Polar [46], um método exato que utiliza como ponto de partida um gerador de números pseudo-aleatórios com distribuição uniforme no intervalo  $[0, 1]$ . O método consiste no seguinte algoritmo:

(i) geramos dois números aleatórios estatisticamente independentes  $U_1$  e  $U_2$ , com distribuição uniforme em  $[0, 1]$ , e fazemos a transformação  $U_1 \rightarrow V_1 = 2U_1 - 1$  e  $U_2 \rightarrow V_2 = 2U_2 - 1$ . Desta forma,  $V_1$  e  $V_2$  terão distribuição uniforme no intervalo  $[-1, +1]$ ;

- (ii) calculamos a quantidade auxiliar  $S = V_1^2 + V_2^2$ ;
- (iii) se  $S \geq 1$ , rejeitamos os dois números gerados e retornamos a (i);
- (iv) Se  $S < 1$ , calculamos  $W_1 = V_1(-2 \ln S/S)^{1/2}$  e  $W_2 = V_2(-2 \ln S/S)^{1/2}$ .

Pode-se demonstrar[46] que  $W_1$  e  $W_2$  têm distribuição gaussiana, média nula, desvio-padrão unitário e que são estatisticamente independentes, como desejado. Demonstra-se também que o passo (ii) é executado em média 1,27 vezes para cada par de números  $W_1$  e  $W_2$  obtido. Para os quatro superensembles com  $NE \times NR$  replicas num espaço tri-dimensional, a integração do total das equações de Langevin requer ao todo a geração de  $4 \times 3 \times NT \times NE \times NR$  números aleatórios estatisticamente independentes e com distribuição normal. Verificou-se que a maior parte do tempo de CPU consumido pelo programa era de fato gasto na geração desses numeros. Por outro lado, dado que o número total de números aleatórios gerados precisa ser consideravelmente grande ( $NR \times NE \times NT \gg 1$ ), precisávamos garantir que a seqüência gerada tivesse um período muito grande, para que assim não houvesse chance da seqüência se repetir a partir de um determinado ponto, numa simulação típica. Esses dois requisitos foram satisfeitos usando-se a função RANF(), do CRAY. Ela gera números pseudo-aleatórios com distribuição uniforme entre 0 e 1 de uma maneira completamente vetorizada, minizando o tempo gasto de CPU. Seu período é  $2^{46} \sim 10^{13}$ , um número muito maior do que o número total de números aleatórios numa boa simulação. Tipicamente, precisamos usar para uma boa simulação  $NP = NE = 300$  e  $NT = 1000$ , tal que  $4 \times 3 \times NT \times NE \times NR \simeq 10^9$ , ainda bastante aquém do período da RANF().

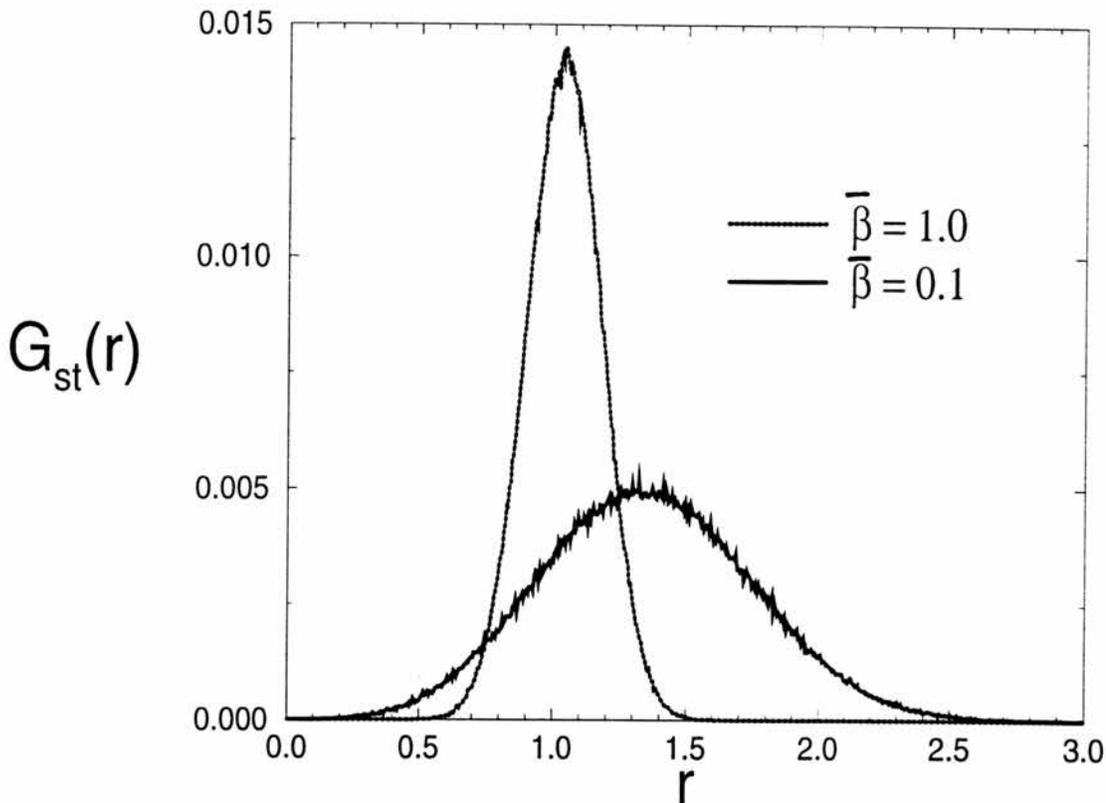
Uma vez que as partículas do ensemble são consideradas interagentes apenas com o campo efetivo, o erro introduzido pelo uso de valores finitos de  $NE = NR = N$  deve ser proporcional a  $N^{-1/2}$ . Isto foi efetivamente comprovado nas simulações que realizamos, como fica evidenciado na figura 3.5, que mostra a função-resposta  $\Phi_{11}$  em função do tempo, para um campo externo estático e uniforme, aplicado segundo o eixo-z. Os resultados aí mostrados foram obtidos com simulações realizadas para valores diferentes de  $N$ , e sendo  $\xi = 0.001$ ,  $\bar{\lambda} = 0.1$ ,  $\bar{\beta} = 1.0$  e  $h = 0.02$ . As figuras (a), (b), (c) e (d) correspondem, respectivamente, a  $N = 2$ ,  $N = 16$ ,  $N = 64$  e  $N = 256$ . Podemos observar que à medida que  $N$  aumenta, os erros estatísticos originados pelo uso de um valor finito de  $N$  são revelados principalmente para tempos progressivamente tardios. O uso de valores progressivamente maiores de  $N$  dá resultados cada vez melhores para as funções-resposta, mas este procedimento é limitado pelo crescimento proibitivo principalmente de memória



**Fig. 3.5:**  $\Phi_{11}$  obtida numericamente a partir da simulação de ensembles com tamanhos diferentes:  $NE=NR=N=2$  (a), 16 (b), 64 (c) e 256 (d). Os valores utilizados para os parâmetros adimensionais são:  $\xi = 0.001$ ,  $\bar{\lambda} = 0.1$ ,  $\bar{\beta} = 1.0$  e  $h = 0.02$ .

alocada, a qual cresce aproximadamente com  $N^2$ . Bons resultados são alcançados para  $N = 300$ , tipicamente.

A figura 3.6 mostra as densidades de probabilidade radiais estacionárias,  $G_{st}$ , em função de  $r = |\mathbf{x}|$ , obtidas por simulação numérica para o caso de anisotropia cristalina uniaxial (o eixo de magnetização fácil aqui coincide com o eixo- $z$ ), para os valores  $\bar{\beta} = 1.0$  (linha pontilhada) e  $\bar{\beta} = 0.1$  (linha contínua). Os outros parâmetros usados



**Fig. 3.6:** Densidades de probabilidade radiais estacionárias para o caso de campo externo estático e uniforme, para dois valores de  $\bar{\beta}$ . Note o deslocamento do pico da distribuição para a direita do valor  $r = 1$ . O histograma foi obtido da simulação de um ensemble com 90000 réplicas.

valem  $\xi = 0.02$ ,  $\bar{\lambda} = 0.2$ ,  $h = 0.02$  e foi usado um ensemble com 90000 réplicas. A figura mostra claramente que  $G_{st}(r)$  não é simétrica em torno do valor de equilíbrio  $r = 1$  para o módulo de  $\mathbf{X}(t)$ , bem como pode ser notado que os máximos estão ligeiramente deslocados para a direita da unidade. Isto comprova que, de fato,  $G_{st}(r) \sim r^2 \exp[-(r-1)^2/2\sigma^2]$  - como obtido no capítulo 2 usando consistentemente as regras do cálculo estocástico em média-quadrática - e não  $G_{st}(r) \sim \exp[-(r-1)^2/2\sigma^2]$  como se obteria usando ingenuamente as regras do cálculo ordinário (equivalentes às do cálculo de Stratonovich) e concluindo apressadamente que  $\langle dW_r(t) \rangle = 0$  (o que só é correto no cálculo de Ito). É interessante observar que as simulações foram realizadas, como sempre, usando-se as equações

cartesianas de Langevin e não as esféricas, a partir das quais chegamos analiticamente à conclusão acima, usando cálculo de Ito. Resultados semelhantes foram obtidos para outras combinações de valores numéricos dos parâmetros do modelo, bem como para o caso de um campo externo estático e uniforme. Assim comprovamos numericamente a necessidade de utilizar o cálculo estocástico em média-quadrática, em lugar de proceder usando ingenuamente o cálculo ordinário.

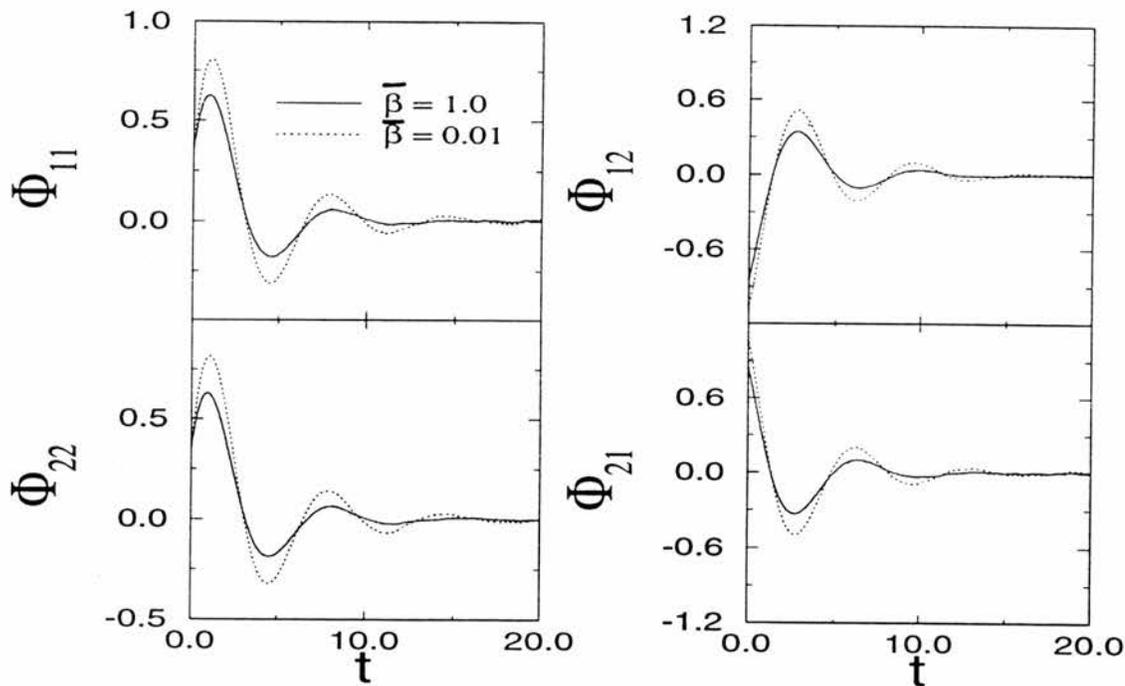


Fig. 3.7: Funções-resposta não-nulas, obtidas numericamente para o caso de campo externo estático e uniforme, paralelo ao eixo  $z$ .

A figura 3.7 mostra as funções-resposta  $\Phi_{11}$ ,  $\Phi_{12}$ ,  $\Phi_{22}$  e  $\Phi_{21}$  obtidas numericamente para o caso de campo externo estático e uniforme, para dois valores de  $\bar{\beta}$ . Os outros parâmetros usados valem  $\xi = 0.001$ ,  $\bar{\lambda} = 0.4$ ,  $h = 0.02$  e  $NE = NR = 300$ . Os resultados numéricos mostram claramente que as relações  $\Phi_{11} = \Phi_{22}$  e  $\Phi_{12} = -\Phi_{21}$ , deduzidas analiticamente no capítulo anterior para o limite de ruído nulo, continuam válidas quando o ruído estiver presente. Observe que para  $\bar{\beta} = 1.0$  ( $\sigma^2 = 0.001$ ) o modelo reproduz o modelo de Brown, ao contrário do que acontece para  $\bar{\beta} = 0.01$  ( $\sigma^2 = 0.1$ ), onde as flutuações na magnitude do momento magnético da PSP são relevantes. Nota-se claramente o efeito dessas flutuações como uma intensificação da resposta do sistema. A figura 3.8 mostra as partes real

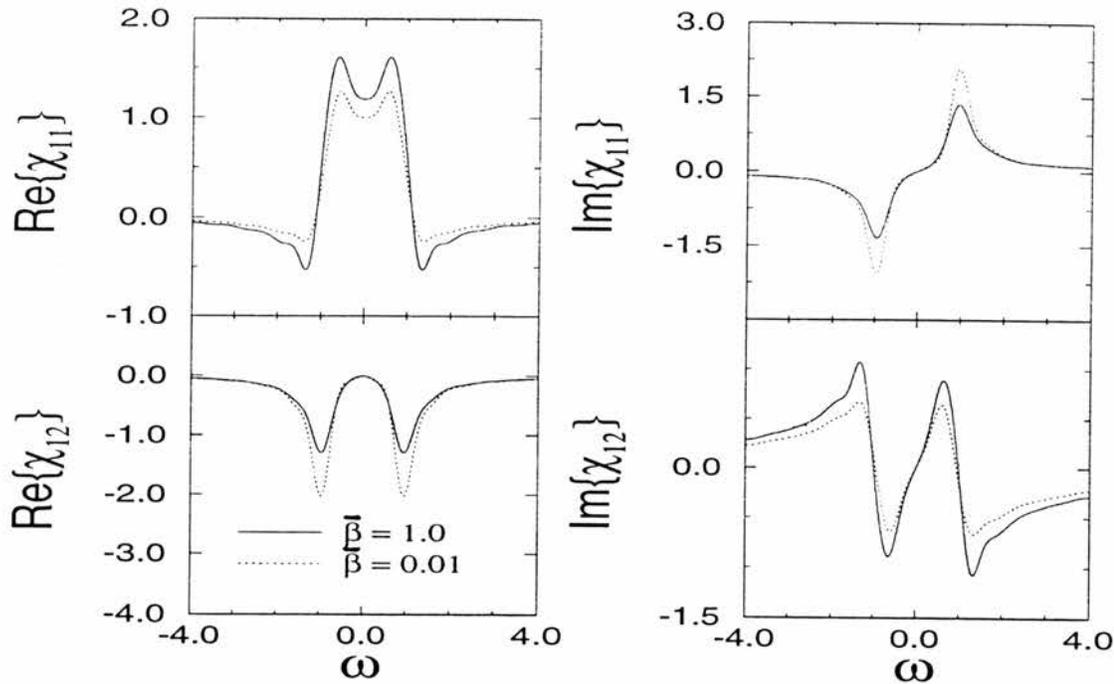


Fig. 3.8: Partes real e imaginária de  $\chi_{11}$  e  $\chi_{12}$ , correspondentes às simulações ilustradas na figura anterior.

e imaginária de  $\chi_{11}$  e  $\chi_{12}$ , evidenciando o efeito das flutuações no módulo de  $\mu$  como uma intensificação da resposta ressonante, sem modificar, entretanto, a frequência de ressonância do sistema.

Dentro do erro estatístico, devido ao emprego de um valor finito de réplicas no ensemble simulado, encontramos também as funções-resposta  $\Phi_{13}$ ,  $\Phi_{23}$ ,  $\Phi_{31}$ ,  $\Phi_{32}$  e  $\Phi_{33}$  como nulas na presença de ruído, semelhantemente ao que havíamos obtido analiticamente no capítulo anterior para o limite de ruído nulo. Para o caso de um campo externo estático e uniforme (caso I), isto pode ser visto da figura 3.9. Observe as escalas usadas nos eixos verticais dos gráficos de  $\Phi_{13}$ ,  $\Phi_{23}$ ,  $\Phi_{31}$ ,  $\Phi_{32}$  e  $\Phi_{33}$ , e aquelas usadas nos gráficos de  $\Phi_{12}$  e  $\Phi_{21}$ . Novamente confirmamos a validade das relações  $\Phi_{12} = -\Phi_{21}$  e  $\Phi_{11} = \Phi_{22}$  (esta última não mostrada nas figuras citadas, mas numericamente verificada). Os valores usados para os parâmetros do modelo são  $\bar{\lambda} = 0.2$ ,  $\xi = 0.005$ ,  $\bar{\beta} = 0.1$ ,  $h = 0.01$  e  $NE = NR = 300$ . Estes resultados numéricos são uma manifestação do Princípio de Reciprocidade de Onsager, que no caso

de funções-resposta é representado pelas relações

$$\Phi_{ij}(t, \mathbf{H}) = \varepsilon_i \varepsilon_j \Phi_{ij}(t, -\mathbf{H}), \quad (3.39)$$

onde  $\varepsilon_i = \pm 1$  é a paridade de  $x_i$  com respeito a uma transformação de reversão temporal. Para este modelo, como já visto no capítulo 2,  $\varepsilon_i = -1$ ,  $i = 1, 2, 3$ . Portanto as relações de Onsager a serem verificadas neste caso são

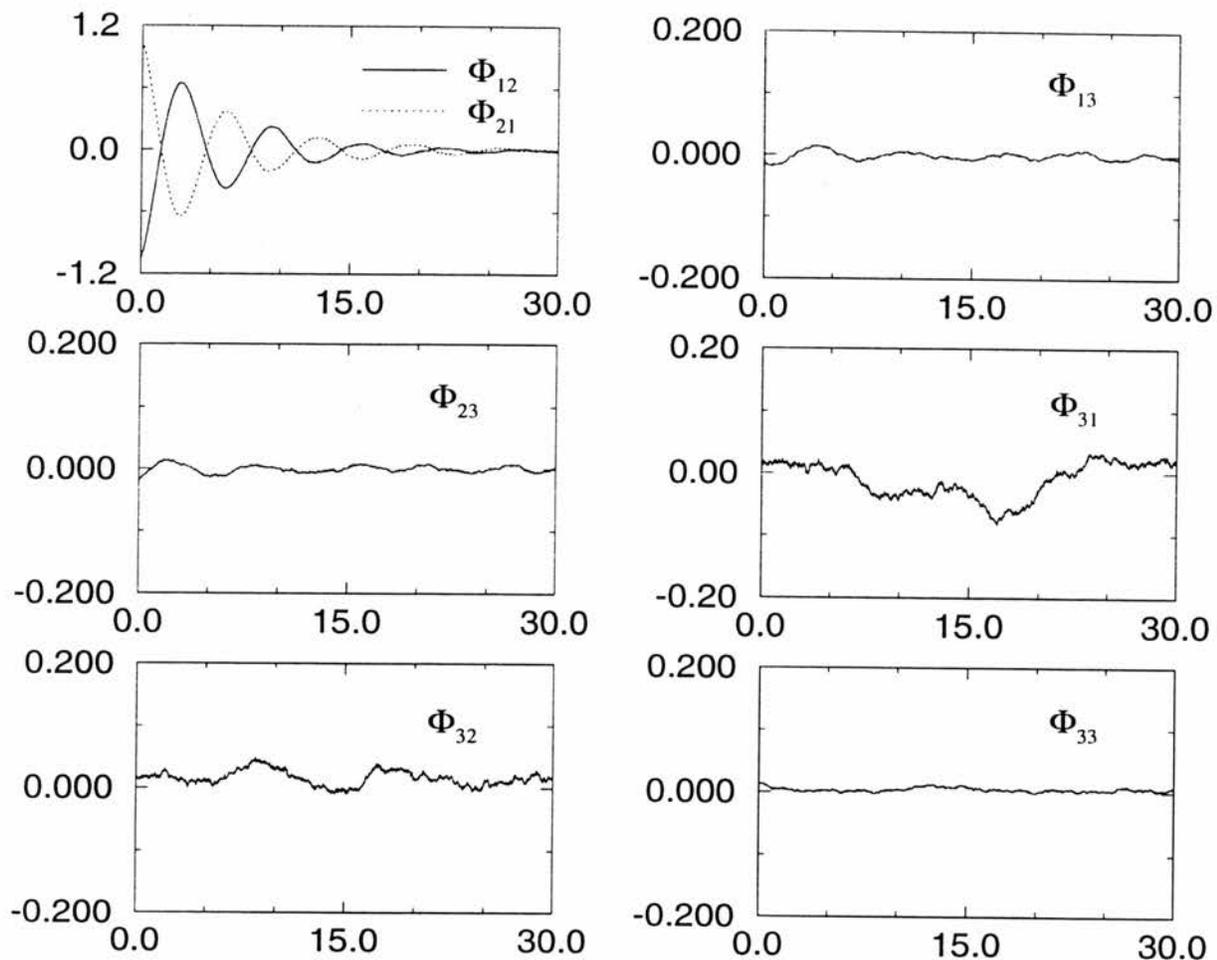
$$\Phi_{ij}(t, \mathbf{H}) = +\Phi_{ij}(t, -\mathbf{H}). \quad (3.40)$$

A demonstração desta relação é muito simples:

$$\begin{aligned} \Phi_{12}(t, \mathbf{H}) &= -\Phi_{21}(t, \mathbf{H}) = -[\Phi_{12}(t, -\mathbf{H})] \\ &= -[-\Phi_{21}(t, -\mathbf{H})] = +\Phi_{21}(t, -\mathbf{H}). \end{aligned}$$

onde, usamos o fato de que inverter o sentido do campo magnético aplicado é equivalente a rotar duas vezes o sistema de coordenadas, uma primeira de  $180^\circ$  em torno do eixo  $y$ , com o quê  $x \rightarrow x' = -x$ ,  $y \rightarrow y' = y$  e  $z \rightarrow z' = -z$ , e uma segunda rotação de  $90^\circ$  no sentido horário em torno do eixo  $z'$ , com a qual obtemos  $x'' = y$ ,  $y'' = x$  e  $z'' = -z$ . Para o caso de campo de anisotropia cristalina (caso II), também constatamos por simulação numérica relações semelhantes, mas com  $\Phi_{12} = \Phi_{21} = 0$ . Neste caso, o campo efetivo de fato não é de natureza magnética e sim *elétrica*, pois trata-se de um campo efetivo interno derivado de uma energia de anisotropia cristalina, o qual resulta do acoplamento spin-órbita e da interação dos orbitais atômicos com os campos *elétricos* cristalinos. Assim, neste caso, a relação de Onsager correspondente é  $\Phi_{12}(t) = +\Phi_{21}(t)$ , trivialmente verificada numericamente. Portanto, podemos concluir que o modelo satisfaz as relações de reciprocidade de Onsager.

As figuras 3.10 e 3.11 mostram as curvas obtidas numericamente para a  $\Phi_{11}(t)$ ,  $\text{Re}\{\chi_{11}\}$  e  $\text{Im}\{\chi_{11}\}$  no caso em que um campo magnético externo estático e uniforme é aplicado paralelamente ao eixo  $z$ . Estes resultados correspondem a quatro simulações realizadas com valores diferentes para a constante de relaxação longitudinal:  $\bar{\beta} = 1.0$  (linha contínua),  $\bar{\beta} = 0.1$  (linha pontilhada),  $\bar{\beta} = 0.075$  (linha tracejada) e  $\bar{\beta} = 0.025$  (linha pontilhada-tracejada). Os valores usados para os outros parâmetros valem, para todas as rodadas:  $\xi = 0.005$ ,  $\bar{\lambda} = 0.2$ ,  $h = 0.01$  e  $NE = NR = 300$ . Novamente observamos que a progressiva diminuição no valor de  $\bar{\beta}$ , com o conseqüente aumento de  $\sigma^2 = \xi/\bar{\beta}$  e das flutuações no módulo do momento magnético da PSP, levam a uma intensificação na resposta do



**Fig. 3.9:** Funções-resposta para campo efetivo de anisotropia cristalina uniaxial, em função do tempo. Dentro do erro estatístico introduzido pelo valor finito do número de réplicas no ensemble simulado, a maioria delas é nula.

sistema a uma perturbação externa harmônica no tempo. No entanto, não se verifica nenhuma modificação na frequência de ressonância natural do sistema em virtude do ruído. Estes resultados foram igualmente confirmados por inúmeras outras simulações realizadas, para o caso I, com outros valores dos parâmetros do modelo e podemos generalizar estas conclusões para este caso de campo aplicado.

Para o caso de um campo de anisotropia cristalina com simetria em torno do eixo

z (eixo fácil de magnetização), caso II, entretanto, os resultados numéricos revelam que a progressiva diminuição do valor de  $\bar{\beta}$ , com o conseqüente aumento nas flutuações do módulo do momento magnético da PSP, tem o efeito de baixar a frequência natural de precessão do momento magnético, acompanhada de uma amplificação no primeiro pico das oscilações de  $\Phi_{11}(t)$  e de uma pequena depreciação nos máximos seguintes. Isto está evidenciado na figura 3.12, que mostra  $\Phi_{11}(t)$  para  $\bar{\lambda} = 0.4$ ,  $\xi = 0.001$ ,  $NE = NR = 300$ ,  $h = 0.02$  e dois diferentes valores de  $\bar{\beta}$ , indicados na própria figura por linhas com traçados diferentes. A figura 3.13 mostra as partes real e imaginária correspondentes. Este efeito pode ser compreendido como um aumento no valor efetivo médio do módulo do momento magnético da PSP, maior do que  $\mu_0$ , devido às flutuações térmicas no módulo do momento magnético da partícula. Fazendo uma analogia mecânica, podemos interpretar o módulo  $|\mu|$  como uma medida da “inércia” do ponto-representativo, que é intensificada com a diminuição progressiva de  $\bar{\beta}$  e o correspondente aumento das flutuações do módulo de  $\mu$  em torno do valor de equilíbrio  $\mu_0$ .

Estes efeitos estão mostrados mais detalhadamente nas figuras 3.14, 3.15, 3.16 e 3.17, para o caso de campo efetivo de anisotropia cristalina uniaxial e diferentes combinações dos parâmetros do modelo. As figuras 3.14 e 3.15 mostram  $\Phi_{11}(t)$  e as partes real e imaginária da correspondente susceptibilidade, respectivamente. Os valores usados dos parâmetros são  $\bar{\lambda} = 0.2$ ,  $\bar{\beta} = 0.1$ ,  $NE = NR = 500$  e  $h = 0.02$ . Foram usados três valores diferentes para a intensidade do ruído, indicados na figura por linhas com diferentes traçados. Para esta combinação de parâmetros, quando houver ruído presente, as flutuações no módulo do momento magnético são importantes. Claramente, vê-se que os efeitos destas flutuações são uma intensificação na resposta do sistema e uma diminuição na frequência natural de oscilação do sistema com o aumento de  $\xi$ , como já havíamos detetado anteriormente. Para as figuras 3.16 e 3.17, os parâmetros usados têm os mesmos valores das simulações correspondentes às figuras anteriores, com exceção da constante de relaxação longitudinal, que aqui vale  $\bar{\beta} = 1.0$ . Com isto, neste caso, o modelo se aproxima bastante da situação descrita pelo modelo de Brown, uma vez que  $\sigma^2 \ll 1$ . Embora continue ocorrendo uma diminuição na frequência natural do sistema com o aumento da intensidade do ruído, como no caso das duas figuras anteriores, agora notamos uma clara atenuação na resposta do sistema, observada tanto na função-resposta como nas partes real e imaginária da correspondente susceptibilidade. Estes efeitos foram constatados para diversas simulações realizadas para o caso II com outros valores de parâmetros e podemos generalizar estas conclusões para este caso.

Vemos claramente das figuras que as flutuações no módulo do momento magnético da PSP têm como efeito de intensificar a resposta do sistema a um sinal determinístico periódico. Como essas flutuações são causadas pelo ruído térmico, estamos diante da situação notável em que o ruído, em lugar de atenuar a resposta do sistema a uma perturbação periódica, que é a sua consequência mais usual, tem a propriedade de amplificá-la! Fenômeno semelhante tem sido observado em outros sistemas estocásticos e tem sido denominado de *Ressonância Estocástica*[47]. Nossos resultados mostram que também em sistemas superparamagnéticos podemos encontrar ressonância estocástica, desde que as PSP's sejam suficientemente pequenas para que ocorram flutuações significativas na magnitude do momento magnético da partícula. Não é a primeira vez que ressonância estocástica é prevista teoricamente em superparamagnetos, mas os resultados aqui obtidos diferem daqueles encontrados em trabalhos anteriores, tanto pelo método como pelas conclusões[48]. Nossos resultados mostram que a ocorrência de ressonância estocástica depende fundamentalmente das flutuações na magnitude do momento magnético da partícula. Para o caso II, as figuras 3.14 e 3.15 revelam uma intensificação na resposta ressonante do sistema com o aumento das flutuações no módulo, quando estas são relevantes. As figuras 3.16 e 3.17, correspondentes a valores dos parâmetros para os quais o modelo se reduz ao do Brown, não evidenciam ressonância estocástica, ocorrendo mesmo uma atenuação na intensidade ressonante.

É nossa intenção dar continuidade a este trabalho a partir deste ponto, aplicando os métodos numéricos aqui desenvolvidos ao estudo mais sistemático e detalhado do fenômeno da ressonância estocástica em superparamagnetos, tanto no modelo aqui proposto como em outros modelos para sistemas estocásticos.

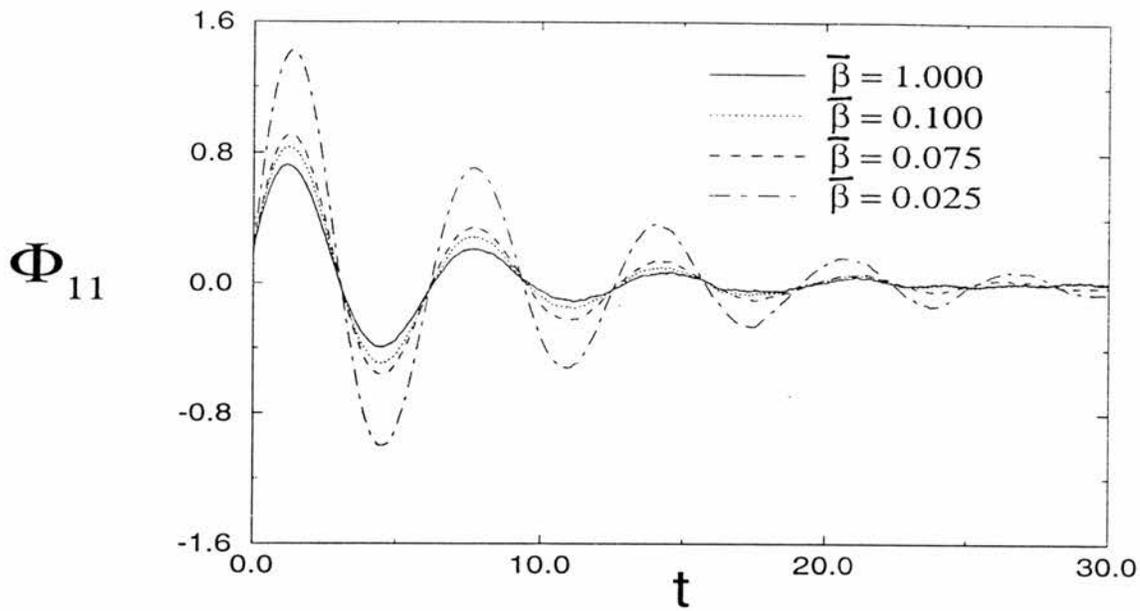


Fig. 3.10:  $\Phi_{11}(t)$  para valores diferentes de  $\bar{\beta}$ , para o caso de um campo externo estático e uniforme, aplicado segundo o eixo z.

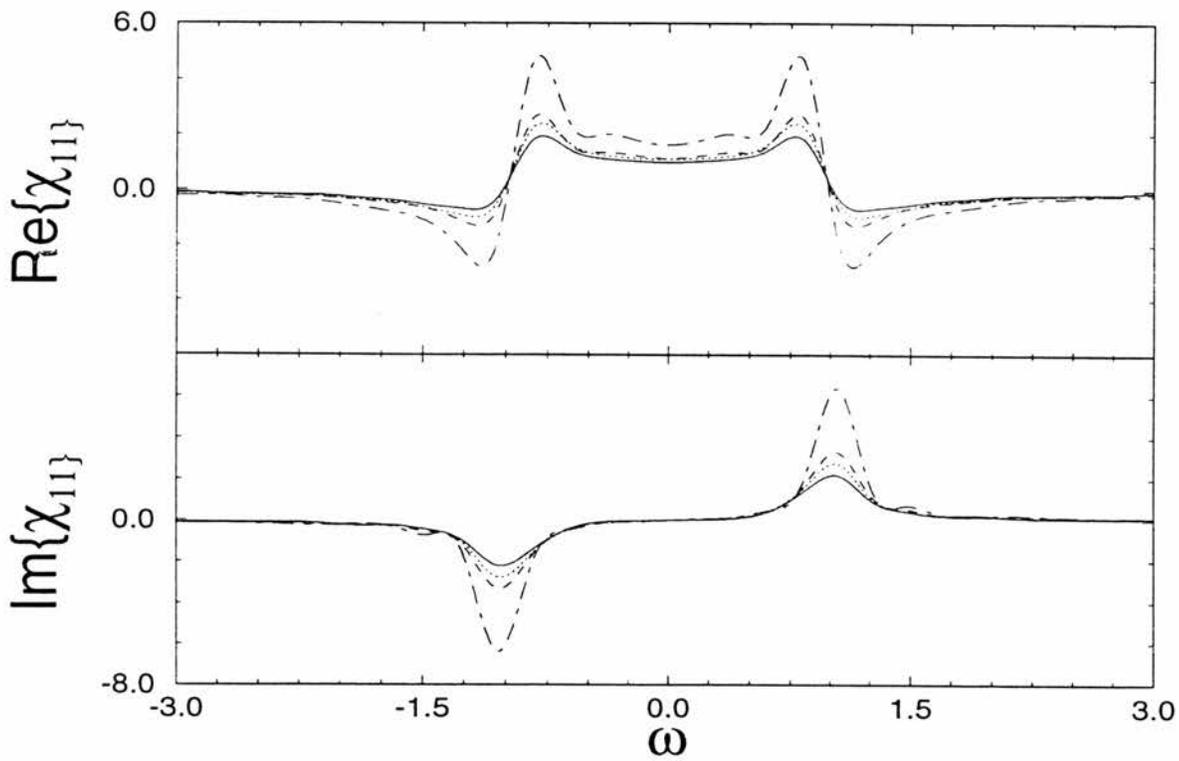


Fig. 3.11: Partes real e imaginária de  $\chi_{11}$ , correspondentes às simulações ilustradas na figura anterior.

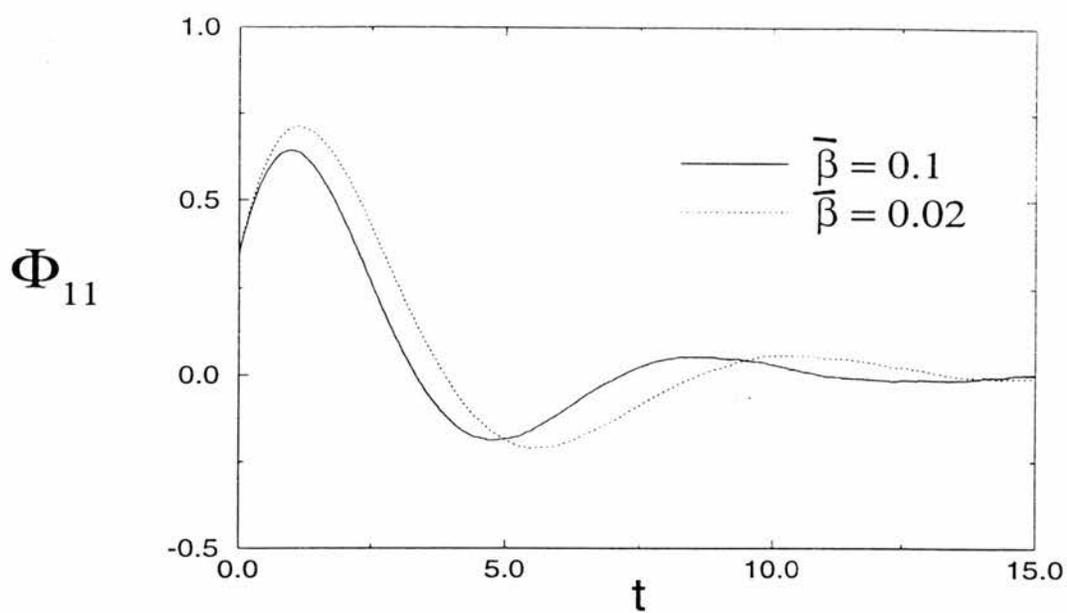


Fig. 3.12:  $\Phi_{11}(t)$  para campo efetivo de anisotropia cristalina uniaxial, correspondentes a valores diferentes de  $\bar{\beta}$ .

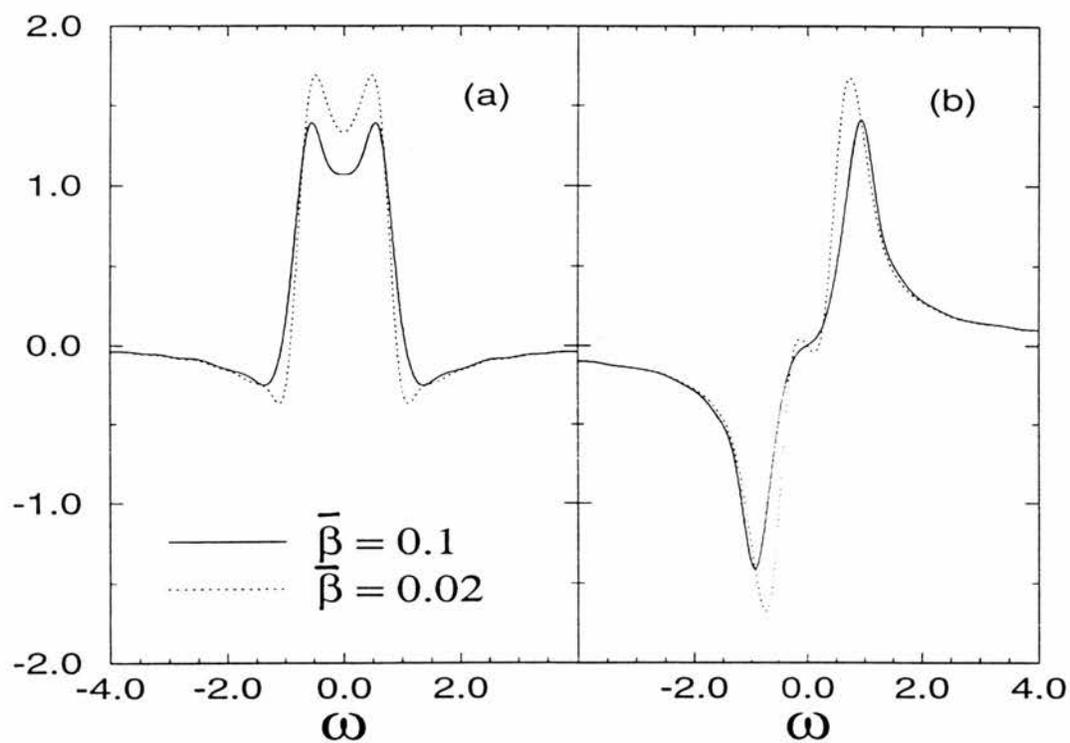


Fig. 3.13: Partes real e imaginária de  $\chi_{11}(\omega)$ , correspondente aos casos da figura anterior.

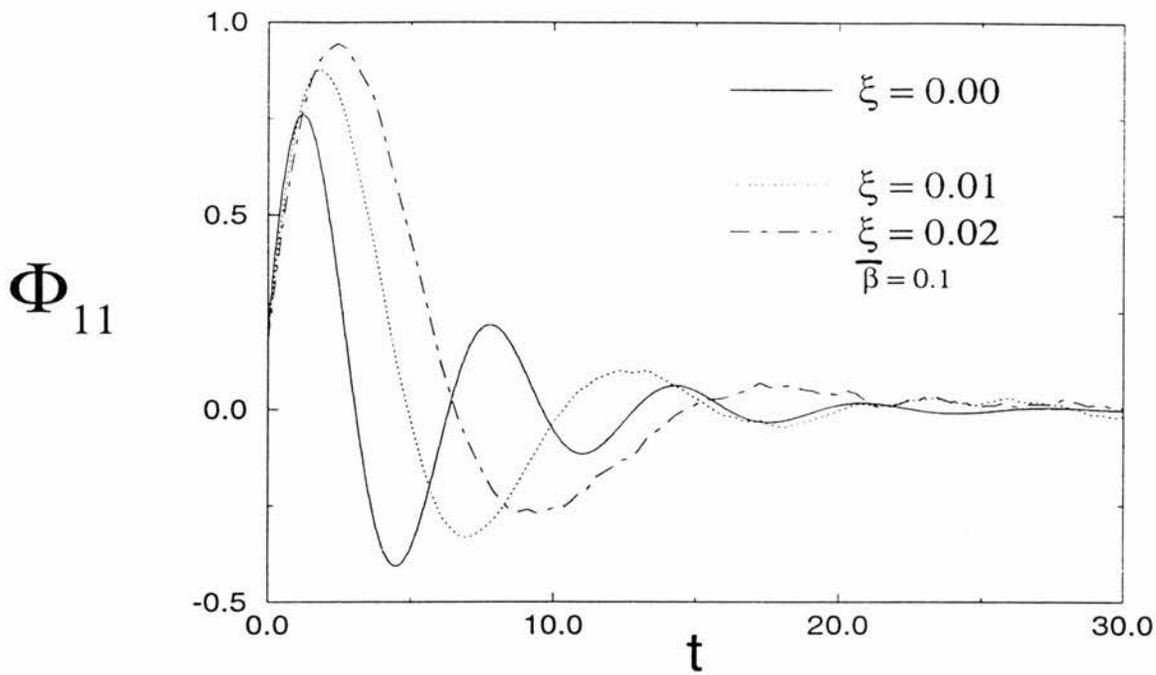


Fig. 3.14:  $\Phi_{11}(t)$  para o caso de campo efetivo de anisotropia cristalina uniaxial, quando as flutuações no módulo de  $\mu$  são importantes.

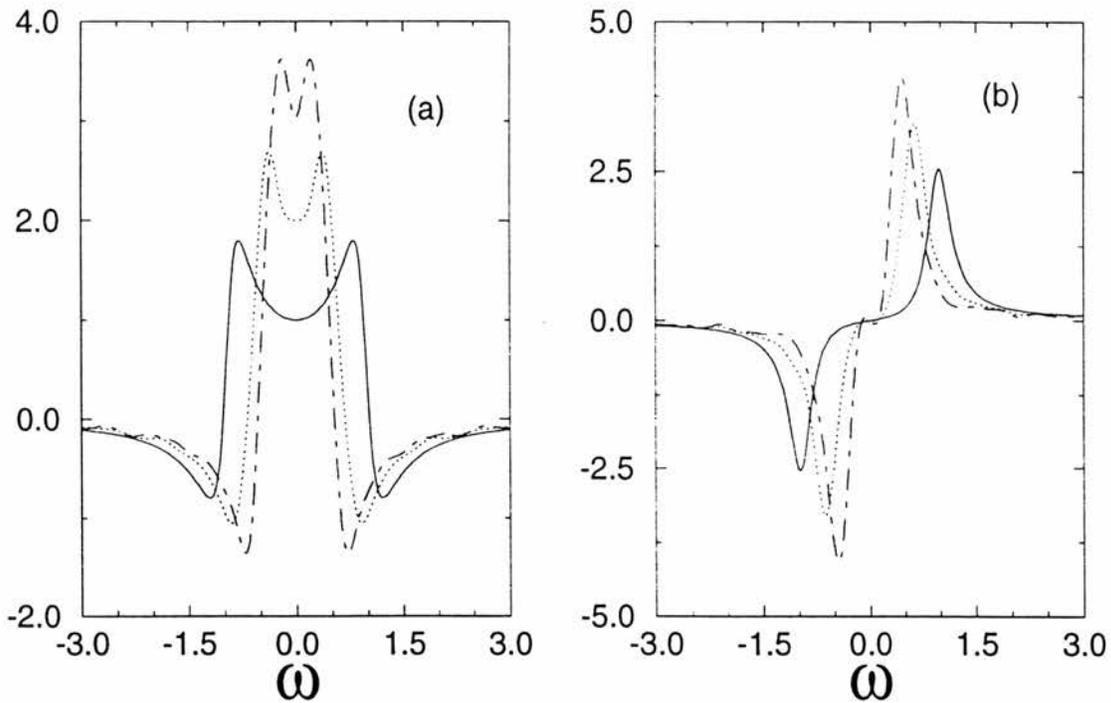


Fig. 3.15: Partes real e imaginária de  $\chi_{11}(\omega)$  correspondentes à situação da figura anterior.

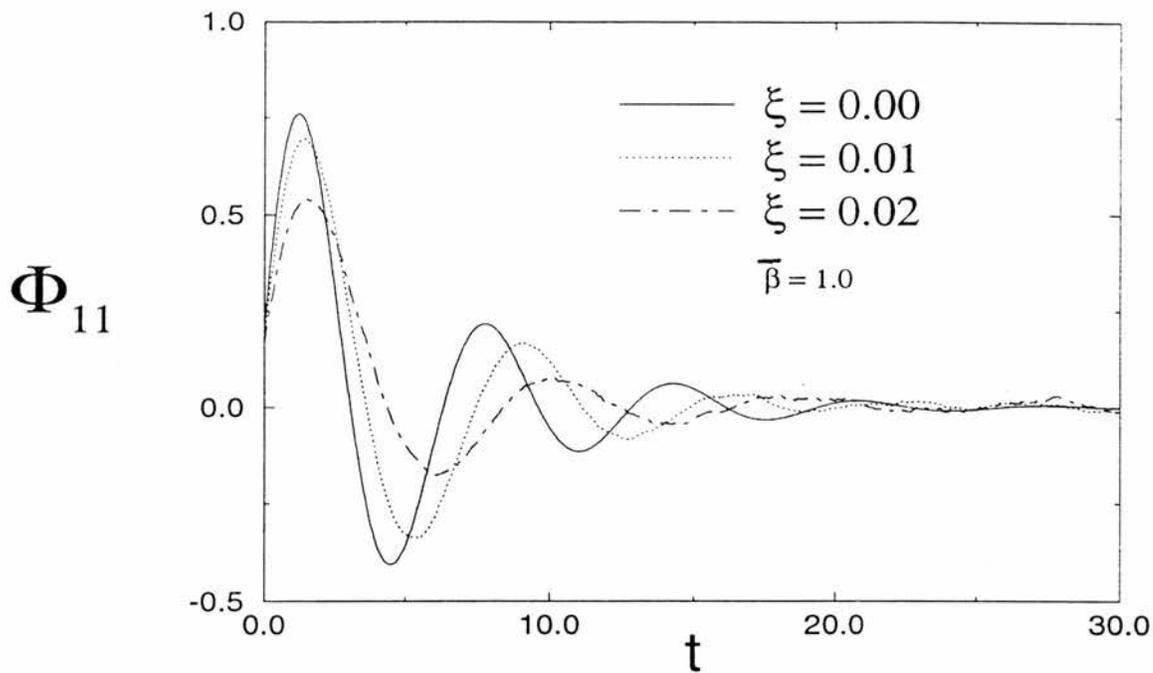


Fig. 3.16:  $\Phi_{11}(t)$  para o caso de campo efetivo de anisotropia cristalina uniaxial, quando as flutuações no módulo de  $\mu$  são desprezíveis.

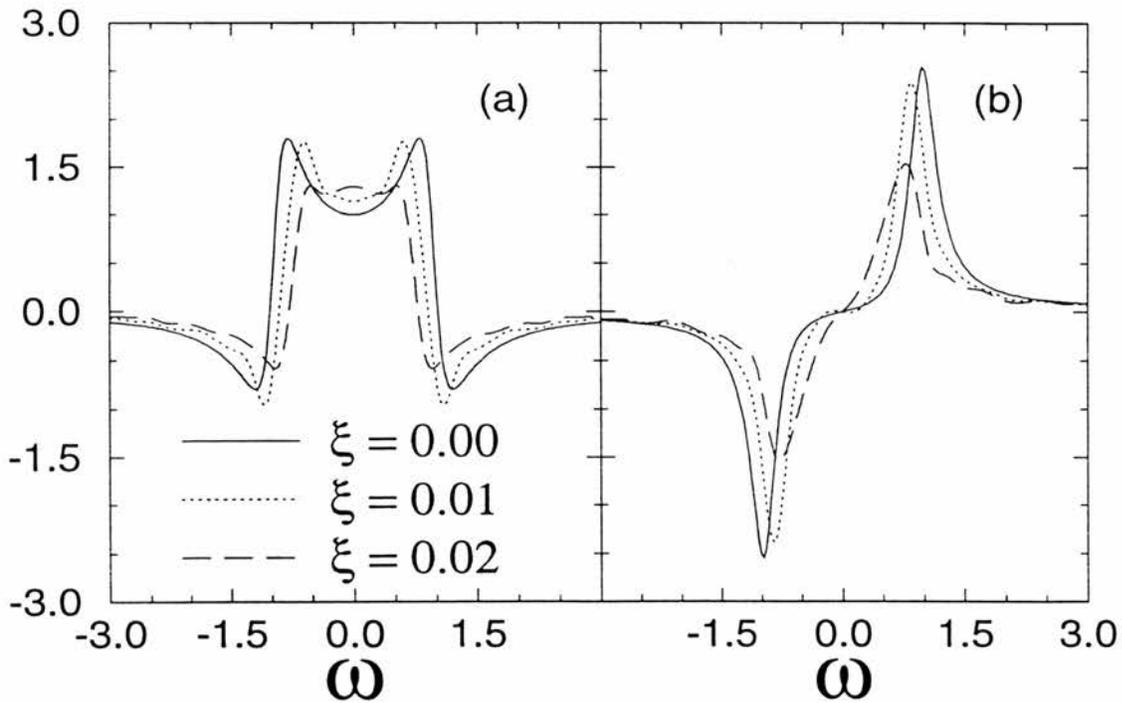


Fig. 3.17: Partes real e imaginária de  $\chi_{11}(\omega)$  correspondentes à situação da figura anterior.

## CONCLUSÕES

Mostramos como modelar estocasticamente a dinâmica do momento magnético de uma partícula superparamagnética (PSP) de uma maneira inteiramente análoga ao procedimento usado por Langevin, ao tratar o movimento browniano de uma partícula coloidal. O modelo resultante tem como atrativo o fato de ser compatível com flutuações na magnitude do momento magnético da PSP. Dado o tamanho mesoscópico da PSP, este é um pressuposto muito mais realista do que considerar simplesmente, *a priori*, que  $|\mu|$  seja uma constante de movimento e que, portanto, apenas o modo de excitação mais baixo do sistema magnético, que comporta apenas rotações em uníssono dos momentos magnéticos atômicos, seja ativado pelas flutuações térmicas da rede. Neste sentido, o modelo é uma generalização do modelo proposto por Brown para o mesmo problema, onde foi suposto desde o início que as flutuações térmicas produzem apenas variações na orientação do vetor  $\mu$ . Embora estas duas maneiras de realizar o modelamento estocástico sejam implementadas introduzindo-se *ad hoc* ruído-branco em equações fenomenológicas e determinísticas conhecidas para a dinâmica do momento magnético da partícula, existe uma diferença conceitual entre esses dois procedimentos: naquele seguido por Brown o ruído é introduzido como sendo um *campo efetivo* aleatório, enquanto no nosso caso ele é encarado como sendo um *torque* aleatório resultante sobre os micro-spins que constituem o sistema magnético mesoscópico. Aí reside também a razão pela qual o modelo de Brown não é compatível com flutuações no módulo de  $\mu$ . Obtivemos alguns resultados analíticos para o modelo proposto. Após encontrar as equações cartesianas de Langevin e a correspondente equação de Fokker-Planck, mostramos que esta última é covariante, assumindo a forma de uma equação da continuidade para a densidade de probabilidade local. Mostramos também que o modelo incorpora o modelo de Brown num certo limite de valores dos parâmetros, bem como que o modelo não satisfaz balanço detalhado. Isto nos impede de obter a densidade de probabilidade exata no regime estacionário numa forma analítica exata fechada, para o caso de um potencial  $V$  genérico qualquer. Apesar disto, para dois casos limites obtivemos analiticamente as soluções estacionárias, que

mostraram-se de acordo com o que é fisicamente esperado nestes casos, o que constitui um teste analítico para o modelo proposto.

Mostrou-se a necessidade de usar o cálculo estocástico em média-quadrática para realizar consistentemente a transformação de coordenadas cartesianas para esféricas, muito embora o ruído presente nas equações cartesianas seja do tipo aditivo, o que à primeira vista parece indicar ser irrelevante a escolha de uma particular versão do cálculo estocástico. Isto resulta do fato de que a transformação é não-linear, de modo que se este tipo de cuidado não for tomado, usando-se simplesmente as regras formais do cálculo usual de funções determinísticas, chega-se a uma equação de Fokker-Planck associada que não é fisicamente razoável para o caso especial de um potencial constante, em que a solução estacionária é conhecida a partir de argumentos físicos. Mostrou-se também como levar a equação de Fokker-Planck em coordenadas esféricas a uma forma covariante. Novamente, isto só pode ser realizado consistentemente se as equações de Langevin em coordenadas esféricas forem obtidas, daquelas em coordenadas cartesianas, através de uma transformação de coordenadas realizada de acordo com as regras formais do cálculo estocástico.

Mostrou-se como obter expressões matemáticas para as funções-resposta na presença do ruído que não são meramente formais, mas que permitem, de fato, o cálculo numérico dessas funções a partir da simulação numérica de um ensemble de partículas que evoluem no espaço de fase termodinâmico comandadas pelas equações de movimento do modelo proposto. Como teste analítico para este método numérico, obtivemos resultados analíticos exatos para as funções-resposta no limite de ruído nulo. Todos estes resultados analíticos serviram como testes para os resultados numéricos obtidos na terceira parte do trabalho, os quais mostraram-se de acordo com os resultados analíticos mencionados, naquele limite.

Embora soluções (densidades de probabilidade) da equação de Fokker-Planck possam sempre ser obtidas numericamente por vários métodos, preferimos aqui explorar o método alternativo, trabalhando diretamente com as equações de Langevin, integrando-as numericamente pelo método de Euler (que se mostrou excelente para este propósito) e considerando a evolução temporal de um ensemble de réplicas cuja dinâmica está baseada nas equações de Langevin do modelo considerado. Este método é relativamente pouco utilizado na literatura como alternativa ao emprego de equações de Fokker-Planck. Por si só, isto torna atrativa tal abordagem, mas há outras vantagens no método. A principal delas é que quantidades fisicamente relevantes, como as funções-resposta, as susceptibilidades dinâmicas e outras, podem ser obtidas independentemente do modelo incorporar

ou não balanço detalhado. É facilmente verificável na literatura que a grande maioria dos métodos desenvolvidos para isso, exatos ou aproximados, pressupõem que o modelo satisfaça balanço detalhado, o que constitui uma importante limitação ao seu emprego generalizado. O método alternativo aqui explorado pode ser aplicado de maneira geral, independentemente da validade ou não do balanço detalhado para o modelo específico em questão. O preço a pagar, o dispêndio em memória de máquina e tempo de CPU para a simulação da evolução do ensemble, que eventualmente pode vir a ser excessivo ou mesmo proibitivo, dependerá basicamente do grau de precisão ou do detalhamento requerido nos resultados finais obtidos. Este é o caso, por exemplo, quando se trata de aumentar a concentração de pontos discretos obtidos para o traçado das partes real e imaginária das susceptibilidades, em que para se aumentar a precisão do traçado das curvas é necessário aumentar o intervalo de tempo total de integração das equações de Langevin e, assim, diminuir o intervalo de frequência usado na transformada discreta de Fourier. De maneira geral, no entanto, para o modelo tri-dimensional aqui apresentado, constatamos que bons resultados deste tipo podem ser alcançados com gastos razoáveis de tempo de CPU e de memória de máquina alocada.

Finalmente, os resultados numéricos obtidos revelam a ocorrência de ressonância estocástica, embora isto não ocorra no limite em que o modelo proposto se reduz ao de Brown. Uma investigação sistemática e aprofundada deste fenômeno com a utilização das técnicas utilizadas neste trabalho nos parece ser a continuação lógica desta tese, que deverá ser enriquecida de maneira importante pela colaboração com grupos experimentais, capazes de preparar amostras apropriadas e medir a susceptibilidade magnética dinâmica.

Podemos concluir que a simulação numérica de equações de Langevin constitui um excelente método para tratar sistemas estocásticos markofianos fora-do-equilíbrio.

## Apêndice A

# DEDUÇÃO DA EQUAÇÃO DE FOKKER-PLANCK

A dedução que aqui apresentamos segue essencialmente os passos da referência[9]. Desejamos obter uma equação diferencial para a evolução temporal de  $T(\mathbf{x}, t|\mathbf{y}, t')$  de um PE *markofiano*  $m$ -dimensional  $\mathbf{X}(t)$  que satisfaça às condições (1.10), (1.11) e (1.12), sendo dada a condição inicial[9]  $\mathbf{X}(t') = \mathbf{y}$ . Partimos da equação de Chapman-Kolmogorov, que vamos tratar de escrever numa forma apropriada

$$T(\mathbf{x}, t + \Delta t|\mathbf{y}, t') = \int d^m z T(\mathbf{x}, t + \Delta t|\mathbf{z}, t) T(\mathbf{z}, t|\mathbf{y}, t') \quad (\text{A.1})$$

onde  $\Delta t$  é arbitrário. Para comodidade do leitor, repetimos aqui novamente as equações (1.10), (1.11) e (1.12):

$$W^{(\varepsilon)}(\mathbf{x}|\mathbf{z}, t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} T(\mathbf{x}, t + \Delta t|\mathbf{z}, t) \xrightarrow{\varepsilon \rightarrow 0} W(\mathbf{x}|\mathbf{z}, t), \quad |\mathbf{x} - \mathbf{z}| > \varepsilon, \quad (\text{A.2})$$

$$K_i^{(\varepsilon)}(\mathbf{z}, t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int_{\Omega(\varepsilon)} d^m x (x_i - z_i) T(\mathbf{x}, t + \Delta t|\mathbf{z}, t) \xrightarrow{\varepsilon \rightarrow 0} K_i(\mathbf{z}, t) \quad (\text{A.3})$$

e

$$D_{ij}^{(\varepsilon)}(\mathbf{z}, t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int_{\Omega(\varepsilon)} d^m x (x_i - z_i)(x_j - z_j) T(\mathbf{x}, t + \Delta t|\mathbf{z}, t) \xrightarrow{\varepsilon \rightarrow 0} D_{ij}(\mathbf{z}, t) \quad (\text{A.4})$$

onde  $\Omega(\varepsilon)$  é uma vizinhança de  $\mathbf{z}$  definida por  $|\mathbf{x} - \mathbf{z}| \leq \varepsilon$ , enquanto  $\bar{\Omega}(\varepsilon)$  significa que  $|\mathbf{x} - \mathbf{z}| > \varepsilon$ .

Consideremos uma função auxiliar qualquer  $f(\mathbf{z})$  que possua pelo menos as duas primeiras derivadas para qualquer ponto de  $R^m$ . Assim, para um ponto  $\mathbf{x}$  interior à vizi-

nhança  $\Omega(\varepsilon)$  suficientemente pequena, podemos escrever a expansão

$$f(\mathbf{x}) = f(\mathbf{z}) + \sum_{i=1}^m \frac{\partial f(\mathbf{z})}{\partial z_i} (x_i - z_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \frac{\partial^2 f(\mathbf{z})}{\partial z_i \partial z_j} (x_i - z_i)(x_j - z_j) + |\mathbf{x} - \mathbf{z}|^2 R(\mathbf{x}, \mathbf{z}), \quad (\text{A.5})$$

de modo que, pela existência da derivada segunda,  $|R(\mathbf{x}, \mathbf{z})| \rightarrow 0$  quando  $|\mathbf{x} - \mathbf{z}| \rightarrow 0$ , ou seja, quando  $\varepsilon \rightarrow 0$ . Vamos inicialmente usar a Eq.(A.1) na seguinte integral:

$$\begin{aligned} \int d^m x f(\mathbf{x}) \frac{\partial}{\partial t} T(\mathbf{x}, t | \mathbf{y}, t') &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int d^m x f(\mathbf{x}) [T(\mathbf{x}, t + \Delta t | \mathbf{y}, t') - T(\mathbf{x}, t | \mathbf{y}, t')] \\ &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \left\{ \int \int d^m x d^m z f(\mathbf{x}) T(\mathbf{x}, t + \Delta t | \mathbf{z}, t) T(\mathbf{z}, t | \mathbf{y}, t') \right. \\ &\quad \left. - \int d^m z f(\mathbf{z}) T(\mathbf{z}, t | \mathbf{y}, t') \right\}, \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

onde fizemos a troca de variável  $\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{z}$ , para obter a segunda integral. Então usamos a identidade

$$\int d^m x T(\mathbf{x}, t + \Delta t | \mathbf{z}, t) = 1 \quad (\text{A.7})$$

na segunda integral do lado direito, e consideramos as vizinhanças  $\Omega(\varepsilon)$  e  $\bar{\Omega}(\varepsilon)$ , dividindo em duas a primeira integral do lado direito, com o quê encontramos

$$\begin{aligned} \int d^m x f(\mathbf{x}) \frac{\partial}{\partial t} T(\mathbf{x}, t | \mathbf{y}, t') &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \left[ \int \int_{\Omega(\varepsilon)} d^m x d^m z T(\mathbf{z}, t | \mathbf{y}, t') f(\mathbf{x}) T(\mathbf{x}, t + \Delta t | \mathbf{z}, t) \right. \\ &\quad \left. + \int \int_{\bar{\Omega}(\varepsilon)} d^m x d^m z T(\mathbf{z}, t | \mathbf{y}, t') f(\mathbf{x}) T(\mathbf{x}, t + \Delta t | \mathbf{z}, t) - \int \int d^m x d^m z f(\mathbf{z}) T(\mathbf{x}, t + \Delta t | \mathbf{z}, t) T(\mathbf{z}, t | \mathbf{y}, t') \right]. \end{aligned}$$

A seguir, substituímos a expansão (A.5) na integral sobre a região  $\Omega(\varepsilon)$ , e reagrupamos os diversos termos, obtendo

$$\begin{aligned} \int d^x f(\mathbf{x}) \frac{\partial}{\partial t} T(\mathbf{x}, t | \mathbf{y}, t') &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \left\{ \int \int_{\Omega(\varepsilon)} d^m x d^m z T(\mathbf{z}, t | \mathbf{y}, t') \times \right. \\ &\quad \times \left[ \sum_{i=1}^m \frac{\partial f(\mathbf{z})}{\partial z_i} (x_i - z_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \frac{\partial^2 f(\mathbf{z})}{\partial z_i \partial z_j} (x_i - z_i)(x_j - z_j) \right] T(\mathbf{x}, t + \Delta t | \mathbf{z}, t) \\ &\quad + \int \int_{\Omega(\varepsilon)} d^m x d^m z T(\mathbf{z}, t | \mathbf{y}, t') |\mathbf{x} - \mathbf{z}|^2 R(\mathbf{x}, \mathbf{z}) T(\mathbf{x}, t + \Delta t | \mathbf{z}, t) \\ &\quad + \int \int_{\Omega(\varepsilon)} d^m x d^m z f(\mathbf{z}) T(\mathbf{z}, t | \mathbf{y}, t') T(\mathbf{x}, t + \Delta t | \mathbf{z}, t) \\ &\quad + \int \int_{\bar{\Omega}(\varepsilon)} d^m x d^m z T(\mathbf{z}, t | \mathbf{y}, t') f(\mathbf{x}) T(\mathbf{x}, t + \Delta t | \mathbf{z}, t) \\ &\quad \left. - \int \int d^m x d^m z f(\mathbf{z}) T(\mathbf{x}, t + \Delta t | \mathbf{z}, t) T(\mathbf{z}, t | \mathbf{y}, t') \right\}. \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

O próximo passo consiste em tomar o limite  $\varepsilon \rightarrow 0$ , de modo que  $\bar{\Omega}(\varepsilon)$  identifique-se com  $R^m$ . Neste limite, vamos primeiro mostrar que a integral contendo  $R(\mathbf{x}, \mathbf{z})$  é nula:

$$\begin{aligned} & \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left| \frac{1}{\Delta t} \int_{\Omega(\varepsilon)} d^m x |\mathbf{x} - \mathbf{z}|^2 R(\mathbf{x}, \mathbf{z}) T(\mathbf{x}, t + \Delta t | \mathbf{z}, t) \right| \\ & \leq \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left\{ \left[ \frac{1}{\Delta t} \int_{\Omega(\varepsilon)} d^m x |\mathbf{x} - \mathbf{z}|^2 T(\mathbf{x}, t + \Delta t | \mathbf{z}, t) \right] \text{Max}_{|\mathbf{x} - \mathbf{z}| \leq \varepsilon} |R(\mathbf{x}, \mathbf{z})| \right\} \\ & = \left[ \sum_{i=1}^m D_{ii}(\mathbf{z}, t) \right] \times \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \text{Max}_{|\mathbf{x} - \mathbf{z}| < \varepsilon} |R(\mathbf{x}, \mathbf{z})| = 0, \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

onde usamos a equação (A.4). Consideremos agora as três últimas integrais de (A.8). Dividindo a última delas em duas integrais, definidas sobre as regiões  $\Omega(\varepsilon)$  e  $\bar{\Omega}(\varepsilon)$ , e efetuando as simplificações, obtemos

$$\begin{aligned} & \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \left\{ \int \int_{\bar{\Omega}(\varepsilon)} d^m x d^m z f(\mathbf{x}) T(\mathbf{x}, t + \Delta t | \mathbf{z}, t) T(\mathbf{z}, t | \mathbf{y}, t') \right. \\ & \quad \left. - \int \int_{\bar{\Omega}(\varepsilon)} d^m x d^m z f(\mathbf{z}) T(\mathbf{x}, t + \Delta t | \mathbf{z}, t) \right\} T(\mathbf{z}, t | \mathbf{y}, t'). \end{aligned}$$

No limite  $\varepsilon \rightarrow 0$ , este resultado é igual a

$$\begin{aligned} & \int \int d^m x d^m z [f(\mathbf{x}) W(\mathbf{x} | \mathbf{z}, t) T(\mathbf{z}, t | \mathbf{y}, t') - f(\mathbf{z}) W(\mathbf{x} | \mathbf{z}, t) T(\mathbf{z}, t | \mathbf{y}, t')] \\ & = \int \int d^m x d^m z f(\mathbf{z}) [W(\mathbf{z} | \mathbf{x}, t) T(\mathbf{x}, t | \mathbf{y}, t') - W(\mathbf{x} | \mathbf{z}, t) T(\mathbf{z}, t | \mathbf{y}, t')], \end{aligned}$$

onde efetuamos uma troca de variáveis  $x_i \Rightarrow z_i$  na integral que continha  $f(\mathbf{x})$  inicialmente. Usando-se (A.3) e (A.4) na integral da segunda linha de (A.8), obtemos no limite  $\varepsilon \rightarrow 0$

$$\begin{aligned} & \int d^m z \left[ \sum_{i=1}^m \frac{\partial f(\mathbf{z})}{\partial z_i} K_i(\mathbf{z}, t) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \frac{\partial^2 f(\mathbf{z})}{\partial z_i \partial z_j} D_{ij}(\mathbf{z}, t) \right] T(\mathbf{z}, t | \mathbf{y}, t') = \\ & = \int d^m z f(\mathbf{z}) \left\{ \sum_{i=1}^m -\frac{\partial}{\partial z_i} [K_i(\mathbf{z}, t) T(\mathbf{z}, t | \mathbf{y}, t')] + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \frac{\partial^2}{\partial z_i \partial z_j} [D_{ij}(\mathbf{z}, t) T(\mathbf{z}, t | \mathbf{y}, t')] \right\}, \end{aligned}$$

depois de realizar uma integração por partes na primeira integral, duas na segunda integral e usar o fato de que  $T(\mathbf{z}, t | \mathbf{y}, t')$  e suas duas primeiras derivadas se anulam no contorno da região de integração, ou seja, no infinito. Como  $f(\mathbf{x})$  é arbitrária, segue que

$$\frac{\partial}{\partial t} T(\mathbf{z}, t | \mathbf{y}, t') = \mathbf{L}(t) T(\mathbf{z}, t | \mathbf{y}, t') + \int d^m x [W(\mathbf{z} | \mathbf{x}, t) T(\mathbf{x}, t | \mathbf{y}, t') - W(\mathbf{x} | \mathbf{z}, t) T(\mathbf{z}, t | \mathbf{y}, t')]$$

que é a equação requerida, conhecida como *Equação Master Generalizada*.

## Apêndice B

### DEDUÇÃO DA EQUAÇÃO (1.53)

Para demonstrar a equação (1.53) temos que calcular o limite em média-quadrática do somatório

$$S_n = \sum_{i=1}^n W(t_{i-1})[W(t_i) - W(t_{i-1})] = \sum_{i=1}^n W_{i-1} \Delta W_i,$$

onde usamos a notação simplificada  $W_i \equiv W(t_i)$ ,  $W_{i-1} \equiv W(t_{i-1})$  e  $\Delta W_i \equiv W_i - W_{i-1}$ . O intervalo total de integração,  $[t_0, t]$ , foi particionado em  $n$  subintervalos disjuntos de mesmo comprimento,  $\Delta t_i = t_i - t_{i-1} = \Delta t \equiv (t - t_0)/n$ , para todo  $i = 1, 2, \dots, n$ , sendo  $t_n = t$ .

Antes de encontrar o limite requerido acima, vamos obter previamente alguns resultados acerca do PE incremento de Wiener

$$\Delta W_i = W(t_i) - W(t_{i-1}) = \frac{1}{\sqrt{2D}} \int_{t_{i-1}}^{t_i} N(t') dt'.$$

Este PE é gaussiano e, portanto, toda a sua estatística está dada pelos dois primeiros momentos. O primeiro momento é nulo, pois

$$\langle \Delta W_i \rangle = \frac{1}{\sqrt{2D}} \int_{t_{i-1}}^{t_i} \langle N(t') \rangle dt' = 0.$$

O segundo momento,  $\langle \Delta W_i \Delta W_j \rangle$ , é nulo para  $i \neq j$ , pois se os subintervalos da partição são todos disjuntos, então  $\Delta W_i$  e  $\Delta W_j$  são VA's estatisticamente independentes e logo  $\langle \Delta W_i \Delta W_j \rangle = \langle \Delta W_i \rangle \langle \Delta W_j \rangle = 0$ . Mas se  $i = j$ , temos

$$\begin{aligned} \langle (\Delta W_i)^2 \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2D}} \int_{t_{i-1}}^{t_i} dt' \int_{t_{i-1}}^{t_i} dt'' \langle N(t') N(t'') \rangle \\ &= \int_{t_{i-1}}^{t_i} dt' \int_{t_{i-1}}^{t_i} dt'' \delta(t' - t'') = (t_i - t_{i-1}) = \Delta t. \end{aligned}$$

Pela natureza gaussiana do PE  $\Delta W_i$ , os momentos  $\langle (\Delta W_i)^n \rangle$  de ordem  $n > 2$  são dados por (veja referência [13], página 147),

$$\langle (\Delta W_i)^n \rangle = \begin{cases} 0 & \text{para } n \text{ ímpar} \\ 1 \times 3 \times 5 \times \cdots \times (n-1) (\Delta t)^{n/2} & \text{para } n \text{ par} \end{cases} \quad (\text{B.1})$$

Logo  $\langle (\Delta W_i)^4 \rangle = 3(\Delta t)^2$ , e para  $i \neq j$  temos  $\langle (\Delta W_i)^2 (\Delta W_j)^2 \rangle = \langle (\Delta W_i)^2 \rangle \langle (\Delta W_j)^2 \rangle = (\Delta t)^2$ . Começamos a demonstração propriamente dita escrevendo

$$\begin{aligned} S_n &= \sum_{i=1}^n W_{i-1} \Delta W_i = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n [(W_{i-1} + \Delta W_i)^2 - W_{i-1}^2 - (\Delta W_i)^2] \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (W_i^2 - W_{i-1}^2) - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (\Delta W_i)^2 = \frac{1}{2} [W^2(t) - W^2(t_0)] - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (\Delta W_i)^2. \end{aligned}$$

Como tomar o limite em média-quadrática é uma operação linear, segue que

$$\int_{t_0}^t W(t') dW(t') = \frac{1}{2} [W^2(t) - W^2(t_0)] - \frac{1}{2} l.i.m._{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n (\Delta W_i)^2.$$

Seja, então,

$$l.i.m._{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n (\Delta W_i)^2 = I. \quad (\text{B.2})$$

Para determinar  $I$ , precisamos resolver a equação

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left\langle \left[ \sum_{i=1}^n (\Delta W_i)^2 - I \right]^2 \right\rangle = 0,$$

ou seja,

$$I^2 - 2I \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n \langle (\Delta W_i)^2 \rangle + \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle (\Delta W_i)^2 (\Delta W_j)^2 \rangle = 0.$$

Mas:

(a)  $\langle (\Delta W_i)^2 \rangle = \Delta t_i = (t - t_0)/n$ , tal que

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n (\Delta W_i)^2 = n \times \left( \frac{(t - t_0)}{n} \right) = (t - t_0);$$

(b) e

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle (\Delta W_i)^2 (\Delta W_j)^2 \rangle = \lim_{n \rightarrow \infty} \left[ \sum_{i=1}^n \langle (\Delta W_i)^4 \rangle + 2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \langle (\Delta W_i)^2 (\Delta W_j)^2 \rangle \right]$$

$$\begin{aligned}
&= \lim_{n \rightarrow \infty} \left[ 3 \sum_{i=1}^n (\Delta t_i)^2 + 2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \Delta t_i \times \Delta t_j \right] = \lim_{n \rightarrow \infty} \left[ 2 \sum_{i=1}^n (\Delta t_i)^2 + \left( \sum_{i=1}^n \Delta t_i \right)^2 \right] \\
&= \lim_{n \rightarrow \infty} \left[ 2 \times n \times \left( \frac{(t-t_0)}{n} \right)^2 + \left( n \times \frac{(t-t_0)}{n} \right)^2 \right] = (t-t_0)^2.
\end{aligned}$$

Substituindo os resultados (a) e (b) na equação (B.2), obtemos  $I^2 - 2(t-t_0)I + (t-t_0)^2 = 0$ , tal que  $I = (t-t_0)$ . Portanto

$$\int_{t_0}^t W(t') dW(t') = \frac{1}{2} [W^2(t) - W^2(t_0)] - \frac{1}{2} (t-t_0).$$

## Apêndice C

### DEDUÇÃO DA IDENTIDADE (1.85)

Para provar a identidade (1.85), vamos supor que as funções  $f(\mathbf{x})$  e  $g(\mathbf{x})$  possuam derivadas parciais de ordem qualquer e que *peelo menos* uma dessas duas funções tenha *todas* as suas derivadas de ordem arbitrária *nulas* no contorno da região de integração. Denotaremos a integral do lado esquerdo por  $E$  e a do lado direito por  $D$ . Expandindo  $\exp[t\mathbf{L}_0]$  e  $\exp[t\mathbf{L}_0^\dagger]$  em série de potências, obtemos

$$E = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} E_n$$

e

$$D = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} D_n,$$

onde

$$E_n \equiv \int f(\mathbf{x})(\mathbf{L}_0)^n g(\mathbf{x}) d^m x$$

e

$$D_n \equiv \int g(\mathbf{x})(\mathbf{L}_0^\dagger)^n f(\mathbf{x}) d^m x.$$

Para provar a identidade, basta mostrarmos que  $E_n = D_n$  para qualquer  $n = 0, 1, 2, \dots$ . Verificamos de imediato que  $E_0 = D_0$ . Afim de simplificar os cálculos, *adotaremos a convenção de Einstein*, ou seja, índices repetidos implicam em soma sobre todos os possíveis valores do índice. Logo, os operadores  $\mathbf{L}_0$  e seu adjunto podem ser escritos como

$$\mathbf{L}_0 = -\partial_i K_i^{(0)}(\mathbf{x}) + \frac{1}{2} \partial_i \partial_j D_{ij}(\mathbf{x})$$

e

$$\mathbf{L}_0^\dagger = +K_i^{(0)}(\mathbf{x}) \partial_i + \frac{1}{2} D_{ij}(\mathbf{x}) \partial_i \partial_j.$$

Para  $n = 1$ , temos:

$$D_1 = \int g(\mathbf{x}) \left[ K_i^{(0)}(\mathbf{x}) + \frac{1}{2} D_{ij}(\mathbf{x}) \partial_i \partial_j \right] f(\mathbf{x}) d^m x,$$

$$E_1 = \int f(\mathbf{x}) \left[ -\partial_i K_i^{(0)}(\mathbf{x}) + \frac{1}{2} \partial_i \partial_j D_{ij}(\mathbf{x}) \right] g(\mathbf{x}) d^m x.$$

Para cada uma das  $m$  integrais na expressão de  $E_1$ , integramos por partes uma vez o termo que contém  $K_i^{(0)}$  e duas vezes o termo que contém  $D_{ij}$ . E usando o fato de que pelo menos uma das funções  $f$  e  $g$  possuem todas as suas derivadas nulas no contorno da região de integração, obtemos  $E_1 = D_1$ .

Para  $n = 2$ , temos:

$$D_2 = \int g(\mathbf{x}) (\mathbf{L}_0^\dagger)^2 f(\mathbf{x}) d^m x = \int g(\mathbf{x}) \left[ K_i^{(0)} \partial_i K_k^{(0)} \partial_k + \frac{1}{2} K_i^{(0)} \partial_i D_{kl} \partial_k \partial_l + \frac{1}{2} D_{ij} \partial_i \partial_j K_k^{(0)} \partial_k + \frac{1}{4} D_{ij} \partial_i \partial_j D_{kl} \partial_k \partial_l \right] f(\mathbf{x}) d^m x.$$

Para cada uma das  $m$  integrais na expressão acima, realizamos *duas* integrações por partes para o primeiro dos quatro termos no lado direito, *três* integrações por partes para o segundo e para o terceiro termos, e *quatro* integrações por partes para o quarto e último termo. Novamente, usando o fato de que todas as derivadas de ordem arbitrária de  $f$  e  $g$  anulam-se no contorno da região de integração, obtemos,

$$D_2 = \int f(\mathbf{x}) \left[ \partial_i K_i^{(0)} \partial_k K_k^{(0)} - \frac{1}{2} \partial_l \partial_k D_{kl} \partial_i K_i^{(0)} - \frac{1}{2} \partial_k K_k^{(0)} \partial_i \partial_j D_{ij} + \frac{1}{4} \partial_k \partial_l D_{kl} \partial_i \partial_j D_{ij} \right] g(\mathbf{x}) d^m x = \int f(\mathbf{x}) (\mathbf{L}_0)^2 g(\mathbf{x}) d^m x = E_2.$$

Prosseguindo de maneira análoga para  $n > 2$ , obteremos sempre  $E_n = D_n$  e, portanto, a identidade estará demonstrada para funções  $f(\mathbf{x})$  e  $g(\mathbf{x})$  que satisfaçam as condições de validade enunciadas no início deste apêndice.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Ricci, T. F. e Scherer, C., "Linear Response Theory for Stochastic Systems and Stochastic Resonance in superparamagnets", aceito para publicação em *Journal Statistical Physics* **86** (3/4), fevereiro de 1997.
- [2] Ricci, T. F. e Scherer, C., *Rev. Bras. de Fis.* **21**, 172 (1991).
- [3] Ricci, T. F. e Scherer, C., *J. Stat. Phys.* **67**, 1201 (1992).
- [4] Serra, R., Andretta, M. e Compiani, M., *Introduction to the Physics of Complex Systems*, Pergamon Press, 1986.
- [5] Veja, por exemplo, Grabert, H., *Projection Operator Technics in Nonequilibrium Statistical Mechanics*, Springer-Verlag, Berlin (1982).
- [6] Langevin, P., *Comptes Rendus* **146**, 530 (1908).
- [7] Arnold, L., *Stochastic Differential Equations: theory and applications*, John Wiley & Sons, 1974.
- [8] Gihman, I.F. e Skorohod, A.V., *The Theory of Stochastic Processes*, Springer-Verlag, 1975.
- [9] Gardiner, C. W., *Handbook of Stochastic Methods*, Springer-Verlag, Berlin, 1983.
- [10] Van Kampen, N. G., *Physica* **23**, 707 (1957) e **23**, 816 (1957); Graham, R., Haken, H., *Z. Phys* **243**, 289 (1971); Uhlhorn, U., *Ark. Fys.* **17**, 361 (1960).
- [11] Lax, M., em *Symmetries in Sciences*, editado por B. Gruber e R. S. Millman, Plenum, N. York, 1980.
- [12] Risken, H., *The Fokker-Planck Equation - methods of solution and applications*, Springer-Verlag, Berlin (1984).

- [13] Papoulis, A., *Probability, Random Variables and Stochastic Processes*, McGraw-Hill, Tokyo, 1965.
- [14] Soong, T. T., *Random Differential Equations in Science and Engineering*, Academic Press (1973).
- [15] Ito, K., Proc. Imp. Acad. **20**, 519 (1944).
- [16] Stratonovich, R. L., *Introduction to the Theory of Random Noise*, Gordon and Breach, New York - London (1963).
- [17] Stratonovich, R. L., SIAM J. Control **4**, 362 (1966).
- [18] Kubo, R., Toda, M. e Hashitsume, N., *Statistical Physics II: Nonequilibrium Statistical Mechanics*, Springer-Verlag, Berlin (1985).
- [19] Hänggi, P., Thomas, H., Phys. Rep. **88**, 275 (1982); Agarwal, G. S., Z. Physik **275**, 25 (1972).
- [20] White, R. M., *Quantum Theory of Magnetism*, Springer-Verlag, Berlin, 1983.
- [21] Stoner, E. C., Phil. Mag. **36**, 803 (1945); Osborn, J. A., Phys. Rev **67**, 351 (1945).
- [22] Kittel, C., Phys. Rev. **70**, 965 (1946).
- [23] Veja o artigo de I. S. Jacobs e C. P. Bean, em Rado, G. T. e Suhl, H., *Magnetism III*, p. 271, Academic Press, London, 1963.
- [24] Shliomis, M. I., Sov. Phys.-Usp. **17**, 153 (1974).
- [25] Van Vleck, J. H., Rev. Mod. Phys. **17**, 27 (1945).
- [26] Montgomery, C. G., Phys. Rev. **38**, 1782 (1931); Stoner, E. C., Phil. Trans. Roy. Soc. London **A235**, 165 (1936); Elmore, W. C., Phys. Rev. **54**, 1092 (1938).
- [27] Shliomis, M. I., Sov. Phys.-Usp. **17**, 153 (1974); para um review mais recente sobre este assunto, consulte, por exemplo, Raj, K., Moskowitz, B. e Casciari, R., J. Mag. & Mag. Mat. **149**, 174 (1995).
- [28] Frenkel', Ya. I., *Kinetic Theory of Liquids*, Collection of Selected Works, vol. 3, Dover, 1955.

- [29] Néel, L., Compt rend. acad. sci. **228**, 664 (1949).
- [30] Néel, L., Ann. Géophys. **5**, 99 (1949).
- [31] Bean, C. P. e Livingstone, J. D., J. Appl. Phys. **30**, 120S (1959).
- [32] Arnold, L., *Stochastic Differential Equations: theory and applications*, John Wiley & Sons (1974).
- [33] Gilbert. T. L., Phys. Rev. **100**, 1243 (1955).
- [34] Landau, L. and Lifshitz E., Phys. Z. Sowjetunion **8**, 153 (1935).
- [35] Bloch, F., Phys. Rev. **70**, 460 (1946); Bloembergen, N., Phys. Rev. **78**, 572 (1950).
- [36] Kibble, T. W., *Mecânica Clássica*, p. 205, Editora Polígono (1970).
- [37] Goldstein, H., *Mecanica Clasica*, Aguilar S.A. de Ediciones (1977).
- [38] Brown, W. F., Hanton, J. P. and Morrish, A. H., Suppl. J. Appl. Phys. **31**, 214S (1960).
- [39] Brown, W. F., Phys. Rev. **130**, 1677 (1963).
- [40] Rümelin, W., SIAM J. Numer. Anal. **19**, 604 (1982); Greiner, A., Strittmatter, W. e Honerkamp, J., J. Stat. Phys. **51**, 95 (1988).
- [41] Maruyama, G., Rend. Circ. Mat. Palermo **4**, 48 (1955).
- [42] Blum, E. K., *Numerical Analysis and Computation Theory and Practice*, Addison-Wesley, Reading, MA, 1972.
- [43] McShane, E. J., Math. Prog. Stud. **6**, 79 (1974).
- [44] Greiner, A., Strittmatter, W. e Honerkamp, J., J. Stat. Phys. **51** (1/2), 95 (1988).
- [45] Ver Hazimierz, S., *Stochastic Differential Equations*, pp. 308-309, Kluwer Academic Publishers, 1989.
- [46] Knuth, D., *The Art of Computer Programming*, vol. II, p. 103-104, Addison-Wesley (1969).

- 
- [47] Benzi R., Sutera, A. e Vulpiani, A., J. Phys. A **14**, L543 (1981); McNamara, B. e Wiesenfeld, K., Phys. Rev A **39**, 4854 (1989); Gammaitoni, L., Menichella-Saetta, E., Santucci, S., Marchesoni, F. e Presilla, C., Phys. Rev A **40**, 2114 (1989).
- [48] Veja, por exemplo, Sadykov, E. K., J. Phys.: Condensed Matter **4**, 3995 (1992).