Sobre os fundamentos da Mecânica Estatística: a transição entre a dinâmica analítica e a dinâmica caótica *

A.J.C. Varandas ^a

Revêem-se os princípios fundamentais da Mecânica Estatística. Mostra-se que o comportamento postulado para os sistemas macroscópicos através da hipótese quasi-ergódica se pode encontrar em sistemas dinâmicos infinitamente mais simples formados por osciladores lineares acoplados. Procura-se ainda conciliar a irreversibilidade termodinâmica dos sistemas macroscópicos com a dinâmica determinística que governa os fenómenos de colisão ao nível molecular. Recorrendo mais a exemplos ilustrativos do que ao formalismo matemático apresentam-se, a um nível introdutório, as bases da Teoria Ergódica.

1. Introdução

As propriedades dos sistemas macroscópicos dependem intimamente dos fenómenos de colisão que ocorrem ao nível molecular. Uma explicação para a origem do comportamento aparentemente estatístico daqueles sistemas deve, pois, ser fundamentada nas propriedades moleculares. Contudo, para sistemas multicorpos formados por um grande número de partículas torna-se impossível resolver as equações do movimento, quer em termos da Mecânica Clássica (equações de Hamilton) quer da Mecânica Quântica (equação de Schrödinger).

A Mecânica Estatística evita tal dificuldade definindo todos os estados do sistema fisicamente permitidos e associando a cada um deles uma dada probabilidade de ocorrência. O problema dinâmico (média temporal) é, pois, substituído por um homólogo estatístico (média de ensemble) em que o valor de uma propriedade macroscópica numerável é calculado como a média pesada de uma variável dinâmica sobre aqueles estados. Cabe, assim, à Mecânica Estatística o papel fundamental de estabelecer a ligação entre os mundos microscópico e macroscópico (Figura 1). Para que os seus princípios, estabelecidos há cerca de um século e geralmente aceites com inquestionável confiança, possam ser compreendidos importa, pois, que os mesmos encontrem uma explicação em termos da Dinâmica Molecular.

Em 1871, Boltzmann introduz a hipótese ergódica da Mecânica Estatística procurando, assim, fundamentar a igualdade das médias temporal e de ensemble para qualquer propriedade macroscópica numerável [1]. Tal equivalência a postular que a trajectória do sistema no espaço de fase cobria uniformemente toda a hipersuperfície de energia S_E (i.e., passaria arbitrariamente perto de qualquer ponto de S_E) definida pela condição da conservação da energia total. Cerca de trinta anos depois, Rosenthal e Plancherel [1] mostram que tal hipótese era desprovida de fundamento teórico; de facto, a unicidade das soluções das equações do movimento proíbe não só que a trajectória se intersecte a si mesma bem como possa cobrir uniformemente S_E nos casos em que esta tenha uma dimensionalidade superior à unidade.

Figura 1
Formulação do problema multicorpos

Em 1931, Birkhoff demonstra o teorema quasi-ergódico [1]. Em termos simples, prova que a trajectória passa por qualquer domínio de área finita definido na hipersuperfície de energia desde que esta satisfaça a condição de transitividade (ou indecomponibilidade) métrica, i.e., S_E não seja subdivisível em secções tais que a trajectória do sistema se possa confinar a uma delas. Na incapacidade de se poder provar a condição de transitividade métrica para S_E , a hipótese ergódica dá inevitavelmente lugar à hipótese quasi-ergódica! Neste artigo revêem-se estudos recentes em sistemas simples constituídos por osciladores acoplados, que ilustram a transição entre o comportamento dinâmico analítico e o comportamento caótico (estatístico) [2-17]

* Trabalho extraído de um ciclo de lições sobre Mecânica Estatística proferidas no Departamento de Química da Universidade de Coimbra em Março de 1985.

^a Departamento de Química, Universidade de Coimbra
3049 Coimbra, Portugal

frequentemente associado apenas a sistemas macroscópicos. Embora tais estudos sejam igualmente relevantes para a compreensão dos mecanismos básicos de transferência de energia vibracional intramolecular em que se fundamentam as teorias da Cinética Química, a ênfase será dada aqui apenas no que concerne à sua relação com a Mecânica Estatística. No entanto, as suas implicações em Cinética Química são óbvias se recordarmos que neste caso um dos principais objectivos consiste em encontrar uma justificação para as teorias das reacções unimoleculares, cujos extremos à luz de uma interpretação dinâmica são o modelo de Slater e o de Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM) [18]. Ambos os modelos consideram a molécula poliatômica como um sistema de osciladores (lineares ou não-lineares) acoplados por termos lineares ou não-lineares. Porém, o modelo de Slater admite que o sistema é completamente separável com ausência total de relaxação vibracional; a decomposição molecular ocorre logo que a energia no modo normal associado à coordenada de reacção ultrapasse o valor da barreira de energia potencial. Ao invés, o modelo RRKM assume que a relaxação vibracional é completa e extremamente rápida à escala temporal da decomposição molecular; a reacção dá-se sempre que a energia molecular exceda o valor da barreira.

Pode dizer-se que no conceito de ensemble [conjunto de sistemas perfeitamente iguais (cópias) diferindo apenas no estado dinâmico ou fase] assenta todo o formalismo da Mecânica Estatística. Procuraremos, no que se segue, fundamentar tal conceito em termos da dinâmica do sistema e, deste modo, dar uma justificação para a hipótese quasi-ergódica em que o referido conceito se pode fundamentar. Procurar-se-á ainda uma justificação, em termos determinísticos da Dinâmica Molecular, para a segunda lei da Termodinâmica, segundo a qual todos os processos naturais ocorrem com aumento de entropia [função termodinâmica que mede o estado de desordem (caos) do sistema]. Coloca-se, pois, a questão: será possível conciliar a destruição irreversível da ordem macroscópica com o comportamento reversível exibido pelas colisões das partículas ao nível microscópico? Ou ainda: como é que um sistema cujas equações do movimento são perfeitamente simétricas em relação ao tempo pode, no entanto, evoluir irreversivelmente para um estado de equilíbrio? Embora uma resposta formal e completa a estas questões seja difícil, talvez mesmo impossível, veremos, contudo, que ela está em princípio contida no âmbito do que se conhece por Teoria Ergódica, domínio em que foram pioneiros Boltzmann, Maxwell, Gibbs e Einstein [1].

A estrutura do artigo é a seguinte. Na secção 2 introduz-se a noção de espaço de fase, enquanto na secção 3 são apresentadas as equações clássicas do movimento. Duas razões principais levam à escolha do tratamento pela Mecânica Clássica. Primeiro, porque em sistemas finitos como os que aqui consideraremos, a solução quântica não pode evidenciar um comportamento estatístico de natureza superior ao ergódico (ver adiante), sendo, no entanto, tais comportamentos essenciais para a compreensão da irreversibilidade macroscópica [1,7,15]. Em segundo lugar, porque o conhecimento actual sobre a ergodicidade quântica é bastante mais limitado, sendo actualmente motivo de intensa actividade científica [9,11,14,16]. O formalismo da dinâmica clássica é ilustrado na secção 4 considerando um sistema de osciladores lineares independen-

tes. Com base no número de Primeiros Integrais (PIs) do movimento são catalogados os vários tipos de trajectórias no espaço de fase do sistema dinâmico. Na secção 5 salienta-se o aparecimento de estados dinâmicos caóticos em sistemas simples constituídos por osciladores acoplados. Com base nestes resultados formula-se na secção 6 a abordagem estatística ao problema dinâmico macroscópico. Introduce-se a noção de densidade de ensemble cuja evolução temporal, traduzida pela equação de Liouville, é apresentada na secção 7. Com vista à compreensão da irreversibilidade macroscópica apresentam-se, na secção 8, comportamentos de sistemas dinâmicos de natureza caótica superior à ergódica. Sumariam-se, aqui, de um modo breve, as bases da Teoria Ergódica. As conclusões são apresentadas na secção 9.

2. Espaço de fase

O estado dinâmico de um sistema pode ser convenientemente descrito utilizando o espaço de fase que se descreve a seguir.

Considere-se o movimento a uma dimensão, genericamente representada pela coordenada posicional q , de uma partícula (ponto material) de massa m . Em Mecânica Clássica, o estado dinâmico daquele ponto fica inteiramente definido uma vez conhecidos, num dado instante (t_0), os valores da coordenada posicional (q^0) e do momento linear ($p^0 = m\dot{q}^0$). Conhecidos q^0 e p^0 fica, pois, definida, sem ambiguidade, toda a história dinâmica do sistema bem como a sua evolução futura. Tal facto deve-se a que as equações clássicas do movimento têm a forma

$$\ddot{q} = p/m \quad (1a)$$

$$\dot{q} = F(q,t) \quad (1b)$$

onde $F(q,t) = -\partial V(q,t)/\partial q$ representa a força exercida na partícula; $\dot{q}$ e $\ddot{q}$ representam as primeiras derivadas totais em ordem ao tempo de p e q , respectivamente. Pode assim conceber-se um espaço de fase e duas dimensões onde o estado dinâmico da partícula fique, num dado instante, definido por um ponto daquele espaço. Conhecido este ponto, fica totalmente definida a linha que nele passa e que define a trajectória da partícula. A Figura 2 ilustra trajectórias possíveis para uma partícula sujeita a um potencial parabólico (oscilador linear ou harmónico; $V(q) = (1/2)kq^2$, onde k é a constante de força e $\omega = 2\pi\nu$ a frequência angular) e três valores da energia total, i.e., $E_0 < E_1 < E_2$ com $E = p^2/2m + V(q)$.

Em geral, para descrever o estado dinâmico de um sistema com f graus de liberdade precisamos conhecer, num dado instante, as f coordenadas posicionais e os respectivos f momentos conjugados. Por analogia, pode conceber-se um espaço de fase (denominado γ) de $2f$ dimensões onde o estado dinâmico dum tal sistema fique, num dado instante, representado por um único ponto. Por exemplo, se se tratar de um gás monoatômico constituído por N partículas então $f = 3N$, pelo que a dimensão do respectivo espaço de fase será $2f = 6N$ (Figura 3). Alternativamente, o estado dinâmico do gás monoatômico podia ser descrito no espaço de fase (denominado μ), a 6 dimensões, de uma única partícula. Num tal espaço, o gás ficaria descrito por uma nuvem de N pontos (Figura 4). Note-se que, no caso de partículas idênticas, o estado dinâmico do sis-

Figura 2

(a) Oscilador linear a uma dimensão. (b) Representação no espaço de fase das trajectórias para os níveis de energia $n=0, 1, 2$ e 3

tema não é afectado quando aquelas partículas são permutadas entre si. Assim, às $N!$ permutações possíveis daquelas partículas estará associada uma única distribuição de pontos no espaço μ , ao passo que no espaço γ corresponderão $N!$ pontos distintos da trajectória do gás de partículas.

É aqui oportuna uma reflexão sobre as limitações impostas pelo princípio da Incerteza de Heisenberg à descrição clássica do estado dinâmico de um sistema. De acordo com tal princípio não é possível especificar simultaneamente, com precisão, os valores da coordenada posicional e do respectivo momento conjugado. Tal facto exprime-se quantitativamente pela relação

$$\prod_{i=1}^f \Delta q_i \Delta p_i \geq (\hbar/2)^f \quad (2)$$

pelo que, na realidade, não é correcto falar-se de pontos no espaço de fase mas sim de células de fase; $\hbar = h/2\pi$. Surge, pois, a questão de saber qual o volume de fase associado a um estado quântico. A resposta a esta questão é fácil de obter no caso particular de um oscilador linear, embora o resultado se possa provar ser perfeitamente geral. Assim se na Figura 2, as energias $E_v (v=0,1,2,\dots)$ corresponderem a soluções da equação de Schrödinger para o oscilador linear, $E_v = (v + 1/2)\hbar\omega$, então o volume de fase por estado quântico será dado pela diferença das áreas de duas elipses consecutivas. Atendendo ainda a que a área de uma elipse é dada por πab , onde $a = (2mE)^{1/2}$ e $b = (2E/\omega^2 m)^{1/2}$ são os semi-eixos, tem-se para o volume de fase $V = 2\pi E_v / \omega$. Por substituição do valor de E_v , facilmente se conclui que o volume por estado

Figura 3

(a) Espaço real a três dimensões mostrando a evolução do sistema constituído por 20 partículas pontuais. (b) Trajectória do sistema no espaço de fase γ a 120 dimensões

Figura 4

(a) Representação, num dado instante, do sistema constituído por 20 partículas no espaço de fase μ a 6 dimensões. (b) Correspondente representação no espaço de fase γ a 120 dimensões

quântico é igual a h ; o leitor verifica facilmente este resultado se atender à relação entre os semi-eixos daquelas elipses. Em geral, para f dimensões tem-se h^f [19]. Não surpreende pois que o factor $(N!h^f)$ apareça frequentemente nas equações da Mecânica Estatística: o primeiro termo daquele factor corrige a contagem excessiva dos estados por integração no espaço de fase, a qual não tem em conta a indiscernibilidade (simetria) dos vários arranjos equivalentes das partículas, enquanto que o segundo exprime o volume de fase por estado quântico.

3. Equações do movimento

A trajectória de um sistema no espaço de fase é descrita classicamente pelas equações de Hamilton [20]

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad (3a)$$

$$i = 1, 2, \dots, f$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (3b)$$

onde $H(q, p, t)$ representa o Hamiltoniano do sistema e $(q, p) = (q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_f)$. Para um único grau de liberdade tem-se

$$H(q, p, t) = \frac{p^2}{2m} + V(q, t) \quad (4)$$

No caso de o sistema ser isolado, porque $V = V(q)$, vem $H = H(q, p)$.

Conhecidas as $2f$ condições iniciais (q^0, p^0) tem-se, por integração de (4),

$$q_i = q_i(q_i^0, p_i^0, t) \quad (5a)$$

$$i = 1, 2, \dots, f$$

$$p_i = p_i(q_i^0, p_i^0, t) \quad (5b)$$

e, por resolução destas equações, pode ainda escrever-se

$$q_i^0 = q_i^0(q_i, p_i, t) \quad (6a)$$

$$i = 1, 2, \dots, f$$

$$p_i^0 = p_i^0(q_i, p_i, t). \quad (6b)$$

As equações (6) mostram claramente a existência de $2f$ funções das variáveis de fase e de tempo, as quais são constantes ao longo da trajectória do sistema. Por eliminação de t nestas equações pode ainda concluir-se que existem $2f-1$ funções, de q e p apenas, que são constantes ao longo da trajectória do sistema. A tais funções dá-se a designação de Primeiros Integrais (PIs) do movimento. A especificação daqueles $2f-1$ PIs define, pois, completamente a trajectória do sistema no espaço de fase.

Considere-se agora a equação de velocidade que traduz a variação da função de fase $F(q, p, t)$ com t

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial F}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial F}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = \frac{\partial F}{\partial t} + \{F, H\} \quad (7)$$

onde se fez uso de (4) para estabelecer a segunda igualdade e se introduziu a notação do Parêntesis de Poisson que para as funções de fase F e G é dado por

$$\{F, G\} = \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial F}{\partial q_i} \frac{\partial G}{\partial p_i} - \frac{\partial F}{\partial p_i} \frac{\partial G}{\partial q_i} \right). \quad (8)$$

Assim, se $F(q, p)$ for uma constante do movimento (C_i), o prospectivo Parêntesis de Poisson com o Hamiltoniano será nulo,

$$\{C_i, H\} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, 2f-1. \quad (9)$$

Em geral, é muito difícil, senão impossível, determinar todos os $2f-1$ PIs do movimento; de facto tal equivale a resolver analiticamente o problema dinâmico! Um deles, porém, é de determinação imediata (note-se que $\{H, H\} = 0$,

$$C_1 = H(q, p). \quad (10)$$

Para um sistema conservativo, a trajectória fica, pois, restringida à hipersuperfície de energia S_E definida pela equação

$$H(q,p) = E. \quad (11)$$

Cada um dos restantes $2f-2$ PIs restringe, por sua vez, a evolução da trajectória do sistema à correspondente hipersuperfície. Assim, a trajectória do sistema é definida pela linha (a uma dimensão) correspondente ao "locus" da intersecção das $2f-1$ hipersuperfícies associadas aos PIs do movimento. Convirá notar que esta linha não poderá intersectar-se a si mesma ou bifurcar-se (Figura 2), embora possa ser uma curva fechada. De facto, admitir a existência de pontos de intersecção ou bifurcação equivaleria a admitir que um dado estado do sistema poderia ter mais do que um estado futuro possível, a evolução dinâmica do sistema seria ambígua, o que é incompatível com a natureza determinística da Mecânica Clássica!

A existência de f PIs do movimento diferentes obriga, pois, a que a trajectória fique confinada a uma variedade ("manifold") de dimensão f que apresenta a topologia de um toro, usualmente referido por toro invariante [Figura 5(a)]. Torna-se aqui particularmente conveniente combinar linearmente tais integrais do movimento obtendo um novo conjunto de f PIs, conhecidos por acções (I), aos quais estão associadas as coordenadas angulares (θ). I e θ representam, pois, vectores de dimensão f que caracterizam o movimento da trajectória em volta do toro [Figura 5(b)]. Em ter-

pelo que as f frequências angulares $[\omega_i(I)]$ associadas ao movimento orbital (em geral dependentes de I) vêm dadas por

$$\theta(t) = \omega(I)t + \delta \quad (13)$$

onde δ representa um conjunto de fases arbitrárias. Muitas vezes é ainda conveniente exprimir a trajectória do sistema em termos da equação de propagação [1]

$$P(q,p) = \phi(t,t_0)P^0(q^0,p^0) \quad (14)$$

ou, mais simplesmente, $P = \phi_t P^0$, representando ϕ_t o propagador. No caso de um sistema conservativo, as equações de Hamilton são invariantes na transformação $t \rightarrow t + \Delta$, pelo que a relação entre P e P^0 é unívoca e

invertível dependendo de um único parâmetro, o intervalo de tempo $(t-t_0)$. Assim, a trajectória completa do sistema na hipersuperfície de energia S_E pode obter-se por aplicações múltiplas do propagador ϕ_t , i.e.,

$$P^1 = \phi(t_1, t_0)P^0 = \phi_t P^0 \quad (15a)$$

$$P^2 = \phi(t_2, t_1)P^1 = \phi(t_2, t_1)\phi(t_1, t_0) = (\phi_t)^2 P^0, \text{ etc...} \quad (15b)$$

4. Osciladores lineares independentes

Ilustremos agora o formalismo da secção anterior considerando o caso simples de um sistema constituído por dois osciladores lineares independentes. Tem-se

$$H(q,p) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 [(p_i^2/m_i) + m_i \omega_i^2 q_i^2] = \sum_{i=1}^2 I_i \omega_i \quad (16)$$

onde os ω_i estão relacionados com as constantes de força dos osciladores (k_i) pela expressão $k_i = m_i \omega_i^2$. Note-se que a condição de separabilidade é suficiente para garantir integralidade, embora não seja condição necessária [20]. É fácil no caso presente determinar analiticamente os PIs do movimento. Com efeito, por integração das equações do movimento (4), tem-se

$$p_i \cos(\omega_i t) + \omega_i q_i \sin(\omega_i t) = p_i^0 \quad (17a)$$

$$i = 1, 2$$

$$\omega_i q_i \cos(\omega_i t) - p_i \sin(\omega_i t) = \omega_i q_i^0 \quad (17b)$$

donde, por eliminação de t nas equações anteriores para um mesmo valor de i , vem

$$C_i = p_i^2 + \omega_i q_i^2 = (p_i^0)^2 + (\omega_i q_i^0)^2 = \text{constante}; \quad i = 1, 2 \quad (18)$$

Se se eliminar t entre as equações (18) mas considerando valores diferentes de i em (17a) e (17b), obtem-se o terceiro PI, C_3 [1,11]. A natureza deste integral varia com o quociente $\alpha = \omega_1/\omega_2$, conhecido por número de enrolamento ("winding number"). Se este número for racional, isto é, $\alpha = P/Q$ com P e Q inteiros, então o toro será coberto por uma família de curvas fechadas, cujos membros fecham a órbita após P ciclos de ϕ_1 e Q ciclos de ϕ_2 . Por exemplo, se $P=1$ e $Q=1$ a trajectória descreverá um círculo, enquanto que para $P=2$ e $Q=1$ terá o aspecto de um oito. A Figura 6 mostra projecções destas trajectórias nos planos (p_i, q_i) e (q_1, q_2) . No caso de α ser um número racional a trajectória do sistema fica confinada a uma porção bem definida do espaço configuracional, dizendo-se que o

Figura 5

(a) Toro invariante para um sistema de dois osciladores e sistema de coordenadas generalizadas acção-ângulo. (b) Trajectória periódica no toro

mos das novas variáveis, as equações de Hamilton assumem a forma [19]

$$\dot{\theta}_i = \frac{\partial H}{\partial I_i} = \omega_i(I) \quad (12a)$$

$$i = 1, 2, \dots, f$$

$$\dot{I}_i = -\frac{\partial H}{\partial \theta_i} = 0 \quad (12b)$$

Figura 6

Projeções nos planos (a) (p_1, q_1) e (p_2, q_2) e (b) (q_1, q_2) de trajetórias para um sistema de dois osciladores lineares independentes; $\omega_1/\omega_2 = 1/2$ [11]

PI C_3 é do tipo isolante. Pelo contrário, se α for um número irracional então a órbita não fechará sobre si mesma (exceto para $t = \infty$, pois que pelo teorema de recorrência de Poincaré [1,20], a trajetória de qualquer sistema finito deverá eventualmente aproximar-se arbitrariamente perto do seu ponto inicial), pelo que preencherá densamente todo o espaço (q_1, q_2) delimitado pelas linhas de amplitude máxima (conhecidas por cáusticas: AB, BC, CD e DA) dos osciladores (Figura 7). Dado que os números racionais representam um subconjunto de medida nula no conjunto dos números reais, existirão, em geral, infinitamente mais toros com α irracional (PIs não-isolantes) do que com α racional (PIs isolantes). Como veremos a seguir, este aspecto é de grande importância em Mecânica Estatística.

Figura 7

Projeção no plano (q_1, q_2) de uma trajetória quasi-periódica para um sistema de dois osciladores lineares [equação (19)] cujo número de enrolamento, $\alpha = \omega_1/\omega_2$, é um número irracional [11]

5. Caos em sistemas dinâmicos

Sistemas perfeitamente integráveis como o que acabámos de descrever situam-se num extremo do espectro dos comportamentos possíveis em sistemas dinâmicos. Como vimos, as trajetórias de tais sistemas estão confinadas a toros f -dimensionais contidos no espaço de fase a $2f$ dimensões. Porém, como intuitivamente seria de esperar, os sistemas de interesse em Mecânica Estatística situam-se no outro extremo, isto é, são caracterizados por trajetórias do tipo ergódico ou mesmo de caoticidade superior.

Um sistema diz-se ergódico se as respectivas trajetórias preencherem uniformemente e densamente todo o espaço de fase compatível com o princípio da conservação da energia; as trajetórias estão, pois, confinadas apenas pela superfície de energia S_E . Como adiante se verá, a ocorrência de um comportamento dinâmico desta natureza poderá fundamentar a hipótese quasi-ergódica da Mecânica Estatística segundo a qual a média temporal de uma dada variável dinâmica é igual à média de ensemble ou de fase. Todavia, um tal comportamento revela-se insuficiente para explicar a irreversibilidade macroscópica; neste caso, o requisito mínimo de caoticidade exigido designa-se por mistura. São conhecidos sistemas mecânicos cujo grau de caoticidade é superior ao evidenciado pelos sistemas ergódicos e misturantes. A “flor do caos” da Figura 8 pretende ilustrar os vários níveis de caoticidade bem como os factos mais significativos (indicados nas folhas da respectiva flor) que aqueles tipos de caos são capazes de explicar. Repare-se na hierarquia (um pouco paradoxal numa flor do caos!) definida pelos tracejados; o tracejado (comportamento caótico) da flor localizada mais acima no ramo contém (implica) os tracejados (comportamentos) das que se lhe situam por baixo. Assim, um sistema de Bernoulli revela um comportamento perfeitamente aleatório (roleta) pelo que será ainda do tipo K, misturante e ergódico. No que se segue, restringe-se a análise aos sistemas ergódicos e misturantes, dado serem estes os de maior significado físico para o problema em estudo.

Seria de esperar, numa primeira análise, que os comportamentos de natureza ergódica ou superior fossem características de sistemas de osciladores não-lineares acoplados. Contudo, um importante teorema devido a Kolmogorov, Arnold e Moser (KAM) [2,3,6] mostra que, contrariamente àquela suposição, tais sistemas poderão nem sequer atingir o grau de ergodicidade. Com efeito, estudos analíticos efectuados por aqueles autores mostram que, se as frequências dos osciladores não estiverem relacionadas entre si por um conjunto de números inteiros (isto é, se não existir uma combinação linear daquelas frequências que se anule), então, em geral, a adição de uma perturbação anarmónica suficientemente pequena (em relação à energia total) ao Hamiltoniano não-perturbado (isto é, integrável) não bastará para o tornar ergódico. Assim, as trajetórias inicialmente confinadas, para o sistema não-perturbado, a toros N -dimensionais permanecerão em toros daquele tipo após introduzida tal perturbação. As restantes trajetórias evidenciarão, porém, um comportamento altamente caótico, podendo preencher densamente todo o espaço de fase de dimensão $2f-1$ associado à superfície de energia. Como resultado, o sistema, embora não-ergódico, não é decomponível em modos normais independentes. É possível que um comportamento análogo se verifique para valores racionais

"FLOR DO CAOS"

Figura 8

"flor do caos" ilustrando os vários níveis de caoticidade bem como os factos mais significativos que aqueles tipos de caos são capazes de explicar

de α , embora falte uma comprovação analítica. Existem, porém, numerosos estudos numéricos com osciladores acoplados, dos quais tem merecido especial destaque os efectuados com o Hamiltoniano de Hénon e Heiles [4] ($m_1 = 1$, λ e κ são constantes numéricas),

$$H(q,p) = (1/2) \sum_{i=1}^2 (p_i^2 + q_i^2) + \lambda q_1(q_2^2 + \kappa q_1^2), \quad (19)$$

onde as frequências dos osciladores para o sistema não perturbado ($\omega_1 = \omega_2 = 1$) estão interrelacionadas por

$$1 \cdot \omega_1 - 1 \cdot \omega_2 = 0. \quad (20)$$

Como as Figuras 9(a) e 9(b) mostram, a fracção da área de fase caracterizada por um comportamento regular (não-ergódico) diminui com o aumento da energia total E . Um comportamento semelhante tem sido observado com outros Hamiltonianos (Figura 10). É pois plausível esperar-se que para sistemas macroscópicos, a fracção da superfície de energia caracterizada por um comportamento não-ergódico não só diminua com E como desapareça inteiramente acima de uma dada energia crítica E_c [11-14].

A representação gráfica feita nas Figuras 9 e 10 merece uma breve explicação. De facto, sendo a hipersuperfície de energia caracterizada por três graus de liberdade, apenas será possível visualizar cortes na referida superfície mantendo fixo o valor de uma das variáveis do espaço de fase. No caso de $q_1 = 0$ designam-se tais secções por superfícies de secção de Poincaré ("Poincaré surfaces of section"). Um ponto na referida superfície fica inteiramente caracterizado pelo par (q_2, p_2) , pois que o valor de p_1 ficará definido, a menos do sinal, por

$$p_1 = \pm [2E - p_2^2 - f(\omega_2, 0)]^{1/2} \quad (21)$$

Figura 9

(a) Projeções de trajetórias quasi-periódicas ou regulares (A) e caóticas (B,C) no plano (q_1, q_2) para o Hamiltoniano de Hénon-Heiles [equação (19)]. (b) Superfícies de secção de Poincaré para as mesmas trajetórias de (a) [16]; coordenadas adimensionais

onde $f(q_2, p_2)$ representa o termo (perturbação) não-linear [veja-se, e.g., a equação (19)]. Assim, num sistema com estados ligados, a trajetória intersectará repetidas vezes aquela secção para $q_1 = 0$, metade das vezes com $p_1 > 0$ e outra metade com $p_1 < 0$. São estes pontos que estão representados nas superfícies das Figuras 9(b).

6. Formulação estatística do problema dinâmico macroscópico

É fácil aceitar-se a impossibilidade de um tratamento dinâmico do problema macroscópico por integração das respectivas equações do movimento. De facto, ter-se-ia o problema insuperável de integrar $2f \approx 2N \approx 10^{24}$ equações diferenciais de primeira ordem, além de ter que saber definir um igual número de condições iniciais! Surge, naturalmente, a necessidade de uma abordagem alternativa viável (o que não significa necessariamente simples!). Se se reconhecer agora a necessidade de especificar apenas um número restrito de variáveis macroscópicas (i.e., $P, T, \dots$) quando se define o estado termodinâmico dum sistema, tal significa que as formulações dinâmica e termodinâmica serão equivalentes apenas se se assumir um certo agrupamento das variáveis dinâmicas, por exemplo, tomando o seu valor mais provável ou estatístico. De tal análise ressalta ainda claramente a natureza grosseira da descrição termodinâmica em contraste com a natureza fina da descrição dinâmica.

Figura 10(a)

Figura 10(c)

Por outro lado, o resultado de uma medição experimental traduz, na realidade, uma média de uma dada variável dinâmica no intervalo de tempo que durou a medição. Pode, pois, aceitar-se que corresponde à média temporal da variável dinâmica ao longo da trajetória descrita pelo sistema naquele intervalo de tempo (não se aborda aqui o problema da existência da média

Figura 10(b)

Figura 10
Projeções, análogas às da Figura 9, de trajetórias quasi-periódicas (a,b) e caóticas (c) para o Hamiltoniano de uma molécula triatômica (ABC) aproximado pela soma de dois potenciais de Morse (V_M),

$$H(q_1, q_2) = (1/2\mu)(p_1^2 + p_2^2) + V_M(R_{AB}) + V_M(R_{BC}),$$

onde a massa reduzida μ é dada por $\mu = (\mu_{AC}\mu_{A,BC})^{1/2}$, e

$$V_M(R) = D_e[\exp(-2\beta(R-R_e)) - 2\exp(-\beta(R-R_e))],$$

e R_{AB} e R_{BC} representam as coordenadas interatômicas. As trajetórias quasi-periódicas das Figuras (a) e (b) correspondem a modos normais de vibração molecular (i.e., são caracterizadas por uma transferência completa da energia vibracional entre as ligações locais), enquanto que as da Figura (c) correspondem a modos locais de vibração. Analogamente, a trajetória caótica do gráfico superior da Figura (c) corresponde a um modo local de vibração, enquanto que a do gráfico inferior está associada a um modo normal. As trajetórias quasi-periódicas das Figuras (a) e (b) podem ainda ser agrupadas em três tipos: linha (cima), folha (centro) e caixa (baixo). (Resultados extraídos da referência [16])

temporal; veja-se, e.g., a referência [1]). Atendendo, agora, a que o tempo que decorre entre duas medições sucessivas é geralmente muito superior aos tempos de relaxação mais comuns, nele tendo ocorrido muitos milhões de colisões e vibrações moleculares, é, pois, plausível aceitar-se a substituição do problema dinâmico por um estatístico. Mas quais as bases teóricas de uma

tal substituição? E em que condições serão as duas médias acima referidas equivalentes? É este problema que examinamos a seguir.

Vimos já que caso existam PIs isolantes como C_3 (ver secção 4) com um número de enrolamento racional então a trajectória ficará confinada a uma superfície de dimensionalidade inferior à da energia (11), pelo que o locus da sua intersecção com a superfície de secção de Poincaré será uma curva contínua e fechada [Figura 11(a)]. Pelo contrário, a não existência de PIs isolantes para além de $C_1 = H(q,p)$, leva a que a trajectória preencha uniformemente a referida superfície de secção [Figura 11(b)]. neste caso, a distribuição dos pontos de intersecção na superfície de secção de Poincaré parecerá aleatória, embora assim o seja na verdade, dada a natureza determinística da trajectória. Esta é a situação encontrada em sistemas ergódicos.

Figura 11

Representação esquemática da superfície de secção de Poincaré para uma trajectória quasi-periódica (a) e outra ergódica (b)

Recorde-se agora que a evolução da trajectória é equivalente a aplicações sucessivas da secção de corte em si mesma: cada ponto daquela secção voltará a cruzá-la gerando um novo ponto, num instante posterior que pode variar consoante o ponto que se considere. Aqui, podemos encontrar a chave para a formulação do problema estatístico! De facto, se o sistema for ergódico, poder-se-á substituir o sistema dinâmico por uma colecção infinitamente grande de sistemas idênticos mas com fases distintas (ensemble), a que corresponderiam pontos infinitamente próximos e distribuídos densamente e uniformemente na secção de corte de Poincaré. A média temporal é, neste caso, idêntica à média de ensemble ou de fase.

7. Evolução temporal da densidade de ensemble

No caso de um sistema ergódico ou de natureza caótica superior, é, pois, legítimo falar de uma densidade de ensemble na superfície de energia, $\varrho = \varrho(q,p)$, tal que $\varrho(q,p)dqdp$ represente o número de pontos-sistemas contidos no elemento de volume $dqdp$. O ensemble mais simples designa-se por microcanónico sendo caracterizado pela função distribuição

$$\varrho(q,p) = C \quad \forall (q,p) \text{ em } S_E \quad (22)$$

a qual se pode supor normalizada *, i.e.,

$$\int_{\Gamma} \varrho(q,p)dqdp = 1. \quad (23)$$

Espera-se que a densidade de ensemble dependa do tempo, pois que os sistemas que constituem o ensemble evoluem no tempo. No entanto, demonstra-se pelo teorema de Liouville que o volume de um domínio (não nulo) do espaço de fase é um invariante do movimento natural do sistema mecânico [1]. De facto, tal volume é proporcional ao número de estados distintos permitidos pelo princípio da Incerteza de Heisenberg, não podendo, por isso, variar enquanto se exigir que cada um deles possua uma história dinâmica única. O fluido probabilístico, constituído pelos pontos-sistema, cujo movimento é induzido pelas equações de Hamilton, comporta-se, pois, como se fosse contínuo e incompreensível [1]. Assim, expande-se não com variação da densidade como o faria um gás real mas estendendo ramificações cada vez mais finas, longas e numerosas. Este mecanismo, que Boltzmann comparou ao processo de espalhamento de uma gota de tinta da china em água, encontra-se ilustrado na Figura 12 extraída de Layzer [21]. O teorema de Liouville pode ainda traduzir-se pela condição de que a densidade de ensemble deverá ser invariante [1], i.e.,

$$\frac{\partial \varrho(q,p)}{\partial t} = \{H, \varrho\}. \quad (24)$$

Uma expressão alternativa para o teorema de Liouville em termos do propagador ϕ_t é [1]

$$\varrho_t(q,p) = \varrho_0[\phi_{-t}(q,p)] \quad \text{todos os } t, \forall (q,p) \text{ em } S_E \quad (25)$$

onde ϱ_0 representa a densidade de ensemble no instante $t=0$.

8. Ergodicidade e mistura

Do exposto na secção 6 é plausível aceitar a igualdade das médias temporal e de ensemble no caso de um sistema ergódico; para uma demonstração rigorosa veja-se a referência [1]. Assim, se $A(q,p)$ representar uma dada variável dinâmica, tem-se [para a trajectória iniciada em (q^0, p^0)]

$$\bar{A}(q^0, p^0) = \langle A \rangle_E \quad (26)$$

* Embora a integração seja estendida a todo o espaço de fase Γ ela restringe-se na realidade a S_E , pois que $\varrho(q,p) = 0$ se $H(q,p) \neq E$; no que se segue omite-se, por razões de simplicidade, a distribuição de Dirac $\delta[E-H(q,p)]$ no integrando.

Figura 12

Representação esquemática da evolução do fluido probabilístico no espaço de fase [21]. Note-se que para um sistema de N partículas ter-se-á um hipervolume a $6N$ dimensões, tomado aqui como uma esfera por razões de simplicidade

com

$$\bar{A}(q^0, p^0) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{\tau} \int_0^\tau A[\phi_t(q^0, p^0)] dt \right] \quad (27)$$

$$\langle A \rangle_E = \frac{\int_{\Gamma} A(q, p) dq dp}{\int_{\Gamma} dq dp} \quad (28)$$

Para que se verifique a igualdade das médias temporal e de ensemble é, pois, necessário que a primeira (27) seja independente da trajetória, logo, do ponto inicial (q^0, p^0) . Mais formalmente, se existir um domínio (M) de S_E para cujos pontos aquela condição não se verifique, então ter-se-á

$$\int_M dq dp = 0 \quad (29)$$

i.e., aquele conjunto de pontos deverá ter medida nula. Pode ainda provar-se que a densidade de ensemble microcanônica é a única representativa de um ensemble invariante, i.e., um para o qual se verifique a condição $\varrho[\phi_t(q, p)] = \varrho(q, p)$, $\forall(q, p)$ em S_E se, e só se, o sistema for ergódico em S_E [1]. A Termodinâmica Estatística encontra, assim, fundamentada a hipótese quasi-ergódica em termos da Dinâmica Molecular!

Uma reflexão sobre o significado da equação (27) leva, contudo, ao reconhecimento de que a igualdade das médias temporal e de ensemble apenas está garantida para valores assintóticos de τ , logo, intervalos de tempo infinitos. Como explicar, pois, que a Termodinâmica Estatística seja tão bem sucedida, mesmo em condições drasticamente diferentes daquelas? Equivalentemente, como explicar a existência de tempos de relaxação finitos?

É plausível associar a existência (ou não) de tempos de relaxação finitos ao comportamento relativo de trajetórias cujas condições iniciais difiram infinitesimal-

mente entre si. A Figura 13 ilustra dois tipos de comportamento bastante distintos [8]. Num caso a separação entre as trajetórias aumenta linearmente com t , enquanto no outro tal separação diverge exponencialmente. No primeiro caso será de esperar que um ensemble inicialmente não-microcanônico (i.e., não representativo de um sistema isolado em equilíbrio) evolua infinitamente devagar para o ensemble microcanônico ou mesmo nunca atinja a microcanonicidade. O contrário será, porém, de esperar no caso de trajetórias exponencialmente divergentes. Refira-se, a propósito, que os resultados da Figura 13 foram obtidos para o Hamiltoniano de Hénon-Heiles considerando um separação inicial das trajetórias igual a 10^{-7} unidades [8]; as trajetórias linearmente divergentes foram iniciadas numa região de comportamento regular ou quasi-periódico, enquanto que as exponencialmente divergentes foram iniciadas numa região de comportamento caótico. Tudo se passa, pois, como se os osciladores esquecessem exponencialmente depressa o seu estado inicial nas regiões de instabilidade de Kolmogorov-Arnold-Moser.

Figura 13

Representação semi-logarítmica da distância de separação em função do tempo para quatro pares de trajetórias. As duas curvas superiores são representativas de uma divergência exponencial da distância de separação com t enquanto que as duas inferiores mostram um aumento linear daquela distância com t [8]

Um critério alternativo para distinguir aqueles dois tipos de comportamento baseia-se no cálculo do espectro de potência das trajetórias, i.e., o espectro proveniente de uma análise de Fourier. No caso de um comportamento quasi-periódico aquele espectro é discreto e constituído por riscas bem definidas, enquanto que para uma trajetória caótica o espectro de potência é difuso e possivelmente contínuo. A Figura 14 ilustra o espectro de potência assim obtido para um sistema de dois osciladores acoplados [12].

Matematicamente, um sistema evoluirá para um estado de equilíbrio se satisfizer a chamada condição de

Figura 14

Espectros de potência $I(\omega)$ vs ω [12],

$$I(\omega) = (1/2\pi) \lim_{T \rightarrow \infty} (1/T) \left| \int_{-T/2}^{+T/2} f(t) \exp(-i\omega t) dt \right|^2$$

da coordenada $(q_1 + q_2)$ para: (a) trajetória quasi-periódica no Hamiltoniano de Hénon-Heiles (19), e (b) trajetória caótica no mesmo Hamiltoniano

mistura (designando-se o sistema por misturante), i.e., para quaisquer funções $f(q,p)$ e $g(q,p)$ cujos quadrados são integráveis em S_E verifica-se a igualdade [1,7,15]

$$\lim_{t \rightarrow \pm \infty} \int_{\Gamma} f(q,p) g[\phi_{-t}(q,p)] dq dp = \frac{\int_{\Gamma} f dq dp \int_{\Gamma} g dq dp}{\int_{\Gamma} dq dp}. \quad (30)$$

Com efeito, se, para $t=0$, $g = \pi_0$ representar a densidade de ensemble do estado não em equilíbrio, tem-se, atendendo a (25) e (30),

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int_{\Gamma} f(q,p) \rho_0[\phi_{-t}(q,p)] dq dp = \langle f \rangle_E \quad (31)$$

o que prova que a média de ensemble de f evolui para a média de ensemble microcanônica; logo, as observâncias de um sistema misturante relaxam para os correspondentes valores de equilíbrio. Um processo alternativo de definir a condição de mistura equivale a impor que a função de correlação

$$\langle f(q,p) g[\phi_t(q,p)] \rangle - \langle f(q,p) \rangle \langle g[\phi_t(q,p)] \rangle = 0 \quad (32)$$

evolua para zero quanto $t \rightarrow \infty$. Em termos simples, tudo se passa como se se obrigasse a que o domínio G , caracterizado pela função distribuição $g(q,p)$, fosse de tal modo misturado com o domínio F , caracterizado por $f(q,p)$, que a sobreposição entre eles fosse dada pelo produto do volume de F multiplicado pela fracção do volume de G . Assim, ϕ_t misturaria G uniformemente em S_E eliminando qualquer estrutura inicial; no processo de mistura de dois líquidos, ilustrado na Figura

15 extraída de Arnold e Avez [22], pode encontrar-se uma imagem física elucidativa.

A divergência exponencial das trajetórias pode ainda estar na base de uma explicação da irreversibilidade

Figura 15

Um processo familiar de mistura: preparação de um cocktail líquido [22]

encontrada em sistemas macroscópicos. Aqui a questão é: se as leis que governam as interações a nível microscópico não distinguem o passado do futuro (pois são simétricas em relação a t), como explicar a evolução irreversível para o estado de equilíbrio em sistemas macroscópicos? Ou, como ilustra a Figura 16 extraída de Layzer [21]: porque é que não será plausível esperar que as moléculas de um perfume retornem ao frasco uma vez no exterior? Obviamente que se poderá argu-

Figura 16

Um processo familiar de irreversibilidade macroscópica: a evaporação de um perfume [21]

mentar que tal resulta de uma violação da simetria temporal nas equações do movimento ao nível microscópico (note-se que a simetria temporal, T , a conjugação de carga, C , e a paridade, P , são tidas como as três simetrias fundamentais necessárias para a compreensão das leis básicas da Natureza [23]). Uma tal explicação deve, porém, ser tida como pouco plausível pois que processos de violação da simetria temporal são extremamente raros e apenas observados, em física das partículas, com mesões K [23]. Muito mais realista será aceitar que, mesmo no caso de se inverterm as velocidades de todas as partículas, o sistema não regressará ao ponto de partida (obviamente com as velocidades invertidas) simplesmente porque o regime dinâmico é caracterizado por trajetórias exponencialmente divergentes, pelo que quaisquer perturbações exteriores seriam inevitavelmente ampliadas exponencialmente. E a nível computacional seria viável uma tal experiência? A resposta continua a ser negativa pois que aqui o papel das perturbações exteriores é desempenhado pelos erros de truncatura inerentes à representação dos números! Ficará talvez a pergunta: será possível provar as condições de mistura em sistemas mecânicos? A resposta é afirmativa, embora apenas para o caso de um gás de esferas rígidas tal demonstração analítica da condição de mistura seja conhecida! E, mesmo neste caso, Sinai [5] precisou de 70 páginas de difícil matemática!

Refira-se finalmente que a estrutura complicada associada aos movimentos regulares e caóticos não é exclusiva dos sistemas dinâmicos. Por exemplo, considere-se a aplicação definida pela transformação linear $[Z_{n+1} = \phi Z_n \pmod{1}]$ [21]

$$x_{n+1} = x_n + y_n \pmod{1} \quad (33)$$

$$y_{n+1} = x_n + 2y_n$$

que representa a projecção do quadrado unitário em si mesmo, portanto, com preservação da área como sucede em sistemas hamiltonianos (de facto, bastará notar que o Jacobiano de transformação $|\partial(x_{n+1}, y_{n+1})/\partial(x_n, y_n)| = 1$). Dado que os valores próprios da matriz propagadora são dados por $\exp(\theta)$, com $2\cosh(\theta) = 3$, será ainda de esperar que aquela área evolua de um modo exponencial. noutros termos, aquela aplicação deve satisfazer a condição da mistura. Que assim é parece ilustrar a Figura 17 extraída de Arnold e Avez [22] na qual se mostram as duas primeiras iterações no processo de mistura de um gato!

9. Conclusões

Devido à complexidade matemática e grau de abstracção, a Teoria Ergódica permaneceu durante mais de metade do presente século como algo irrelevante, senão nocivo, para o desenvolvimento da Mecânica Estatística. Porém, o facto de estudos dinâmicos perfeitamente determinísticos terem revelado comportamentos incrivelmente caóticos levou a um ressurgimento notável da actividade científica neste domínio durante as duas últimas décadas. Acresce que o estudo da estrutura do caos é de interesse para outras ciências além da Química, Física e Matemática, nomeadamente a Astronomia, Biologia e Economia! Tal facto encon-

Figura 17
Exemplo de uma aplicação misturante, revelando as duas primeiras iterações no processo de mistura de um gato! [22]

tra-se realçado com a organização, em 1977, de uma conferência interdisciplinar sobre caoticidade em sistemas Hamiltonianos clássicos e quânticos [9]. Neste artigo pretendemos mostrar que o comportamento postulado para os sistemas macroscópicos através da hipótese quasi-ergódica da Mecânica Estatística pode ser encontrado em sistemas infinitamente mais simples constituídos por osciladores acoplados. Além disso, mostramos como conciliar a dinâmica molecular determinística com o comportamento irreversível dos sistemas macroscópicos. São estes problemas que conferem ao estudo dos fundamentos da Mecânica Estatística todo o seu fascínio e desafio.

REFERÊNCIAS

- [1] Khinchin, A.I., Mathematical Foundations of Statistical Mechanics, Dover, 1949; Hirschfelder, J.O., Curtiss, C.F., e Bird, R., Molecular Theory of Gases and liquids, Wiley, 1954; Farquhar, I.E., Ergodic Theory in Statistical Mechanics, Interscience Publi-

hers, 1964; Penrose, O., Foundations of Statistical Mechanics, Pergamon, Oxford, 1970.

[2] Moser, J., Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, II, Math. Phys. Kl., (1962) 1.

[3] Arnold, V.I., Russ. Math. Surv., **18** (1963) 9.

[4] Hénon M., e Heiles, C., Astron. J., **69** (1964) 73.

[5] Sinai, Ya. G., Russ. Math. Rev., **25** (1970) 137.

[6] Ford, J., Adv. Chem. Phys., **24** (1973) 155.

[7] Lebowitz, J., e Penrose, O., Phys. Today, **26** (Fevereiro 1973) 23.

[8] Ford, J., Lectures in Statistical Physics, Schieve, W., e Turner, J.S., eds., Springer Verlag, 1974.

[9] Casati, G., e Ford, J., Stochastic Behaviour in Classical and Quantum Hamiltonian Systems, Lecture Notes in Physics, Vol. 93, Springer-Verlag, 1977.

[10] Noid, D.W., Koszykowski, M.L., e Marcus, R., J. Chem. Educ., **57** (1980) 524.

[11] Rice, S., in Quantum Dynamics of Molecules, Woolley, R., ed., Plenum, 1980, p. 257.

[12] Noid, D.W., Koszykowski, M.L., e Marcus, R., Ann. Rev. Phys. Chem., **32** (1981) 267.

[13] Brumer, P., Adv. Chem. Phys., **481** (1981) 201.

[14] Tabor, M., Adv. Chem. Phys., **46** (1981) 73.

[15] Crawford, J.D., Lott, J., e Riecke, H., Am. J. Phys., **50** (1982) 363.

[16] Nalewajski, R.F., e Wyatt, R.E., Chem. Phys., **81** (1983) 357.

[17] Brickmann, J., Pfeifer, R., e Schmidt, P.C., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **88** (1984) 382.

[18] Forst, W., Theory of Unimolecular Reactions, Academic Press., 1973.

[19] Hase, W.H., J. Chem. Educ., **60** (1983) 379.

[20] Goldstein, H., Classical Mechanics, Addison-Wesley, 2.^a ed., 1980; Percival, I., Introduction to Dynamics, Cambridge University Press, 1982.

[21] Layzer, D., Scient. Am., 1975 (Dezembro), p. 56.

[22] Arnold, V.I., e Avez, A., Ergodic Problems of Classical Mechanics, Benjamin, New York, 1968.

[23] Overseth, O.E., Scient. Am., 1969 (Outubro), p. 89.

BALANÇAS ELECTRÓNICAS

[JAPÃO]

- * Analíticas
- * De precisão (escala dupla)
- * Compactas "pessoais"
- * De contagem
- * Para pesagem de animais
[até 2.000 gr]
- * Impressoras / Tratamento de dados
- * Para medição do teor de humidade

REPRESENTANTES EXCLUSIVOS:

VIARA COMERCIAL (MÁQUINAS), LDA

'Sede : telef. 683763, 671351, 671352 (Porto)

telex 26602 VIARA P

Filial : telf. 804551 e 804552 (Lisboa)

TEMOS PARA DAR: QUALIDADE — SERVIÇO COMPETÊNCIA
APRESENTAMOS EM PORTUGAL OS MAIS CONCEITUADOS
INSTRUMENTOS ANALÍTICOS PARA A INDÚSTRIA
E A INVESTIGAÇÃO

IZASA PORTUGAL

DIVISÃO ANALÍTICA

Electroforese vertical e horizontal, Focagem isoeléctrica, Cromatografia líquida
H. P. L. C. — CALORIMETRIA

Contadores Gama, Contadores Beta, Luminómetros

Analísadores de Aminoácidos e Péptidos, Espectrofotómetros UV/visível

Picnómetros, Porosímetros, Analísadores de áreas superficiais, Contadores de partículas

SHIMADZU CORPORATION

Espectrofotómetros IR, Espectrofluorímetros, Absorção Atómica

**NICOLET
ANALYTICAL
INSTRUMENTS**

IR-FT, NMR, Difrakção Raios-X

Análise de águas

Centrifugas

**GARDNER
NEOTEC**
Division

Espectrofotómetros infravermelho próximo, colorímetros

Aparelhos de Kjeldahl, Soxhlet, Fibertecs e análises por FIA

Estufas, Muflas, Fornos, PH-meter e outros

AGUARDAMOS A VOSSA SOLICITAÇÃO.

ESTAMOS EM LISBOA:

Av. Ventura Terra, 15, retaguarda, 1.º — Telef. 7 58 77 28 - 7 58 07 40 - Telex 42536 -1600 LISBOA

E NO PORTO: Largo Soares dos Reis, 50 — Telef. 30 66 71 — Telex 26799 — 4400 VILA NOVA DE GAIA