



Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física Gleb Wataghin

Arthur Mendonça Faria

**Estudo sobre as Flutuações Induzidas por Banhos
Térmicos Finitos**

CAMPINAS
2018

Arthur Mendonça Faria

**Estudo sobre as Flutuações Induzidas por Banhos Térmicos
Finitos**

Dissertação apresentada ao Instituto de Física
Gleb Wataghin da Universidade Estadual de
Campinas como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Mestre em Física, na área
de Física.

Orientador: Prof. Dr. Marcus Vinicius Segantini Bonança

Este exemplar corresponde à versão final da
Dissertação defendida por Arthur
Mendonça Faria e orientada pelo Prof. Dr.
Marcus Vinicius Segantini Bonança.

CAMPINAS
2018

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CNPq, 134590/2016-3

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin
Lucimeire de Oliveira Silva da Rocha - CRB 8/9174

F225e Faria, Arthur Mendonça, 1992-
Estudo sobre as flutuações induzidas por banhos térmicos finitos / Arthur Mendonça Faria. – Campinas, SP : [s.n.], 2018.

Orientador: Marcus Vinicius Segantini Bonança.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin.

1. Termodinâmica de sistemas em não-equilíbrio. 2. Teoria de banho de calor finito. 3. Sistemas mesoscópicos. 4. Física estatística. I. Bonança, Marcus Vinicius Segantini, 1977-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física Gleb Wataghin. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: A study on the fluctuations induced by finite thermal baths

Palavras-chave em inglês:

Nonequilibrium thermodynamics

Finite heat bath theory

Mesoscopic systems

Statistical physics

Área de concentração: Física

Titulação: Mestre em Física

Banca examinadora:

Marcus Vinicius Segantini Bonança [Orientador]

Frederico Borges de Brito

Ricardo Luís Doretto

Data de defesa: 17-12-2018

Programa de Pós-Graduação: Física

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **ARTHUR MENDONÇA FARIA – RA 122013** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 17 / 12 / 2018.

COMISSÃO JULGADORA:

- Prof. Dr. Marcus Vinicius Segantini Bonança – Orientador – DFMC/IFGW/UNICAMP**
- Prof. Dr. Frederico Borges de Britto – IFSC/USP**
- Prof. Dr. Ricardo Luis Doretto – DFMC/IFGW/UNICAMP**

OBS.: Informo que as assinaturas dos respectivos professores membros da banca constam na ata de defesa já juntada no processo vida acadêmica do aluno.

Aos meus pais, Antonio e Fátima, aos meus irmãos, Catherine e Thomaz e a todos aqueles que caminharam comigo nessa breve jornada que é a vida.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que, de forma direta ou indireta, contribuíram nesses quase sete anos de caminhada aqui na Unicamp e desde já gostaria de pedir desculpas àqueles que se sintam injustiçados por não terem seus nomes mencionados nesse agradecimento. Saibam que todos vocês, independente disso, ocupam parte no meu coração.

Primeiramente, gostaria de agradecer ao meu orientador, prof. Dr. Marcus Vinicius Segantini Bonança. Professor, devo muito ao senhor não só por ter me aceitado, como também por ter acreditado em mim em uma época de descrença pessoal. Saiba que as longas conversas que tivemos foram substanciais na construção desse trabalho e que o senhor tem sido o exemplo de profissional que pretendo um dia me tornar. "Espero não ter decepcionado".

Aos diversos amigos e amigas que tive o prazer de fazer ao longo dessa breve jornada como físico. Gostaria de agradecer em especial à Laryssa, ao David, à Maíra, ao Gabriel Weiderpass e ao Alexssandre. A companhia de vocês foi essencial para estar onde eu estou hoje, obrigado pelo suporte, pela paciência, pelo carinho e principalmente pelos momentos juntos. "Vocês são especiais!" Gostaria também de agradecer ao pessoal da salinha: Luiz, Rodolfo, René, Elohim, Helder, Thaís, William, Lisan e ao pessoal do grupo de pesquisa: Artur, Pierre, Otávio e Thiago pelas discussões sobre física e pelas risadas dadas. Agradeço também aos amigos Gabriella, Gabriel Gazzinelli e aos meus amigos de Rio Bonito - RJ, minha cidade natal, por todos os momentos juntos. "Galera, independente para aonde eu vá, carrego comigo cada um de vocês."

Em especial, gostaria de não só agradecer aos meus pais, Antonio e Fátima, como também dedicar esse trabalho a eles. Durante esses vinte e seis anos, suas vidas se resumiram basicamente na construção do meu futuro e do futuro dos meus irmãos. Só Deus sabe todo o suor e cansaço necessários para não ter faltado nada para mim e para meus irmãos em todos esses anos. Sou grato por tudo que foi feito diante dos meus olhos e, especialmente, por tudo que foi feito em silêncio. "Esse trabalho também é de vocês!" Gostaria de dedicar também esse trabalho aos meus irmãos, Catherine e Thomaz, e aos vinte e três anos que trilhamos juntos. Saibam que sou grato pela presença e pela amizade sólida que distância alguma afasta. "Amo vocês!" Aos tios, às tias, aos primos e às primas que estiveram acompanhando com olhares atentos minha jornada aqui em campinas e também aos meus avós por terem vencido a vida sofrida que tiveram. "Quem diria que de uma realidade tão pouco próspera, poderia ter surgido um cientista?!"

Por fim, deixo aqui também meus agradecimentos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) pelo financiamento (134590/2016-3), algo que tem sido cada vez mais escasso nesses anos sombrios em que ciência brasileira e principalmente a universidade pública se encontram.

Resumo

A análise das flutuações geradas por um reservatório térmico produziu inúmeros resultados ao longo da história da Física que vão desde a própria verificação da hipótese atômica, passam pelos fenômenos críticos, até os mais recentes avanços na descrição dos processos termodinâmicos fora do equilíbrio. Em todos esses resultados, assume-se ou verifica-se que o reservatório térmico é um sistema que, para todos os fins, possui um número infinito de graus de liberdade. Por outro lado, pouco se sabe sobre as flutuações induzidas por banhos térmicos finitos. Motivados por trabalhos teóricos e experimentais recentes, analisamos as flutuações de equilíbrio e de não-equilíbrio causadas por um banho finito de dinâmica determinística e caótica quando acoplado fracamente a um sistema de interesse, cujo sistema total é aproximadamente ergódico.

Com respeito às flutuações de equilíbrio, caracterizamos a distribuição do sistema de interesse e invocamos o teorema do calor, originalmente proposto por Clausius e formulado por Boltzmann em termos de valores médios de quantidades físicas, na descrição da entropia desse *ensemble*. Definida a entropia, testamos o teorema para um determinado modelo clássico. Em um segundo momento, estudamos as flutuações características do estado de não-equilíbrio do sistema. Buscamos verificar se o Teorema Flutuação para banhos finitos é capaz de descrever propriedades da distribuição de trabalho de um modelo apenas efetivamente ergódico.

Em ambos os casos, utilizamos uma abordagem fenomenológica no tratamento dos resultados, preocupando-nos em verificar a concordância entre resultados numéricos e estimativas analíticas.

Palavras-chave: termodinâmica de sistemas em não-equilíbrio, teoria de banho de calor finito, sistemas mesoscópicos, física estatística.

Abstract

The analysis of fluctuations generated by a thermal reservoir has produced many results throughout the history of physics, ranging from the verification of the atomic hypothesis, running through critical phenomena to the most recent advances in the description of nonequilibrium thermodynamic processes. In all these results, one assumes or verifies that the thermal reservoir is a system that, for all intents and purposes, has an infinite number of degrees of freedom. On the other hand, little is known about the fluctuations induced by finite thermal baths. Motivated by recent theoretical and experimental works, we analyze the equilibrium and non-equilibrium fluctuations caused by a finite bath of deterministic and chaotic dynamics when weakly coupled with a system of interest whose total system is approximately ergodic.

Regarding the equilibrium fluctuations, we characterize the distribution of the system of interest and invoke the heat theorem, originally proposed by Clausius and formulated by Boltzmann in terms of average values of physical quantities, in describing the entropy of this *ensemble*. Once we define the entropy, we test the theorem for a given classical model. In a second moment, we study the characteristic fluctuations of the non-equilibrium state of the system. We tried to verify if the fluctuation theorem for finite baths is able to describe properties of the distribution of work of a model only effectively ergodic.

In both cases, we use a phenomenological approach in the treatment of the results, being concerned to verify the agreement between numerical results and analytical estimates.

Keywords: nonequilibrium thermodynamics, finite heat bath theory, mesoscopic systems, statistical physics.

Lista de Figuras

1.1	Representação esquemática do teorema de Liouville	22
1.2	Representação esquemática de duas superfícies de energia constante	31
2.1	Secções de Poincaré da hamiltoniana quártica do banho \mathcal{H}_B	37
2.2	Representação esquemática da hipótese ergódica	39
2.3	Função de correlação normalizada para distintas energias do banho	42
2.4	Evolução temporal dos valores médios de K_B e V_B	45
2.5	Propriedade de reescala para distintas energias do banho caótico	47
2.6	Representação esquemática do modelo completo	48
2.7	Relaxação do sistema de interesse em contato com o banho térmico, caótico e finito	50
3.1	Representação esquemática do protocolo realizado no sistema de interesse	61
3.2	Distribuição de energia de equilíbrio do sistema	63
3.3	Estimativa do tempo de relaxação do oscilador harmônico e esquematização do protocolo realizado na constante da mola k	64
3.4	Teste qualitativo do teorema do calor para o modelo adotado	66
4.1	Representação esquemática dos processos adotados no teorema flutuação teorema flutuação para reservatórios usuais	69
4.2	Representação esquemática dos processos adotados no teorema flutuação para banhos finitos	72
4.3	Esquematização do protocolo linear realizado na constante da mola k	78
4.4	Distribuição de trabalho para o processo de ida.	78
4.5	Distribuições de trabalho para o protocolo reverso	80
4.6	Distribuição de trabalho para o processo de volta, após uma reflexão no eixo x	81
4.7	Distribuições de trabalho no protocolo de ida e no protocolo reverso	81
4.8	Teste da divisão entre as distribuições de trabalho	82
4.9	Divisão entre as distribuições de trabalho	84

Lista de Tabelas

2.1	Regimes dinâmicos da HQ para diferentes valores do parâmetro a	38
2.2	Valores obtidos no ajuste da função de correlação $C(t)$	41
2.3	Valores numéricos e analíticos obtidos para $C(0)$	41
2.4	Valores de energia de equilíbrio	49
3.1	Valores obtidos no ajuste do histograma de energia do sistema	63
4.1	Valores obtidos de α no ajuste pela curva $f(\mathcal{W})$ aos resultados numéricos obtidos na divisão entre as distribuições de trabalho	83

Sumário

Introdução	12
1 Conceitos Preliminares	14
1.1 Termodinâmica	14
1.2 Mecânica Estatística de Equilíbrio	18
1.2.1 Dinâmica Hamiltoniana	20
1.2.2 Ensembles de Equilíbrio	23
1.3 O Teorema do Calor	25
1.4 Acoplamento Fraco	29
2 Caracterização do Modelo	35
2.1 Caos em Sistemas Clássicos	36
2.2 Caracterização do Banho	40
2.2.1 A Propriedade de Reescala	44
2.3 Equilíbrio Térmico via Banho Caótico Finito	48
3 Teorema do Calor	52
3.1 Caracterização da Distribuição de Equilíbrio	52
3.2 Teorema Adiabático e o Cálculo da Temperatura Final	58
3.3 Tratamento Numérico	62
4 Teorema Flutuação para Banhos Finitos	68
4.1 Teorema Flutuação para Banhos Térmicos Usuais	68
4.2 Teorema Flutuação para Banhos Térmicos Finitos	71
4.3 Tratamento Numérico	77
5 Conclusões e Perspectivas	85
Bibliografia	90
A Integrador Simplético de Quarta Ordem	91
B Cálculo de Grandezas do Espaço de Fases da HQ	93
C Propriedade de Reescala da HQ	96
D Banhos Finitos e Grandezas Médias	98

Introdução

As flutuações induzidas por um reservatório térmico são um dos fenômenos físicos mais estudados até hoje. Sua importância histórica pode ser reconhecida na formulação da teoria cinética dos gases [1, 2], na comprovação da hipótese atômica através do estudo do movimento browniano [3] e, mais recentemente, na compreensão das transições de fase [4] e dos fenômenos fora do equilíbrio [5–8]. Em todos esses casos, considera-se que o reservatório térmico é um sistema que possui, para todos os efeitos, um número de graus de liberdade infinitamente maior do que o próprio sistema de interesse.

O estudo das flutuações de equilíbrio para sistemas macroscópicos é bem estabelecido pela Mecânica Estatística [9]. Originalmente, ela foi formulada como uma saída para a impossibilidade de determinar as condições iniciais ou até mesmo de encontrar a solução das equações do movimento microscópicas do sistema. No entanto, desenvolvimentos teóricos e experimentais recentes motivaram a investigação das flutuações geradas por banhos finitos [10–18], extrapolando essa teoria para a situação em que sistemas de poucos graus de liberdade são considerados.

Nesse regime, o banho, com o qual o sistema de interesse está acoplado, possui poucos graus de liberdade e, diferentemente do que é observado em reservatórios usuais, ele é influenciado pelo acoplamento. Contudo, sabe-se que fenômenos bem conhecidos de reservatórios usuais, como dissipação e termalização, ainda podem ser observados nesse regime totalmente novo [19–22]. Uma outra característica marcante desse novo regime é que a distribuição canônica já não é a escolha óbvia na descrição do estado de equilíbrio do sistema. Sob certas condições, pode-se mostrar que a distribuição de equilíbrio do sistema com um banho finito é dada por uma lei de potência [23, 24]. Assim, à luz do teorema do calor, originalmente introduzido no século XIX por Clausius no contexto de sistemas termodinâmicos e posteriormente formulado por Boltzmann em termos de valores médios de quantidades físicas conhecidas [25], podemos estudar as flutuações de equilíbrio do sistema quando acoplado a um banho térmico finito, permitindo-nos definir grandezas termodinâmicas como entropia [24, 26–28] em escalas mesoscópicas.

Apesar do sucesso no estudo de flutuações de equilíbrio, as flutuações do sistema também podem ser caracterizadas em seu regime de fora do equilíbrio. A preocupação com fenômenos fora do equilíbrio vem desde Boltzmann [29] com a elaboração da equação de transporte, em que, basicamente, é tratada a irreversibilidade exibida por um sistema macroscópico através da dinâmica reversível de seus constituintes microscópicos. Embora não tão bem consolidada como a mecânica estatística de equilíbrio, há atualmente, no contexto de reservatórios usuais, alguns teoremas que se aplicam à descrição das flutuações do sistema de interesse em regimes arbitrariamente fora do equilíbrio [5–8]. Em escalas mesoscópicas, por outro lado, se sabe muito pouco sobre essas flutuações. Ainda que haja um análogo do teorema flutuação para banho finitos, as condições de validade desse teorema são bastante restritas [24].

Nesse trabalho, analisamos as flutuações de equilíbrio e não-equilíbrio causadas por um banho térmico finito de dinâmica determinística e caótica quando acoplado

fracamente a um sistema de interesse, sendo o sistema total isolado e aproximadamente ergódico. No que segue, explicitamos quais são as questões que pretendemos abordar dentro da problemática exposta anteriormente.

Estrutura da tese e objetivos

Nossos principais objetivos com esse trabalho são:

- A partir de um modelo clássico, estudar o processo de termalização do sistema de interesse quando em contato com um reservatório térmico finito e caótico.
- Encontrar a expressão para a entropia termodinâmica do sistema de interesse a partir do teorema do calor e testar fenomenologicamente o teorema para o modelo adotado.
- Aplicar o teorema da flutuação para reservatórios térmicos finitos, considerando o modelo estudado, e verificar a concordância entre os resultados numéricos e analíticos.

O conteúdo está distribuído em quatro dos cinco capítulos que constituem esse trabalho. No capítulo 1, **Conceitos Preliminares**, apresentamos uma coleção de conceitos que utilizamos no decorrer do texto. No capítulo 2, **Caracterização do Modelo**, listamos algumas características fundamentais do banho finito adotado e ilustramos a equilíbrio para o modelo clássico mencionado. Já nos capítulos 3, **Teorema do Calor**, e 4, **Teorema Flutuação para Banhos Finitos**, discutimos substancialmente os resultados alcançados.

Por fim, no capítulo 5, **Conclusões e Perspectivas**, resumimos e discutimos novamente os principais resultados do trabalho.

Capítulo 1

Conceitos Preliminares

Nesse capítulo, iremos fazer uma breve apanhado dos conceitos relevantes para o desenvolvimento desse trabalho. O capítulo é dividido em quatro seções: Termodinâmica (seção 1.1), Mecânica Estatística de Equilíbrio (seção 1.2), Teorema do Calor (seção 1.3) e Acoplamento Fraco (seção 1.4). Em particular, na apresentação dos conteúdos relativos à primeira e à segunda seção, iremos nos basear nas referências [30–32] e [32–35], respectivamente. Por fim, vale lembrar que o trabalho desenvolvido considera somente sistemas clássicos, portanto, toda teoria aqui apresentada segue a mesma direção.

1.1 Termodinâmica

A termodinâmica oferece uma descrição macroscópica do sistema de interesse através da definição de quantidades físicas que caracterizam seu macroestado e que, de maneira geral, são comuns a qualquer tipo de sistema.

Historicamente, a termodinâmica surgiu antes que a estrutura interna da matéria fosse de fato compreendida, sendo seus primeiros avanços obtidos empiricamente. De fato, a termodinâmica deu seus primeiros passos com Sadi Carnot, que trabalhou na procura por uma máquina térmica que tivesse a maior eficiência. Os resultados da termodinâmica estão de certa forma contidos nas chamadas leis da termodinâmica. Aqui, vamos nos concentrar somente na primeira e na segunda lei.

- **Primeira Lei da Termodinâmica:**

A formulação da primeira lei nos remete ao século XIX onde diversos nomes como James Prescott Joule, Julius Robert Mayer e Hermann von Helmholtz, estabeleceram fenomenologicamente uma equivalência entre trabalho e calor. De forma geral, a primeira lei trata essencialmente da conservação de energia em sistemas termodinâmicos¹, alegando a impossibilidade de se construir uma máquina que crie energia. É estabelecido que a variação de energia de um sistema que é levado de um determinado estado **A** a um determinado estado **B** é dada basicamente pela quantidade de energia que o sistema troca durante esse processo com o seu entorno. Essas quantidades de energia são quantificadas em calor Q e trabalho W . A primeira lei na forma diferencial é expressa como

¹Ou seja, sistemas que são caracterizados por variáveis macroscópicas como pressão, volume, temperatura e etc.

$$dU = \delta Q + \delta W, \quad (1.1)$$

onde dU caracteriza a mudança de energia interna, δQ a energia acrescida ao sistema na forma de calor e δW o trabalho realizado no sistema durante uma transformação. É importante mencionar que δQ e δW são diferenciais inexatas, enquanto dU é uma diferencial exata. A diferença entre os tipos de diferencial é motivada pela natureza das variáveis U , Q e W . É sabido que uma diferencial é chamada de exata quando sua integral depende somente dos limites de integração e inexata quando a integração depende do caminho adotado. Assim, para Q e W utilizam-se diferenciais inexatas, uma vez que caracterizam a energia transferida durante um determinado processo e não o estado do sistema em si. Em contraste, a energia interna U é uma variável de estado do sistema, não apresentando qualquer dependência com o processo em si.

Em geral, a primeira lei vale tanto para processos reversíveis quanto para processos irreversíveis, que serão definidos mais adiante.

- **Segunda Lei da Termodinâmica:**

Originalmente, a segunda lei foi introduzida no estudo da eficiência de máquinas térmicas, onde o objetivo era determinar a possibilidade das máquinas realizarem trabalho única e exclusivamente a partir do calor extraído de uma fonte a uma dada temperatura. O questionamento nasce da observação do processo reverso, na qual é bem sabido que trabalho pode ser convertido em calor, por exemplo, quando um metal uma corrente elétrica sendo dissipada em forma de calor ao passar por uma resistência ou um corpo que é aquecido por fricção. No entanto, nos primórdios da termodinâmica, quando os conceitos de reversibilidade e irreversibilidade ainda não haviam sido devidamente formulados, e as leis físicas até então ditadas pela mecânica clássica aparentavam ser totalmente reversíveis, o questionamento soava ser bem razoável.

De forma geral, a segunda lei surge como resposta para o questionamento anterior, respondendo com um categórico "não!". Em outras palavras, a segunda lei decretou rígidas limitações na conversão completa de calor em trabalho, impossibilitando a construção de máquinas que realizam trabalho única e exclusivamente através do resfriamento do seu entorno. Uma outra consequência direta da segunda lei é a impossibilidade de moto-contínuo de segunda espécie², isto é, máquinas térmicas que apresentam eficiência perfeita: toda a energia disponibilizada na forma de calor é convertida em trabalho sem que nada seja dissipado.

A segunda lei da termodinâmica foi inicialmente expressa em diferentes formas, muito embora as contribuições feitas sejam equivalentes ou até complementares. Entre elas, destacam-se os seguintes postulados:

1. **Postulado de Carnot:** "A eficiência de um ciclo de Carnot quase estático ou reversível depende apenas das temperaturas dos dois reservatórios de calor e é a mesma, qualquer que seja a substância de trabalho. Uma máquina de Carnot operando entre duas temperaturas é a máquina mais eficiente."

²O termo "segunda espécie" é usado pois existem dois tipos de moto-contínuo: aquele que violaria a conservação de energia, criando energia para compensar a dissipação, e aquele que tivesse eficiência 1 ou perfeita, conseguindo converter toda a energia que lhe é dada em trabalho, que é o caso citado.

2. **Postulado de Kelvin-Planck:** "Uma transformação cujo único resultado é transformar em trabalho o calor extraído de uma fonte a uma determinada temperatura é impossível."
3. **Postulado de Clausius:** "Uma transformação cujo resultado final é transferir energia sob a forma de calor de um corpo a uma dada temperatura para outro corpo a uma temperatura superior é impossível."

Os desenvolvimentos apresentados posteriormente, em especial, os resultados provenientes das contribuições de Clausius, resultaram na definição de uma nova variável de estado, conhecida como entropia (\mathcal{S}). Essa nova propriedade da matéria não só conecta os diversos postulados apresentados até agora, como também introduz uma nova abordagem no estudo de sistemas termodinâmicos. A variação da entropia é fundamental na determinação da reversibilidade de um dado processo.

Segundo Clausius, quando uma quantidade de calor infinitesimal δQ é adicionada ao sistema por uma fonte térmica com temperatura definida T através de um processo quase-estático, a variação infinitesimal na entropia $d\mathcal{S}$ é dada por

$$d\mathcal{S} = \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.2)$$

É interessante notar que, embora δQ seja uma diferencial inexata, uma diferencial exata é obtida quando dividida pela temperatura T da fonte térmica. Ou seja, a razão $1/T$ é fator integrante da δQ e identifica como sua primitiva a diferencial exata $d\mathcal{S}$.

Para processos quase-estáticos, pode-se condensar a primeira lei da termodinâmica (1.1) e a formulação de Clausius da segunda lei em uma única relação

$$d\mathcal{S} = \frac{dU - \delta W}{T}, \quad (1.3)$$

denominada originalmente por Boltzmann como *teorema do calor*. Assim, a primeira e a segunda lei da termodinâmica são simultaneamente verificadas³ se a relação anterior for uma diferencial exata.

Clausius ainda estendeu a teoria desenvolvida por ele até então para processos irreversíveis, garantindo que para qualquer transformação cíclica possível, na qual a temperatura é definida, a seguinte desigualdade é válida

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (1.4)$$

A desigualdade anterior é chamada de *desigualdade de Clausius*, sendo a igualdade válida para processos quase-estáticos. Para o restante dos casos, os processos são classificados como irreversíveis. Note ainda que, dado a expressão (1.2) para processos reversíveis, a desigualdade de Clausius pode ser reescrita em termos da variação de entropia. Ao considerar um processo reversível que conecta o estado **A** ao **B** e um processo irreversível que conecta **B** a **A**, obtemos que

³No caso, a segunda lei é verificada parcialmente, já que estamos levando em conta somente processos quase-estáticos.

$$\int_I \frac{\delta Q}{T} \leq \int_R \frac{\delta Q}{T} = \Delta S. \quad (1.5)$$

Em particular, para um sistema completamente isolado, $\delta Q = 0$ para qualquer processo. Pela propriedade anterior, imediatamente temos

$$\Delta S \begin{cases} = 0, & \text{processo possível e reversível,} \\ > 0, & \text{processo possível e irreversível,} \\ < 0, & \text{processo impossível.} \end{cases} \quad (1.6)$$

Isto é, para qualquer transformação que ocorra em um sistema isolado, a entropia do estado final **B** nunca pode ser menor que a entropia do estado inicial **A**. Em outras palavras, quando um sistema isolado está no estado de entropia máxima, ele não pode sofrer qualquer transformação adicional, já que qualquer transformação resultaria em um valor negativo para ΔS . Portanto, o estado de máxima entropia é o estado mais estável para um sistema termicamente isolado. Esse princípio é chamado de *princípio de máxima entropia*.

Um princípio semelhante pode ser elaborado para casos mais gerais, onde o sistema não se encontra isolado do ambiente externo. A partir da definição de um *potencial termodinâmico* (ou *energia livre*) que melhor descreva um sistema, pode-se determinar em que condições o último encontra-se em condição de equilíbrio estável.

Considere o caso em que o sistema encontra-se em contato com um reservatório térmico de temperatura definida T . É conhecido a partir da primeira lei da termodinâmica (1.1) e da expressão (1.5) que

$$W \geq \Delta F, \quad (1.7)$$

onde $\Delta F \equiv \Delta U - T\Delta S$. Para o caso em que nenhum trabalho é feito sobre ou pelo sistema, temos que

$$\Delta F \leq 0. \quad (1.8)$$

Ou seja, se um sistema está em contato térmico com o ambiente externo a uma temperatura T sem que nenhum trabalho externo seja realizado sobre ou pelo sistema, a energia livre característica desse sistema não pode aumentar durante uma transformação. Em outras palavras, para sistemas que sofrem processos isotérmicos, trocando apenas calor e não trabalho com o meio externo, a energia livre é minimizada, isto é, minimiza-se a energia interna e maximiza-se a entropia do sistema de interesse.

Analogamente, pode-se definir, em princípio, uma energia livre para situações em que o sistema esteja em contato com um reservatório também de pressão ou de partículas, em que a minimização dessa nova função de estado indica que o sistema se encontra em um estado de equilíbrio estável. Esse princípio é denominado *princípio de mínima energia livre*.

Vale ainda ressaltar que os diversos potenciais termodinâmicos podem ser ob-

tidos a partir da energia interna em termos de uma *transformada de Legendre*⁴. A seguir listamos alguns exemplos de energias livres que são minimizadas quando um determinado processo é operado sobre o sistema de interesse:

- **Princípio do mínimo do potencial de Helmholtz** [$F(T, V, N)$]: Para um sistema mantido a temperatura constante, a energia livre de Helmholtz nunca aumenta.
- **Princípio do mínimo da entalpia** [$H(S, P, N)$]: Para um sistema mantido a pressão constante, a entalpia nunca aumenta.
- **Princípio do mínimo do potencial de Gibbs** [$G(T, P, N)$]: Para um sistema mantido a temperatura e pressão constantes, o potencial de Gibbs nunca aumenta.

1.2 Mecânica Estatística de Equilíbrio

Na seção anterior, apresentamos alguns conceitos da termodinâmica, área do conhecimento que fornece uma descrição macroscópica das propriedades da matéria e que, a princípio, foi desenvolvida fenomenologicamente. Para a termodinâmica não é relevante como as equações de estado surgem dado a composição microscópica de um certo sistema. Essa é a razão pela qual a termodinâmica pode ser adjetivada como *universal*, uma vez que a descrição oferecida é de amplo uso.

Como já salientamos, a segunda lei afirma que todos os sistemas isolados convergem para um estado de equilíbrio estável, onde suas variáveis de estado não apresentam mudanças após um certo tempo de relaxação. Um bom exemplo disso é um gás ideal que se expande homogeneamente, ocupando um volume após um dado tempo. No entanto, ao olharmos para cada componente desse gás, é natural que nos perguntemos o porquê desse fenômeno, já que as leis da mecânica clássica são temporalmente reversíveis. Em outras palavras, como uma irreversibilidade temporal⁵ pode surgir no comportamento macroscópico de um sistema, cuja dinâmica microscópica é temporalmente reversível? Questionamentos como esse levantam um ponto importante de que a termodinâmica, em termos de teoria física, apresenta lacunas ainda não preenchidas.

Nesse panorama, considerações estatísticas dos diversos estados microscópicos aparentam ser um bom ponto de partida na obtenção de uma visão mais profunda das relações puramente fenomenológicas da termodinâmica, já que as quantidades macroscópicas, como por exemplo pressão e temperatura⁶, podem ser entendidas como resultado médio de propriedades microscópicas.

Originalmente introduzida por Ludwig Eduard Boltzmann em 1872 através do famoso teorema H e posteriormente desenvolvida em 1902 por Josiah Willard Gibbs [9], a mecânica estatística de equilíbrio se preocupa em fornecer uma maneira sistemática de

⁴Consequentemente, potenciais termodinâmicos podem ser obtidos a partir de outros potenciais termodinâmicos quando efetua-se uma transformada de Legendre nas variáveis de interesse.

⁵O termo "assimetria temporal" é utilizado no contexto da entropia como uma seta do tempo termodinâmica, já que o processo reverso (compressão do gás) não acontece espontaneamente.

⁶A temperatura está normalmente associada à energia cinética média das partículas que compõe a substância de estudo, enquanto a pressão está relacionada às inúmeras colisões daquelas com um dada superfície.

calcular valores médios sobre os diversos *microestados* de um dado sistema quando em equilíbrio, estabelecendo uma conexão direta entre a teoria atomística⁷ da matéria com a termodinâmica. Em particular, um exemplo dessa conexão é dado pela definição de Boltzmann da entropia para sistemas isolados, na qual ela está associada ao número de estados microscópicos acessíveis ao sistema (Π) através da fórmula

$$\mathcal{S} = k_B \ln \Pi, \quad (1.9)$$

na qual k_B é a constante de Boltzmann. A expressão anterior ressalta uma característica interessante da função de estado entropia. Dado a relação (1.9), pode-se afirmar que quanto maior Π , maior é o valor de \mathcal{S} , já que a função logarítmica é monotônica. Ou seja, quando a desordem é máxima para um determinado sistema, \mathcal{S} é extremada, o que, segundo o *princípio de máxima entropia*, configura o estado de equilíbrio estável do sistema.

É interessante notar que entre as formulações mais comuns para entropia temos a chamada entropia de Gibbs que define Π em termos do volume no espaço de fases do sistema $\Omega(E)$ contido pela superfície de energia constante E , dada por

$$\mathcal{S} = k_B \ln \Omega(E), \quad (1.10)$$

e a entropia de Boltzmann que escreve Π em termos da densidade de estados $\omega(E)$ também do sistema (definida posteriormente em (1.29)), ou seja

$$\mathcal{S} = k_B \ln [\sigma \omega(E)]. \quad (1.11)$$

O símbolo σ representa uma constante arbitrária que tem unidade de energia. Embora essa diferenciação possa aparentar ser irrelevante no tratamento de sistemas que se encontram no limite termodinâmico já que, nesse limite, para grande maioria dos sistemas, $\omega(E) \sim \Omega(E)$, a questão se a entropia deve ser expressa como o logaritmo do volume do espaço de fases ou como o logaritmo da densidade de estados ainda é pertinente. É sabido, sob certas condições⁸, que apenas a entropia de Gibbs satisfaz simultaneamente a lei zero, a primeira e segunda lei da termodinâmica (assim como o teorema da equipartição)[36]. Inclusive, pode-se relacionar o problema anterior, de se definir uma entropia para sistemas isolados que seja consistente com as leis da termodinâmica, com a controvérsia da existência de temperaturas negativas absolutas. De fato, tomemos o exemplo apresentado na referência [37]. É mostrado que a entropia de Boltzmann, mesmo no limite termodinâmico, não reproduz corretamente a magnetização de uma coleção de spins 1/2 não interagentes quando submetidos a um campo magnético externo B . Isso se deve ao fato de que a temperatura, obtida com a entropia em questão, apresenta um salto descontínuo quando há inversão nos spins o que ocasiona uma indefinição na magnetização. Essa inconsistência, no entanto, pode ser evitada quando adotada-se a entropia de Gibbs o

⁷A teoria afirma que a matéria é constituída por átomos ou moléculas, cuja dinâmica é regida pelas leis da mecânica clássica ou da mecânica quântica.

⁸Considera-se que $\omega_S \geq 0$ e $\omega_B \geq 0$ tal que $\omega_{tot}(E_{tot} < 0) = 0$, onde elas são a densidade de estados do sistema, do banho e do sistema completo respectivamente. É considerado também que pode-se relacionar cada uma das densidades de estado com seu respectivo volume no espaço de fases através da equação (1.29).

que implica, por sua vez, em valores não negativos para a temperatura. Em vista disso, seguiremos a sugestão das referências [36, 37] e utilizaremos a representação de Gibbs.

Feita a consideração anterior, vamos investigar na próxima seção como caracterizar os microestados de um sistema clássico já que, como mencionado anteriormente, os macroestados são bem caracterizados pela termodinâmica.

1.2.1 Dinâmica Hamiltoniana

Para um sistema isolado de n graus de liberdade, cuja dinâmica é clássica, um microestado é completamente definido por n coordenadas canônicas e n momentos canônicos. A evolução temporal dessas $2n$ variáveis canônicas é determinada pela função hamiltoniana $\mathcal{H}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$ através das equações diferenciais

$$\frac{d\mathbf{q}}{dt} = \nabla_{\mathbf{p}}\mathcal{H}, \quad \frac{d\mathbf{p}}{dt} = -\nabla_{\mathbf{q}}\mathcal{H}. \quad (1.12)$$

As relações anteriores são conhecidas como equações canônicas de Hamilton e elas podem ser derivadas a partir do *princípio variacional* para a função hamiltoniana, conhecido como *princípio de mínima ação modificado*.⁹ A ideia desse princípio é que ao extremar a ação, pode-se encontrar a dinâmica "natural" descrita por sistemas mecânicos. Em outras palavras, a partir do princípio mencionado para a hamiltoniana, uma descrição equivalente à *segunda lei de Newton* da mecânica clássica pode ser obtida, representadas pelas equações (1.12).

É conveniente definir um espaço $2n$ -dimensional, chamado de *espaço de fases*, onde cada ponto representa um microestado do sistema. O conjunto de todos os pontos desse espaço, que satisfazem a condição $\mathcal{H}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = E$, define uma superfície chamada de *superfície de energia*. Com a evolução dos microestados do sistema, dada pelas equações (1.12), uma trajetória é desenhada sobre a superfície de energia, cuja evolução encontra-se confinada sobre a mesma superfície, já que, para sistemas isolados, a energia é conservada.

Em geral, podemos calcular a dependência temporal de qualquer função dinâmica $\Lambda(\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t), t)$. A derivada total para a função Λ é dada por

$$\frac{d\Lambda}{dt} = \sum_{k=1}^n \left[\frac{\partial \Lambda}{\partial q_k} \dot{q}_k + \frac{\partial \Lambda}{\partial p_k} \dot{p}_k \right] + \frac{\partial \Lambda}{\partial t}. \quad (1.13)$$

A equação anterior pode ser reescrita em uma forma mais elegante, chamada de *forma simplética*. Através da notação matricial $\eta = (\mathbf{q} \ \mathbf{p})^T$ e, conseqüentemente, do gradiente $\partial/\partial\eta = (\partial/\partial\mathbf{q} \ \partial/\partial\mathbf{p})^T$, temos que

$$\frac{d\Lambda}{dt} = \frac{\partial \Lambda^T}{\partial \eta} \dot{\eta} + \frac{\partial \Lambda}{\partial t}. \quad (1.14)$$

Por sua vez, as $2n$ equações do movimento (1.12) de um sistema de n graus de liberdade

⁹A ação é definida em termos da lagrangiana. Porém, como é bem sabido, pode-se obter a hamiltoniana a partir da lagrangiana em termos de uma transformada de Legendre, por isso o uso do termo "modificado".

podem ser reescritas como $\dot{\eta} = J\partial\mathcal{H}/\partial\eta$ ¹⁰, em que a matriz J , matriz quadrada $2n \times 2n$ chamada de *matriz simplética fundamental*, é dada por

$$J = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbb{1} \\ -\mathbb{1} & \mathbf{0} \end{pmatrix}, \quad (1.15)$$

com $\mathbb{1}$ sendo a matriz unitária e $\mathbf{0}$ a matriz nula, ambas $n \times n$. Assim, a equação (1.13) é reescrita como

$$\frac{d\Lambda}{dt} = \frac{\partial\Lambda^T}{\partial\eta} J \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial\eta} + \frac{\partial\Lambda}{\partial t}. \quad (1.16)$$

Na notação simplética, o *colchete de Poisson* é representado como $\{u, v\}_\eta = \frac{\partial u^T}{\partial\eta} J \frac{\partial v}{\partial\eta}$. Portanto, a evolução temporal de uma variável dinâmica qualquer, $\Lambda(\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t), t)$, pode ser expressa na forma simplética como

$$\frac{d\Lambda}{dt} = \{\Lambda, \mathcal{H}\}_\eta + \frac{\partial\Lambda}{\partial t}. \quad (1.17)$$

A equação (1.17) pode ser expressa, sem perda de generalidade, em qualquer tipo de sistema de coordenadas canônico. A afirmação anterior pode ser provada quando considera-se uma transformação canônica que leva o antigo sistema de coordenadas canônico em um novo. Uma transformação é dita canônica se as equações de Hamilton são preservadas para as novas variáveis \mathbf{Q} e \mathbf{P} , ou seja, se as relações diferenciais

$$\frac{d\mathbf{Q}}{dt} = \nabla_{\mathbf{P}}\mathcal{A}, \quad \frac{d\mathbf{P}}{dt} = -\nabla_{\mathbf{Q}}\mathcal{A}, \quad (1.18)$$

são satisfeitas, na qual $\mathcal{A}(\mathbf{Q}, \mathbf{P}, t)$ é a nova função hamiltoniana. A independência da forma (1.12) por um conjunto específico de coordenadas canônicas se deve ao fato de que, para sistemas hamiltonianos, algumas grandezas são invariantes pela dinâmica. Entre elas estão o colchete de Poisson e o volume do espaço de fases. Em particular, o último é garantido pelo *teorema de Liouville*. Iremos, a partir de agora, denotar as variáveis canônicas \mathbf{q}, \mathbf{p} pela notação \mathbf{z} , com $dz = d^n q d^n p$ representando o elemento de volume infinitesimal.

O teorema de Liouville prevê que o volume do espaço de fases é preservado por transformações canônicas em geral. Vamos considerar uma transformação canônica gerada por uma evolução temporal.¹¹ Após a evolução temporal, o elemento de volume infinitesimal dz_0 , descrito pelas condições iniciais, evolui e ocupa uma região diferente do espaço de fases com volume dz_t , como ilustrado na figura 1.1. O elemento de volume infinitesimal dz_0 é relacionado com dz_t através da relação

¹⁰Forma simplética das equações de Hamilton.

¹¹A evolução temporal, dada pelas equações de Hamilton, pode ser também pensada como uma transformação canônica, que leva o conjunto de coordenadas canônicas em um instante inicial $t = 0$, $\mathbf{z}(0)$, em seu valor a um determinado instante t , $\mathbf{z}(t)$. Tanto para o sistema de coordenadas antigo quanto para o novo, as equações de Hamilton são preservadas.

$$dz_t = |\det \mathcal{M}| dz_0, \quad (1.19)$$

onde $\mathcal{M} = \partial \mathbf{z}_t / \partial \mathbf{z}_0$ é o jacobiano da transformação $\mathbf{z}_0 \rightarrow \mathbf{z}_t$. No entanto, uma condição necessária para que uma transformação seja canônica, é que a relação $\mathcal{M}J\mathcal{M}^T = J$ seja satisfeita. Resumidamente, a identidade anterior implica que $|\det \mathcal{M}| = 1$, de modo que

$$dz_t = dz_0. \quad (1.20)$$

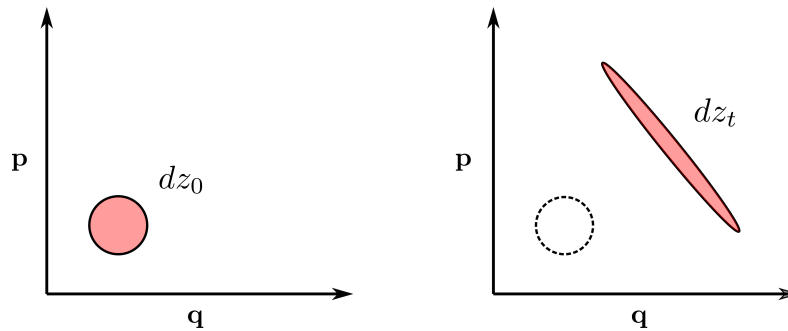


Figura 1.1: Representação esquemática da conservação do volume do espaço de fases estabelecido pelo teorema de Liouville.

Uma outra formulação do teorema de Liouville pode ser elaborada quando leva-se em conta o número de microestados contidos no volume invariante. No instante inicial, a densidade ρ é dada por

$$\rho = \frac{dN_0}{dz_0}, \quad (1.21)$$

onde dN_0 é o número inicial de microestados contidos no volume dz_0 . A evolução temporal da densidade ρ é dada pela equação (1.17). No entanto, como já mencionado, o elemento de volume é preservado após a evolução temporal. Analogamente, o número de microestados dN_t , agora contido em dz_t , é invariante pela evolução temporal ($dN_t = dN_0$), em que os pontos contidos no volume dz_0 devem permanecer dentro de dz_t . Essa afirmação é razoável, pois sistemas clássicos são marcadamente *determinísticos*. Assim, para uma determinada condição inicial, as soluções das equações de Hamilton são únicas, de forma que, trajetórias com condições iniciais diferentes jamais se cruzarão em qualquer instante de tempo t . Por isso, cruzar a fronteira do volume é afirmar que, mesmo com condições iniciais diferentes, duas trajetórias distintas se interceptaram, o que não é improvável.

Portanto, dada a invariância por uma evolução temporal, tanto do número de microestados quanto do volume do espaço de fases, a densidade ρ do espaço de fases deve satisfazer a relação

$$\frac{d\rho}{dt} = 0, \quad (1.22)$$

de modo que sua equação de movimento (1.17) é reduzida para

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \{\mathcal{H}, \rho\}, \quad (1.23)$$

conhecida como *equação de Liouville*.

Por generalidade, vamos considerar ambas as equações (1.20) e (1.22) como sendo manifestações equivalentes do teorema de Liouville. Em particular, a equação (1.23) é fundamental na elaboração da *teoria de ensembles* em física estatística, assunto que introduziremos na seção seguinte.

1.2.2 Ensembles de Equilíbrio

Quantidades físicas de um sistema são calculadas com respeito ao estado microscópico em que o mesmo se encontra, o que torna a quantidade em questão uma função do espaço de fases, ou genericamente, uma *função de fase*.¹² Dessa forma, se quisermos obter medições de uma função de fase, precisamos estar aptos a determinar o microestado que especifica o sistema em um dado instante de tempo. Isso é um problema, já que os diversos microestados que o sistema pode assumir mudam drasticamente em um intervalo curto de tempo. Uma saída para esse impasse é considerar a média temporal da função dinâmica sobre um intervalo de tempo longo, o que torna a análise possível¹³.

Embora essa abordagem ofereça uma nova perspectiva sobre o problema, ela introduz simultaneamente novas problemáticas. Conforme salientado, é necessário que saibamos previamente as trajetórias do sistema. Em outras palavras, é preciso resolver as equações de Hamilton. Com isso duas dificuldades surgem: primeiro, as equações do movimento, na grande maioria dos casos, não são integráveis e, segundo, é uma tarefa geralmente improvável no contexto de sistemas termodinâmicos determinar as condições iniciais de cada componente do sistema em consideração, uma vez que o número de partículas é da ordem da constante de Avogadro.

Nesse cenário, a utilização de médias sobre o espaço de fases pode ser uma boa alternativa para o problema apresentado. Segundo a teoria de *ensembles* formulada por Gibbs, médias sobre o espaço de fases podem ser obtidas através da definição de *ensemble*.¹⁴ Chamamos de *ensemble* o conjunto de cópias idênticas do sistema, em seu estado de equilíbrio, com diferentes condições iniciais. Essas cópias são amostradas no espaço de fases, de forma que sua distribuição seja proporcional à probabilidade do sistema original estar naquele microestado.

Essa abordagem é interessante para sistemas ditos *ergódicos*. Para esses sistemas, médias temporais são equivalentes a médias no *ensemble*¹⁵, o que evita toda a problemática apresentada no início dessa seção. Isso é possível, uma vez que a ergodicidade garante que a evolução temporal do sistema, para tempos consideravelmente longos, leva o mesmo em todos os possíveis pontos do espaço de fases (ou tão perto quanto

¹²Anteriormente, utilizamos o termo "função dinâmica" para esse tipo de função.

¹³O teorema Birkhoff [23] garante que, para a grande maioria das trajetórias, a média temporal de uma função de fase, para tempos longos, existe.

¹⁴Do francês, conjunto.

¹⁵Sinônimo de médias sobre o espaço de fases.

se queira). No entanto, provar que um sistema é ergódico não é tarefa fácil. Em especial, nesse trabalho, nenhuma prova matemática concreta será dada, apenas consideramos através de resultados numéricos que o sistema é aproximadamente ergódico.

A partir da teoria de *ensembles*, a mecânica estatística oferece uma forma sistemática de caracterização de sistemas termodinâmicos a partir de médias no *ensemble*, sem que haja a necessidade de resolver as equações de Hamilton. A média no *ensemble* de uma função $f(\mathbf{z})$ é dada por

$$\langle f(\mathbf{z}) \rangle = \int dz \rho(\mathbf{z}) f(\mathbf{z}), \quad (1.24)$$

onde \mathbf{z} representa as coordenadas do espaço de fases \mathbf{q}, \mathbf{p} e $\rho(\mathbf{z})$ é a distribuição com a qual os membros desse *ensemble* são distribuídos ao longo do espaço de fases.

Por descrever um sistema no equilíbrio, o correspondente *ensemble* é estacionário, ou seja, ele não possui dependência explícita no tempo. O estudo de sistemas dinâmicos em equilíbrio é descrito pela *mecânica estatística de equilíbrio*. Nesse caso a equação (1.23) assume a forma

$$\{\rho, \mathcal{H}\} = 0. \quad (1.25)$$

Em outras palavras, a equação (1.25) afirma que para *ensembles* de equilíbrio¹⁶, a distribuição ρ é uma constante de movimento ou é uma função da hamiltoniana \mathcal{H} do sistema, i.e., $\rho = \rho(\mathcal{H})$. Além disso, a equação (1.25) indica que há um conjunto de possíveis distribuições. Em particular, faremos menção a dois *ensembles* de equilíbrio conhecidos: o *ensemble microcanônico* e a *ensemble canônico*.

O *ensemble* microcanônico é o mais básico dos *ensembles*. Ele é usado na descrição de sistemas cujos microestados possíveis estão localizados em uma mesma superfície de energia, definida como $\mathcal{H}(\mathbf{z}, k) = E$, onde k é um parâmetro da hamiltoniana. Isso o torna um bom candidato na descrição de sistemas em equilíbrio isolados do restante do universo. Na construção desse *ensemble*, dois caminhos podem ser escolhidos: um caminho estatístico, aplicando a hipótese *a priori* de que todos os microestados de um sistema isolado podem ocorrer com a mesma probabilidade ou um caminho dinâmico, considerando que o sistema isolado é ergódico. A segunda possibilidade será discutida em detalhes no próximo capítulo.

A distribuição microcanônica é dada por

$$\rho_{mc}(\mathbf{z}, k) = \frac{1}{\omega(E, k)} \delta(E - \mathcal{H}(\mathbf{z}, k)), \quad (1.26)$$

onde $\delta(E - \mathcal{H}(\mathbf{z}, k))$ é a função delta de Dirac. Basicamente, ela indica que a função ρ_{mc} assume valor diferente de zero somente para os pontos \mathbf{z} do espaço de fases nos quais $\mathcal{H}(\mathbf{z}, k) = E$. A função $\omega(E, k)$, dada por

$$\omega(E, k) = \int dz \delta(E - \mathcal{H}(\mathbf{z}, k)), \quad (1.27)$$

¹⁶Utilizamos o pleonasmo: *ensembles* de equilíbrio, pois é costumeiro ver em algumas literaturas o emprego do termo *ensemble* em um contexto mais geral.

é a constante de normalização do *ensemble* microcanônico, também conhecida como *densidade de estados*. A densidade de estados, $\omega(E, k)$, e o volume do espaço de fases englobado pela superfície de energia, $\Omega(E, k)$, definido como

$$\Omega(E, k) = \int dz \Theta(E - \mathcal{H}(\mathbf{z}, k)), \quad (1.28)$$

com $\Theta(x)$ sendo a função de Heaviside¹⁷, estão relacionados por uma derivada

$$\omega(E, k) = \frac{\partial \Omega(E, k)}{\partial E}. \quad (1.29)$$

Outro *ensemble* de equilíbrio fundamental é o *ensemble* canônico. Assim como o *ensemble* microcanônico, ele também satisfaz a relação (1.25), embora descreva sistemas em situações fundamentalmente diferentes. Nesse caso, considera-se o sistema em contato com o banho térmico usual, i.e, um reservatório térmico de capacidade térmica infinita. Dado que a temperatura do banho é T , ρ é escrito como

$$\rho_c(\mathbf{z}, k) = \frac{1}{\mathcal{Z}(\beta, k)} e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{z}, k)}, \quad (1.30)$$

onde a $\beta = 1/k_B T$ e a função $\mathcal{Z}(\beta, k)$, chamada de *função de partição canônica*, é dada por

$$\mathcal{Z}(\beta, k) = \int dz e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{z}, k)}. \quad (1.31)$$

É interessante notar que a distribuição (1.30) é uma função decrescente de \mathcal{H} , significando que os microestados \mathbf{z} com energia mais alta têm menor probabilidade de aparecer no *ensemble* do que aqueles com energia mais baixa. Nesse caso, o parâmetro que caracterizava o sistema é a temperatura T do banho, diferentemente do *ensemble* microcanônico, onde o sistema é caracterizado pelo valor da sua energia.

Na próxima seção, vamos apresentar um critério simples que um *ensemble* deve satisfazer para fornecer uma boa descrição termodinâmica do sistema de interesse.

1.3 O Teorema do Calor

Boltzmann determinou um critério para que uma distribuição estacionária deve satisfazer para servir como um modelo mecânico para a termodinâmica [25]. Segundo esse critério, a distribuição estacionária ρ fornece uma boa descrição termodinâmica do sistema hamiltoniano de interesse se seu estado macroscópico, definido pelo conjunto das seguintes quantidades:

¹⁷ $\Theta(x - a) = \begin{cases} 1, & \text{se } x \geq a \\ 0, & \text{se } x < a \end{cases}$

$$U \doteq \langle \mathcal{H} \rangle_\rho, \quad (1.32)$$

$$T \doteq \frac{2}{k_{\mathcal{B}} n} \langle K \rangle_\rho, \quad (1.33)$$

$$f_k \doteq \left\langle -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial k} \right\rangle_\rho, \quad (1.34)$$

satisfaz o teorema do calor (1.3) [26–28], dado por

$$d\mathcal{S} = \frac{dU - \delta W}{T}. \quad (1.35)$$

Aqui U é a energia interna, K a energia cinética e n o número de graus de liberdade do sistema de interesse. Para processos quase-estáticos, a diferencial inexata do trabalho realizado pelo agente externo δW é dado por $-f_k dk$, onde dk representa uma mudança infinitesimal no parâmetro k da hamiltoniana e f_k a força generalizada, relacionada ao protocolo infinitesimal realizado naquele parâmetro¹⁸. Em outras palavras, as relações listadas em (1.32) - (1.34) fornece um modelo mecânico da termodinâmica se a média de certas grandezas mecânicas, avaliadas sobre o distribuição de equilíbrio do sistema, estiverem relacionadas com a entropia física associada. Os modelos que atendem esse tipo requisito são chamados de *ortodos*.¹⁹

Em particular, pode-se demonstrar que as distribuições microcanônica e a canônica são ortodas:

- **Distribuição Canônica:**

A distribuição canônica ρ_c é dada por

$$\rho_c(\mathbf{z}, \beta, k) = \frac{e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{z}, k)}}{\mathcal{Z}(\beta, k)}, \quad (1.36)$$

sendo sua entropia associada descrita como

$$\mathcal{S}(\beta, k) = k_{\mathcal{B}} (\beta U(\beta, k) + \ln \mathcal{Z}(\beta, k)). \quad (1.37)$$

Logo,

$$d\mathcal{S} = \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial k} dk, \quad (1.38)$$

com

$$\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial \beta} = k_{\mathcal{B}} \left(U + \beta \frac{\partial U}{\partial \beta} - \langle \mathcal{H} \rangle_c \right) = k_{\mathcal{B}} \beta \frac{\partial U}{\partial \beta}, \quad (1.39)$$

$$\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial k} = k_{\mathcal{B}} \left(\beta \frac{\partial U}{\partial k} - \beta \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial k} \right\rangle_c \right) = k_{\mathcal{B}} \beta \frac{\partial U}{\partial k} + k_{\mathcal{B}} \beta f_k, \quad (1.40)$$

¹⁸Em especial, no caso de mudanças no volume V do sistema, a força generalizada resultante é a pressão P .

¹⁹Tradução feita a partir do termo em inglês *orthode*.

onde utilizamos as definições (1.32) e (1.34) e a equipartição de energia

$$\left\langle p_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \right\rangle_c = \frac{1}{\beta}. \quad (1.41)$$

Portanto

$$d\mathcal{S} = k_B \beta \left(\frac{\partial U}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial U}{\partial k} dk + f_k dk \right) = \frac{dU + f_k dk}{T}. \quad (1.42)$$

- **Distribuição Microcanônica:**

A distribuição microcanônica ρ_{mc} é dada por

$$\rho_{mc}(\mathbf{z}, U, k) = \frac{\delta(U - \mathcal{H}(\mathbf{z}, k))}{\omega(U, k)}, \quad (1.43)$$

com a entropia associada descrita por

$$\mathcal{S}(U, k) = k_B \ln \Omega(U, k). \quad (1.44)$$

Assim,

$$d\mathcal{S} = \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial U} dU + \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial k} dk, \quad (1.45)$$

onde

$$\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial U} = k_B \frac{\omega(U, k)}{\Omega(U, k)} = \frac{1}{T} \quad (1.46)$$

$$\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial k} = -\frac{k_B}{\Omega(U, k)} \left[\int \delta(U - \mathcal{H}(\mathbf{z}, k)) \frac{\partial \mathcal{H}(\mathbf{z}, k)}{\partial k} dz \right] = -k_B \frac{\omega(U, k)}{\Omega(U, k)} \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial k} \right\rangle_{mc} = \frac{f_k}{T} \quad (1.47)$$

novamente, utilizamos as definições (1.32) e (1.34) e a equipartição de energia [23, 37]

$$\left\langle p_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \right\rangle_{mc} = k_B T = \frac{\Omega(U, k)}{\omega(U, k)}. \quad (1.48)$$

Então

$$d\mathcal{S} = \frac{1}{T} dU + \frac{f_k}{T} dk = \frac{dU + f_k dk}{T}. \quad (1.49)$$

Fica evidente que o diferencial $(dU + f_k dk)/T$ é exato em ambos os casos, estando relacionado com as respectivas entropias. Dessa forma, as distribuições canônica e microcanônica satisfazem o teorema do calor, fornecendo uma boa descrição termodinâmica do sistema de interesse (como já é sabido).

É interessante notar que, inclusive para uma distribuição genérica dual, no sentido que ela pode ser caracterizada tanto pelos parâmetros (U, k) quanto por (β, k) , podemos verificar que o teorema do calor é satisfeito. A distribuição dual é dada por [26]

$$\rho(\mathbf{z}, \square, k) = \frac{Y[\beta(U - \mathcal{H}(\mathbf{z}; k))]}{G(\square, k)}, \quad (1.50)$$

onde $\beta = 1/k_B T$ e, a partir da média sobre a distribuição dual: $\langle \mathcal{H} \rangle \doteq U$, o símbolo \square pode ser substituído por U ou β de acordo com a parametrização adotada. Ou seja, se a parametrização (U, k) é assumida, então Y e β são funções (diferenciáveis) de U e k . Analogamente, podemos adotar a parametrização (β, k) , onde daí, Y e U seriam funções (também diferenciáveis) de β e k . A normalização G é dada por

$$G(\square, k) = \int dz Y[\beta(U - \mathcal{H}(\mathbf{z}, k))]. \quad (1.51)$$

Note que os *ensembles* microcanônico e canônico são recuperados quando a dualidade $\beta \leftrightarrow U$ é perdida. Para isso, basta que a função Y assuma as seguintes expressões

$$Y[\beta(U - \mathcal{H})] = \begin{cases} e^{\beta(U - \mathcal{H})} \\ \delta(\beta(U - \mathcal{H})) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \rho \rightarrow \rho_c = \frac{e^{-\beta \mathcal{H}}}{\int dz e^{-\beta \mathcal{H}}} \\ \rho \rightarrow \rho_{mc} = \frac{\delta(U - \mathcal{H})}{\int dz \delta(U - \mathcal{H})}. \end{cases} \quad (1.52)$$

Vamos mostrar que o teorema do calor é satisfeito para a distribuição proposta. Para isso, usamos as expressões (1.32) - (1.34) e o funcional

$$\mathcal{S}(\square, k) = k_B \ln \mathcal{Y}(\square, k), \quad (1.53)$$

onde

$$\mathcal{G}(\square, k) = \int dz \mathcal{Y}[\beta(U - \mathcal{H}(z, k))], \quad (1.54)$$

sendo \mathcal{Y} uma função diferenciável e que satisfaz a igualdade $Y(x) = \mathcal{Y}'(x)$. Analogamente, a função \mathcal{G} também é diferenciável com respeito aos parâmetros escolhidos, e sua derivada em relação ao seu argumento é dada por: $G = \partial \mathcal{G}(x)/\partial x$. Além disso, é importante salientar que para as funções \mathcal{Y} e Y apresentadas até aqui assumimos que existe uma condição de corte, tal que \mathcal{Y} e Y são nulas no limite que $\mathbf{z} \rightarrow \pm\infty$. Ou seja

$$\lim_{\mathbf{z} \rightarrow \pm\infty} \mathcal{Y} = \lim_{\mathbf{z} \rightarrow \pm\infty} Y = 0. \quad (1.55)$$

Por praticidade, vamos considerar a parametrização (U, k) ²⁰. A diferencial total de \mathcal{S} é dada como

$$d\mathcal{S} = \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial U} dU + \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial k} dk. \quad (1.56)$$

²⁰Analogamente, a parametrização (β, k) poderia ter sido considerada na demonstração. Fica a critério do leitor a escolha. Em ambos os casos, a ortodocidade da distribuição dual é garantida.

No cálculo das derivadas parciais do funcional $\mathcal{S}(U, k)$ utilizamos a equipartição de energia que diz que

$$\left\langle p_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \right\rangle_\rho = k_B T = \frac{1}{G} \int dz p_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} Y[\beta(U - \mathcal{H}(\mathbf{z}, k))] = -\frac{1}{\beta G} \int dz p_i \frac{\partial}{\partial p_i} \mathcal{Y}[\beta(U - \mathcal{H})] \quad (1.57)$$

$$= -\frac{1}{\beta G} \left[p_i \mathcal{Y}[\beta(U - \mathcal{H})] \Big|_{\mathbf{z} \rightarrow \pm\infty} - \int dz \mathcal{Y}[\beta(U - \mathcal{H})] \right] = \frac{1}{\beta G}, \quad (1.58)$$

uma vez que $\mathcal{Y}[\beta(U - \mathcal{H})]$ é uma função diferenciável em relação às variáveis β, U, \mathbf{z} e satisfaz o seguinte limite: $\lim_{z \rightarrow \pm\infty} \mathcal{Y}[\beta(U - \mathcal{H})] = 0$. Logo,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial U} &= \frac{k_B}{G} \frac{\partial}{\partial U} \int dz \mathcal{Y}[\beta(U - \mathcal{H}(\mathbf{z}, k))] = \frac{k_B}{G} \int dz Y[\beta(U - \mathcal{H}(\mathbf{z}, k))] \left[\frac{\partial \beta}{\partial U} (U - \mathcal{H}) + \beta \right] \\ &= -k_B \frac{G}{G} \frac{\partial \beta}{\partial U} \langle \mathcal{H} - U \rangle_\rho + \frac{G}{G} k_B \beta = \frac{1}{T}, \end{aligned} \quad (1.59)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial k} &= \frac{k_B}{G} \frac{\partial}{\partial k} \int dz \mathcal{Y}[\beta(U - \mathcal{H}(\mathbf{z}, k))] = \frac{k_B}{G} \int dz Y[\beta(U - \mathcal{H}(\mathbf{z}, k))] \left[\frac{\partial \beta}{\partial k} (U - \mathcal{H}) + \beta \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial k} \right] \\ &= k_B \frac{G}{G} \frac{\partial \beta}{\partial k} \langle U - \mathcal{H} \rangle_\rho + \frac{G}{G} k_B \beta \left\langle -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial k} \right\rangle_\rho = \frac{f_k}{T}, \end{aligned} \quad (1.60)$$

Por fim, obtemos que

$$d\mathcal{S} = \frac{dU + f_k dk}{T}. \quad (1.61)$$

Portanto, o diferencial $(dU + f_k dk)/T$ é exato e a entropia é dada pela expressão (1.53). Isto implica que *ensembles* da forma (1.50) são ortodos, ou seja, eles fornecem bons modelos mecânicos da termodinâmica.

Do ponto de vista histórico, o resultado apresentado é bastante relevante, já que por muito tempo apenas alguns *ensembles* (microcanônicos, canônicos e grand canônicos) eram conhecidos por fornecer uma boa descrição termodinâmica do sistema descrito. Utilizando como critério do teorema do calor, temos assim uma família de possíveis estatísticas que podem fornecer uma boa descrição termodinâmica de um sistema de interesse.

1.4 Acoplamento Fraco

Nesta seção, iremos propor, a partir da hipótese ergódica, a distribuição de microestados que melhor descreve a estatística de um sistema em equilíbrio e fracamente acoplado a outro sistema que chamaremos de banho. Para isso, seguiremos a referência [23].

Inicialmente, vamos considerar um sistema isolado e ergódico. É esperado

que os microestados desse sistema evoluam sobre a superfície de energia, definida como $H(\mathbf{z}) = E$. Assim, ao calcular médias de uma função dinâmica qualquer $\vartheta(\mathbf{z})$, é natural que esperemos que o cálculo seja realizado com respeito aos microestados contidos nessa superfície. No entanto, áreas que determinam uma certa região na superfície de energia não são invariantes por evolução temporal, assim como ilustrado na figura 1.1. De fato, uma dada área pode mudar drasticamente com o movimento "natural" do sistema, o que pode levar a algumas inconsistências no cálculo de médias de equilíbrio²¹. No entanto, o problema citado pode ser evitado considerando volumes ao invés de áreas, já que, pelo teorema de Liouville, volumes são invariantes por transformações canônicas, em especial por evoluções temporais.

Nesse contexto, vamos postular uma forma invariante pela dinâmica para o cálculo da média de ϑ

$$\langle \vartheta \rangle = \frac{1}{\Omega(E + \delta E) - \Omega(E)} \int_{E \leq \mathcal{H}(\mathbf{z}) \leq E + \delta E} \vartheta(\mathbf{z}) dz, \quad (1.62)$$

na qual $\Omega(E)$, definido pela expressão (1.28), denomina o volume englobado pela superfície de energia constante $\mathcal{H}(\mathbf{z}) = E$, de forma que o termo $\Omega(E + \delta E) - \Omega(E)$ representa o volume da casca limitado por duas superfícies de energia: a superfície $\mathcal{H}(\mathbf{z}) = E + \delta E$ e a superfície $\mathcal{H}(\mathbf{z}) = E$, como ilustrado na figura 1.2.

Brevemente, podemos mostrar que a forma (1.62) é a escolha correta no cálculo de médias de grandezas relativas a um sistema isolado e ergódico. A expressão (1.62) pode ser reescrita em termos da função Heaviside $\Theta(x)$ da seguinte maneira

$$\int_{E \leq \mathcal{H}(\mathbf{z}) \leq E + \delta E} \vartheta(\mathbf{z}) dz = \int_{\mathcal{H}(\mathbf{z}) \leq E + \delta E} \vartheta(\mathbf{z}) dz - \int_{\mathcal{H}(\mathbf{z}) \leq E} \vartheta(\mathbf{z}) dz \quad (1.63)$$

$$= \int [\Theta(E + \delta E - \mathcal{H}(\mathbf{z})) - \Theta(E - \mathcal{H}(\mathbf{z}))] \vartheta(\mathbf{z}) dz. \quad (1.64)$$

Para valores suficientemente pequenos de δE , temos que

$$\frac{1}{\Omega(E + \delta E) - \Omega(E)} \int_{E \leq \mathcal{H}(\mathbf{z}) \leq E + \delta E} \vartheta(\mathbf{z}) dz \approx \frac{\delta E}{\omega(E)\delta E} \int \delta(E - \mathcal{H}(\mathbf{z})) \vartheta(\mathbf{z}) dz, \quad (1.65)$$

ou seja

$$\langle \vartheta \rangle = \frac{1}{\omega(E)} \int \delta(E - \mathcal{H}(\mathbf{z})) \vartheta(\mathbf{z}) dz. \quad (1.66)$$

Isto é, partindo da hipótese que um sistema isolado é ergódico e do postulado (1.62), a distribuição do espaço de fases que corresponde ao seu estado de equilíbrio é a distribuição microcânica. Isso é bem interessante quando leva-se em conta o resultado apresentado pela expressão (1.25). Através dela, pode-se perceber que há uma família de possíveis candidatos para representar um distribuição de equilíbrio. No entanto, quando considerase a hipótese feita sobre a ergodicidade do sistema isolado, a distribuição de equilíbrio

²¹Por exemplo, o valor da média pode variar no tempo.

obtida é a distribuição microcanônica ²².

Vale também ressaltar que, assim como demonstrado na seção anterior, a distribuição microcanônica, contida na expressão (1.66), satisfaz o teorema do calor. Contudo, na obtenção dessa distribuição, partimos da expressão (1.62). Em outras palavras, o teorema do calor determina que o volume a ser escolhido deve ser aquele limitado por duas superfícies de energia. Somente essa escolha oferece uma boa descrição termodinâmica do sistema de interesse.

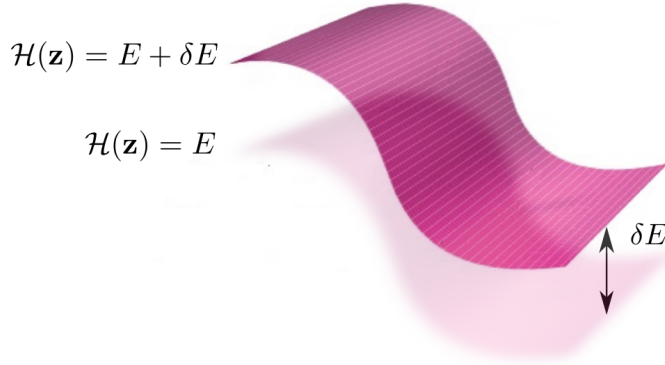


Figura 1.2: Representação esquemática de duas superfícies de energia constante.

Relações interessantes podem ser obtidas a partir do resultado obtido anteriormente. Como ponto de partida, vamos reescrever o elemento de volume diferencial dz da seguinte maneira

$$dz = |d\mathbf{A} \times d\mathbf{v}| = dA dv, \quad (1.67)$$

onde \mathbf{A} é um vetor de área contido na superfície de energia e \mathbf{v} é um vetor normal a essa superfície. Assim

$$\langle \vartheta \rangle = \frac{1}{\omega(E)} \int \delta(E - \mathcal{H}) \vartheta dA dv. \quad (1.68)$$

Vamos adotar a seguinte parametrização

$$d\nu_i = dv \cos(\nu, \nu_i). \quad (1.69)$$

onde $\boldsymbol{\nu} = (\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_s, \nu_{n+1}, \dots, \nu_{2n})$ e (ν, ν_i) designa o ângulo entre o vetor \mathbf{v} e a i -ésima componente de $\boldsymbol{\nu}$. Com essa notação, os n primeiros termos do vetor $\boldsymbol{\nu}$ representam as coordenadas e o restante denomina os momentos. Nesse contexto, a diferencial total da hamiltoniana do sistema \mathcal{H} é dada por

$$d\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{2n} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \nu_i} d\nu_i = dv \sum_{i=1}^{2n} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \nu_i} \cos(\nu, \nu_i). \quad (1.70)$$

²²A ergodicidade está no fato de aplicarmos a equivalência entre médias temporais e médias no ensemble. Esse ponto será melhor explorado na seção 2.1.

Porém, nós sabemos que o $\nabla\mathcal{H}$ é normal a superfície $\mathcal{H} = E$, ou seja $\nabla\mathcal{H}$ é paralelo a \mathbf{v} , então

$$\cos(\mathbf{v}, \nu_i) = \frac{\partial\mathcal{H}/\partial\nu_i}{|\nabla\mathcal{H}|}. \quad (1.71)$$

Assim

$$d\mathcal{H} = \frac{d\mathbf{v}}{|\nabla\mathcal{H}|} \sum_{i=1}^{2n} \left(\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial\nu_i} \right)^2 = d\mathbf{v} |\nabla\mathcal{H}|. \quad (1.72)$$

Substituindo na integral (1.68) temos que

$$\frac{1}{\omega(E)} \int \delta(E - \mathcal{H}) \vartheta \frac{dA}{|\nabla\mathcal{H}|} d\mathcal{H} = \frac{1}{\omega(E)} \int \delta(E - \mathcal{H}) \left[\int \vartheta \frac{dA}{|\nabla\mathcal{H}|} \right] d\mathcal{H}. \quad (1.73)$$

Ou seja

$$\langle \vartheta \rangle = \frac{1}{\omega(E)} \int_{\mathcal{A}_E} \vartheta \frac{dA}{|\nabla E|}. \quad (1.74)$$

com \mathcal{A}_E representando o área da superfície de energia definida como $\mathcal{H} = E$. Isto é, embora integrada sobre uma superfície, o fator $1/|\nabla E|$ torna a integral invariante pela dinâmica. Além disso, sabemos também que

$$\frac{\partial}{\partial E} \int_{\mathcal{H}(\mathbf{z}) \leq E} \vartheta(\mathbf{z}) dz = \frac{\partial}{\partial E} \int \Theta(E - \mathcal{H}(\mathbf{z})) \vartheta(\mathbf{z}) dz = \int \delta(E - \mathcal{H}(\mathbf{z})) \vartheta(\mathbf{z}) dz. \quad (1.75)$$

Portanto, das equações (1.66) e (1.74), temos que

$$\langle \vartheta \rangle = \frac{1}{\omega(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{\mathcal{H}(\mathbf{z}) \leq E} \vartheta(\mathbf{z}) dz. \quad (1.76)$$

Os resultados apresentados até aqui nessa seção, em especial a equação (1.76), são importantes para a elaboração dos próximos passos. Como mencionado, queremos determinar, em um regime de acoplamento fraco entre dois sistemas, a distribuição de equilíbrio do sistema de interesse. Logo, vamos considerar que o sistema de interesse (S) de energia E_S e o banho (B) de energia E_B interajam fracamente entre si e que, juntos, componham um sistema isolado e ergódico, cuja energia é E_{tot} . Dessa forma, vamos definir um conjunto de microestados \mathbf{z} que descreva S , e um conjunto \mathbf{z}_B que represente B , enquanto que o sistema completo é descrito pelo conjunto \mathbf{z}_{tot} .

A média sobre todos os microestados acessíveis do sistema completo de uma função dinâmica ϕ , relativa ao sistema de interesse, ou seja $\phi = \phi(\mathbf{z})$, é dada pela equação (1.76)

$$\langle \phi(\mathbf{z}) \rangle = \frac{1}{\omega(E_{tot})} \frac{\partial}{\partial E} \int_{\mathcal{H}_{tot}(\mathbf{z}_{tot}) \leq E_{tot}} \phi(\mathbf{z}) dz_{tot}. \quad (1.77)$$

Para o caso de acoplamento fraco, temos que

$$\int_{\mathcal{H}_{tot} \leq E_{tot}} dz_{tot} \phi(\mathbf{z}) = \int_{\mathcal{H}_S \leq E_{tot}} dz \phi(\mathbf{z}) \int_{\mathcal{H}_B \leq E_{tot} - \mathcal{H}_S} dz_B = \int_{\mathcal{H}_S \leq E_{tot}} dz \phi(\mathbf{z}) \Omega_B(E_{tot} - \mathcal{H}_S). \quad (1.78)$$

A grandeza $\Omega_B(E_B)$ é o volume do espaço de fases do banho englobado por sua energia $E_B = E_{tot} - \mathcal{H}_S$. Assim

$$\frac{1}{\omega_{tot}(E_{tot})} \frac{\partial}{\partial E_{tot}} \int_{\mathcal{H}_{tot} \leq E_{tot}} dz \phi(\mathbf{z}) = \frac{1}{\omega_{tot}(E_{tot})} \frac{\partial}{\partial E_{tot}} \int_{\mathcal{H}_S \leq E_{tot}} dz \phi(\mathbf{z}) \Omega_B(E_B). \quad (1.79)$$

Note que, na consideração de acoplamento fraco, a seguinte igualdade também é válida

$$\Omega_{tot}(E_{tot}) = \int_{\mathcal{H}_{tot} \leq E_{tot}} dz_{tot} = \int_{\mathcal{H}_S \leq E_{tot}} dz \int_{\mathcal{H}_B \leq E_{tot} - \mathcal{H}_S} dz_B \quad (1.80)$$

$$= \int_{\mathcal{H}_S \leq E_{tot}} \Omega_B(E_{tot} - \mathcal{H}_S) dz = \int_0^{E_{tot}} \omega_S(\mathcal{H}_S) \Omega_B(E_{tot} - \mathcal{H}_S) d\mathcal{H}_S. \quad (1.81)$$

onde, a partir da expressão (1.29), assumimos que os microestados estão homoganeamente distribuídos no espaço de fases. Como $\omega_S(\mathcal{H}_S > E_{tot}) = 0$, então temos a seguinte convolução

$$\Omega_{tot}(E_{tot}) = \int_0^\infty \omega_S(\mathcal{H}_S) \Omega_B(E_{tot} - \mathcal{H}_S) d\mathcal{H}_S. \quad (1.82)$$

Para uma energia fixa $\mathcal{H}_S = E_S$ do sistema, a expressão (1.80) é escrita como

$$\Omega_{tot}(E_{tot}, E_S) = \Omega_S(E_S) \Omega_B(E_B). \quad (1.83)$$

A hipótese de acoplamento fraco é razoável quando podemos considerar que os termos de interação entre os graus de liberdade do sistema e do banho são desprezíveis quando comparados com suas energias cinéticas e com potenciais externos. De fato, há sistemas onde os termos de interação contribuem bem pouco comparativamente²³. Portanto, para esses sistemas, uma boa aproximação é assumir que a energia do sistema completo é dada basicamente pela soma das energias dos seus constituintes isoladamente, ou seja, $E_{tot} = \mathcal{H}_S + E_B$. Por isso que temos a igualdade

$$\Omega_B(E_B) = \Omega_B(E_{tot} - \mathcal{H}_S). \quad (1.84)$$

Logo,

$$\langle \phi \rangle = \frac{1}{\omega_{tot}(E_{tot})} \frac{\partial}{\partial E_{tot}} \int_{\mathcal{H}_S \leq E_{tot}} dz \phi(\mathbf{z}_S) \Omega_B(E_{tot} - \mathcal{H}_S) = \int_{\mathcal{H}_S \leq E_{tot}} dz \frac{\omega_B(E_{tot} - \mathcal{H}_S)}{\omega_{tot}(E_{tot})} \phi(\mathbf{z}), \quad (1.85)$$

²³Mais adiante, iremos apresentar alguns resultados para um determinado modelo onde, de fato, a aproximação de acoplamento fraco é plausível.

Portanto, a distribuição de equilíbrio $\rho(\mathbf{z})$ do sistema de interesse é dada pela seguinte expressão

$$\rho(\mathbf{z}) = \frac{\omega_B(E_{tot} - \mathcal{H}_S)}{\omega_{tot}(E_{tot})}. \quad (1.86)$$

Note que $\omega_B(E)$, a densidade de estados do banho com energia E_B , determina a distribuição do sistema. Isso é bem interessante, já que consideramos a priori sistemas que estão acoplados fracamente um ao outro. De fato, o único vínculo que os liga é que a soma de ambas energias deve ser exatamente a energia do sistema completo, E_{tot} . Por fim, vale também ressaltar que a distribuição (1.86) não faz referência a nenhum sistema de interesse em específico. De fato, a distribuição de equilíbrio obtida é válida para qualquer sistema de interesse, desde que ele esteja acoplado fracamente a um banho e que, juntos, componham um sistema isolado e ergódico.

Capítulo 2

Caracterização do Modelo

O movimento Browniano, fenômeno que caracteriza o movimento randômico que uma partícula relativamente pequena apresenta quando suspensa em um fluido, é estudado através de diferentes abordagens. Entre elas, vale ressaltar a abordagem fenomenológica - estocástica, introduzida pela equação de Langevin, e o viés microscópico, onde é introduzido um modelo mínimo que, sob certas condições, reproduz o movimento Browniano no regime clássico. Em especial, a abordagem dinâmica é basicamente modelada a partir de uma partícula acoplada a um reservatório térmico de osciladores [38, 39]. Esse reservatório, por ser relativamente maior em número de graus de liberdade que a partícula, é capaz de criar um ambiente dissipativo.

No entanto, é interessante notar que o efeito dissipativo também pode ser obtido através de banhos caóticos finitos [19–22]. Nesse contexto de banhos finitos, o regime caótico é fundamental no fenômeno dissipativo, de modo que a taxa de dissipação é drasticamente reduzida se o movimento dos osciladores microscópicos é regular [40, 41]. Além disso, as flutuações são significativamente grandes, de modo que a dissipação é percebida com mais clareza quando efetuam-se médias sobre diversas realizações. Essas flutuações são consequência do número de graus de liberdade do banho, sendo mais significativas a medida que a dimensionalidade do banho diminui.

Nesse capítulo, iremos explorar o papel que o banho de baixa dimensionalidade e dinâmica caótica desempenha no processo de equilibração de um determinado sistema de interesse. Iremos apresentar o conteúdo na seguinte ordem:

- **Caos em Sistemas Clássicos** (seção 2.1): Nessa seção, iremos apresentar os diversos regimes dinâmicos que uma hamiltoniana específica possui. Esta será denotada pela hamiltoniana quártica (HQ).
- **Caracterização do Banho** (seção 2.2): Iremos apresentar algumas propriedades interessantes da HQ que utilizaremos para modelar nosso banho.
- **Equilíbrio Térmico via Banho Caótico Finito** (seção 2.3): Iremos caracterizar o modelo como um todo, apresentando o comportamento dissipativo que o sistema sofre quando em contato com a HQ, além de determinar a condição de equilíbrio entre sistema e banho que deve ser satisfeita em um regime de acoplamento fraco.

Vale a pena frisar que, em geral, faremos uma descrição fenomenológica, verificando a consistência entre os resultados numéricos obtidos e as previsões teóricas. No entanto, na caracterização da HQ, iremos nos basear inteiramente em resultados numéricos para definir o regime que queremos trabalhar, sem que nenhuma dedução matemática mais profunda seja dada. Todos os resultados numéricos apresentados foram obtidos a

partir do algoritmo de integração simplético de quarta ordem [42] (veja o apêndice A) com um passo temporal de integração (*time-step*) de $\Delta t_{step} = 0.01$.

2.1 Caos em Sistemas Clássicos

No contexto de sistemas hamiltonianos, caos é o comportamento irregular e instável apresentados por sistemas não-integráveis. A instabilidade intrínseca desse fenômeno, causada pela sensibilidade do sistema a condições iniciais, leva trajetórias inicialmente vizinhas no espaço de fases a se afastarem exponencialmente uma das outras.

Um melhor entendimento na transição de um regime integrável para um não-integrável é estabelecido pelo *teorema KAM*. Segundo esse teorema, conforme perturbamos um sistema hamiltoniano integrável, as regiões de estabilidade vão sendo destruídas, de forma que, gradativamente, o sistema se torna não-integrável [33, 43]. Para exemplificar esse comportamento, vamos apresentar as *secções de Poincaré* da hamiltoniana quártica (HQ)

$$\mathcal{H} = \frac{p_x^2 + p_y^2}{2} + \frac{x^2 y^2}{2} + a \frac{(x^4 + y^4)}{4}. \quad (2.1)$$

As seções de Poincaré são planos que seccionam a superfície de energia constante, de forma que as trajetórias do sistema as interseccionam construindo um mapa, chamado de *mapa de Poincaré*. Segundo Poincaré, para sistemas de dois graus de liberdade [43], as propriedades dinâmicas do sistema são refletidas de maneira fiel nesse mapa.

Na figura 2.1, mostramos algumas seções de Poincaré da HQ para diferentes valores do parâmetro a no intervalo $0 \leq a \leq 1$. Escolhemos a seção $x - p_x$ quando $y = 0$ e $p_y > 0$. Para $a = 1.0$, vemos que a HQ exibe um espaço de fases bem regular, onde é possível distinguir as trajetórias de momento angular positivo daquelas de momento angular negativo. No entanto, ao diminuirmos o valor de a , temos um situação intermediária onde o caráter integrável do sistema vai sendo destruído, ao passo que regiões de instabilidade vão surgindo (chamaremos esse regime de misto), até que em $a \lesssim 0.1$ a dinâmica torna-se fortemente caótica. O comportamento mencionado anteriormente pode ser melhor visualizado quando reescrevemos a hamiltoniana (2.1) na seguinte maneira

$$\mathcal{H} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + V(r) + \varepsilon \left(\frac{x^4 + y^4}{4} \right), \quad (2.2)$$

onde $V(r) = (x^4 + y^4)/4 + x^2 y^2/2$ caracteriza um potencial central e $\varepsilon \equiv a - 1$. Uma vez reescrita e dada a definição de ε , podemos perceber que a hamiltoniana \mathcal{H} é integrável quando $a = 1.0$, uma vez que a grandeza momento angular é conservada na presença de potenciais centrais. No entanto, a medida que o valor do parâmetro a diminui, a contribuição do termo perturbativo aumenta, eliminando as regiões de movimento regular, já que a segunda constante do movimento dessa hamiltoniana, o momento angular, é destruída. A figura 2.1 mostra claramente esse comportamento. Com a variação de a , as regiões de momento angular positivo ou negativo são gradualmente fragmentadas.

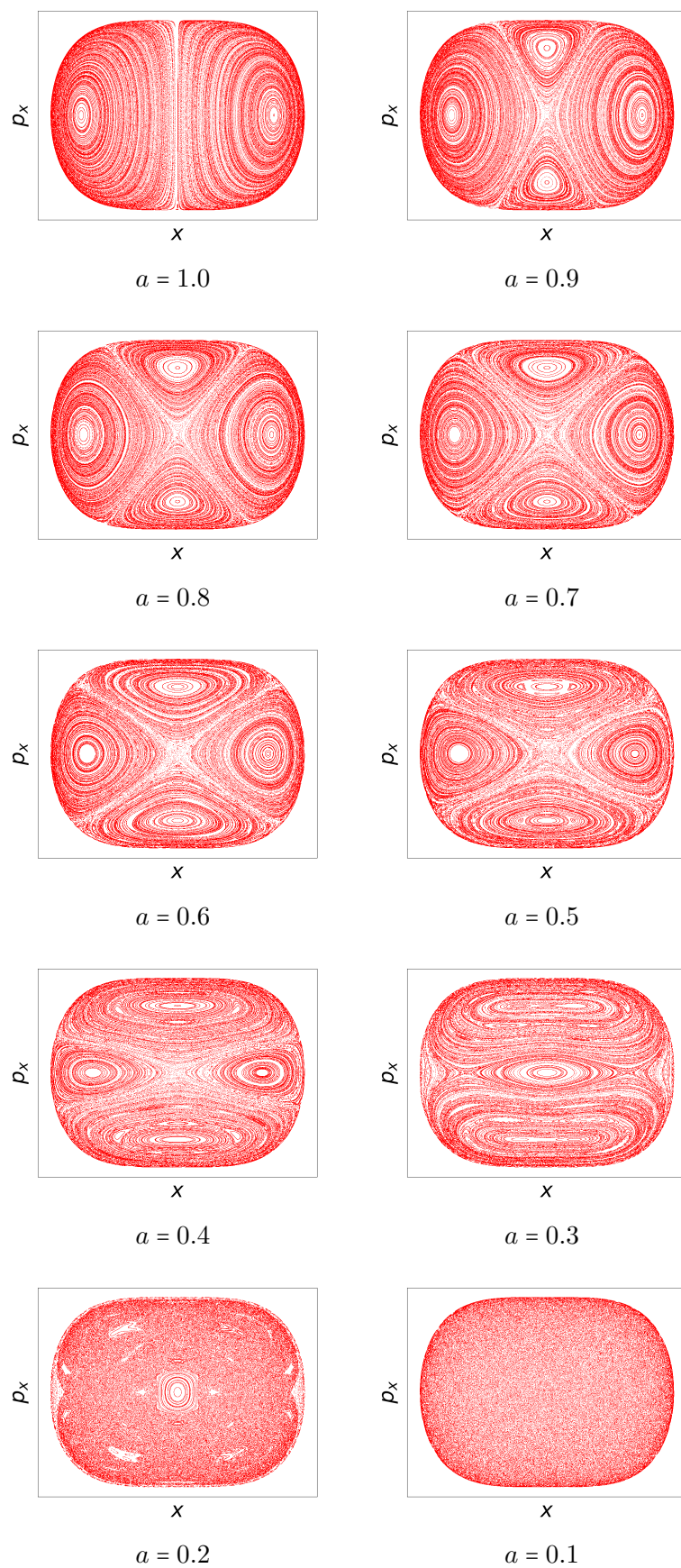


Figura 2.1: Secções de Poincaré da hamiltoniana quártica do banho \mathcal{H}_B de x por p_x , quando $y = 0$ e $p_y > 0$ e para alguns valores do parâmetro a .

Resumidamente, os regimes dinâmicos da HQ estão listados na tabela 2.1.

Regime Dinâmico	a
Integrável	1.0
Misto	$0.1 < a < 1.0$
Caótico	$\lesssim 0.1$

Tabela 2.1: Regimes dinâmicos da HQ para diferentes valores do parâmetro a .¹

A dinâmica caótica, intrínseca à hamiltoniana, é essencial na elaboração desse trabalho. O processo de termalização entre o sistema de interesse e um banho finito, é única e exclusivamente devido a essa dinâmica irregular apresentada pelo reservatório, que, nesse trabalho, iremos modelar através da hamiltoniana HQ (2.1).

A importância da dinâmica caótica nos remete às publicações dos autores M Wilkinson, M. V. Berry, J. M. Robbins e C. Jarzynski [19, 40, 41], onde o terceiro artigo, em especial, enfatiza o papel que desempenha um banho finito de dinâmica intrinsecamente caótica no processo de termalização da partícula browniana. Basicamente, essa referência extrapola para banhos finitos os resultados apresentados pelos outros dois artigos, em que são estudados os efeitos causados por banhos caóticos sobre o sistema de interesse, entre eles efeitos dissipativos. Resumidamente, eles mostram, a partir da invariância do volume englobado pela superfície de energia do sistema completo ergódico² [44–46], que algumas forças são geradas sobre o sistema de interesse de dinâmica lenta, a partir do contato com um banho caótico de dinâmica rápida. Observa-se através da expansão em termos de um parâmetro ϵ , que faz menção à razão entre os tempos característicos τ_S do sistema lento e τ_B do sistema caótico, rápido, que o termo de primeira ordem gera uma força conservativa do tipo Born-Oppenheimer [47] sobre o sistema. Já as correções de segunda ordem causam uma força proporcional à velocidade, na qual sua parte simétrica corresponde a uma força dissipativa e a antissimétrica a uma força do tipo magnetismo geométrico [41].

Desse modo, no contexto de banhos de números de graus de liberdade semelhante ao sistema de interesse, um processo de termalização pode ser de fato observado quando o banho apresenta dinâmica caótica. Nesse contexto, é irrelevante se reservatório adotado é um reservatório térmico de capacidade térmica infinita ou não. No entanto, esse processo de equilíbrio é melhor visualizado quando efetuam-se médias sobre diversas realizações, devido às flutuações marcadamente grandes. Conforme o número de graus de liberdade do banho aumenta, o efeito dissipativo fica mais evidente em cada realização do experimento.

Ainda em respeito à dinâmica do banho, uma característica importante apresentada por sistemas caóticos é a propriedade de *mixing*.³ *Mixing*, assim como ergodicidade, são propriedades de sistemas dinâmicos estudadas pela teoria ergódica. Historicamente, o surgimento da teoria ergódica nos remete aos primeiros anos da mecânica estatística, onde seus pais fundadores, como por exemplo Boltzmann, Maxwell e Gibbs,

¹Nesse trabalho, não nos ocuparemos em demonstrar matematicamente o regime do banho para cada valor do parâmetro a . Unicamente a partir do resultado numérico fornecido, iremos caracterizar a dinâmica do banho. Para $a = 0.1$, por exemplo, iremos nos referenciar à dinâmica do banho como sendo caótica, embora ela seja na realidade "aproximadamente" caótica.

²O sistema ergódico é composto por sistema mais banho.

³Do inglês, mistura.

utilizavam-se de conceitos *ad hoc* como a hipótese ergódica na justificativa do uso de *ensemble*.

Hoje em dia, a teoria ergódica lida com a verificação da igualdade entre médias temporais e médias sobre o *ensemble* para os mais variados sistemas. Para esses sistemas nas quais essa igualdade é válida, a teoria afirma basicamente que podemos caracterizar o *ensemble* ao invés de nos preocuparmos em conhecer a evolução temporal de cada microestado do sistema (veja referência [48, 49]). Esse tipo de abordagem é essencial no estudo de sistemas mais instáveis como por exemplo sistemas caóticos cuja dinâmica é marcadamente irregular.

Segundo a referência [48], a teoria ergódica estuda sistemas que apresentam propriedades mais fortes que somente ser ergódico. Na verdade, há uma hierarquia de propriedades que um sistema pode apresentar, onde cada uma implica a anterior, e da qual a ergodicidade é a mais elementar delas. Dentre elas gostaríamos de enfatizar a ergodicidade e o *mixing*. Sistemas ditos ergódicos (ou quase-ergódicos) satisfazem o princípio de que cada trajetória passa suficientemente perto de cada ponto do espaço de fases⁴. Para esses sistemas, é garantida a equivalência entre médias temporais de trajetórias e médias sobre o *ensemble*. Em outras palavras:

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau f(\mathbf{z}(t)) dt = \int_{\Sigma} d\mathbf{z} f(\mathbf{z}) \rho(\mathbf{z}). \quad (2.3)$$

com $\Sigma = \{\mathbf{z} \in \mathcal{R}^n | E \leq \mathcal{H}(\mathbf{z}) \leq E + \delta E\}$. Podemos motivar a igualdade (2.3) considerando que o tempo que a trajetória leva em uma determinada parte da superfície de energia é proporcional ao respectivo volume dessa parte da região Σ (para um melhor entendimento, veja a figura 2.2). Assim, ao seccionarmos o espaço de fases em diversas células de mesmo volume $\Delta\mathcal{V}$, podemos reescrever o valor da função dinâmica $f(\mathbf{z}(t))$, calculada no instante t , em termos somente dos microestados do espaço de fases, $f(\mathbf{z})$, de modo que a expressão (2.3) seja respeitada.

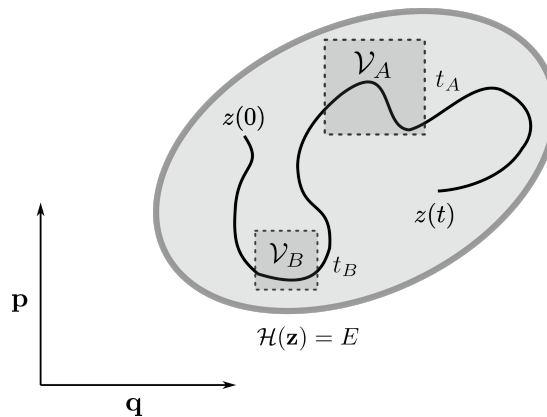


Figura 2.2: Representação esquemática da hipótese ergódica, onde V_i denomina o volume de célula i e t_i o tempo que a trajetória leva sobre a correspondente célula.

Desse modo, com a hipótese ergódica, o princípio da equiprobabilidade é recuperado *a posteriori*. Isso é fácil de perceber quando discretiza-se as integrais na igualdade (2.3) e

⁴Uma implicação dinâmica da ergodicidade é que sistemas ditos ergódicos não apresentam outras constantes de movimento que não a energia.

aplica-se o princípio mencionado anteriormente

$$\frac{\Delta t}{\tau} = \frac{\Delta \mathcal{V}}{\mathcal{V}}, \quad (2.4)$$

com Δt sendo o tempo que a trajetória leva em uma célula de volume $\Delta \mathcal{V}$ e \mathcal{V} sendo o volume da casca total dada pela região Σ . Logo,

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \sum_{t_i} f(\mathbf{z}(t_i)) \frac{\Delta t}{\tau} = \lim_{\Delta \mathcal{V} \rightarrow 0} \sum_{\mathbf{z}_i} f(\mathbf{z}_i) \frac{\Delta \mathcal{V}}{\mathcal{V}}. \quad (2.5)$$

onde assumimos τ muito grande. Ou seja, o peso estatístico de qualquer microestado do sistema é dado por

$$P = \frac{1}{\mathcal{V}}. \quad (2.6)$$

Por outro lado, para sistemas que apresentam a propriedade de *mixing*, espera-se que sua distribuição inicial no espaço de fases $\rho(t)$ evolua para uma distribuição estacionária à medida que o tempo passa. Em outras palavras é esperado que para tempos longos a média sobre uma função dinâmica qualquer f tenda ao seu valor estacionário.

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \bar{f} = \langle f \rangle. \quad (2.7)$$

Iremos denotar por $\bar{\cdot}$ a média sobre uma distribuição de não-equilíbrio, enquanto $\langle \cdot \rangle$ representa médias sobre a distribuição de equilíbrio. Uma condição suficiente para que isso aconteça é que funções de correlação entre duas funções dinâmicas, digamos f e g , decaiam para tempos longos para suas respectivas médias no equilíbrio .

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle f(0)g(t) \rangle \rightarrow \langle f \rangle \langle g \rangle. \quad (2.8)$$

Note que, se $g(t)$ é $\rho(t)$, recuperamos a média de equilíbrio de f (2.7). Em outras palavras, a propriedade de *mixing* pode ser entendida como um mecanismo de auto-relaxação intrínseco do sistema.

Sob o ponto de vista da segunda lei da termodinâmica, esse comportamento é bastante interessante. Sistemas cuja dinâmica apresenta *mixing* exibem uma tendência em se aproximar de seu regime de equilíbrio, um comportamento análogo ao observado em processos termodinâmicos irreversíveis.

2.2 Caracterização do Banho

O fenômeno de auto-relaxação descrito anteriormente pode ser observado⁵ no regime caótico da hamiltoniana quártica que, como salientado, irá descrever nosso banho.

⁵Novamente, não iremos apresentar uma demonstração matemática, iremos nos basear unicamente nos resultados numéricos obtidos.

Para isso, investigamos numericamente o comportamento da função de correlação entre as coordenadas x do banho, $\langle x(0)x(t) \rangle$. Na figura 2.3 mostramos os resultados numéricos obtidos pela integração simplética e os correspondentes ajustes. A escolha do parâmetro a da hamiltoniana (2.1), que agora iremos denominar por \mathcal{H}_B , é feita com respeito ao regime em que o banho se encontra. Como estamos interessados no regime caótico, escolhemos $a = 0.1$ (veja a figura 2.1). Como mencionado, após um determinado tempo é esperado que a função de correlação decaia para médias no equilíbrio. Nesse caso, em especial, a média de x da HQ no equilíbrio é zero pois $\mathcal{H}_B(x) = \mathcal{H}_B(-x)$. Em outras palavras,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle x(0)x(t) \rangle \rightarrow \langle x \rangle^2 = 0. \quad (2.9)$$

Note que esse comportamento de auto-relaxação é bem evidente na figura 2.3.

Em relação ao ajuste, nossa escolha (2.10) foi baseada nas referências [20, 21] cujos reservatórios também são modelados por uma hamiltoniana quártica:

$$C(t) = C(0)e^{-\alpha t} \cos \gamma t, \quad (2.10)$$

onde os parâmetros α , γ e $C(0)$ dependem da energia do banho e $C(t) = \langle x(0)x(t) \rangle$. Vale ressaltar que os parâmetros a serem ajustados são α e γ . Os valores obtidos para esses parâmetros para três diferentes energias do banho encontram-se na tabela 2.2.

			(a)	(b)	(c)
	α	γ		α	γ
valor	0.1229	0.7435	valor	0.1453	0.8834
erro	0.0001	0.0001	erro	0.0001	0.0001

(a) $E_B = 1.0$

(b) $E_B = 2.0$

(c) $E_B = 4.0$

Tabela 2.2: Valores obtidos de α e γ do ajuste sugerido para os resultados numéricos da figura 2.3, com $\chi^2/dof \sim 10^{-3}$.⁶

Por outro lado, os valores de $C(0)$ podem ser determinados diretamente, uma vez que $C(0) = \langle x^2 \rangle$ (veja o apêndice B, equação (B.19)). Para $a = 0.1$, temos

$$C(0) = 1.08\sqrt{E_B}. \quad (2.11)$$

Os resultados numéricos e analíticos de $C(0)$ para as três diferentes energias estão listadas na tabela 2.3.

		(a)	(b)	(c)	
	$C(0)$		$C(0)$	$C(0)$	
teo.	1.080	teo.	1.527	teo.	2.160
an.	1.079 ± 0.004	an.	1.528 ± 0.004	an.	2.160 ± 0.004

(a) $E_B = 1.0$

(b) $E_B = 2.0$

(c) $E_B = 4.0$

Tabela 2.3: Valores numéricos (num.) e analíticos (an.) obtidos para $C(0)$

⁶dof = degrees of freedom (do inglês, graus de liberdade).

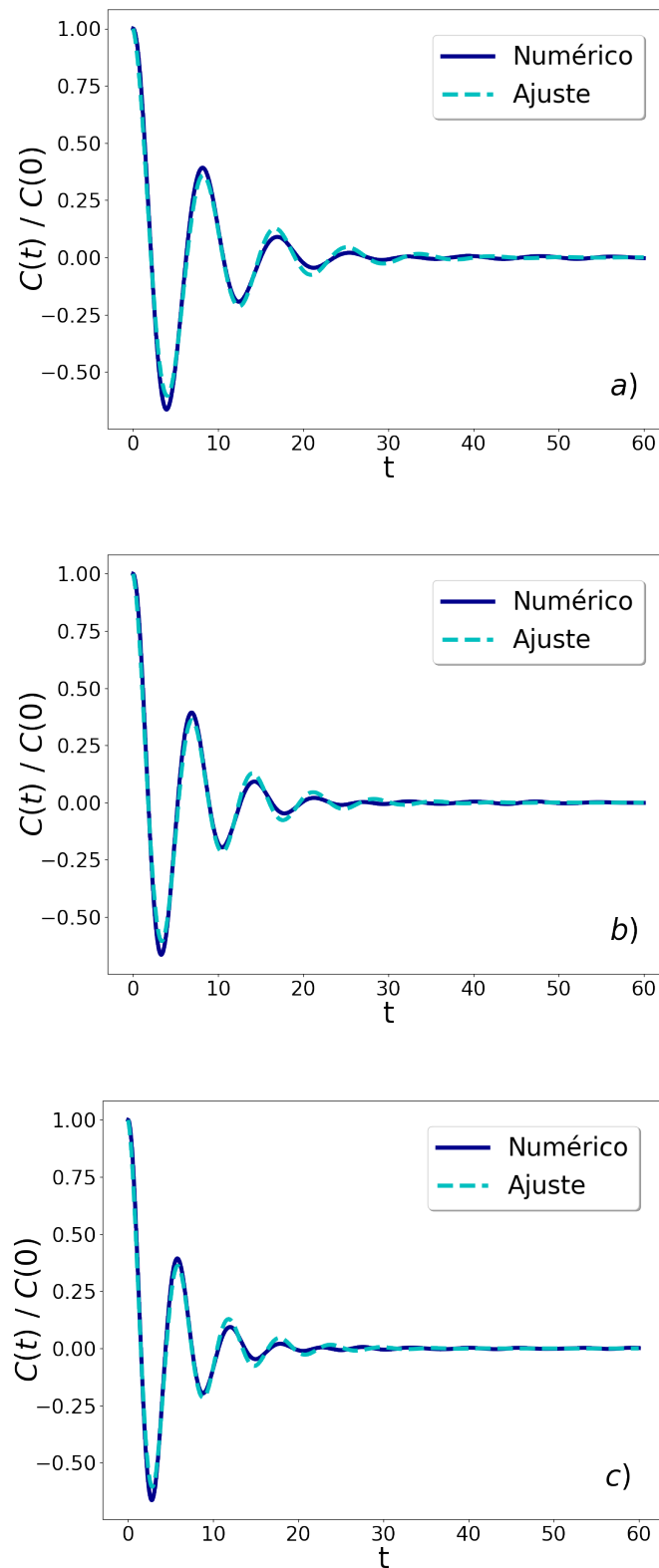


Figura 2.3: Função de correlação normalizada, $\langle x(0)x(t) \rangle / \langle x^2(0) \rangle$, para três diferentes energias iniciais do banho: a) $E_B = 1.0$, b) $E_B = 2.0$ e c) $E_B = 4.0$. A linha cheia corresponde ao resultado numérico e a tracejada ao ajuste (2.10). Foram utilizados 10^6 condições iniciais, 6×10^3 iterações e $a = 0.1$.

Note que os valores listados anteriormente estão em pleno acordo entre si. O ajuste proposto em (2.10) será útil na análise da propriedade de reescala da Hamiltoniana quártica.

É interessante mencionar no contexto da *teoria de resposta linear* (TRL)⁷ para o *ensemble* microcanônico, que a caracterização da função de correlação entre grandezas do banho é fundamental na definição da *função resposta* Φ ⁸. A relação entre essas grandezas é dada pela expressão

$$\Phi(E, t) = -\frac{1}{\omega(E)} \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{\partial}{\partial E} [\omega(E)C(E, t)] \right\}. \quad (2.12)$$

Essa relação é chamada de *Teorema de Flutuação-Dissipação microcanônico* [50], onde $\omega(E)$ representa a densidade de estados do sistema de interesse e $C(E, t)$ a função de correlação calculada sobre um *ensemble* de equilíbrio. Em outras palavras, a expressão (2.12) estabelece uma relação direta entre grandezas calculadas em um regime perturbativo e aquelas calculadas em um estado inicial de equilíbrio, nesse caso sendo representada pelo *ensemble* microcanônico.

Retomando a discussão sobre as funções de correlação, é importante mencionar que foi necessário ter um certo cuidado na escolha das condições iniciais para a HQ, de forma a podermos reproduzir adequadamente a média microcanônica. Para exemplificar, consideremos o oscilador harmônico unidimensional. Podemos amostrar as condições iniciais de maneira uniforme sobre seu espaço de fases sem grandes problemas⁹, de modo que a elipse, $2E = p_x^2 + kx^2$, com k sendo a constante da mola, é amplamente visitada para uma dada parametrização. Isso, porém, não é bem simples no caso da HQ.

Para ilustrar o que foi mencionado anteriormente, considere a seguinte parametrização¹⁰ na escolha de condições iniciais para o banho:

$$x^2 = \sqrt{\frac{2\mathcal{H}_B}{\cos 2\theta}} \left(\frac{\cos \theta}{\sqrt{1+a}} + \frac{\sin \theta}{\sqrt{1-a}} \right) \sin \psi, \quad (2.13)$$

$$y^2 = \sqrt{\frac{2\mathcal{H}_B}{\cos 2\theta}} \left(\frac{\cos \theta}{\sqrt{1+a}} - \frac{\sin \theta}{\sqrt{1-a}} \right) \sin \psi, \quad (2.14)$$

$$p_x = \sqrt{2\mathcal{H}_B} \cos \varphi \cos \psi, \quad (2.15)$$

$$p_y = \sqrt{2\mathcal{H}_B} \sin \varphi \cos \psi, \quad (2.16)$$

onde as variáveis $\mathcal{H}_B, \theta, \psi$ e φ variam nos respectivos intervalos

$$0 < \mathcal{H}_B < \infty, \quad 0 < \psi < \frac{\pi}{2}, \quad 0 < \theta < \frac{1}{2} \cos^{-1} a, \quad \text{e} \quad 0 < \varphi < 2\pi.$$

⁷Em geral, a teoria da resposta linear oferece uma maneira sistemática no cálculo de grandezas médias sobre sistemas que foram perturbados fracamente a partir do seu estado de equilíbrio inicial.

⁸No contexto da TRL, a função resposta Φ oferece informações a respeito da perturbação externa causada sobre o sistema de interesse.

⁹Em outras palavras, conseguimos distribuir suas condições iniciais microcanonicamente.

¹⁰A função da parametrização é introduzir no tratamento numérico uma aleatoriedade na escolha das trajetórias do sistema em questão, garantindo um maior acesso a diferentes regiões do seu espaço de fases.

Pode-se perceber que ela não é capaz de realizar uma amostragem microcanônica no espaço de fases da hamiltoniana quártica. Isso é bem evidente ao considerarmos o cálculo de médias sobre o *ensemble*. Para essa transformação de variáveis, o jacobiano $J(\mathcal{H}, \psi, \theta, \varphi)$ é dado por

$$J(\mathcal{H}_B, \psi, \theta, \varphi) = \sqrt{\frac{\mathcal{H}_B}{2 \cos 2\theta (\cos 2\theta - a)}} \cos \psi. \quad (2.17)$$

Assim, fica claro a partir da equação (B.16) que a densidade de probabilidade é dada agora pelo termo $\delta(E_B - \mathcal{H}_B)J(\mathcal{H}_B, \xi, \varphi, \theta)/\omega(E_B, a)$, o que não caracteriza uma distribuição uniforme. Então, diferentemente do que é observado no caso do oscilador harmônico, amostrar condições iniciais microcanonicamente para a HQ considerando a parametrização anterior (equações (2.13) - (2.14)) é uma tarefa árdua. Uma solução para o problema anterior foi utilizar novamente a propriedade de auto-relaxação do banho pois, como mencionado, sistemas que apresentam *mixing* são ergódicos, o que garante por sua vez que, dado um certo tempo, o espaço de fases da HQ é uniformemente visitado. Dessa forma, consideramos a evolução temporal das variáveis x, y, p_x e p_y em um determinado intervalo de tempo e, então, amostramos as mesmas microcanonicamente no espaço de fases. O tempo necessário para isso foi estipulado a partir de valores médios de funções dinâmicas conhecidas. Escolhemos as seguintes funções:

$$K_B(p_x, p_y) = \frac{p_x^2 + p_y^2}{2}, \quad (2.18)$$

$$V_B(x, y, a) = \frac{x^2 y^2}{2} + a \frac{(x^4 + y^4)}{4}, \quad (2.19)$$

que são basicamente a energia cinética e energia potencial da HQ, respectivamente. Uma vez definidas K_B e V_B , calculamos numericamente suas médias, assim como mostrado na figura 2.4.

Em detalhes, o procedimento adotado foi o seguinte: nós evoluímos as condições iniciais utilizando integradores simpléticos de quarta ordem [42] por 500 unidades de tempo, repentinamente mudamos o valor do parâmetro a de 0.1 para 0.12 e então deixamos novamente o sistema evoluir por mais 500 unidades de tempo. A oscilação inicial das médias das variáveis dinâmicas vem do fato de que nossa amostragem não reproduz o ensemble microcanônico. No entanto, com a evolução natural do sistema a distribuição relaxa para um ensemble microcanônico em cerca de 500 unidades de tempo. Assim, iremos adotar $\tau_B = 500$ unidades de tempo como o tempo necessário para os efeitos de transiente inicial se dissiparem. Chamaremos o tempo τ_B de tempo característico do banho ¹¹.

2.2.1 A Propriedade de Reescala

O regime dinâmico da HQ está exclusivamente associado ao valor do parâmetro a . De fato, alterações nesse parâmetro podem levar o sistema de um regime integrável para

¹¹Iremos utilizar essa informação ao longo do trabalho.

um regime completamente caótico. No entanto, existem sistemas [39] onde a energia altera o regime dinâmico do sistema. Esse não é o caso do sistema quártico. Na verdade, a HQ é reescalável com a energia, isso é, dadas as coordenadas, os momentos e até seu período natural¹² para uma dada energia E_0 , podemos encontrar os mesmos para uma outra energia E qualquer, através de uma simples transformação de escala. A transformação por reescala dos parâmetros mencionados é dado por

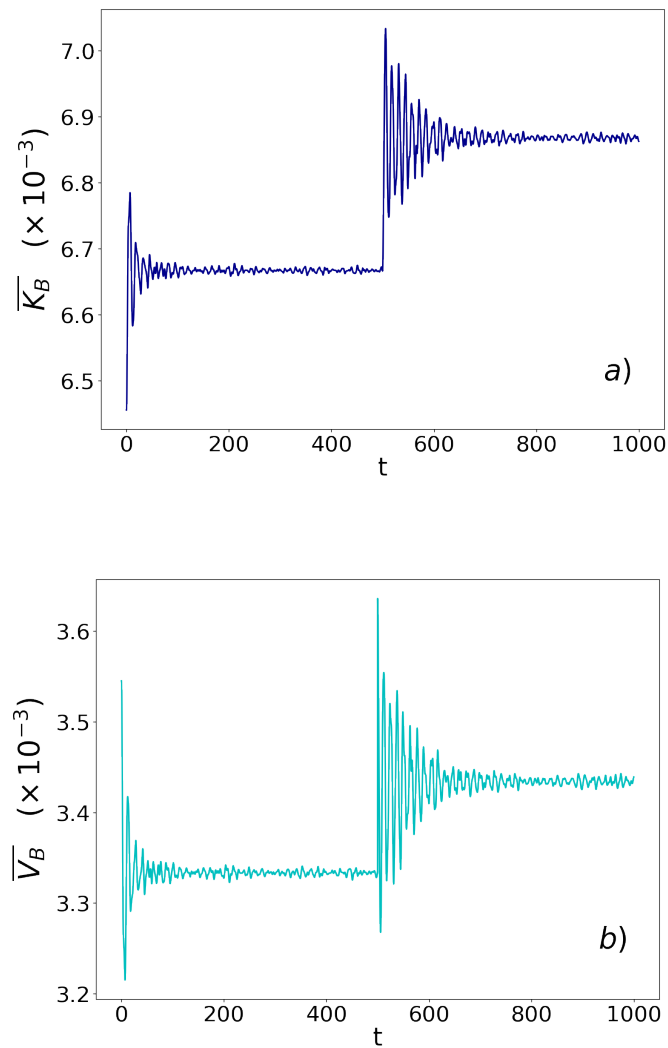


Figura 2.4: Evolução temporal dos valores médios de a) K_B e b) V_B quando altera-se o valor de a de 0.1 para 0.12. Foram utilizadas 10^6 condições iniciais, $E_B = 0.01$ e, inicialmente, $a = 0.1$. Após 500 unidades de tempo, mudamos repentinamente o parâmetro a para 0.12 e então deixamos o sistema relaxar por mais 500 unidades de tempo.

¹²Inclusive a ação apresenta esse comportamento de reescala.

$$p_x = \sqrt{\frac{E}{E_0}} p_{x_0}, \quad p_y = \sqrt{\frac{E}{E_0}} p_{y_0}, \quad (2.20)$$

$$x = \left(\frac{E}{E_0}\right)^{\frac{1}{4}} x_0, \quad y = \left(\frac{E}{E_0}\right)^{\frac{1}{4}} y_0, \quad (2.21)$$

$$t = \left(\frac{E}{E_0}\right)^{-\frac{1}{4}} t_0. \quad (2.22)$$

Em outras palavras, podemos determinar a dependência com a energia dos momentos, das posições e do período natural a partir de uma energia base determinada.

A propriedade acima pode ser verificada fenomenologicamente. Tendo em consideração a expressão fenomenológica da função de correlação (2.10), podemos verificar, a partir dos dados disponibilizados na tabela 2.2, que os parâmetros livres α e γ são reescaláveis e cujo fator de proporcionalidade corresponde ao inverso daquele apresentado pelas escalas de tempo (2.22):

$$\alpha = \left(\frac{E}{E_0}\right)^{\frac{1}{4}} \alpha_0, \quad \gamma = \left(\frac{E}{E_0}\right)^{\frac{1}{4}} \gamma_0. \quad (2.23)$$

Esse resultado é esperado, pois α e γ representam o inverso da escala de tempo de decaimento e de oscilação respectivamente, sendo geralmente chamados de *frequências características*.

Por outro lado, a grandeza $C(0)$, embora também apresente propriedades de reescala, possui outro fator de proporcionalidade. Neste caso, como a média $\langle x^2 \rangle$ pode ser calculada analiticamente, não precisamos necessariamente apelar para fenomenologia, então:

$$C(0) = \sqrt{\frac{E}{E_0}} C(0)_0. \quad (2.24)$$

Novamente, é razoável encontrarmos essa expressão para $C(0)$ pois, como já mencionado, $C(0)$ nada mais é que $\langle x^2 \rangle$, ou seja, é esperado que o fator de escala seja o quadrado daquele apresentado por x (2.21).

Para melhor visualizar a propriedade de reescala discutida anteriormente, algumas simulações numéricas foram realizadas, como ilustrado na figura 2.5. Note que, em especial, a projeção no plano xy do espaço de fases da HQ exibe uma inflação, sem que praticamente nenhuma modificação em sua forma seja apresentada. De forma geral, esse fenômeno é manifestado em todo o espaço de fase da hamiltoniana \mathcal{H}_B .

Uma vez explicitadas as propriedades relevantes da hamiltoniana quártica, podemos investigar o processo de equilíbrio entre o sistema de interesse, que iremos modelar por um oscilador harmônico, e um banho finito, modelado pelo sistema quártico. Para mais informações sobre a hamiltoniana quártica, veja a referência [51].

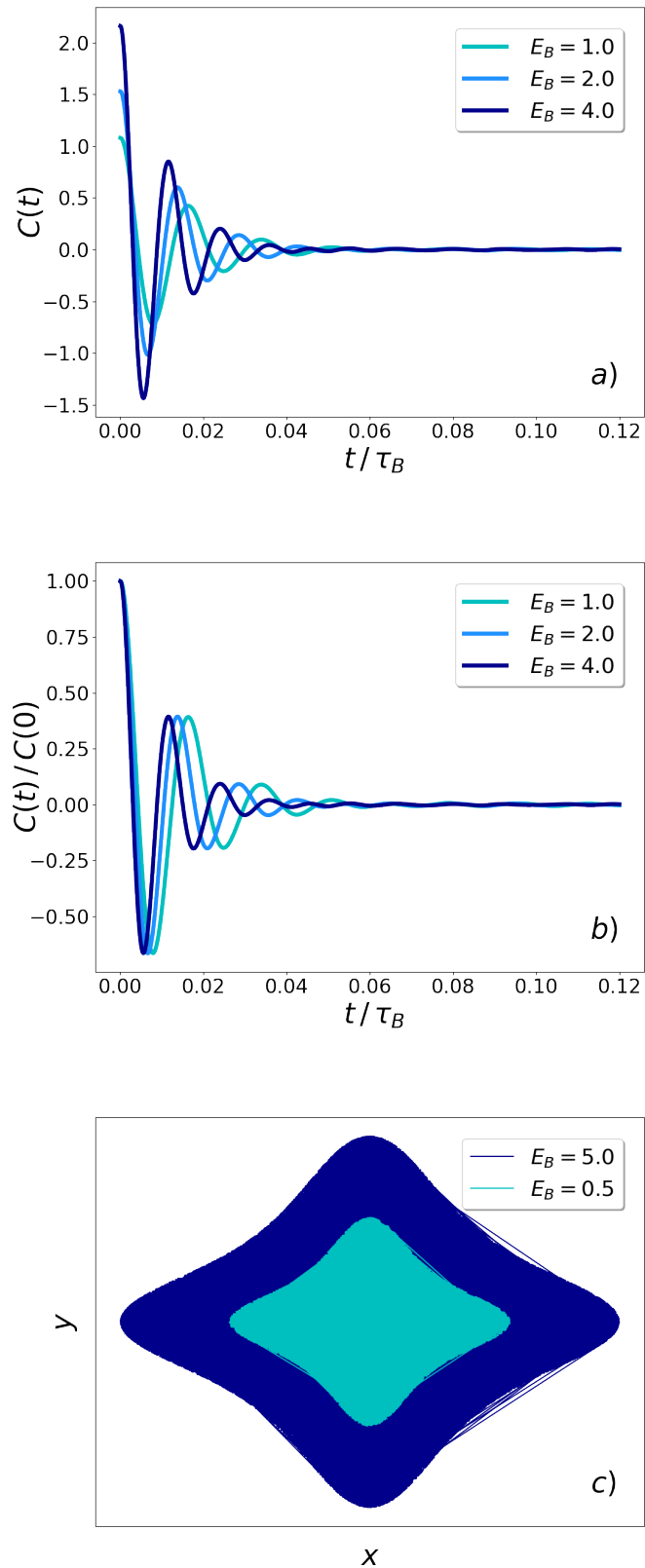


Figura 2.5: Propriedade de reescala para distintas energias do banho caótico. Nas figuras a) e b) são mostradas as funções de correlação $C(t)$ e as funções de correlação normalizadas $C(t)/C(0)$ respectivamente. Já na figura c) é mostrado a projeção no plano xy do espaço de fases da HQ. Os resultados foram simulados para diferentes energias iniciais do banho. Foram utilizados 10^6 condições iniciais e $a = 0.1$.

2.3 Equilíbrio Térmico via Banho Caótico Finito

Nessa seção, apresentamos o modelo clássico que iremos utilizar ao longo do trabalho. Por hora, preocupamos-nos em somente caracterizar o processo de equilibração entre sistema de interesse e banho finito.

O nosso sistema completo, assim como exemplificado na figura 2.6, é descrito por¹³

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_S + \mathcal{H}_I + \mathcal{H}_B, \quad (2.25)$$

onde

$$\mathcal{H}_S = \frac{P^2}{2} + \frac{kQ^2}{2}, \quad (2.26)$$

$$\mathcal{H}_I = \lambda Qx, \quad (2.27)$$

$$\mathcal{H}_B = \frac{p_x^2 + p_y^2}{2} + \frac{x^2 y^2}{2} + a \frac{(x^4 + y^4)}{4} \quad a \in [0, 1]. \quad (2.28)$$

As variáveis Q, P caracterizam o estado do sistema de interesse que, no caso, é descrito por um oscilador harmônico (OH), sendo k a constante da mola. Já x, y, p_x, p_y descrevem o banho quártico, onde a é novamente um parâmetro externo que define o regime dinâmico da HQ¹⁴. Note que a hamiltoniana de interação (2.27) é caracterizada pela acoplamento bilinear entre a posição x do banho e pela posição Q do OH.

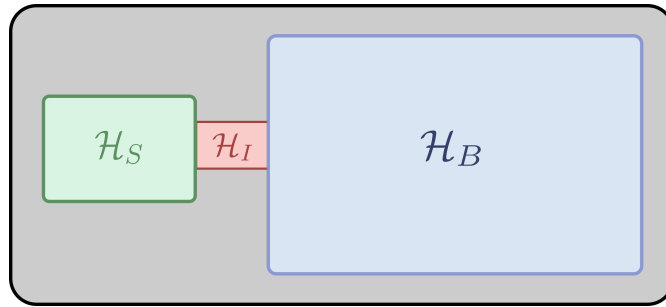


Figura 2.6: Representação esquemática do modelo completo.¹⁵

Vamos considerar o limite de acoplamento fraco, isto é, $\lambda \ll 1$, já que o estado de equilíbrio é conhecido nesse limite. Como foi salientado na seção 1.4, sendo o sistema completo (HQ + OH) ergódico de energia E_{tot} , a distribuição do sistema de interesse é inteiramente descrita em função da densidade de estados do banho, isto é, a função de distribuição é dada por

¹³Utilizamos $M_S = m_B = 1.0$, onde M_S é a massa do OH e m_B a massa da HQ.

¹⁴Perceba que a hamiltoniana quártica possui somente dois graus de liberdade, um a mais que o sistema de interesse, representado por um oscilador harmônico unidimensional.

¹⁵Adaptado da referência [36].

$$\rho(\mathbf{z}, k) = \frac{\omega_B(E_{tot} - \mathcal{H}_S(\mathbf{z}, k))}{\omega_{tot}(E_{tot})}. \quad (2.29)$$

Como dito anteriormente, estamos interessados em uma descrição fenomenológica do equilíbrio. Dessa forma, devemos procurar por um regime nos cálculos numéricos onde, de fato, a energia média de interação seja comparativamente pequena quando comparada com as energias médias da HQ e do OH. Por apresentar um modelo semelhante ao nosso, sorteamos condições iniciais para o OH e para a HQ a partir dos valores de entrada (2.30) fornecidos pela referência [21]

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 0.1, \\ \lambda = 0.1, \\ k = 0.3, \\ E_B = 0.01, \\ E_S = 3.0. \end{array} \right. \quad (2.30)$$

Os resultados de equilibração, obtidos através do uso de integradores simpléticos de quarta ordem (veja o apêndice A), estão ilustrados na figura 2.7¹⁶. Os valores de energia de equilíbrio estão apresentados na tabela 2.4

	U_S	U_B	U_I
valor	1.232	1.826	-0.048
erro	0.003	0.003	0.001

Tabela 2.4: Valores de energia interna do OH (U_S), da HQ (U_B) e do termo de interação (U_I).

Note que a energia média de interação está duas ordens de grandeza abaixo da observada para o banho e para o sistema. Vamos considerar isso como sendo suficiente para caracterizar o regime de acoplamento fraco¹⁷

O equilíbrio térmico entre o oscilador harmônico e o sistema quártico implica na igualdade $T_S = T_B$, onde T_S e T_B representam as temperaturas do sistema e do reservatório respectivamente. Por outro lado, a temperatura é definida em termos da entropia através da expressão

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial E}, \quad (2.31)$$

o que nos leva à igualdade

$$\frac{\partial \mathcal{S}_S}{\partial E_S} = \frac{\partial \mathcal{S}_B}{\partial E_B}. \quad (2.32)$$

¹⁶Nenhum efeito de recorrência foi observado após a equilibração, inclusive quando observou-se a média das energias 2.7 por tempos mais longo.

¹⁷Poderíamos reduzir ainda mais o valor de λ , o que reduziria ainda mais o valor de U_I . Porém o custo computacional aumenta demasiadamente, assim optamos por ficar com $\lambda = 0.1$.

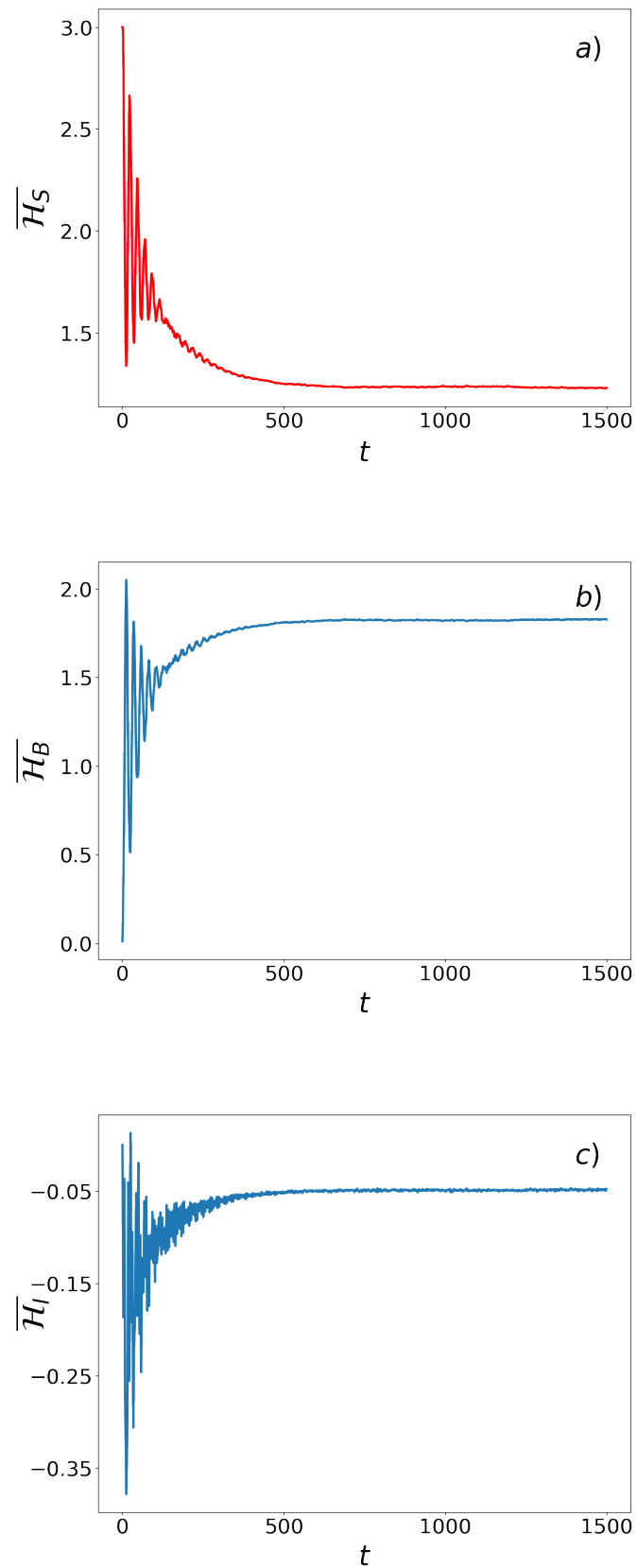


Figura 2.7: Relaxação do sistema de interesse em contato com o banho térmico, caótico e finito. Foram computadas as evoluções temporais dos valores médios dos hamiltonianos: a) \mathcal{H}_S , b) \mathcal{H}_B e c) \mathcal{H}_I . Os resultados foram obtidos para os parâmetros iniciais apresentados em (2.30), utilizando 10^5 condições iniciais.

onde a entropia é dada pela representação de Gibbs (1.10). No regime de acoplamento fraco, quando o OH tem energia fixa E_S , temos pela equação (1.83) que

$$\Omega_{tot}(E_{tot}) = \Omega_S(E_S)\Omega_B(E_B). \quad (2.33)$$

Dessa forma, a entropia total é reescrita como ($k_B = 1$)

$$\mathcal{S}_{tot}(E_{tot}) = \ln \Omega_S(E_S) + \ln \Omega_B(E_B) = \mathcal{S}_S(E_S) + \mathcal{S}_B(E_B), \quad (2.34)$$

ou seja, no limite de acoplamento fraco, recuperamos a aditividade da entropia, isto é, a entropia total é dada como a soma das entropias do sistema e do banho separadamente.

Para o oscilador harmônico e para o banho quártico, temos que os respectivos volumes do espaço de fases são $\Omega(E_S) \sim E_S$ e $\Omega(E_B) \sim E_B^{3/2}$ (veja o apêndice B, equação (B.13)). O que obtemos, utilizando (2.31) e (2.32), as expressões para os respectivos volumes do espaço de fases, é

$$\left. \frac{U_S}{U_B} \right|_{teo} = \frac{2}{3}. \quad (2.35)$$

onde novamente U_S e U_B são as energias interna do sistema e do banho respectivamente. Dados os valores das energia de equilíbrio apresentados na tabela 2.4, podemos averiguar se os resultados numéricos obtidos satisfazem a razão proposta na equação (2.35). Verifica-se que

$$\left. \frac{U_S}{U_B} \right|_{num} = 0.675 \pm 0.002. \quad (2.36)$$

Vemos que a previsão teórica está em ampla concordância com os cálculos numéricos, sugerindo que a temperatura T de equilíbrio entre as partes é um bom parâmetro na caracterização do estado de equilíbrio do sistema.

Como dito anteriormente, a razão (2.35) é construída, entre outras, considerando-se a hipótese de acoplamento fraco entre o reservatório térmico e o sistema. Assim, a correspondência entre resultado o numérico 2.36 e a previsão teórica 2.35 é um bom indício que, de fato, as entradas (2.30) correspondem ao regime de acoplamento fraco do modelo (2.25).

Feitas as devidas considerações sobre o banho e sobre o estado de equilíbrio do sistema quando acoplado fracamente a um banho finito, iremos apresentar nos próximos capítulos os resultados obtidos. É importante lembrar que o modelo utilizado nesse capítulo será utilizado ao longo do trabalho. Assim, nosso sistema de interesse será sempre dado por um oscilado harmônico enquanto que o banho será modelado por uma hamiltoniana quártica.

Capítulo 3

Teorema do Calor

Vimos no capítulo anterior que o sistema atinge um estado de equilíbrio devido a um acoplamento fraco com um banho térmico finito e caótico. Nesse capítulo, com o intuito de estudar as flutuações de equilíbrio, avaliamos o teorema do calor para a distribuição de equilíbrio do sistema, considerando o modelo clássico (2.25). O conteúdo foi dividido na seguinte ordem:

- **Caracterização da Distribuição de Equilíbrio** (seção 3.1): Seguindo as referências [26–28], reescrevemos a distribuição de equilíbrio do sistema de interesse, quando fracamente acoplado a um banho finito e cujo sistema completo é ergódico e isolado, em termos de grandezas termodinâmicas conhecidas. Em seguida, apresentamos algumas propriedades satisfeitas pela distribuição do sistema. Além disso, para o modelo apresentado e caracterizado no capítulo anterior, determinamos analiticamente a entropia correspondente.
- **Teorema Adiabático e o Cálculo da Temperatura Final** (seção 3.2): Para processos quase-estáticos realizados sobre um sistema ergódico, o volume do espaço de fases é um invariante mecânico. Através dessa constante de movimento, determinamos a temperatura final e, conseqüentemente, a variação de entropia após a realização de um protocolo quase-estático para o modelo adotado.
- **Tratamento Numérico** (seção 3.3): Nessa seção, determinamos numericamente a quantidade $\Delta\mathcal{S}_{num} = (\Delta U + f_k \Delta k)/T$ através da aplicação de um protocolo linear para a constante da mola do oscilador harmônico, considerando 10 intervalos de tempo de variação diferentes.

Novamente, utilizamos uma descrição fenomenológica, verificando a consistência entre os resultados numéricos obtidos e as previsões teóricas. Em particular, estabelecemos uma fórmula analítica para a variação de entropia, enquanto que computamos numericamente o termo $\Delta\mathcal{S}_{num}$. Vale também salientar que, assim como no capítulo 2, todos os resultados numéricos apresentados foram obtidos a partir do algoritmo de integração simplética de quarta ordem [42] (ver apêndice A) com $\Delta t_{step} = 0.01$.

3.1 Caracterização da Distribuição de Equilíbrio.

No regime de acoplamento fraco, a distribuição de equilíbrio do sistema é totalmente compreendida em termos da densidade de estados do banho, quando aquele

está fracamente acoplado ao reservatório e quando o sistema completo (sistema de interesse mais banho) é isolado e ergódico. A distribuição é dada por (1.86)

$$\rho(\mathbf{z}, k) = \frac{\omega_B(E_{tot} - \mathcal{H}_S(\mathbf{z}, k))}{\omega_{tot}(E_{tot})}. \quad (3.1)$$

onde k é um parâmetro da hamiltoniana do sistema de interesse. Note que a distribuição é parametrizada pela energia total E_{tot} .

Como no caso das distribuições usuais: grand-canônica, canônica e microcanônica, é conveniente reescrever a distribuição de equilíbrio (3.1) em termos de grandezas termodinâmicas conhecidas. Em particular, vamos escrever (3.1) em termos de duas grandezas relativas ao estado de equilíbrio do sistema (energia interna U_S e a temperatura de equilíbrio T), e em termos da capacidade térmica microcanônica a volume constante C_B do banho definida como

$$C_B = \left(\frac{\partial}{\partial E_B} T_B(E_B) \right)^{-1}, \quad (3.2)$$

com $T_B = \Omega_B(E_B)/\omega_B(E_B)$ sendo a temperatura microcanônica.

Primeiramente, vamos expressar a distribuição ρ de equilíbrio em termos de C_B . Usualmente, para sistemas clássicos, o volume do espaço de fases $\Omega(E)$ e a densidade de estados $\omega(E)$ tem um comportamento de lei de potência como função da energia¹. Assim, considere as seguintes expressões para Ω_B e ω_B relativos ao banho

$$\Omega_B \sim E_B^\eta, \quad (3.3)$$

$$\omega_B \sim E_B^{\eta-1}, \quad (3.4)$$

com $\omega(E_B) = \partial\Omega(E_B)/\partial E_B$. Partindo da versão de Gibbs para entropia,

$$\mathcal{S} = k_B \ln \Omega(E), \quad (3.5)$$

temos as seguintes relações termodinâmicas

$$\left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial E_B} \right)_V = \frac{1}{T_B}, \quad (3.6)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \mathcal{S}}{\partial E_B^2} \right)_V = -\frac{1}{T_B^2} \left(\frac{\partial T_B}{\partial E_B} \right)_V = -\frac{1}{T_B^2 C_B} \quad (3.7)$$

Dada as expressões (3.3), (3.4) e as relações anteriores (3.5), (3.6) e (3.7), conseguimos as seguintes igualdades

$$\eta = \frac{C_B}{k_B}, \quad (3.8)$$

$$T_B(E_B) = \frac{E_B}{C_B}. \quad (3.9)$$

¹Vide partícula livre e oscilador harmônico.

Dessa forma, conseguimos relacionar o expoente η com C_B . A densidade de estados é reescrita então da seguinte forma

$$\omega_B \sim E_B^{\frac{C_B}{k_B} - 1}. \quad (3.10)$$

Em outras palavras a distribuição de equilíbrio (3.1) é dada por uma lei de potência

$$\rho(\mathbf{z}, k) = \frac{[E_{tot} - \mathcal{H}_S(\mathbf{z}, k)]_+^{\frac{C_B}{k_B} - 1}}{\int dz [E_{tot} - \mathcal{H}_S(\mathbf{z}, k)]_+^{\frac{C_B}{k_B} - 1}}. \quad (3.11)$$

Na próxima etapa, vamos reescrever em termos de grandezas relativas ao sistema, assim como mencionado.

Como mencionado na seção 1.4, dado que o sistema completo é isolado e que o acoplamento entre o sistema de interesse e o banho é fraco, podemos afirmar que $E_{tot} = U_S + U_B$, onde U_S e U_B representam, respectivamente, as energias internas do sistema e do reservatório térmico. Já a relação (3.9) afirma que a temperatura do banho é proporcional a sua energia, onde o fator de proporcionalidade é o inverso da capacidade térmica microcanônica. Dessa forma, para uma situação de equilíbrio, a energia interna do banho, U_B , pode ser reescrita como

$$U_B = C_B T, \quad (3.12)$$

com T sendo a temperatura de equilíbrio. Assim

$$E_{tot} = U_S + C_B T, \quad (3.13)$$

ou seja

$$E_{tot} - \mathcal{H}_S(\mathbf{z}, k) = U_S + C_B T - \mathcal{H}_S(\mathbf{z}, k) \quad (3.14)$$

$$= C_B T \left[1 - \frac{(\mathcal{H}_S(\mathbf{z}, k) - U_S)}{C_B T} \right]_+. \quad (3.15)$$

Por fim, obtemos a partir da equação (3.11) que

$$\rho(\mathbf{z}, U_S, k) = N^{-1} \left[1 - \frac{(\mathcal{H}_S(\mathbf{z}, k) - U_S)}{C_B T} \right]_+^{\frac{C_B}{k_B} - 1}, \quad (3.16)$$

onde

$$N(U_S, k) = \int dz \left[1 - \frac{(\mathcal{H}_S(\mathbf{z}, k) - U_S)}{C_B T} \right]_+^{\frac{C_B}{k_B} - 1}. \quad (3.17)$$

O símbolo $+$ na expressão (3.11), na distribuição (3.16) e nas expressões (3.15) e (3.17) indica que só valores positivos do argumento da lei de potência são admissíveis, ou seja,

a distribuição só é diferente de zero no intervalo $0 \leq \mathcal{H}_S \leq U_S + C_B T$. Em especial, para valores $\mathcal{H}_S > U_S + C_B T$, a distribuição apresenta um corte e vai a zero. Note a semelhança dessa condição com a condição usada em (1.55).

A distribuição ρ (3.16) apresenta propriedades interessantes e que iremos listar a seguir. Primeiramente, vale mencionar que a distribuição interpola entre o *ensemble* canônico e o microcanônico. Isso pode ser visualizado ao tomarmos certos limites com respeito à capacidade térmica C_B . No limite $C_B \rightarrow 0$, por exemplo, temos que

$$\lim_{C_B \rightarrow 0} \left[1 + \frac{(U_S - \mathcal{H}_S)}{C_B T} \right]_+^{C_B/k_B - 1} = \delta(U_S - \mathcal{H}_S), \quad (3.18)$$

$$\lim_{C_B \rightarrow 0} N = \int dz \delta(U_S - \mathcal{H}_S) = \omega(U_S, k). \quad (3.19)$$

Para as expressões (3.18) e (3.19), temos o seguinte limite para ρ

$$\lim_{C_B \rightarrow 0} \rho = \rho_{mc} = \frac{\delta(U_S - \mathcal{H}_S)}{\int dz \delta(U_S - \mathcal{H}_S)}. \quad (3.20)$$

Ou seja, recuperamos a distribuição microcanônica. No entanto, no limite $C_B \rightarrow \infty$, temos que

$$\lim_{C_B \rightarrow \infty} \left[1 + \frac{(U_S - \mathcal{H}_S)}{C_B T} \right]_+^{C_B/k_B - 1} = e^{\beta(U_S - \mathcal{H}_S)}, \quad (3.21)$$

$$\lim_{C_B \rightarrow \infty} N = \int dz e^{-\beta(\mathcal{H}_S - U_S)} = e^{\beta U_S} \mathcal{Z}(T, k), \quad (3.22)$$

das expressões (3.21) e (3.22) obtemos que

$$\lim_{C_B \rightarrow \infty} \rho = \rho_c = \frac{e^{-\beta \mathcal{H}_S}}{\int dz e^{-\beta \mathcal{H}_S}}. \quad (3.23)$$

onde $\beta = 1/k_B T$. Assim, nesse limite, recuperamos a distribuição canônica.

Dessa forma, ao considerarmos um banho que tenha capacidade térmica C_B com valor intermediário (nem infinitamente grande e nem zero), a distribuição de equilíbrio do sistema fracamente acoplado ao banho é dada pela expressão (3.16). Percebemos que a estatística (3.16) leva, em limites adequados de C_B , a estatísticas conhecidas. Dessa forma, para valores não extremados de C_B , a estatística de equilíbrio do sistema de interesse (3.16) representará, a partir de agora, nossa distribuição para banhos finitos.

A discussão feita anteriormente é bem interessante quando considera-se a expressão (3.1) como ponto de partida. Assim como salientado, na obtenção dessa distribuição, não há restrições feitas ao sistema de interesse e nem ao banho. De fato, as únicas restrições impostas são que a interação entre eles seja fraca e que juntos constituam um sistema total isolado e ergódico.

A segunda propriedade que queremos apresentar é a equipartição de energia. Sabemos que, para distribuição ρ (veja apêndice D)

$$\left\langle p_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \right\rangle = \frac{\mathcal{N}}{N} k_B T (U_S, k), \quad (3.24)$$

onde a função \mathcal{N} é definida da seguinte forma

$$\mathcal{N}(U_S, k) \equiv \int dz \left[1 - \left(\frac{\mathcal{H}_S(\mathbf{z}, k) - U_S}{C_B T} \right) \right]_+^{\frac{C_B}{k_B}}. \quad (3.25)$$

Note a semelhança entre a equação anterior (3.24) e a expressão (1.58). A igualdade entre as funções \mathcal{N} e N é satisfeita a partir da definição $\langle \mathcal{H}_S \rangle \doteq U_S$ (ver apêndice (D)), de forma que a equipartição de energia é obtida

$$\left\langle p_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \right\rangle = k_B T(U_S, k). \quad (3.26)$$

Finalmente, vale também salientar que a estatística de banho finito (3.1) fornece um modelo mecânico da termodinâmica, o que significa que a temperatura T , o parâmetro k , sua força generalizada conjugada f_k e a energia média U_S estão relacionadas de tal maneira a satisfazer o teorema do calor. A fim de demonstrar esse resultado, é interessante consideramos

$$\frac{\partial N}{\partial U_S} = \frac{\partial \mathcal{N}}{\partial U_S} = \frac{\partial}{\partial U_S} \int dz \left[1 - \frac{(\mathcal{H}_S - U_S)}{C_B T} \right]_+^{\frac{C_B}{k_B}} \quad (3.27)$$

$$= \frac{1}{k_B} \int dz \left[1 - \frac{(\mathcal{H}_S - U_S)}{C_B T} \right]_+^{\frac{C_B}{k_B} - 1} \left[-\frac{\partial(1/T)}{\partial U_S} (\mathcal{H}_S - U_S) + \frac{1}{T} \right] \quad (3.28)$$

$$= \frac{1}{k_B} \left[-N \frac{\partial(1/T)}{\partial U_S} \langle \mathcal{H}_S - U_S \rangle + N \frac{1}{T} \right] = \frac{1}{k_B} \frac{N}{T} \quad (3.29)$$

e

$$\frac{\partial N}{\partial k} = \frac{\partial \mathcal{N}}{\partial k} = \frac{\partial}{\partial k} \int dz \left[1 - \frac{(\mathcal{H}_S - U_S)}{C_B T} \right]_+^{\frac{C_B}{k_B}} \quad (3.30)$$

$$= \frac{1}{k_B} \int dz \left[1 - \frac{(\mathcal{H}_S - U_S)}{C_B T} \right]_+^{\frac{C_B}{k_B} - 1} \left[-\frac{\partial(1/T)}{\partial k} (\mathcal{H}_S - U_S) - \frac{1}{T} \frac{\partial \mathcal{H}_S}{\partial k} \right] \quad (3.31)$$

$$= \frac{1}{k_B} \left[-N \frac{\partial(1/T)}{\partial k} \langle \mathcal{H}_S - U_S \rangle - \frac{N}{T} \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}_S}{\partial k} \right\rangle \right] = \frac{1}{k_B} N \frac{f_k}{T}, \quad (3.32)$$

de forma que o teorema do calor é satisfeito para distribuição (3.16), ou seja,

$$k_B \frac{dN}{N} = \frac{dU_S + f_k dk}{T} = d\mathcal{S}. \quad (3.33)$$

Esse resultado é razoável, pois a estatística de equilíbrio apresentada tem a forma exibida em (1.50) e, como salientado naquela seção, distribuições que apresentam essa forma e algum critério de corte satisfazem o teorema do calor.

Pela igualdade anterior, podemos encontrar uma expressão para entropia nesse *ensemble*. Ela é dada por

$$\mathcal{S} = k_B \ln [N(U_S, k)]. \quad (3.34)$$

Até agora, fizemos uma descrição geral da distribuição de equilíbrio de um sistema de interesse acoplado fracamente a um banho finito, cujo sistema completo é ergódico e isolado. Agora, vamos considerar o modelo (2.25). Vale recordar que a hamiltoniana do sistema de interesse é descrita por um oscilador harmônico unidimensional (OH) (2.26) enquanto o banho finito é representado por uma hamiltoniana quártica bi-dimensional (HQ) (2.28), com k sendo a constante da mola do OH e a o parâmetro de controle da dinâmica da HQ. A capacidade térmica do HQ pode ser obtida através da expressão (3.2), dada por ²

$$C_B = \frac{3}{2} k_B. \quad (3.35)$$

Para essa modelagem, a constante de normalização, considerando a transformação de variáveis $\mathbf{z} \rightarrow (\mathcal{H}_S, \phi)$, é dada por

$$N(U_S, k) = \int_0^{2\pi} \int_0^{U_S + C_B T} d\mathcal{H}_S d\phi J(\mathcal{H}_S, \phi) \left[1 - \left(\frac{\mathcal{H}_S - U_S}{C_B T} \right) \right]^{\frac{C_B}{k_B} - 1} \quad (3.36)$$

$$= \frac{2\pi}{\sqrt{k}} \int_0^{U_S + C_B T} d\mathcal{H}_S \left[1 - \left(\frac{\mathcal{H}_S - U_S}{C_B T} \right) \right]^{\frac{C_B}{k_B} - 1} = \frac{2\pi}{\sqrt{k}} k_B T \left(1 + \frac{2}{3} \frac{U_S}{k_B T} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (3.37)$$

na qual o jacobiano da transformação é $J(\mathcal{H}, \phi) = 1/\sqrt{k}$. Como $\langle \mathcal{H}_S \rangle \doteq U_S = k_B T$ (demonstrado no apêndice D) e considerando a equação (3.35), temos a seguinte relação para $N(U_S, k)$

$$N(U_S, k) = \frac{2\pi}{\sqrt{k}} k_B T (U_S) \left(\frac{5}{3} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (3.38)$$

Assim (para $k_B = 1$)³

$$\mathcal{S} = \ln \left[\frac{2\pi}{\sqrt{k}} T \left(\frac{5}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \right]. \quad (3.39)$$

Agora, vamos considerar que um protocolo é realizado, levando a constante da mola k de um valor inicial k_i até um valor final k_f . Considerando que inicialmente o sistema se encontrava em equilíbrio com o banho finito e que, após a realização do protocolo, o sistema relaxou novamente com o reservatório adotado, a diferença de entropia entre essas duas configurações é expressa através da relação⁴

²Note que, para o HQ, o expoente η utilizado na lei de potência de Ω , por exemplo, (equação (3.3)) é exatamente $3/2$, assim como calculado no apêndice B.

³Por questão de conveniência escolhemos adotar $k_B = 1$ nos próximos passos.

⁴A entropia é uma função de estado, portanto ela é dependente somente dos estados de equilíbrio inicial e final.

$$\Delta\mathcal{S} = \mathcal{S}(T_f(U_f), k_f) - \mathcal{S}(T_i(U_i), k_i) = \ln \left[\frac{T_f}{T_i} \left(\frac{k_i}{k_f} \right)^{\frac{1}{2}} \right], \quad (3.40)$$

onde T_i e T_f indicam as temperaturas de equilíbrio inicial e final, respectivamente.

A importância na determinação da expressão anterior (3.40) nos remete ao próprio teorema do calor. Considerando o modelo adotado (2.25), o teorema do calor, caso satisfeito, afirma que, dada uma mudança infinitesimal e quase-estática no parâmetro k do OH, o termo $(dU + f_k dk)/T$ é identificado como a entropia do sistema. O nosso intuito nesse capítulo, como já salientado, é fazer uma avaliação fenomenológica do teorema do calor para o nosso modelo. Nesse contexto, determinar a equação (3.40) é fundamental.

No entanto, na elaboração de uma previsão teórica adequada para o teorema do calor, precisamos ter ferramentas na determinação da temperatura de equilíbrio ao final do processo infinitesimal⁵, já que, para todos os efeitos, estamos utilizando banhos térmicos finitos na preparação do sistema. Com esse intuito, utilizaremos o teorema adiabático na determinação de T_f .

3.2 Teorema Adiabático e o Cálculo da Temperatura Final

Considere um sistema descrito pela hamiltoniana $\mathcal{H}(\mathbf{z}, k)$, na qual k é um determinado parâmetro da hamiltoniana. É sabido, para um determinado valor de k , que esse sistema possui pelo menos uma constante de movimento: a energia. Agora, vamos realizar um protocolo, alterando o valor de k quasi-estaticamente, ou seja, dado um valor inicial $k(0)$, alteraremos até o valor final $k(\tau)$, com $\tau \rightarrow \infty$. Durante a realização do protocolo, sabemos que a energia não é mais conservada, uma vez que a hamiltoniana não é mais explicitamente independente do tempo. Através do teorema adiabático [44–46], no entanto, há uma maneira de prever como a energia de uma trajetória do sistema muda durante a realização do protocolo.

Resumidamente, o teorema adiabático afirma que para um sistema hamiltoniano que exibe movimento ergódico, o volume do espaço de fases, $\Omega(E, k)$, contido pela superfície de energia $\mathcal{H} = E$ é um invariante adiabático⁶. Em outras palavras, seja $\tau^{\mathcal{H}}$ a escala de tempo característica de uma trajetória da hamiltoniana, onde o estado do sistema mude significativamente, e seja τ , o tempo de realização do protocolo. O teorema adiabático assegura que se $\tau^{\mathcal{H}}/\tau \ll 1$, então o volume do espaço de fase, dado pela equação

$$\Omega(E, k) = \int \Theta(E - \mathcal{H}(\mathbf{z}, k)) dz, \quad (3.41)$$

é uma constante de movimento⁷. Em particular, se o sistema é levado da energia ini-

⁵Note que, por enquanto, nenhuma consideração de fato foi feita sobre como o protocolo é realizado.

⁶É importante ter em mente que o autor utiliza o termo "adiabático" no contexto mecânico, referindo-se ao fato de que um dado processo foi realizado quase-estaticamente. Esse termo não tem nenhuma conotação termodinâmica.

⁷Originalmente, foi demonstrado para sistemas unidimensionais periódicos que a variável de ação

cial $E(0)$ para energia final $E(\tau)$, durante um processo quase-estático, então o teorema adiabático diz que

$$\Omega(E(0), k(0)) = \Omega(E(\tau), k(\tau)). \quad (3.42)$$

Para maiores detalhes sobre o teorema adiabático, assim como uma demonstração detalhada dele, veja as referências [44–46].

É importante ressaltar que, embora parecidos, o teorema adiabático e o teorema de Liouville, este apresentado na seção 1.2.1, são distintos. O teorema de Liouville afirma que, para sistemas hamiltonianos, o volume do espaço de fase é conservado. No entanto, esse teorema não garante, por exemplo, que o volume limitado pela superfície de energia constante é mapeado em outro volume também limitado por uma outra superfície de energia constante. O teorema de Liouville não afirma nada a respeito das superfícies que englobam o volume conservado. O teorema adiabático, por outro lado, é mais restritivo. Uma vez sendo atendida a condição de que um processo quase-estático é operado sobre um sistema ergódico, uma superfície inicial de energia constante é mapeada em uma superfície final de energia constante e seus volumes são os mesmos. Naturalmente, os dois teoremas não se contradizem.

Em geral, verifica-se na literatura que a condição $\tau^{\mathcal{H}}/\tau \ll 1$ é substituída pelo parâmetro $\epsilon = dk(t)/dt \ll 1$, que faz referência de um modo mais direto à velocidade com a qual o parâmetro k é alterado. Esse parâmetro é utilizado para calcular desvios na invariância de Ω quando as condições do teorema adiabático não são atendidas exatamente.

No limite de acoplamento fraco entre o sistema de interesse (OH) de energia definida e o banho finito (HQ), sabemos que o volume do espaço de fases do sistema completo ergódico e isolado pode ser escrito como (ver equação (1.83))

$$\Omega_{tot} = \Omega_S(E_S, k)\Omega_B(E_{tot} - E_S), \quad (3.43)$$

onde $\Omega_S(E_S, k)$ é o volume do espaço de fases do sistema de interesse limitado pela superfície de energia E_S e $\Omega_B(E_{tot} - E_S)$ o volume do espaço de fases do banho limitado pela superfície de energia $E_{tot} - E_S$. Sabemos que $\Omega_S(E_S) \sim E_S/\sqrt{k}$ e $\Omega_B(E_B) \sim E_B^{3/2}$. Portanto, a condição de invariância adiabática implica em

$$\Omega_{E_{tot,i},k_i} = \Omega_{E_{tot,f},k_f} \quad (3.44)$$

$$\Omega_S(E_i, k_i)\Omega_B(E_{tot,i} - E_i) = \Omega_S(E_f, k_f)\Omega_B(E_{tot,f} - E_f) \quad (3.45)$$

$$\frac{E_{S,i}}{\sqrt{k_i}}(E_{tot,i} - E_{S,i})^{\frac{3}{2}} = \frac{E_{S,f}}{\sqrt{k_f}}(E_{tot,f} - E_{S,f})^{\frac{3}{2}}. \quad (3.46)$$

Identificando a energia do oscilador com sua energia interna U_S e $E_{tot} - U_S$ com a energia interna $C_B T$ do banho, a relação acima fornece

$\oint pdq$ é o invariante adiabático. Por esta razão, é comum relacionar esse resultado, limitado para sistemas unidimensionais, ao teorema adiabático, com a ação sendo chamada de invariante adiabática, enquanto que o resultado mais geral, apresentado aqui para o volume do espaço de fases do sistema ergódico Ω , é chamado de teorema adiabático ergódico, onde Ω é chamado de invariante adiabático ergódico.

$$U_{S,f} = U_{S,i} \sqrt{\frac{k_f}{k_i}} \left(\frac{T_i}{T_f} \right)^{C_B}. \quad (3.47)$$

onde $U_{S,f}$ denomina a energia interna após o protocolo e $U_{S,i}$ a energia interna inicial, ambos relativos ao sistema de interesse.

No entanto, é importante notar que, durante a realização do protocolo quase-estático mencionado, o sistema e o banho permanecem acoplados um ao outro. Por se tratar de um banho térmico finito, isto é, um reservatório térmico cuja capacidade térmica é finita, ao realizarmos trabalho sobre o sistema através do protocolo em k , é natural esperar que o sistema de interesse e o reservatório térmico finito troquem calor entre si, alterando a temperatura de equilíbrio⁸ (ver figura 3.1). Nesse contexto, a primeira lei da termodinâmica afirma que

$$U_{S,f} - U_{S,i} = W_{qs} - C_B \Delta T_{qs}, \quad (3.48)$$

na qual o termo W_{qs} ⁹ representa o trabalho realizado sobre o sistema devido à realização do protocolo quase-estático. O termo $-C_B \Delta T_{qs}$ é o calor cedido ao banho pelo sistema durante o processo de equilibração, onde ΔT_{qs} caracteriza a variação da temperatura de equilíbrio inicial T_i , de modo que a temperatura de equilíbrio final T_f é dada por

$$T_f = T_i + \Delta T_{qs}. \quad (3.49)$$

Assim, reescrevemos a equação (3.47) como

$$U_{S,i} \sqrt{\frac{k_f}{k_i}} \left(\frac{T_i}{T_f} \right)^{C_B} = U_{S,i} + W_{qs} - C_B \Delta T_{qs} \quad (3.50)$$

e, escrevendo a temperatura final T_f como sugerido pela equação (3.49), temos, a partir da expressão (3.50), que

$$W_{qs} = U_i \left[\sqrt{\frac{k_f}{k_i}} \left(1 + \frac{\Delta T_{qs}}{T_i} \right)^{-C_B} - 1 \right] + C_B \Delta T_{qs}. \quad (3.51)$$

Ou seja, a partir da invariância adiabática do volume do espaço de fases do sistema completo e com a primeira lei da termodinâmica, obtivemos uma equação que relaciona W_{qs} e ΔT_{qs} . Como querermos determinar ΔT_{qs} precisamos achar uma outra expressão que também relacione W_{qs} e ΔT_{qs} .

⁸Diferentemente, a temperatura de equilíbrio de um reservatório térmico usual não sofreria alterações, já que se trata de um banho de capacidade térmica infinita.

⁹A abreviação "qs" é utilizado como abreviação para o termo em inglês *quasistatic* que, em português, significa quase-estático.

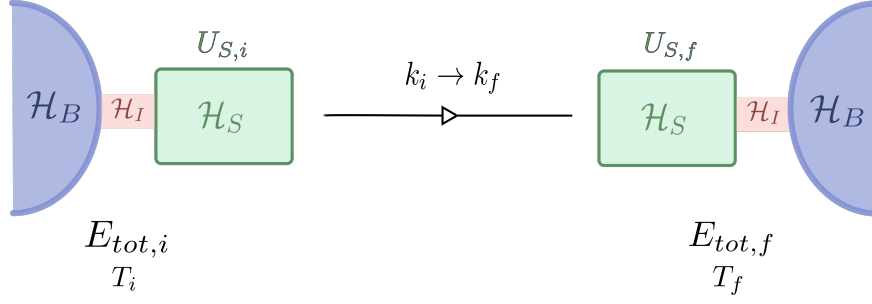


Figura 3.1: Representação esquemática do protocolo realizado no sistema de interesse. Em um instante inicial de equilíbrio, o sistema tem energia interna $U_{S,i}$ e temperatura T_i , enquanto o sistema total tem energia $E_{tot,i}$. Após o protocolo e a relaxação com o banho, a energia interna e a temperatura finais do sistema são, respectivamente, $U_{S,f}$ e T_f , enquanto que a energia do sistema completo é $E_{tot,f}$.

Note que, novamente a partir da primeira lei (3.48) e do vínculo $\langle \mathcal{H}_S \rangle \doteq U_S = T$, obtemos a expressão faltante

$$W_{qs} = (1 + C_B)\Delta T_{qs}. \quad (3.52)$$

Aplicando um pouco de álgebra, conseguimos isolar ΔT_{qs}

$$\Delta T_{qs} = T_i \left[\left(\frac{k_i}{k_f} \right)^{-\frac{1}{5}} - 1 \right], \quad (3.53)$$

de forma que

$$T_f = T_i \left(\frac{k_i}{k_f} \right)^{-\frac{1}{5}}. \quad (3.54)$$

Note que a temperatura final é dada basicamente em termos dos valores inicial e final da constante da mola.

Portanto, para um processo quase-estático, conseguimos determinar a temperatura de equilíbrio final T_f e, conseqüentemente, a variação de entropia entre os dois estados de equilíbrio do sistema. A partir da expressão para variação de entropia (3.40) e a partir do resultado anterior (3.54), a variação de entropia no OH é dada por

$$\Delta \mathcal{S}_{an} = \ln \left[\left(\frac{k_i}{k_f} \right)^{\frac{3}{10}} \right]. \quad (3.55)$$

o subíndice "an" é utilizado como abreviação para analítico. O resultado analítico (3.55) será comparado com os dados numéricos obtidos para o modelo (2.25). Note que é indispensável que a variação em k seja infinitesimal, pois queremos que $\Delta \mathcal{S} \sim d\mathcal{S}$.

A seguir, para um protocolo infinitesimal realizado quase-estaticamente, apre-

sentamos os resultados numéricos obtidos para $\Delta\mathcal{S}_{num} = (\Delta U + f_k\Delta k)/T_i$ ¹⁰.

3.3 Tratamento Numérico

Como discutido na seção anterior, estamos interessados em um protocolo quase-estático que leve a constante da mola de um valor inicial k_i a um valor final k_f , infinitesimalmente próximo. Para esse tipo de protocolo, conseguimos determinar analiticamente a variação da entropia do sistema, o que é bem conveniente para a abordagem fenomenológico que queremos utilizar na avaliação do teorema do calor para o modelo (2.25). Além disso, para uma mudança infinitesimal de k , a seguinte aproximação é razoável

$$\frac{dU + f_k dk}{T} \sim \frac{\Delta U + f_k \Delta k}{T}, \quad (3.56)$$

o que nos permite computar as grandezas anteriores numericamente. Os cálculos numéricos aqui implementados foram realizados através do integrador simplético de quarta ordem [42], assim como mencionando no começo desse capítulo e, no sorteio de condições iniciais para o sistema e para o banho, utilizamos o conjunto de parâmetros listados em (2.30).

Antes de analisarmos o teorema do calor, é conveniente investigarmos numericamente a distribuição de equilíbrio do sistema com o banho finito. Vamos utilizar o modelo (2.25). Como ilustrado na figura 2.7, o valor médio da hamiltoniana do sistema \mathcal{H}_S apresenta um valor estacionário após aproximadamente 1500 unidades de tempo, implicando que o sistema esteja, a partir desse instante, em seu estado de equilíbrio. Tendo isso em vista, simulamos o contato entre o OH e a HQ por exatos 1500 unidades de tempo. Após esse período, amostramos em um histograma a energia de cada trajetória do sistema, como ilustrado em 3.2. Para analisar os dados numéricos ajustamos o histograma pela seguinte curva

$$f(\mathcal{H}_S) \sim [1 - \eta(\mathcal{H}_S - \gamma)]^{\alpha-1}, \quad (3.57)$$

na qual α , δ e γ são parâmetros livres. Ao considerarmos a fórmula analítica da distribuição de equilíbrio do sistema (3.16), notamos que para cada parâmetro livre é esperado que

$$\alpha = C_B, \quad (3.58)$$

$$\eta = 1/C_B T, \quad (3.59)$$

$$\gamma = U_S. \quad (3.60)$$

Para os valores de entrada (2.30), os valores de equilíbrio de U_S e T estão listadas na

¹⁰O termo "num" é utilizado como abreviação para numérico.

tabela 2.4, lembrando que $U_B = C_B T$. Já o valor da capacidade microcanônica da HQ, C_B , é dada analiticamente conforme a equação (3.35). Após o ajuste, são obtidos os dados da tabela 3.1

	α	η	γ
valor	1.51	0.54	1.22
erro	0.02	0.01	0.03

Tabela 3.1: Valores obtidos no ajuste para os parâmetros livres α , η e γ .

A partir das equações (3.58) - (3.60) comparamos os valores da tabela 3.1 com os valores da tabela 2.4. Ao compará-los, é percebido uma boa concordância entre eles, indicando um bom ajuste numérico à distribuição (3.16). O ajuste é mostrado na figura 3.2

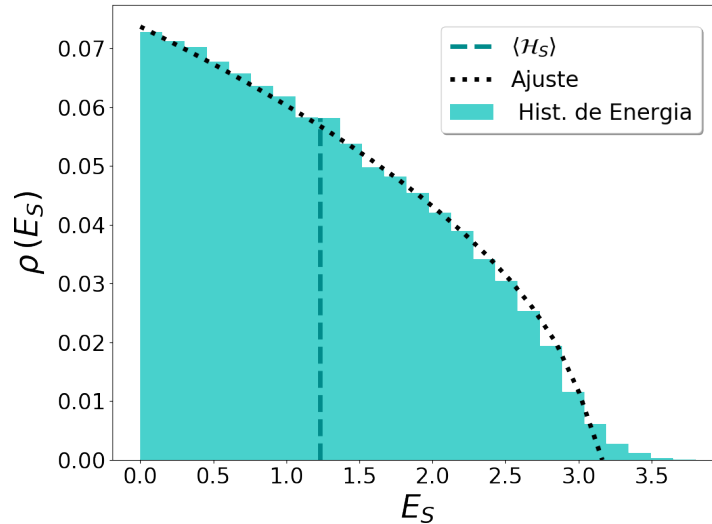


Figura 3.2: Distribuição de equilíbrio do oscilador harmônico em contato com o reservatório térmico finito caótico, modelado pela HQ. Na figura constam o histograma de energia, o valor médio de equilíbrio $\langle \mathcal{H}_S \rangle$ e o ajuste $f(\mathcal{H}_S)$ (3.57).

O próximo passo consiste em estimar uma escala de tempo para o sistema. Como salientado, estamos interessados em realizar um processo quase-estático. Contudo, métodos numéricos operam em um período de tempo finito, o que impossibilita que operarmos um protocolo durante tempos arbitrariamente longos. Dessa forma, diremos que o tempo de operação do protocolo é longo em comparação ao tempo de relaxação usual (ou tempo característico) do sistema, denominado por τ_S ¹¹. A estimativa de τ_S foi feita através do comportamento médio de uma grandeza dinâmica relativa ao OH, no caso, a média da sua própria hamiltoniana, $\overline{\mathcal{H}_S}$ (ver figura 3.3).

¹¹Note que é uma abordagem semelhante a comentada na seção 3.2 para o parâmetro ϵ .

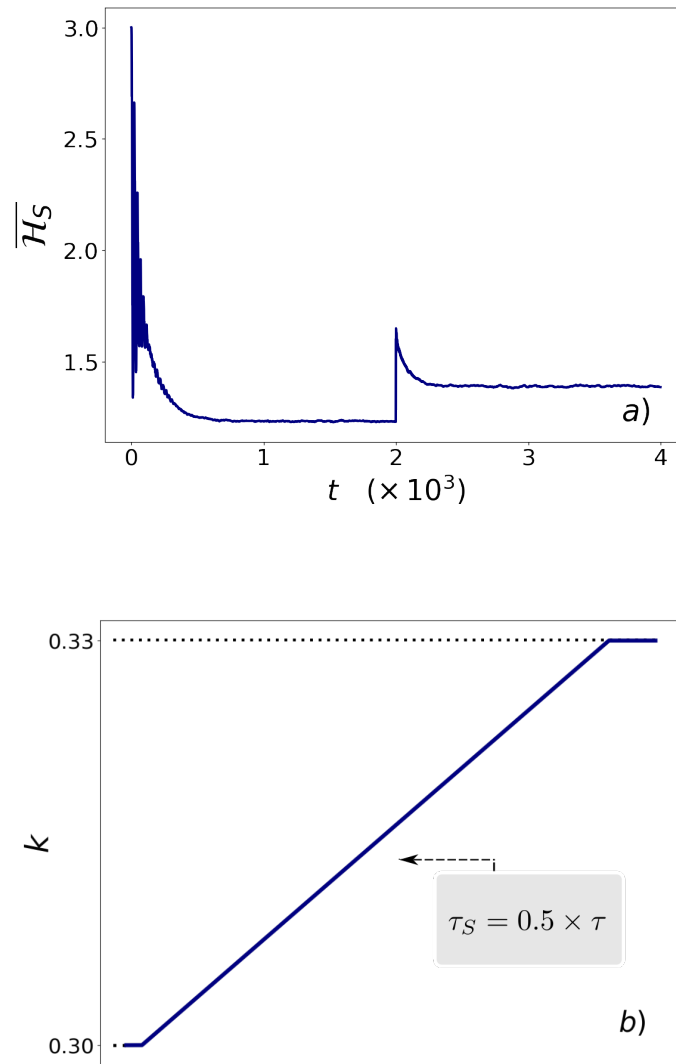


Figura 3.3: Na figura a), ilustramos o comportamento médio de \mathcal{H}_S , estimando seu tempo de relaxação. Deixamos o OH relaxar com a HQ por 2000 unidades de tempo. Em seguida, mudamos repentinamente o parâmetro k para 0.33 e então deixamos o sistema relaxar por mais 2000 unidades de tempo com o banho finito. A partir disso, estimamos o tempo de relaxação do sistema em $\tau_S = 1500$ unidades de tempo. A figura b), por sua vez, esquematiza o protocolo linear que operamos na constante da mola k , alterando seu valor de 0.3 para 0.33. A razão $\tau_S/\tau \ll 1$ indica a condição que precisa ser satisfeita para que um processo, realizado no período de tempo τ , possa ser considerado um processo quase-estático.

Basicamente, simulamos o OH acoplado a uma HQ com os dados de entrada (2.30). Notamos que, após 1500 unidades de tempo, o sistema já se encontrava em um estado de equilíbrio. A partir daí, alteramos abruptamente o valor da constante da mola de $k = 0.3$ para $k = 0.33$ e deixamos novamente o sistema e o banho relaxarem nessa nova configuração. Percebemos que a partir das mesmas 1500 unidades de tempo, o sistema se encontrava novamente em seu estado de equilíbrio. Em vista disso, estipulamos que

$$\tau_S \sim 1500 \text{ u.t.} \quad (3.61)$$

em que u.t. significa unidades de tempo. A escolha de $k_i = 0.3$ e de $k_f = 0.33$ foi feita de forma que a variação pudesse ser considerada pequena suficientemente, a ponto de ser tomada como aproximadamente infinitesimal. De fato, a variação δk é de 0.03, o que corresponde a somente 10% do seu valor inicial, k_i . Vale ressaltar que, para os valores de k_i e k_f , $\Delta\mathcal{S}_{an}$ é dado por

$$\Delta\mathcal{S}_{an} = -0.029. \quad (3.62)$$

Uma vez determinado o valor que queremos variar a constante da mola e por quanto tempo iremos realizar o protocolo, estamos aptos a investigar o teorema do calor numericamente para o nosso modelo. Resumidamente, iremos computar numericamente a razão

$$\frac{\Delta U_S + f_k \Delta k}{T_i} \Big|_{num} = \Delta\mathcal{S}|_{num}, \quad (3.63)$$

Vale lembrar que ΔU_S é a variação de energia interna do sistema entre os dois estados de equilíbrio, f_k é a força generalizada, fruto da variação infinitesimal na constante da mola k , e T_i é a temperatura de equilíbrio inicial. Operamos um protocolo linear na constante da mola k , alterando seu valor de 0.3 até 0.33 (assim como ilustrado na figura 3.3), durante dez diferentes intervalos de tempo

$$\left\{ \begin{array}{l} 1 \times \tau_S, \\ 2 \times \tau_S, \\ \vdots \\ 10 \times \tau_S. \end{array} \right. \quad (3.64)$$

Os resultados numéricos, assim como o resultado analítico previsto pela equação (3.62), encontram-se compilados na figura 3.4. Com exceção da constante de acoplamento λ (2.27), em ambos os casos foram utilizados os valores de entrada tabelados em (2.30). O desvio relativo entre $\Delta\mathcal{S}_{an}$ e $\Delta\mathcal{S}_{num}$ para cada figura é dado respectivamente por

$$\left| \frac{\Delta\mathcal{S}_{an} - \Delta\mathcal{S}_{num}}{\Delta\mathcal{S}_{an}} \right| \sim 0.135, \quad \left| \frac{\Delta\mathcal{S}_{an} - \Delta\mathcal{S}_{num}}{\Delta\mathcal{S}_{an}} \right| \sim 0.125. \quad (3.65)$$

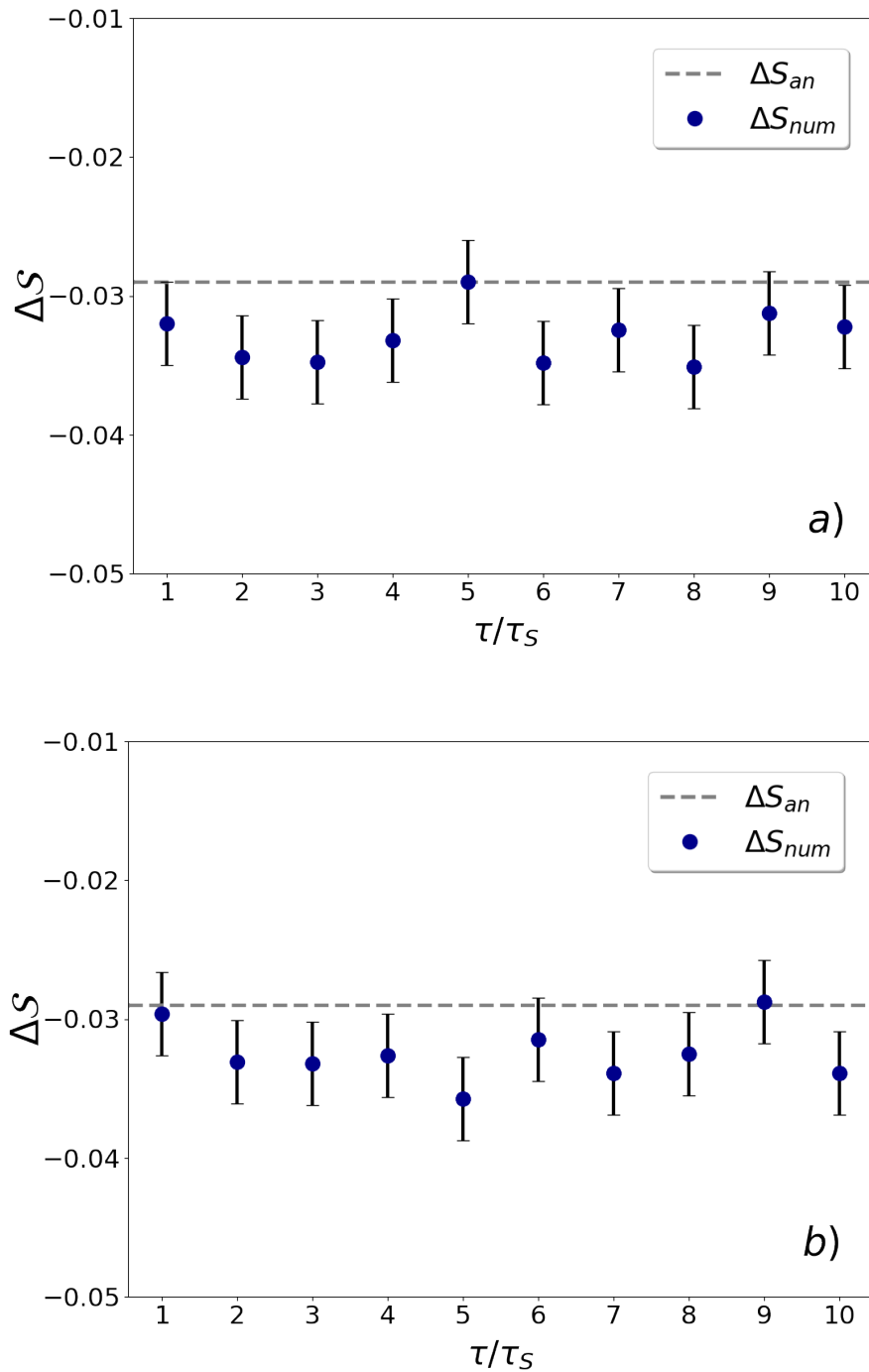


Figura 3.4: Teste qualitativo do teorema do calor para o modelo (2.25), na qual foram utilizadas 10^5 condições iniciais. Na figura a) estão os resultados numéricos obtidos para $\lambda = 0.1$, enquanto na figura b) foi utilizado $\lambda = 0.01$. Com exceção de λ , em ambos os casos foram utilizados os valores de entrada tabelados em (2.30). Os pontos em azul representam os valores obtidos para ΔS_{num} para cada tempo listado em (3.64), sendo o primeiro ponto da esquerda para direita relativo a $1 \times \tau_S$ e o último corresponde a $10 \times \tau_S$. A linha tracejada é o resultado analítico ΔS_{an} (3.62).

Portanto, há uma concordância razoável entre os resultados numéricos e analíticos. Note também que, ainda que o protocolo não seja considerado com sendo quase-estático, é esperado para todos os efeitos que o resultado numérico se aproxime monotonicamente da previsão analítica (3.62) com o aumento do tempo de operação do protocolo. Porém isso não ocorre. Uma razão que corrobora os pontos levantados é que o acoplamento não é efetivamente zero. De fato, note que com a redução da constante de acoplamento λ , mais precisa fica a concordância entre os resultados numéricos e a previsão teórica (veja equação (3.65)). Uma consequência do mencionado anteriormente é o fato de que a distribuição de equilíbrio, obtida numericamente na figura 3.2, não apresenta um corte a partir de $\mathcal{H}_S = E_{tot}$, mais especificamente, a partir de $\mathcal{H}_S = 3.01$ ¹², assim como discutido na construção da expressão (3.16). O que observamos, no entanto, é um corte um pouco mais adiante, próximo de $\mathcal{H}_S = 3.5$.

Uma segundo fator que pode interferir nos resultados apresentados na figura 3.4 é que a invariância adiabática, tomada como hipótese no desenvolvimento teórico, pode não se aplicar ao nosso caso. Podemos listar duas razões para isso:

1. Novamente, o protocolo pode não ser tomado como quase-estático. Na prática, os dez intervalos de tempos que escolhemos não são muito maiores que o tempo característico do sistema τ_S . Devido ao custo computacional ser alto, em especial quando $\lambda = 0.01$ ¹³, tivemos algumas restrições na escolha de intervalos de tempo maiores.
2. O sistema total pode não ser exatamente ergódico, o que viola uma das condições necessárias para que o teorema adiabático seja válido.

Apesar dessas questões, é importante ter em mente que o teorema adiabático ainda é a melhor ferramenta que temos em mãos para a formulação da parte teórica, sendo portanto indispensável no teste do teorema do calor proposto nesse capítulo.

Por fim, um outro fator que também vale ser mencionado e que pode influenciar bastante nos resultados numéricos é que, para todos os 10 pontos coletados, a quantidade ΔU_S ¹⁴ apresenta valores bem pequenos, o que pode causar flutuações numéricas perceptíveis no cálculo da razão $(\Delta U_S + f_k \Delta k)/T_i$. Tendo isso em vista, a comparação entre o valor analítico, $\Delta \mathcal{S}_{an}$, e o valor numérico, $\Delta \mathcal{S}_{num}$, fica prejudicada, ainda mais porque o valor de $\Delta \mathcal{S}_{an}$ é relativamente pequeno (3.62).

¹²Valor estimado a partir dos parâmetros de entrada utilizados nas simulações (2.30).

¹³Para $\lambda = 0.01$, o tempo característico do sistema τ_S é de aproximadamente 60000, ou seja, 40 vezes maior que no caso de $\lambda = 0.1$, podendo a simulação demorar por volta de um mês para gerar os 10 protocolos (3.64).

¹⁴As outras quantidades: T_i , f_k , Δk e inclusive $U_{S,i}$, são quantidades coletadas no estado de equilíbrio dos sistema, antes da realização do protocolo linear em k . Assim, as quantidades mencionadas são exatamente as mesmas para os dez tempos de realização do protocolo. Por isso fizemos somente menção à quantidade ΔU_S no texto.

Capítulo 4

Teorema Flutuação para Banhos Finitos

Nesse capítulo, iremos estudar as flutuações de não-equilíbrio do sistema devido a um banho térmico finito. Em particular, testamos fenomenologicamente o teorema flutuação para banhos térmicos finitos considerando o modelo introduzido no capítulo 2. O conteúdo será apresentado na seguinte sequência:

- **Teorema Flutuação para Banhos Térmicos Usuais** (seção 4.1): Seguindo as referências [5, 7, 8], apresentamos, de forma resumida, o teorema flutuação para banhos usuais formulado por Crooks. Nosso interesse aqui é motivar o teorema flutuação para o contexto de banho térmicos finitos.
- **Teorema Flutuação para Banhos Térmicos Finitos** (seção 4.2): Nessa seção, utilizando a referência [24], apresentamos a versão do teorema flutuação para banhos finitos. Nesse contexto, mostramos que a razão entre as distribuições de trabalho $\rho_F(\mathcal{W})$ e $\rho_R(-\mathcal{W})$ apresenta dependência somente de grandezas de equilíbrio do sistema de interesse, dado pelo termo $N_f/N_i (T_f/T_i)^{C_B-1}$. Determinamos analiticamente a quantidade anterior para o modelo (2.25).
- **Tratamento Numérico** (seção 4.3): Nessa parte, calculamos numericamente a razão $\rho_F(\mathcal{W})/\rho_R(-\mathcal{W})$. Operamos um protocolo linear na constante da mola do oscilador harmônico tanto no protocolo de ida quando o protocolo reverso e contabilizamos as respectivas distribuições de trabalho, $\rho_F(\mathcal{W})$ e $\rho_R(-\mathcal{W})$.

A descrição fenomenológica é feita através da verificação da concordância entre o valor numérico obtido para a razão $\rho_F(\mathcal{W})/\rho_R(-\mathcal{W})$ e a previsão analítica encontrada na seção 4.2. Novamente, os resultados numéricos apresentados nesse capítulo foram obtidos a partir da implementação da integração simplética de quarta ordem [42] (ver apêndice A) com $\Delta t_{step} = 0.01$, assim como foi feito nos capítulos 2 e 3. Além disso, utilizaremos mais uma vez a hipótese de que o sistema total, composto pelo sistema de interesse e pelo banho finito, fracamente acoplados entre si, é ergódico e isolado.

4.1 Teorema Flutuação para Banhos Térmicos Usuais

Nesta seção, revisamos brevemente o teorema flutuação formulado por Crooks [7, 8] e mencionamos algumas das suas implicações.

O teorema flutuação de Crooks relaciona a diferença de energia livre entre o estado de equilíbrio inicial (representado pela letra i) e final (representado pela letra f) do sistema com a razão entre duas distribuições de trabalho obtidas a partir de transformações de não-equilíbrio. Nos estados inicial e final, o sistema encontra-se em equilíbrio com um reservatório térmico usual, assim como ilustrado na figura 4.1¹.

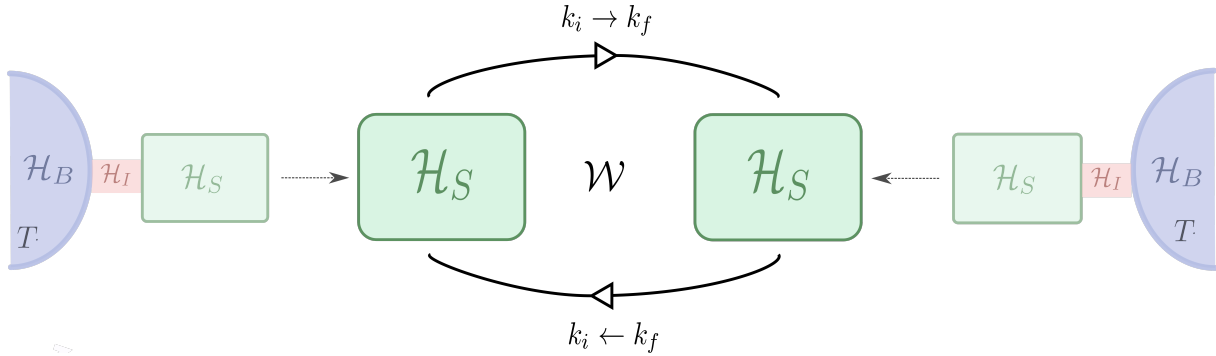


Figura 4.1: Representação esquemática dos processos adotados no teorema flutuação para reservatórios usuais. Inicialmente, deixamos o sistema relaxar com o reservatório térmico usual e separamos sistema e banho em seguida. Operamos então um protocolo sobre o parâmetro k da hamiltoniana do sistema $\mathcal{H}_S(\mathbf{z}, k)$, levando de k_i a k_f , e contabilizamos a distribuição de trabalho nesse processo. Novamente, deixamos o sistema, agora em um estado de não equilíbrio, termalizar com o banho infinito. Imediatamente após separá-los, realizamos o protocolo reverso sobre o sistema de interesse, levando k de k_f em k_i . Estimamos também a distribuição de trabalho nesse etapa.

Conforme a figura 4.1 novamente, chamamos de protocolo de ida, o protocolo $k_F(t)$ ² que leva o parâmetro k da hamiltoniana do sistema, $\mathcal{H}_S(\mathbf{z}, k)$, de seu valor inicial k_i ao seu valor final k_f . Analogamente, definimos como sendo o protocolo reverso, o protocolo $k_R(t)$ ³, onde k é variado reversamente de k_f até k_i . Em ambos os casos, o sistema encontra-se inicialmente em equilíbrio com o reservatório térmico infinito de temperatura T e, após as realizações dos protocolos, é levado a um estado arbitrariamente fora do equilíbrio. Os dois protocolos mencionados são operados durante o mesmo intervalo de tempo τ . Note que nada é dito sobre o tempo de operação τ que, no caso, pode ser arbitrariamente pequeno ou grande.

Feitas essas considerações, o teorema flutuação de Crooks diz que a densidade (ou distribuição) de probabilidade de trabalho, contabilizada durante o protocolo de ida, $\rho_F(\mathcal{W})$, e a distribuição de trabalho do protocolo reverso, $\rho_R(-\mathcal{W})$, contabilizada no processo reverso⁴, estão relacionados pela igualdade

¹Há duas configurações que normalmente são utilizadas para motivar o teorema flutuação: uma em que sistema termaliza com o banho infinito, é separado e, então, é aplicado o protocolo. E outra, quando o protocolo é operado sobre o sistema ainda conectado ao banho térmico infinito. Sob certas condições [52] e por se tratar de reservatórios infinitos, ambas as configurações são equivalentes.

²A letra 'F' faz menção a expressão *forward protocol* que, aqui nesse trabalho, iremos traduzir como protocolo de ida.

³A letra 'R', por sua vez, faz menção a expressão *backward protocol* que, aqui nesse trabalho, iremos traduzir como protocolo de volta ou protocolo reverso.

⁴Convencionamos que $k_f > k_i$. Por isso, para o processo reverso $\mathcal{W} < 0$.

$$\frac{\rho_F(\mathcal{W})}{\rho_R(-\mathcal{W})} = e^{\beta(\mathcal{W}-\Delta F)}, \quad (4.1)$$

onde $\beta = 1/k_B T$ e $\Delta F = F_f - F_i$ é a variação da energia livre de Helmholtz entre os estados de equilíbrio inicial e final, isto é, os estados de equilíbrio térmico quando o valor de k é k_i e k_f , respectivamente. Note que, para cada realização, o termo $\beta(\mathcal{W} - \Delta F)$ está relacionado com a variação de entropia do sistema total [5].

Um caso particular do teorema flutuação de Crooks é a igualdade de Jarzynski [5]. Integrando a expressão (4.1), obtemos a igualdade

$$\int d\mathcal{W} \rho_F(\mathcal{W}) e^{-\beta\mathcal{W}} = \langle e^{-\beta\mathcal{W}} \rangle = e^{-\beta\Delta F}. \quad (4.2)$$

Além disso, é importante mencionar que a equação (4.2) pode ser utilizada para a determinação de uma desigualdade que está intimamente relacionada à segunda lei da termodinâmica. Aplicando a desigualdade de Jensen [6], $\langle \exp x \rangle \geq \exp \langle x \rangle$, temos que

$$\langle \mathcal{W} \rangle \geq \Delta F. \quad (4.3)$$

A igualdade (4.2) é de grande importância para uma compreensão estatística da segunda lei da termodinâmica. Ao considerarmos escalas mesoscópicas⁵, por exemplo, a desigualdade (4.3) nos diz que realizações únicas de processos de não-equilíbrio podem violar a segunda lei. Porém, ao considerarmos médias sobre diversas realizações, a segunda lei é respeitada.

Vale ressaltar que as equações (4.3) e (1.7) não são excludentes. Pelo contrário, a expressão anterior (4.3) afirma que em média o trabalho realizado respeita a segunda lei. Dessa forma, para sistemas macroscópicos, onde o número de partículas é da ordem do número de Avogadro, a probabilidade de observar trajetórias com valores de trabalho diferente do trabalho termodinâmico W são incrivelmente pequenas. Assim, em cada realização do experimento, o valor de trabalho obtido é o próprio valor W a menos de flutuações extremamente pequenas.

Finalmente, nota-se que para processos reversíveis a expressão (4.1) é reduzida a

$$\rho_F(\mathcal{W}) = \rho_R(-\mathcal{W}). \quad (4.4)$$

Do ponto de vista microscópico, isso equivale a dizer que cada trajetória do processo de ida com trabalho \mathcal{W}_F possui uma trajetória conjugada no processo reverso com trabalho $\mathcal{W}_R = -\mathcal{W}_F$, de forma o que trabalho total realizado $\mathcal{W}_F + \mathcal{W}_R$, é zero. Por outro lado, no contexto de processos irreversíveis, temos que

$$\rho_F(\mathcal{W}) \neq \rho_R(-\mathcal{W}), \quad (4.5)$$

sugerindo o contrário do afirmado para processos reversíveis. Nesse caso, o sistema não se limita a refazer seus passos quando forçado a retornar ao seu estado inicial. Dessa forma,

⁵O termo mesoscópico é utilizado para se referir a um sistema de tamanho intermediário, não sendo considerados nem macroscópicos e nem microscópicos.

o processo completo (equilibração com o banho e aplicação do protocolo de ida e de volta) pode ser entendido como um ciclo termodinâmico que exibe histerese [6]. Ou seja, esse resultado pode ser interpretado como uma manifestação da segunda lei da termodinâmica ⁶ já que a desigualdade (4.3), quando aplicada separadamente a cada estágio, implica em

$$\langle \mathcal{W}_F \rangle + \langle \mathcal{W}_R \rangle \geq 0. \quad (4.6)$$

4.2 Teorema Flutuação para Banhos Térmicos Finitos

Na derivação do teorema flutuação de Crooks é fundamental a termalização do sistema com o reservatório térmico usual. O teorema diz basicamente que algumas grandezas relativas ao estado de não-equilíbrio do sistema dependem somente de grandezas de equilíbrio, gerados pelo contato com o banho infinito. Seguindo essa linha de raciocínio, a referência [24] propôs um teorema flutuação para escalas mesoscópicas, onde o banho não seria mais modelado por um reservatório usual, mas sim por um banho térmico finito. Nessa seção, vamos derivar o teorema flutuação proposto para banhos finitos, pontuando algumas informações relevantes desse teorema.

Inicialmente, vamos assumir que o sistema possa ser separado do banho, ou seja, que ele possa ser isolado do resto do universo. Nesse contexto, com a realização de um determinado protocolo no parâmetro $k(t)$, variando-o durante um período τ , o trabalho \mathcal{W} exercido sobre uma das inúmeras cópias de equilíbrio do sistema é dado pela diferença

$$\mathcal{W} = \mathcal{H}_{S,f}(\mathbf{z}_f, k_f) - \mathcal{H}_{S,i}(\mathbf{z}_i, k_i), \quad (4.7)$$

com k sendo novamente um parâmetro da hamiltoniana do sistema $\mathcal{H}_S(\mathbf{z}, k)$. Durante esse protocolo, o sistema é levado de sua condição inicial \mathbf{z}_i até o microestado \mathbf{z}_f .

Vamos considerar o procedimento apresentado pela figura 4.2. Cada número indica uma etapa a ser seguida. As etapas estão listadas a seguir:

1. O sistema termaliza com o banho finito de temperatura T_i , sendo T_i a temperatura inicial de equilíbrio.
2. O sistema de interesse é isolado do banho.
3. Opera-se o protocolo de ida no sistema, alterando a constante da mola k de k_i até k_f . Nesse processo, o trabalho \mathcal{W}_F é realizado sobre o sistema.
4. Novamente, sistema e banho finito são colocados em contato. A temperatura de equilíbrio final T_f apresenta dependência com o trabalho \mathcal{W}_F .
5. Igualmente ao feito na etapa 2, sistema e banho são separados.
6. Opera-se o protocolo reverso no sistema, alterando k de k_f até k_i . O trabalho realizado é \mathcal{W}_R .

⁶Versão de Kelvin-Planck da segunda lei 2.

Como salientado no capítulo 3, no limite de interação fraca entre sistema e banho finito, onde o sistema composto por ambos é ergódico e isolado, a distribuição de equilíbrio do sistema é dado pela equação (3.16)

$$\rho(\mathbf{z}, U_S, k) = N^{-1} \left[1 - \frac{(\mathcal{H}_S(\mathbf{z}, k) - U_S)}{C_B T} \right]_+^{\frac{C_B}{k_B} - 1}, \quad (4.8)$$

onde N é a constante de normalização definida em (3.17), U_S é a energia interna do sistema e C_B a capacidade térmica microcanônica do banho finito. Por conveniência, no estado de equilíbrio definido pela etapa 1, a energia interna do sistema e do banho são dadas pelos respectivos termos: $U_{S,i}$ e $U_{B,i}$. Analogamente, após o protocolo e após a relaxação do sistema com o banho finito (etapa 4) as respectivas energias internas são representadas por: $U_{S,f}$ e $U_{B,f}$. Note que, após a realização das etapas 1, 2, 3 e 4, a primeira lei da termodinâmica é dada como

$$U_{S,f} = U_{S,i} + \mathcal{W} - C_B \Delta T, \quad (4.9)$$

na qual o termo $-C_B \Delta T$ é o calor cedido ao banho pelo sistema durante o processo de termalização na etapa 4. O termo ΔT mede a variação na temperatura de equilíbrio T_i , de modo que a temperatura de equilíbrio final T_f é dada por

$$T_f = T_i + \Delta T. \quad (4.10)$$

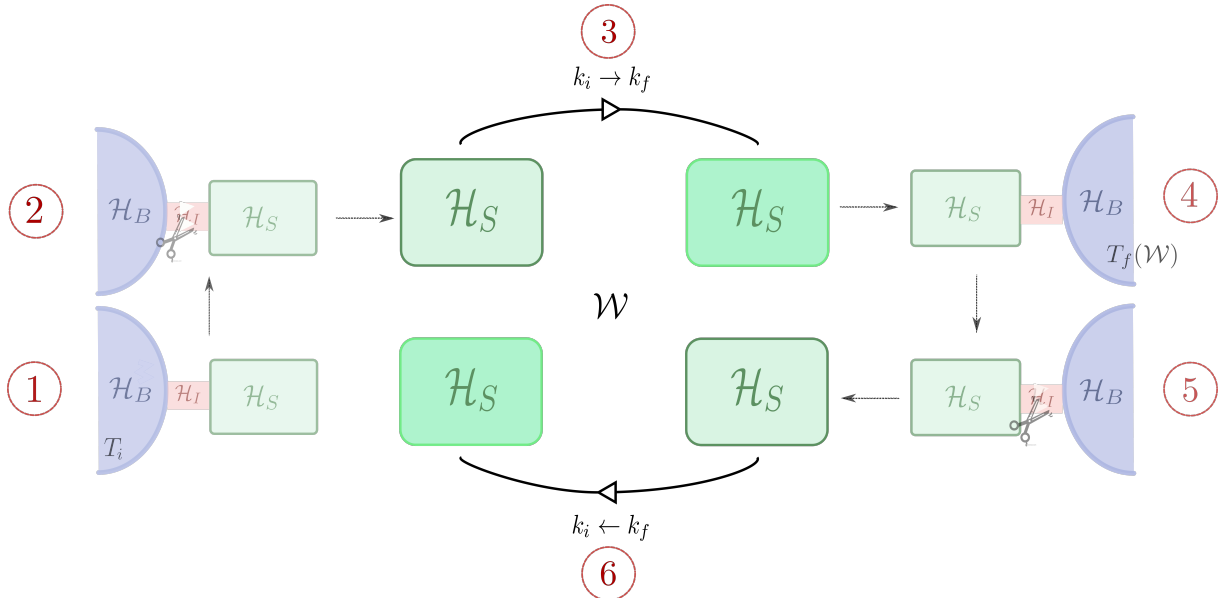


Figura 4.2: Representação esquemática dos processos adotados no teorema flutuação para banhos finitos. A configuração é basicamente a mesma da apresentada na figura (4.1). Porém, por se tratar de um banho finito, é natural esperar que a temperatura de equilíbrio sofra variações. A variação da temperatura, representada pelo termo $T(\mathcal{W})$, é dada em função do trabalho realizado no processo de ida. Realçamos a cor com a qual representamos o sistema após os respectivos protocolos para indicar em que o estado de não-equilíbrio que ele se encontra.

Assim, ao considerarmos um *ensemble* de sistemas de interesse distribuídos de acordo com a equação (4.8) e ao considerarmos que, antes da realização do protocolo de ida, sistema e banho estão desacoplados (etapa 2), a densidade de probabilidade ρ_F de que a perturbação externa exerça o trabalho \mathcal{W} sobre o sistema, devido à realização do protocolo de ida, é

$$\rho_F(\mathcal{W}) = \frac{1}{N_i} \int dz_i \delta(\mathcal{H}_{S,f}(\mathbf{z}_f, k_f) - \mathcal{H}_{S,i}(\mathbf{z}_i, k_i) - \mathcal{W}) \left[1 - \left(\frac{\mathcal{H}_{S,i}(\mathbf{z}_i, k_i) - U_{S,i}}{C_B T_i} \right) \right]_+^{\frac{C_B}{k_B} - 1}, \quad (4.11)$$

com

$$N_i = \int dz_i \left[1 - \left(\frac{\mathcal{H}_{S,i}(\mathbf{z}_i, k_i) - U_{S,i}}{C_B T_i} \right) \right]_+^{\frac{C_B}{k_B} - 1}. \quad (4.12)$$

Analogamente, para o processo reverso, onde o parâmetro k é levado de k_f até k_i , a densidade de probabilidade ρ_R associada ao trabalho $-\mathcal{W}$ realizado sobre o sistema é dado por

$$\rho_R(-\mathcal{W}) = \frac{1}{N_f} \int dz_f \delta(\mathcal{H}_{S,i}(\mathbf{z}_i, k_i) - \mathcal{H}_{S,f}(\mathbf{z}_f, k_f) + \mathcal{W}) \left[1 - \left(\frac{\mathcal{H}_{S,f}(\mathbf{z}_f, k_f) - U_{S,f}}{C_B T_f} \right) \right]_+^{\frac{C_B}{k_B} - 1}, \quad (4.13)$$

com

$$N_f = \int dz_f \left[1 - \left(\frac{\mathcal{H}_{S,f}(\mathbf{z}_f, k_f) - U_{S,f}}{C_B T_f} \right) \right]_+^{\frac{C_B}{k_B} - 1}. \quad (4.14)$$

Assim como no teorema flutuação de Crooks (4.1), a razão entre a distribuição de trabalho do processo de ida e a distribuição de trabalho do processo de volta, $\rho_F(\mathcal{W})/\rho_R(-\mathcal{W})$, depende somente das grandezas de equilíbrio do sistema.

Isso pode ser percebido ao manipularmos as definições (4.11) e (4.13). Tomemos a distribuição de trabalho do processo reverso $\rho_R(-\mathcal{W})$. Aplicando o teorema de Liouville (1.20) que faz a seguinte afirmação

$$dz_f = dz_i \quad (4.15)$$

e dado que a função delta é par, $\delta(x) = \delta(-x)$, podemos reescrever a expressão (4.13) na seguinte forma

$$\rho_R(-\mathcal{W}) = \frac{1}{N_f} \int dz_i \delta(\mathcal{H}_{S,f}(\mathbf{z}_f, k_f) - \mathcal{H}_{S,i}(\mathbf{z}_i, k_i) - \mathcal{W}) \left[1 - \left(\frac{\mathcal{H}_{S,f}(\mathbf{z}_f, k_f) - U_{S,f}}{C_B T_f} \right) \right]_+^{\frac{C_B}{k_B} - 1}. \quad (4.16)$$

Por conveniência, utilizamos as notações: $\mathcal{H}_{S,f}(\mathbf{z}_f, k_f) \equiv \mathcal{H}_{S,f}$ e $\mathcal{H}_{S,i}(\mathbf{z}_i, k_i) \equiv \mathcal{H}_{S,i}$. A primeira lei da termodinâmica (4.9) e a expressão para o trabalho \mathcal{W} (4.7) nos permitem escrever igualdade anterior como

$$\begin{aligned}
\rho_R(-\mathcal{W}) &= \frac{1}{N_f} \int dz_i \delta(\mathcal{H}_{S,f} - \mathcal{H}_{S,i} - \mathcal{W}) \left[1 - \left(\frac{(\mathcal{H}_{S,i} + \mathcal{W}) - (U_{S,i} + \mathcal{W} - C_B \Delta T)}{C_B T_f} \right) \right]_+^{\frac{C_B}{k_B} - 1} \\
&= \frac{1}{N_f} \int dz_i \delta(\mathcal{H}_{S,f} - \mathcal{H}_{S,i} - \mathcal{W}) \left[1 - \left(\frac{\mathcal{H}_{S,i} - (U_{S,i} - C_B \Delta T)}{C_B T_f} \right) \right]_+^{\frac{C_B}{k_B} - 1}, \quad (4.17)
\end{aligned}$$

na qual a variação de temperatura, dada pela equação (4.10), indica que

$$\begin{aligned}
\rho_R(-\mathcal{W}) &= \frac{1}{N_f} \int dz_i \delta(\mathcal{H}_{S,f} - \mathcal{H}_{S,i} - \mathcal{W}) \left[1 - \left(\frac{\mathcal{H}_{S,i} - (U_{S,i} - C_B \Delta T)}{C_B (T_i + \Delta T)} \right) \right]_+^{\frac{C_B}{k_B} - 1} \\
&= \frac{1}{N_f} \frac{(C_B T_i)^{C_B - 1}}{(C_B T_f)^{C_B - 1}} \int dz_i \delta(\mathcal{H}_{S,f} - \mathcal{H}_{S,i} - \mathcal{W}) \left[1 - \left(\frac{\mathcal{H}_{S,i} - U_{S,i}}{C_B T_i} \right) \right]_+^{\frac{C_B}{k_B} - 1}. \quad (4.18)
\end{aligned}$$

A integral anterior é a mesma observada na definição (4.11). Aplicando-a em (4.18), é fácil perceber que a razão $\rho_F(\mathcal{W})/\rho_R(-\mathcal{W})$ respeita a seguinte igualdade

$$\frac{\rho_F(\mathcal{W})}{\rho_R(-\mathcal{W})} = \frac{N_f(U_{S,f})}{N_i(U_{S,i})} \left(\frac{T_f(U_{S,f})}{T_i(U_{S,i})} \right)^{\frac{C_B}{k_B} - 1}. \quad (4.19)$$

onde definimos que $N(U) \equiv N(U, k(\tau))$ e $T(U) \equiv T(U, k(\tau))$, com τ sendo o tempo em que ambos os protocolos são operados.

É importante perceber que a dependência com o trabalho no lado direito da equação (4.19) está presente na temperatura final T_f . Essa afirmação pode ser corroborada ao considerarmos o vínculo $\langle \mathcal{H}_S \rangle \doteq U_S$. Segundo a referência [24], dada a definição

$$\frac{1}{N} \int dz \mathcal{H}_S \left[1 - \left(\frac{\mathcal{H}_S(\mathbf{z}, k) - U_S}{C_B T} \right) \right]_+^{\frac{C_B}{k_B} - 1} = \langle \mathcal{H}_S \rangle \doteq U_S, \quad (4.20)$$

pode-se definir a temperatura T como $T = T(U_S, k)$, na qual, nesse trabalho, admitiremos ser uma função invertível com respeito a U_S . Tendo isso em vista, é interessante reescrever a expressão (4.10) para a variação na temperatura entre dois estados de equilíbrio sucessivos do sistema em termos das respectivas energias internas. Pela primeira lei da termodinâmica, percebemos que

$$T_f = T_f(U_{S,f}) = T_f(U_{S,i} + \mathcal{W} - C_B \Delta T) = T_i(U_{S,i}) + \Delta T. \quad (4.21)$$

Assim

$$\frac{\rho_F(\mathcal{W})}{\rho_R(-\mathcal{W})} = \frac{N_f(U_f)}{N_i(U_i)} \left(\frac{T_f(U_i, \mathcal{W})}{T_i(U_i)} \right)^{\frac{C_B}{k_B} - 1}. \quad (4.22)$$

Note que o mesmo argumento utilizado poderia ter sido aplicado para $N_f(U_{S,f})$. Porém, como a temperatura T é invertível com energia interna U_S , temos que $N_f(U_{S,f}) = N_f(T_f(U_{S,f}))$. Ou seja, $N_f(U_{S,f}) = N_f(T_f(U_{S,i}, \mathcal{W}))$.

Para um sistema que está fracamente acoplado com o banho finito, sendo o sistema total ergódico e isolado, é sabido que a entropia é dada por (3.34)

$$\mathcal{S} = k_B \ln [N(U_S, k)]. \quad (4.23)$$

Conseqüentemente, a variação de entropia entre os dois estados de equilíbrio do sistema é

$$\Delta\mathcal{S}(U_i, \mathcal{W}) = k_B \ln \left(\frac{N_f(U_{S,i}, \mathcal{W})}{N_i(U_{S,i})} \right), \quad (4.24)$$

com $\Delta\mathcal{S}(U, \mathcal{W}) \equiv \Delta\mathcal{S}(U, \mathcal{W}, k(\tau))$. A partir da expressão para a variação da entropia, podemos reescrever o teorema flutuação (4.22) unicamente em termos de grandezas relativas ao sistema quando este encontra-se em equilíbrio com o reservatório térmico finito. A expressão obtida é

$$\frac{\rho_F(\mathcal{W})}{\rho_R(-\mathcal{W})} = \left(\frac{T_f}{T_i} \right)^{\frac{C_B}{k_B} - 1} e^{\frac{\Delta\mathcal{S}}{k_B}}. \quad (4.25)$$

Resumidamente, o teorema flutuação, representado pela equação (4.25), permite calcular a razão entre as distribuições de trabalho, realizado no sistema quando este é afastado arbitrariamente do equilíbrio durante a ação dos protocolos de ida e de volta, em termos de propriedades de equilíbrio, como a entropia e a temperatura. É importante também perceber que, na construção do teorema flutuação para banhos finitos, a quantidade ΔT , definida em (4.21), é a quantidade básica que marca a diferença entre este teorema flutuação e o teorema flutuação canônico de Crooks (4.1).

Isso também pode ser percebido ao tomarmos o limite para valores grandes da capacidade térmica microcanônica do banho finito, C_B ⁷. De fato, no limite $C_B \rightarrow \infty$, dado a expressão (3.22), as equações (4.11) e (4.13) tem as seguintes formas

$$\begin{aligned} \lim_{C_B \rightarrow \infty} \rho_F(\mathcal{W}) &\equiv \rho_F^{C_B \rightarrow \infty}(\mathcal{W}) = \frac{1}{\mathcal{Z}_i(T, k_i) e^{\beta(U_{S,i})}} \int dz_i \delta(\mathcal{H}_{S,f} - \mathcal{H}_{S,i} - \mathcal{W}) e^{\beta(U_{S,i} - \mathcal{H}_{S,i})} \\ &= \frac{e^{\beta\mathcal{W}}}{\mathcal{Z}_i(T, k_i)} \int dz_i \delta(\mathcal{H}_{S,f} - \mathcal{H}_{S,i} - \mathcal{W}) e^{-\beta\mathcal{H}_{S,f}}, \end{aligned} \quad (4.26)$$

$$\begin{aligned} \lim_{C_B \rightarrow \infty} \rho_R(-\mathcal{W}) &\equiv \rho_R^{C_B \rightarrow \infty}(-\mathcal{W}) = \frac{1}{\mathcal{Z}_f(T, k_f) e^{\beta(U_{S,f})}} \int dz_f \delta(\mathcal{H}_{S,i} - \mathcal{H}_{S,f} + \mathcal{W}) e^{\beta(U_{S,f} - \mathcal{H}_{S,f})} \\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}_f(T, k_f)} \int dz_f \delta(\mathcal{H}_{S,i} - \mathcal{H}_{S,f} + \mathcal{W}) e^{-\beta\mathcal{H}_{S,f}}. \end{aligned} \quad (4.27)$$

⁷O mesmo é feito com a estatística de equilíbrio (3.16).

Usando que $\delta(-x) = \delta(x)$ e o teorema de Liouville (4.15), recuperamos o teorema flutuação de Crooks.

$$\frac{\rho_F^{C_B \rightarrow \infty}(\mathcal{W})}{\rho_R^{C_B \rightarrow \infty}(-\mathcal{W})} = \frac{\mathcal{Z}_f(T, k_f)}{\mathcal{Z}_i(T, k_i)} e^{\beta \mathcal{W}}, \quad (4.28)$$

com $\beta F = -\ln \mathcal{Z}(T, k)$.

Note também que no limite $C_B \rightarrow 0$, usando o resultado (3.19), obtemos o análogo do teorema flutuação para o *ensemble* microcanônico. Fazendo uso novamente das definições (4.11) e (4.13), temos nesse limite que

$$\begin{aligned} \lim_{C_B \rightarrow 0} \rho_F(\mathcal{W}) &\equiv \rho_F^{C_B \rightarrow 0}(\mathcal{W}) = \frac{1}{\Omega_i(U_{S,i}, k_i)} \int dz_i \delta(\mathcal{H}_{S,f} - \mathcal{H}_{S,i} - \mathcal{W}) \delta(\mathcal{H}_{S,i} - U_{S,i}), \quad (4.29) \\ \lim_{C_B \rightarrow 0} \rho_R(-\mathcal{W}) &\equiv \rho_R^{C_B \rightarrow 0}(-\mathcal{W}) = \frac{1}{\Omega_f(U_{S,f}, k_f)} \int dz_f \delta(\mathcal{H}_{S,i} - \mathcal{H}_{S,f} + \mathcal{W}) \delta(\mathcal{H}_{S,f} - U_{S,f}). \end{aligned} \quad (4.30)$$

Assim, ao aplicar que $\delta(-x) = \delta(x)$, o teorema do Liouville (4.15) e a primeira lei da termodinâmica quando $C_B \rightarrow 0$, temos a igualdade

$$\frac{\rho_F^{C_B \rightarrow 0}(\mathcal{W})}{\rho_R^{C_B \rightarrow 0}(-\mathcal{W})} = \frac{\Omega_f(U_{S,f}, k_f)}{\Omega_i(U_{S,i}, k_i)} = \frac{\Omega_f(U_{S,i} + \mathcal{W}, k_i)}{\Omega_i(U_{S,i}, k_i)}. \quad (4.31)$$

Até o presente momento, fizemos uma descrição geral do teorema flutuação para banhos finitos. Agora, vamos ilustrar o teorema a partir do modelo introduzido no capítulo 2 (equação (2.25)). Novamente, a hamiltoniana do sistema de interesse é descrita por um oscilador harmônico unidimensional (OH), com k sendo a constante da mola, enquanto o banho finito é representado por uma hamiltoniana quártica bidimensional (HQ), na qual sua capacidade térmica (obtida através da expressão (3.2)) é dada por $C_B = 3/2 k_B$. Para esse modelo, sabemos que a variação de entropia entre dois estados de equilíbrio do OH com a HQ é dada pela equação (3.40). Então

$$\frac{\rho_F(\mathcal{W})}{\rho_R(-\mathcal{W})} = \left(\frac{T_f}{T_i} \right)^{C_B - 1} e^{\Delta S} = \left(\frac{k_i}{k_f} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{T_f}{T_i} \right)^{C_B}, \quad (4.32)$$

vamos considerar $k_B = 1$ a partir de agora. Aplicando a primeira lei e o vínculo $\langle \mathcal{H}_S \rangle \doteq U_S = T$ (ver apêndice D) na expressão (4.32), obtemos que

$$\frac{\rho_F(\mathcal{W})}{\rho_R(-\mathcal{W})} = \left(\frac{k_i}{k_f} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{U_{S,i} + \mathcal{W} - C_B \Delta T}{U_{S,i}} \right)^{C_B}. \quad (4.33)$$

Uma relação direta entre ΔT e \mathcal{W} pode ser encontrada utilizando novamente a primeira lei e o vínculo mencionado. A relação é

$$\mathcal{W} = (1 + C_B)\Delta T. \quad (4.34)$$

Dessa forma

$$\frac{\rho_F(\mathcal{W})}{\rho_R(-\mathcal{W})} = \left(\frac{k_i}{k_f}\right)^{\frac{1}{2}} \left[1 + \left(\frac{1}{(1 + C_B)U_{S,i}}\right)\mathcal{W} \right]^{C_B}. \quad (4.35)$$

Dado o conjunto de parâmetros listados em (2.30), temos que $k_i = 0.3$ e $U_{S,i} = 1.23$ (ver tabela 2.4). Considerando que constante da mola k é variada até $k_f = 0.9$ temos que a equação (4.35) assume a forma

$$\frac{\rho_F(\mathcal{W})}{\rho_R(-\mathcal{W})} \sim 0.58 [1 + 0.33\mathcal{W}]^{\frac{3}{2}}. \quad (4.36)$$

Note que a função (4.36) é monotonicamente crescente, sugerindo que, assim como no contexto de reservatórios usuais (4.36), teríamos uma assinatura da segunda lei para o nosso modelo. Isso é bem interessante, pois como salientado, estamos lidando com um sistema que possui ao todo somente três graus de liberdade. Esse resultado é essencial na previsão analítica do teorema flutuação no regime de banhos finitos. Na seção seguinte, apresentamos os resultados numéricos obtidos para a razão $\rho_F(\mathcal{W})/\rho_R(-\mathcal{W})$ e verificamos a correspondência entre eles e a previsão analítica (4.36).

4.3 Tratamento Numérico

Nessa seção obtivemos os resultados numéricos para o teorema flutuação no regime de banhos finitos. Para o modelo (2.25) vamos estimar numericamente a razão

$$\frac{\rho_F(\mathcal{W})}{\rho_R(-\mathcal{W})} \Big|_{num}. \quad (4.37)$$

O primeiro passo a ser dado consiste em contabilizar a distribuição de trabalho no processo de ida $\rho_F(\mathcal{W})$. Encontrar numericamente $\rho_F(\mathcal{W})$ não é complicado. Basicamente, tivemos que simular as etapas 1, 2 e 3 conforme exemplificado na figura 4.2. Assim, dado o conjunto de parâmetros iniciais (2.30), simulamos inicialmente a termalização do OH com o banho finito, modelado pela HQ. Em seguida, separamos sistema e banho e operamos um protocolo linear na constante da mola k durante o intervalo τ de $0.5 \times \tau_S$ ⁸, levando-a de $k_i = 0.3$ a $k_f = 0.9$ para 10^5 condições iniciais (ver figura 4.3). A distribuição de trabalho obtida é mostrada na figura 4.4.

⁸O tempo característico τ_S é o mesmo apresentado na expressão (3.61) quando a constante de acoplamento λ tem valor $\lambda = 0.1$.

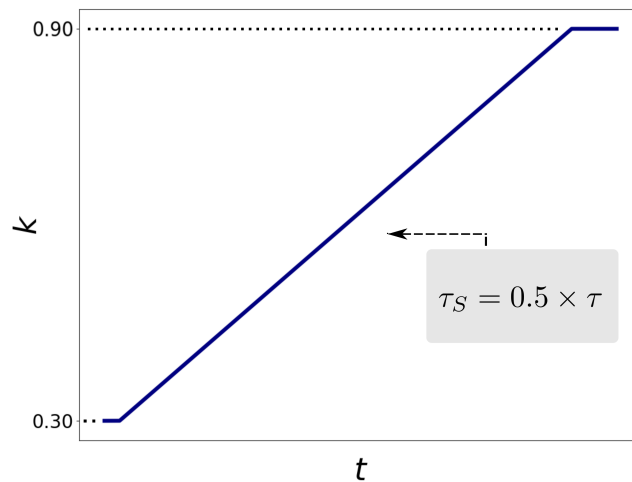


Figura 4.3: Esquemática do protocolo linear realizado na constante da mola k .

Por outro lado, na estimativa da distribuição de trabalho para o processo reverso $\rho_R(\mathcal{W})$, ou seja, quando k é levado linearmente de $k_f = 0.9$ para $k_i = 0.3$ durante o mesmo intervalo de tempo, foi necessário ter maior cautela. Como salientado na seção anterior, a temperatura de equilíbrio entre o sistema e o banho apresenta dependência com o trabalho realizado sobre o sistema devido ao protocolo de ida. Dessa forma, ao sortearmos condições iniciais para o OH com diferentes valores de trabalho, diferentes estados de equilíbrio finais podem ser obtidas na termalização entre o sistema e o banho térmico finito.

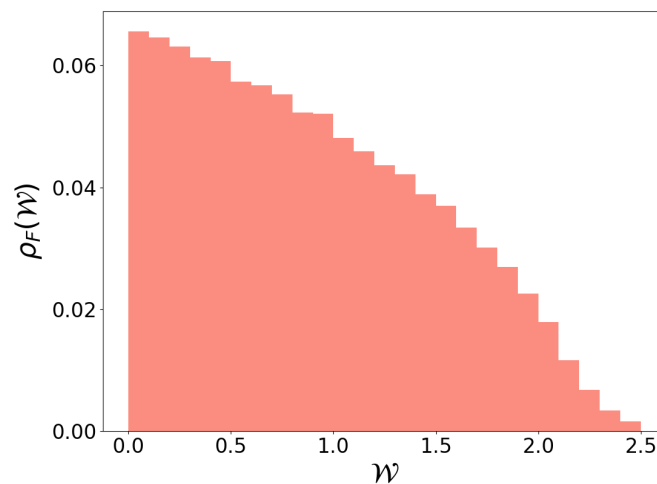


Figura 4.4: Distribuição de trabalho para o processo de ida.

A afirmação anterior fica mais palpável com a consideração a seguir. Para reservatórios usuais, ou seja, reservatórios cuja capacidade térmica é infinitamente grande, é esperado que eles tendam a não ser influenciados pelo acoplamento com o sistema de

interesse. De fato, o estado de equilíbrio do sistema, determinado pela distribuição canônica (1.30), nos diz que as trajetórias que possuem energia menor ou igual à temperatura do reservatório são mais prováveis que aqueles que possuem energia maior. Isso não ocorre para banhos finitos. Na verdade, eles são levados a regimes de não-equilíbrio devido ao acoplamento com o sistema. Dessa forma, antes da realização do protocolo de volta propriamente dito (instantes antes da etapa 4), é necessário considerar o estado de não-equilíbrio que o sistema se encontra imediatamente antes de acoplá-lo ao banho.

Numericamente, essa consideração pode ser implementada na seguinte forma. Considere novamente que a energia interna do sistema e do banho, antes do protocolo de ida, são dadas pelos respectivos termos: $U_{S,i}$ e $U_{B,i}$. Já as respectivas energias internas do sistema e do banho, após o protocolo e a relaxação do sistema com o banho finito (etapa 4 da figura 4.2), são representadas por $U_{S,f}$ e $U_{B,f}$. Nesse instante, como o sistema total é isolado, composto por um sistema de interesse que interage fracamente com o banho finito, temos o seguinte vínculo para as energias

$$E_{tot} = U_{S,f} + U_{B,f}, \quad (4.38)$$

onde $U_{S,f}/U_{B,f} = \mu$, como sugerido pela equação (2.35)⁹. Logo,

$$E_{tot} = \frac{(1 + \mu)}{\mu} U_{S,f}. \quad (4.39)$$

Nesse momento, em que houve a realização do trabalho sobre o sistema de interesse, seguida da relaxação com o reservatório térmico, a primeira lei da termodinâmica para o sistema pode ser expressa assim como em (4.9), ou seja,

$$E_{tot} = \left(\frac{1 + \mu}{\mu} \right) (U_{S,i} + \mathcal{W} - C_B \Delta T). \quad (4.40)$$

Aqui é perceptível a influência do valor de trabalho \mathcal{W} na escolha de energias para o sistema completo. Podemos melhorar o resultado anterior aplicando a relação (4.34). Logo,

$$E_{tot} = \left[U_{S,i} + \frac{\mathcal{W}}{1 + C_B} \right] \left(\frac{1 + \mu}{\mu} \right). \quad (4.41)$$

Como salientado, nas etapas 2 e 4 da figura 4.2, simulamos a termalização do sistema, modelado por um oscilador harmônico quando ligado a um banho térmico finito, dado por uma hamiltoniana quártica. Em ambas as etapas mencionadas, os parâmetros iniciais do banho, incluindo o valor da energia considerado no sorteio das condições iniciais, são idênticos e estão listados em (2.30). Tendo isso em mente, vamos considerar o instante após a realização do protocolo, em que sistema e banho são reacoplados (momentos antes da realização da etapa 4). Nesse instante, devido às hipóteses feitas, a soma das energias do sistema e do banho precisa satisfazer o vínculo da energia total (4.38), isso implica que a relação (4.41) pode ser reescrita na seguinte maneira

⁹ μ tem valor 2/3, assim como indicado pela relação (2.35).

$$E_S = \left[U_{S,i} + \frac{\mathcal{W}}{1 + C_B} \right] \left(\frac{1 + \mu}{\mu} \right) - E_B, \quad (4.42)$$

onde E_S e E_B representam, respectivamente, a energia do sistema e do banho, no momento em que eles foram reconectados.

Como salientado, a expressão (4.42) diz que, na preparação da simulação do processo reverso, a escolha da energia do OH, utilizada no sorteio de suas condições iniciais, depende do valor do trabalho oriundo do protocolo de ida. Assim, com exceção da energia do sistema, agora dada pela expressão (4.42) e da constante da mola, utilizamos os mesmos parâmetros iniciais mencionados em (2.30) no sorteio de condições iniciais para o sistema de interesse.

Portanto, para diferentes valores de entrada do trabalho, é razoável esperar por diferentes resultados numéricos da distribuição de trabalho para o protocolo reverso. Em vista disso, com o intuito de obter uma estimativa numérica boa, escolhemos vinte e cinco valores de trabalho a partir da distribuição (4.4), com os quais simulamos, na mesma quantidade, realizações do protocolo reverso (etapa 6 da figura 4.2)¹⁰. Na imagem 4.5 apresentamos duas das vinte e cinco distribuições obtidas numericamente para esse protocolo, onde utilizamos 10^5 condições iniciais. Note que $\mathcal{W} < 0$, uma vez que $k_i < k_f$.

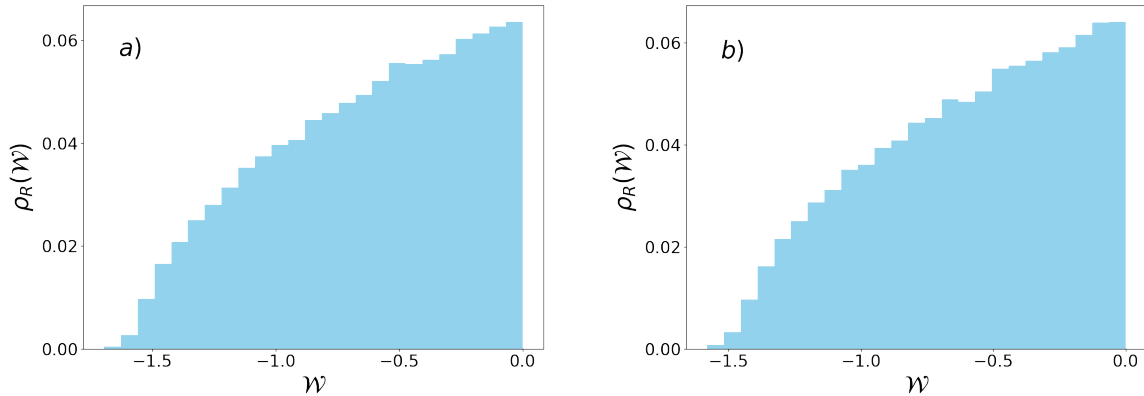


Figura 4.5: Duas distribuições de trabalho para o protocolo reverso, simuladas com valores distintos de trabalho do protocolo de ida: a) 0.59 e b) 0.35. Em geral, as vinte e cinco distribuições de volta obtidas são bem semelhantes entre si, embora sejam obtidas a partir de diferentes valores de trabalho.

Com a obtenção das distribuições para o protocolo reverso, compilamos todas em uma única distribuição de trabalho, renormalizando-a em seguida. Conforme ilustra a expressão do teorema flutuação para banhos finitos (4.25), foi preciso fazer uma reflexão no eixo x da distribuição recém obtida. Igualmente necessário foi garantir o mesmo número de intervalos de trabalho para $\rho_F(\mathcal{W})$ e para $\rho_R(-\mathcal{W})$. Por fim, o histograma de trabalho para o protocolo reverso é mostrado na figura 4.6.

¹⁰Note que a distribuição obtida a partir da realização do protocolo de ida 4.4 está dividida em vinte e cinco intervalos de valor de trabalho. Foram com exatamente esses valores que simulamos a distribuição de trabalho para o protocolo reverso.

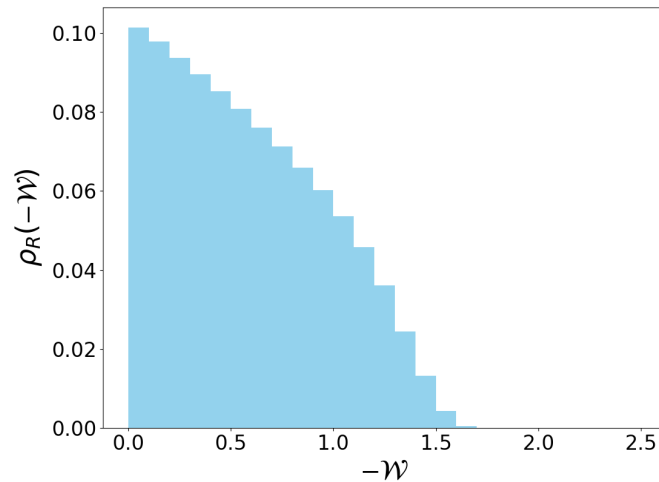


Figura 4.6: Distribuição de trabalho para o processo de volta, após uma reflexão no eixo x .

Antes de efetuar a divisão entre os histogramas de trabalho, $\rho_F(\mathcal{W})$ e $\rho_R(-\mathcal{W})$, é preciso mencionar uma consideração feita. Como mencionado nas equações (4.11) e (4.13), as distribuições de trabalho, bem como a distribuição de equilíbrio (4.8), apresentam um corte, o que numericamente é bem evidente na figura 4.7. Isso sugere, em outras palavras, que precisamos estabelecer um critério de parada na divisão entre os histogramas. Caso contrário, teremos alguns valores de divisão indesejados.

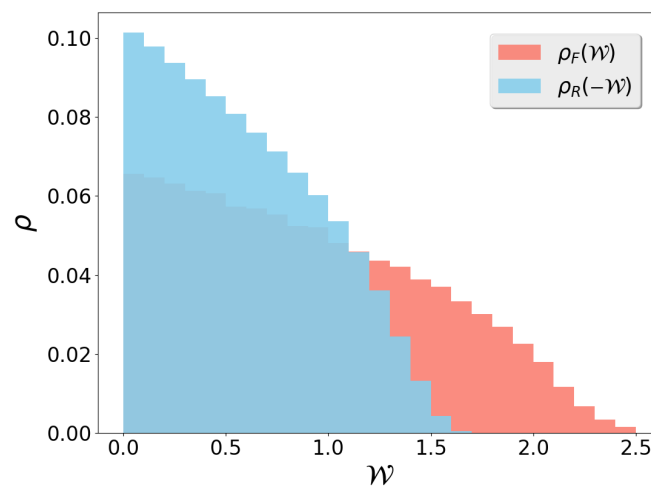


Figura 4.7: Distribuições de trabalho no processo de ida $\rho_F(\mathcal{W})$ e no processo reverso $\rho_R(-\mathcal{W})$, lado a lado. Os resultados foram obtidos para 10^5 condições iniciais.

Vamos considerar, por exemplo, o caso onde apenas os vinte primeiros intervalos são incluídos na divisão, como mostrado na figura 4.8. Para esse caso vemos alguns resultados espúrios de divisão, fruto da divisão por números muito próximos ou iguais a zero. Resultados como esses também são observados ao considerarmos somente os dezes-

sete primeiros intervalos de trabalho. É possível perceber na mesma figura figura 4.8 a afirmação anterior.

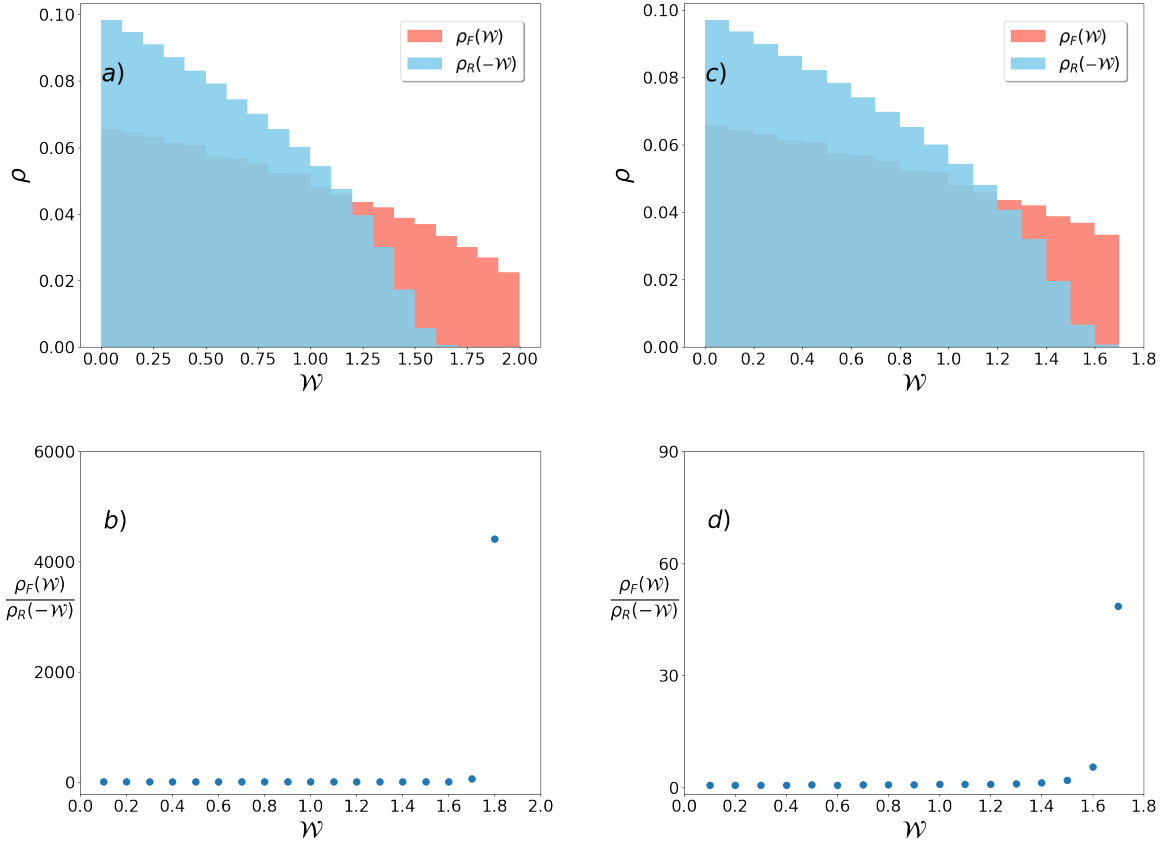


Figura 4.8: Teste da divisão, intervalo a intervalo, entre as distribuições de trabalho $\rho_F(\mathcal{W})$ e $\rho_R(-\mathcal{W})$ ilustradas em 4.7. Nas figuras a) e b) são mostrados os histogramas de trabalho e a divisão até o vigésimo intervalo de trabalho respectivamente. Já nas figuras c) e d) estão, nessa ordem, os histogramas de trabalho e a divisão até o décimo sétimo intervalo de trabalho.

Tendo isso em vista, consideramos três casos na investigação da divisão entre as distribuições de trabalho: os casos de divisão até os treze, até os quatorze e até os quinze primeiros intervalos de trabalho. Além disso, ajustamos os dados numéricos obtidos após a divisão dos histogramas pela curva¹¹

$$f(\mathcal{W}) = 0.58 \left[1 + \left(\frac{1}{(1 + \alpha)1.23} \right) \mathcal{W} \right]^\alpha, \quad (4.43)$$

onde α é um parâmetro livre.

Na figura 4.9 são mostrados os resultados numéricos obtidos na divisão entre as distribuições de trabalho, o resultado analítico (4.36) e o ajuste utilizado (4.43). Em relação ao ajuste, é esperado a partir da equação (4.35) que o parâmetro livre α tenha o valor

¹¹A escolha do ajuste foi baseada na expressão analítica (4.36).

$$\alpha = C_B, \quad (4.44)$$

onde a capacidade microcanônica da HQ, C_B , tem valor de 1.5 (3.35). Os valores de α obtidos para cada uma das figuras em 4.9 estão listados na tabela 4.1. Note que o ajuste concorda relativamente bem com o valor esperado para C_B .

α		α		α	
valor	1.487	valor	1.885	valor	1.900
erro	0.123	erro	0.231	erro	0.604
(a) 13 intervalos		(b) 14 intervalos		(c) 15 intervalos	

Tabela 4.1: Valores obtidos do parâmetro α no ajuste da curva $f(\mathcal{W})$ (4.43) aos resultados numéricos obtidos na divisão entre as distribuições de trabalho. O ajuste é apresentado graficamente na figura 4.9

Portanto, para o modelo (2.25), onde acoplamos fracamente um oscilado harmônico a um banho finito caótico, descrito por uma hamiltoniana quártica, os resultados apresentados na figura 4.8 ilustram a validade do teorema flutuação para banhos finitos. Em particular, para os resultados baseados na divisão dos treze primeiros intervalos, a curva analítica mostra-se em ampla concordância com o ajuste e com os resultados numéricos obtidos. No entanto, é perceptível que, com o aumento do número de divisões, a concordância decresce, à medida que a incerteza no ajuste do parâmetro α aumenta. Isso evidencia o quão influentes podem ser esses pontos espúrios e a importância do critério de parada adotado na análise dos resultados numéricos da divisão $\rho_F(\mathcal{W})/\rho_R(-\mathcal{W})$. Além disso, como salientado durante a derivação do resultado analítico (4.36), mesmo lidando com um sistema de somente três graus de liberdade, vemos ainda manifestações da segunda lei devido ao caráter monotônico da divisão entre os histogramas.

Por fim e não menos importante, vale frisar que, na derivação do teorema flutuação para banhos térmicos finitos aqui apresentada, foi considerado somente o caso em que o banho térmico possui calor específico que é independente da energia. Para casos mais gerais, é necessário um maior cuidado na formulação do teorema flutuação para esse regime¹².

¹²Vale lembrar que inclusive a distribuição de equilíbrio do sistema (3.16) é construída no fato de que C_B não possui dependência com a energia.

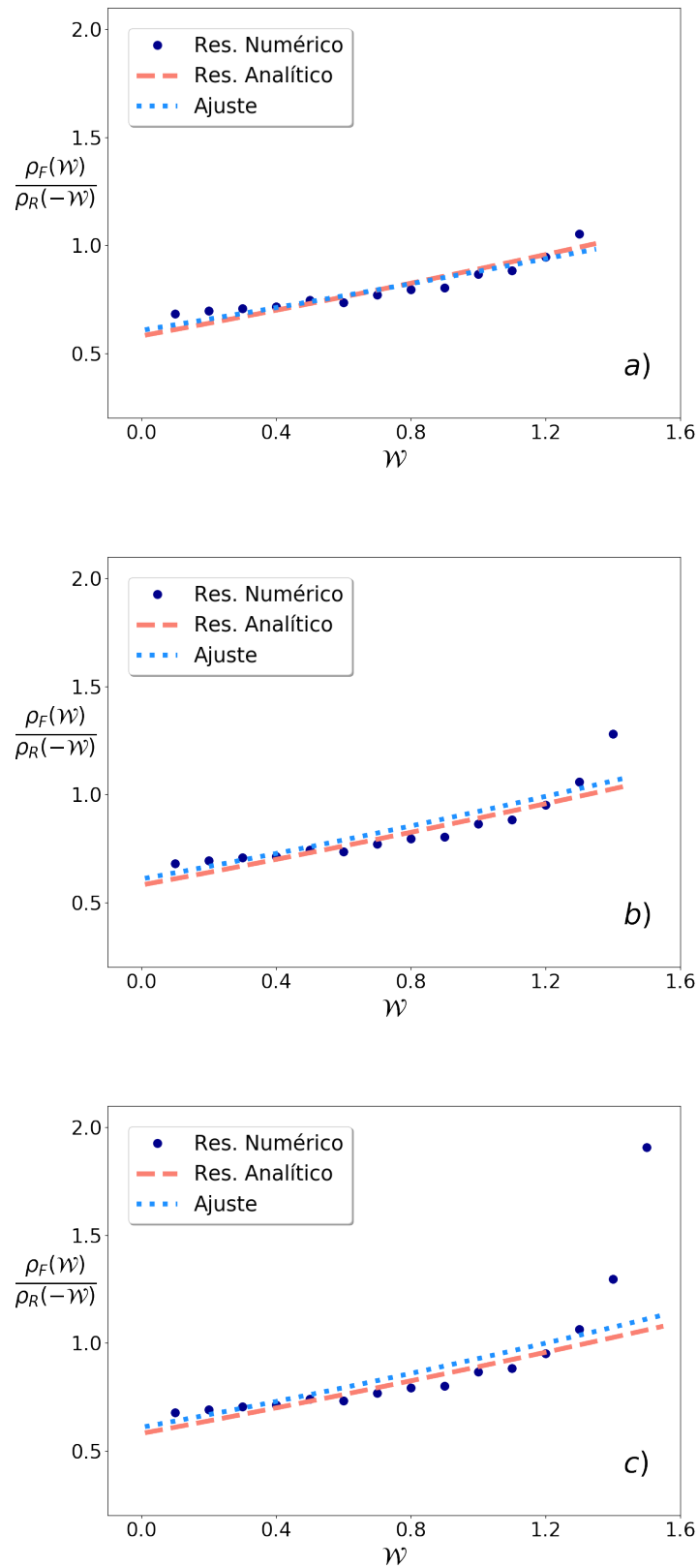


Figura 4.9: Divisão, intervalo a intervalo, entre as distribuições de trabalho. Na figura a) é considerado a divisão até o décimo terceiro intervalo de trabalho, na figura b), até o décimo quarto intervalo de trabalho e na figura c) é contabilizada a divisão até o décimo quinto intervalo de trabalho. Os pontos azuis representam os resultados numéricos obtidos, a linha pontilhada também em azul corresponde ao ajuste $f(\mathcal{W})$ (4.43) e a curva em salmão representa o resultado analítico (4.36).

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

Nesse trabalho, estudamos, através de um modelo clássico, as flutuações causadas por um banho finito sobre um determinado sistema de interesse. Pontuamos algumas características da hamiltoniana com a qual modelamos o banho e os diversos regimes dinâmicos que ela pode apresentar. Percebemos que esse banho de poucos graus de liberdade, em seu regime caótico, é capaz de levar o sistema de interesse a um estado de equilíbrio [19–22]. Os resultados obtidos na figura 2.7 evidenciam essa termalização. Esse estado de equilíbrio possui algumas diferenças quando comparado ao estado de equilíbrio de sistemas que estão acoplados a reservatórios térmicos usuais. Uma delas é o fato do banho finito ser influenciado pelo sistema de interesse. Outra diferença é o comportamento da distribuição de energia de equilíbrio do sistema. Em contraste com a distribuição canônica, a distribuição de equilíbrio nesse regime depende diretamente das densidades de estados clássica do banho térmico finito [23], podendo ser reescrita por uma lei de potência [24]. Curiosamente, essa distribuição, a partir de determinados valores limites para capacidade térmica do banho, interpola entre duas distribuições conhecidas: a microcanônica e a canônica.

Caracterizamos a distribuição de equilíbrio do sistema no regime de banhos térmicos finitos a partir de grandezas termodinâmicas conhecidas e apresentamos, em seguida, algumas de suas propriedades. Verificamos que, assim como as estatísticas de equilíbrio usuais: canônica, microcanônica e a grand-canônica, a estatística para banhos finitos satisfaz a equipartição de energia e também o teorema do calor, o que, por sua vez, nos permite definir a entropia para esse novo *ensemble*. Com uma expressão para entropia em mãos, testamos analítica e numericamente o teorema do calor para o modelo clássico e aproximadamente ergódico adotado. Observou-se uma discrepância entre os resultados simulados e a resultado analítico. Algumas razões para tal foram apresentadas no texto. Em particular, vale mencionar que o sistema total, composto por oscilador harmônico e sistema caótico, pode apresentar uma dinâmica aproximadamente ergódica, o que contraria a hipótese lançada na utilização do teorema adiabático, por exemplo.

Estudamos também as flutuações causadas por um estado de não-equilíbrio para esses modelos de poucos graus de liberdade. À luz do teorema flutuação para banhos finitos, estudamos as distribuições de trabalho oriundos de dois protocolos: um de ida e seu reverso. Averiguamos, junto à referência [24], que a razão entre essas distribuições de trabalho possui dependência de variáveis de equilíbrio do sistema, assim como no caso do teorema flutuação para reservatórios usuais. No entanto, vale frisar que, para banhos finitos, percebe-se que o teorema flutuação é dado em função das temperaturas de equilíbrio antes e após a realização do protocolo. No limite para capacidades térmicas infinitas, porém, é recuperado o teorema flutuação usual. Observamos também no contexto de banhos finitos que, diferentemente da distribuição canônica e das distribuições

de trabalho apresentadas no teorema flutuação usual, a distribuição de trabalho, assim como a distribuição de equilíbrio, apresentam um corte abrupto, o que requiriu uma certa cautela na análise de dados. Assim, dado um critério de parada na divisão entre os histogramas de trabalho adquiridos, observamos uma boa concordância entre os resultados numéricos e o resultado analítico obtidos, a partir do teorema flutuação no regime de banhos finitos, para o modelo clássico utilizado. Isso sugere, em outras palavras, uma assinatura da segunda lei da termodinâmica para esse modelo aproximadamente ergódico de três graus de liberdade.

Por fim, uma questão em aberto e que seria de grande valia estudar é o regime dinâmico do sistema completo. Consideramos no texto que o sistema total era ergódico. Contudo essa afirmação não aparenta ser verdadeira. Dessa maneira, caracterizar o regime do sistema completo renderia melhores resultados, por exemplo, na análise do teorema do calor. Outro ponto que vale mencionar é que podemos caracterizar processos de difusão e possíveis extensões da relação de Einstein no contexto de banhos finitos, ou seja, podemos caracterizar o movimento “browniano” gerado por banhos térmicos finitos. Estudar esse sistema, em particular, seria bem útil na construção de um teorema flutuação-dissipação em escalas mesoscópicas. Em particular, durante esse trabalho, tentamos simular a partícula livre acoplada a um banho caótico finito com o algoritmo sistematicamente apresentado aqui nesse trabalho (apêndice A). Não obtivemos êxito, no entanto.

Referências Bibliográficas

- [1] J. C. Maxwell. *Theory of Heat*. Courier Corporation, 2001. ISBN 9780486417356. URL <https://goo.gl/eoH1uX>.
- [2] L. Boltzmann. *Lectures on Gas Theory*. Courier Corporation, 1995. ISBN 9780486684550. URL <https://goo.gl/tT7EzT>.
- [3] A. Einstein. *Investigations on the Theory of the Brownian Movement*. Courier Corporation, 1956. ISBN 9780486603049. URL <https://goo.gl/1KYqWz>.
- [4] H. E. Stanley. *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*. Oxford University Press, 1987. ISBN 9780195053166. URL <https://goo.gl/Qtq66m>.
- [5] C. Jarzynski. Nonequilibrium Equality for Free Energy Differences. *Phys. Rev. Lett.*, 78:2690, 1997. doi: 10.1103/PhysRevLett.78.2690. URL <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.2690>.
- [6] C. Jarzynski. Equalities and Inequalities: Irreversibility and the Second Law of Thermodynamics at the Nanoscale. *Annu. Rev. Cond. Matt. Phys.*, 2:329, 2011. doi: 10.1146/annurev-conmatphys-062910-140506. URL <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-062910-140506>.
- [7] G. E. Crooks. Nonequilibrium Measurements of Free Energy Differences for Microscopically Reversible Markovian Systems. *J. Stat. Phys.*, 90:1481, 1998. doi: 10.1023/A:1023208217925. URL <https://doi.org/10.1023/A:1023208217925>.
- [8] G. E. Crooks. Entropy Production Fluctuation Theorem and the Nonequilibrium Work Relation for Free Energy Differences. *Phys. Rev. E.*, 60:2721, 1999. doi: 10.1103/PhysRevE.60.2721. URL <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.60.2721>.
- [9] J. W. Gibbs. *Elementary Principles in Statistical Mechanics*. Cambridge University Press, 1902. ISBN 9781108017022. URL <https://goo.gl/BvnBw7>.
- [10] D. E. Smith *et al.* The bacteriophage ϕ 29 portal motor can package DNA against a large internal force. *Nature.*, 413:748, 2001. doi: 10.1038/35099581. URL <http://doi.org/10.1038/35099581>.
- [11] M. Esposito e P. Gaspard. Quantum master equation for a system influencing its environment. *Phys. Rev. E*, 68:066112, 2003. doi: 10.1103/PhysRevE.68.066112. URL <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.68.066112>.
- [12] J. Gorman, D. G. Hasko e D. A. Williams. Charge-qubit operation of an isolated double quantum dot. *Phys. Rev. Lett.*, 95:090502, 2005. doi: 10.1103/PhysRevLett.95.090502. URL <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.090502>.

- [13] M. Esposito, K. Lindenberg and C. Van den Broeck. Entropy production as correlation between system and reservoir. *New J. Phys.*, 12:013013, 2010. doi: 10.1088/1367-2630/12/1/013013. URL <https://doi.org/10.1088/1367-2630/12/1/013013>.
- [14] M. Bruderer and W. Belzig. Mesoscopic transport of fermions through an engineered optical lattice connecting two reservoirs. *Phys. Rev. A*, 85:013623, 2012. doi: 10.1103/PhysRevA.85.013623. URL <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.85.013623>.
- [15] S. Palzer, C. Zipkes, C. Sias and M. Köhl. Quantum Transport through a Tonks-Girardeau Gas. *Phys. Rev. Lett.*, 103:150601, 2009. doi: 10.1103/PhysRevLett.103.150601. URL <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.150601>.
- [16] O. Fialko and D. W. Hallwood. Isolated Quantum Heat Engine. *Phys. Rev. Lett.*, 108:085303, 2012. doi: 10.1103/PhysRevLett.108.085303. URL <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.085303>.
- [17] D. Reeb and M. M Wolf. An improved Landauer principle with finite-size corrections. *New J. Phys.*, 16:103011, 2014. doi: 10.1088/1367-2630/16/10/103011. URL <https://doi.org/10.1088/1367-2630/16/10/103011>.
- [18] J. P. Brantut, J. Meineke, D. Stadler, S. Krinner and T. Esslinger. Conduction of Ultracold Fermions Through a Mesoscopic Channel. *Science* 31, 337:1069, 2012. doi: 10.1126/science.1223175. URL <https://doi.org/10.1126/science.1223175>.
- [19] C. Jarzynski. Thermalization of a Brownian Particle via Coupling to Low-Dimensional Chaos. *Phys. Rev. Lett.*, 74, 1995. doi: 10.1103/PhysRevLett.74.2937. URL <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.74.2937>.
- [20] M.V.S. Bonança and M.A.M. de Aguiar. Classical dissipation and asymptotic equilibrium via interaction with chaotic systems. *Physica A* , 365, 2006. doi: 10.1016/j.physa.2005.09.062. URL <https://doi.org/10.1016/j.physa.2005.09.062>.
- [21] M. A. Marchiori and M. A. M. de Aguiar. Energy Dissipation Via Coupling With a Finite Chaotic Environment. *Phys. Rev. E* , 83, 2011. doi: 10.1103/PhysRevE.83.061112. URL <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.83.061112>.
- [22] J. C. Xavier, W.T. Strunz, M. W. Beims. Dissipative Dynamics in a Finite Chaotic Environment: Relationship between Damping Rate and Lyapunov Exponent. *Phys. Rev. E*, 92:022908, 2015. doi: 10.1103/PhysRevE.92.022908. URL <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.92.022908>.
- [23] A. I. Khinchin. *Mathematical Foundations of Statistical Mechanics*. Courier Corporation, 1949. ISBN 9780486601472. URL <https://goo.gl/krTJwi>.
- [24] M. Campisi, P. Talkner, P. Hänggi. Finite bath fluctuation theorem. *Phys. Rev. E*, 80, 2009. doi: 10.1103/PhysRevE.80.031145. URL <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.80.031145>.
- [25] G. Gallavotti. Ergodicity: a historical perspective. equilibrium and nonequilibrium. *Eur. Phys. J. H*, 41, 2016. doi: 10.1140/epjh/e2016-70030-8. URL <https://doi.org/10.1140/epjh/e2016-70030-8>.

- [26] M. Campisi. Thermodynamics with generalized ensembles: The class of dual orthodes. *Physica A*, 385, 2007. doi: 10.1016/j.physa.2007.07.004. URL <https://doi.org/10.1016/j.physa.2007.07.004>.
- [27] M. Campisi, G.B. Bagci. Tsallis ensemble as an exact orthode. *Phys. Lett. A*, 362, 2007. doi: 10.1016/j.physleta.2006.09.081. URL <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2006.09.081>.
- [28] M. Campisi. On the limiting cases of nonextensive thermostatics. *Phys. Lett. A*, 366, 2007. doi: 10.1016/j.physleta.2007.01.082. URL <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2007.01.082>.
- [29] L. Boltzmann. Further Studies on the Thermal Equilibrium of Gas Molecules. *S. G. Brush [7]*, 2:88, 1872. URL <https://goo.gl/6Y7doX>.
- [30] E. Fermi. *Thermodynamics*. Courier Corporation, 1936. ISBN 9780486134857. URL <https://goo.gl/Mh9Pya>.
- [31] R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. L. Sands. *The Feynman Lectures on Physics*, volume Volume 1. Addison-Wesley, 1963. ISBN 9780201021165. URL <https://goo.gl/JYcR1D>.
- [32] W. Greiner, L. Neise, H. Stöcker. *Thermodynamics and Statistical Mechanics*. Springer New York, 1987. ISBN 9780387942995. URL <https://goo.gl/vcfpYX>.
- [33] M. A. M. de Aguiar. *Tópicos de Mecânica Clássica*. Editora livraria da fisica, 2011. ISBN 9788578611019. URL <https://goo.gl/8fU3SC>.
- [34] K. Huang. *Statistical Mechanics*. Wiley, 1987. ISBN 9780471815181. URL <https://goo.gl/Ce6AJw>.
- [35] M. Tuckerman. *Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation*. OUP Oxford, 2011. ISBN 9780191523465. URL <https://goo.gl/CQoPKG>.
- [36] S. Hilbert; P. Hänggi and J. Dunkel. Thermodynamic laws in isolated systems. *Phys. Rev. E*, 90, 2014. doi: 10.1103/PhysRevE.90.062116. URL <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.90.062116>.
- [37] M. Campisi. Construction of Microcanonical Entropy on Thermodynamic Pillars. *Phys. Rev. E.*, 91:052147, 2015. doi: 10.1103/PhysRevE.91.052147. URL <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.91.052147>.
- [38] A. O. Caldeira. *An Introduction to Macroscopic Quantum Phenomena and Quantum Dissipation*. Cambridge University Press, 2014. ISBN 9780521113755. URL <https://goo.gl/8r9vNs>.
- [39] M. V. S. Bonança. Dissipação, Termalização e Descoerência via Acoplamento Caótico. *Tese de Doutorado*, 2006. URL <http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/278376>.
- [40] M. Wilkinson. Dissipation by Identical Oscillators. *J. Phys. A: Math. Gen.*, 23, 1990. doi: 10.1088/0305-4470/23/15/030. URL <https://doi.org/10.1088/0305-4470/23/15/030>.

- [41] M. V. Berry, J. M. Robbins. Chaotic Classical and Half-Classical Adiabatic Reactions: Geometric Magnetism and Deterministic Friction. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 442, 1993. doi: 10.1098/rspa.1993.0127. URL <https://doi.org/10.1098/rspa.1993.0127>.
- [42] E. Forest, R. D. Ruth. Fourth-Order Symplectic Integration. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 442, 1993. doi: 10.1016/0167-2789(90)90019-L. URL [https://doi.org/10.1016/0167-2789\(90\)90019-L](https://doi.org/10.1016/0167-2789(90)90019-L).
- [43] M. Lieberman A. Lichtenberg. *Regular and Chaotic Dynamics*. Springer-Verlag New York, 1994. ISBN 9780387977454. URL <https://goo.gl/gP3P2F>.
- [44] E. Ott. Goodness of Ergodic Adiabatic Invariants. *Phys. Rev. Lett.*, 42, 1979. doi: 10.1103/PhysRevLett.42.1628. URL <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.42.1628>.
- [45] R. Brown, E. Ott, C. Grebogi. Ergodic Adiabatic Invariants of Chaotic Systems. *Phys. Rev. Lett.*, 59, 1987. doi: 10.1103/PhysRevLett.59.1173. URL <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.59.1173>.
- [46] R. Brown, E. Ott, C. Grebogi. The Goodness of Ergodic Adiabatic Invariants. *Journ Stat Phys*, 49, 1987. doi: 10.1007/BF01009347. URL <https://doi.org/10.1007/BF01009347>.
- [47] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloe. *Quantum Mechanics*. Wiley, 1992. ISBN 9780471569527. URL <https://goo.gl/ZsmNHZ>.
- [48] J. Lebowitz and O. Penrose. Modern ergodic theory. *Physics Today*, 26, 1973. doi: 10.1063/1.3127948. URL <https://doi.org/10.1063/1.3127948>.
- [49] I. E. Farquhar. *Ergodic Theory in Statistical Mechanics*. Interscience Publishers, 1964. ISBN 9780470255209. URL <https://goo.gl/Y6QZV3>.
- [50] M. V. S. Bonança. Relaxation in finite and isolated classical systems: An extension of Onsager's regression hypothesis. *Phys. Rev. E*, 85, 2012. doi: 10.1103/PhysRevE.85.031122. URL <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.85.031122>.
- [51] A. Carnegie, I. C. Percival. Regular and Chaotic Motion in some Quartic Potentials. *J. Phys. A: Math. Gen.*, 17, 1984. doi: 10.1088/0305-4470/17/4/020. URL <https://doi.org/10.1088/0305-4470/17/4/020>.
- [52] Jarzynski C. Nonequilibrium work theorem for a system strongly coupled to a thermal environment. *J. Stat. Mech.*, P09005, 2004. doi: 10.1088/1742-5468/2004/09/P09005. URL <https://doi.org/10.1088/1742-5468/2004/09/P09005>.

Apêndice A

Integrador Simplético de Quarta Ordem

A ideia é apresentar de forma bem sucinta o algoritmo utilizado para realizar as evoluções temporais de condições iniciais. Utilizamos a referência [42] na implementação do integrador simplético de quarta ordem.

Integradores simpléticos são implementados de uma forma análoga ao método de integração numérica de Runge-Kutta, com uma diferença: para cada passo de integração, os novos valores dos coeficientes inicialmente utilizados são ajustados, de modo que satisfaçam as equações de Hamilton. Segundo a referência, para uma hamiltoniana não-dependente do tempo, que pode ser reescrita em termos de duas funções: uma função \mathcal{K} , cuja dependência é no momento, e uma função \mathcal{V} , que tem por argumento coordenadas

$$\mathcal{H}(x, p) = K(p) + V(x), \quad (\text{A.1})$$

o passo de integração de um conjunto de condições iniciais, quando realizada quatro transformadas canônicas, é dado por

$$i = 1, 2, 3, 4 \quad \left\{ \begin{array}{l} p_{i+1} = p_i - c_i t \frac{\partial V(x_i)}{\partial x}, \\ x_{i+1} = x_i + d_i t \frac{\partial K(p_{i+1})}{\partial p}. \end{array} \right. \quad (\text{A.2})$$

onde o índice i representa cada uma das transformadas canônicas operadas. Os coeficientes c_i e d_i , dados por

$$c_i = \left\{ r + \frac{1}{2}, -r, -r, r + \frac{1}{2} \right\}, \quad (\text{A.3})$$

$$d_i = \{2r + 1, -4r - 1, 2r + 1, 0\}, \quad (\text{A.4})$$

com $r = 0.1756$, garantem que o x_{i+1} e o p_{i+1} obtidos respeitam as equações de Hamilton.

Fundamentalmente, os x 's e p 's intermediários, ou seja, os valores de x e p , que são encontrados antes da quarta transformada canônica, não possuem sentido físico. A ideia de se aplicar quatro transformações canônicas sucessivas é que o erro numérico gerado é da mesma ordem. Em outras palavras, se s transformações são realizadas, o erro de aproximação é de $\mathcal{O}(t^s)$ ¹.

¹Os coeficientes c_i e d_i apresentam essa cara única e exclusivamente quando quatro transformações canônicas são aplicadas. Para mais transformações (ou menos), é necessário recalculá-los.

Em particular, para o modelo

$$\mathcal{H}_S = \frac{P^2}{2} + \frac{kQ^2}{2}, \quad (\text{A.5})$$

$$\mathcal{H}_I = \lambda Qx, \quad (\text{A.6})$$

$$\mathcal{H}_B = \frac{p_x^2 + p_y^2}{2} + \frac{x^2 y^2}{2} + a \frac{(x^4 + y^4)}{4}. \quad (\text{A.7})$$

onde S designa a sistema, I a interação e B o banho, o código, implementado em C/C++, encontra-se abaixo

```

for(j = 0; j < N_cond; j++){
    for(int l = 0; l < 4; l++){
        P[j] += - c[l]*T_step * (Lambda * x[j] + k * Q[j]);
        px[j] += - c[l]*T_step * (a * x[j]*x[j]*x[j] + x[j]*y[j]*y[j] + Lambda * Q[j]);
        py[j] += - c[l]*T_step * (a * y[j]*y[j]*y[j] + y[j]*x[j]*x[j]);

        Q[j] += + d[l]*T_step * P[j];
        x[j] += + d[l]*T_step * px[j];
        y[j] += + d[l]*T_step * py[j];
    }
}

```

As condições iniciais tanto da partícula quanto do banho foram geradas microcanonicamente. Em particular para o banho, devido ao Jacobiano (B.8), aproveitamo-nos do mecanismo de auto-relaxação na amostragem de suas condições iniciais, assim como explicado no texto principal desse trabalho.

Apêndice B

Cálculo de Grandezas do Espaço de Fases da HQ

Neste apêndice, vamos calcular o volume do espaço de fases e a densidade de estados do oscilador quártico. A saber, o volume do espaço de fases $\Omega(E, a)$ e a densidade de estados $\omega(E, a)$ microcanônica são dados, respectivamente, pelas expressões

$$\Omega(E, a) = \int \Theta(E - \mathcal{H}(x, y, p_x, p_y; a)) dx dy dp_x dp_y \quad (\text{B.1})$$

$$\omega(E, a) = \int \delta(E - \mathcal{H}(x, y, p_x, p_y; a)) dx dy dp_x dp_y. \quad (\text{B.2})$$

onde a função Θ representa a função de Heaviside, δ é a função delta de Dirac e a designa o parâmetro externo da hamiltoniana quártica (B.3). As duas funções Ω e ω são relacionadas por uma derivada: $\omega(E, a) = \partial\Omega(E, a)/\partial E$.

As integrais apresentadas anteriormente são complicadas de realizar, já que as variáveis de integração são diferentes dos argumentos das funções citadas. Uma saída para isso é realizar uma mudança de variáveis. Considerando a hamiltoniana quártico (HQ)

$$\mathcal{H}(x, y, p_x, p_y; a) = \frac{p_x^2}{2} + \frac{p_y^2}{2} + \frac{a}{4}(x^4 + y^4) + \frac{x^2 y^2}{2}, \quad a \in [0, 1]. \quad (\text{B.3})$$

com o parâmetro a variando no intervalo $]0, 1]$, podemos parametrizar as variáveis canônicas x, y, p_x, p_y como

$$x^2 = \sqrt{\frac{2\mathcal{H}}{\cos 2\theta}} \left(\frac{\cos \theta}{\sqrt{1+a}} + \frac{\sin \theta}{\sqrt{1-a}} \right) \sin \psi \quad (\text{B.4})$$

$$y^2 = \sqrt{\frac{2\mathcal{H}}{\cos 2\theta}} \left(\frac{\cos \theta}{\sqrt{1+a}} - \frac{\sin \theta}{\sqrt{1-a}} \right) \sin \psi \quad (\text{B.5})$$

$$p_x = \sqrt{2\mathcal{H}} \cos \varphi \cos \psi \quad (\text{B.6})$$

$$p_y = \sqrt{2\mathcal{H}} \sin \varphi \cos \psi, \quad (\text{B.7})$$

na qual

$$0 < \mathcal{H} < \infty, \quad 0 < \psi < \frac{\pi}{2}, \quad 0 < \theta < \frac{1}{2} \cos^{-1} a \quad \text{e} \quad 0 < \varphi < 2\pi.$$

Note que, para os valores possíveis do parâmetro a , a variável θ varia de 45° a 0° .

O jacobiano J dessa transformação é dado por

$$J(\mathcal{H}, \psi, \theta, \varphi) = \sqrt{\frac{\mathcal{H}}{2 \cos 2\theta (\cos 2\theta - a)}} \cos \psi. \quad (\text{B.8})$$

Com o jacobiano (B.8) em mãos, o volume do espaço de fases $\Omega(E, a)$, limitado pela superfície de energia $\mathcal{H} = E$, é definido como

$$\Omega(E, a) = 8 \int \Theta(E - \mathcal{H}) J(\mathcal{H}, \psi, \theta, \varphi) d\mathcal{H} d\psi d\theta d\varphi, \quad (\text{B.9})$$

em que o fator multiplicativo 8 aparece, pois a variação do parâmetro θ varre apenas um oitavo do espaço de fases¹. Realizando as integrais em φ , ψ e H e algumas mudança de variáveis, temos que

$$\Omega(E, a) = \frac{16\pi}{3} \sqrt{2} E^{3/2} \int_0^{\frac{1}{2} \cos^{-1} a} \sqrt{\frac{1}{\cos 2\theta (\cos 2\theta - a)}} d\theta \quad (\text{B.10})$$

$$= \frac{16\pi}{3} \sqrt{\frac{2}{1-a}} E^{3/2} \int_0^{\phi_0} \frac{d\phi}{[1 - \frac{1+a}{1-a} \sin^2 \phi]^{1/2}}. \quad (\text{B.11})$$

Utilizando *integral elíptica incompleta do primeiro tipo* dada por

$$f(\phi_0 | k^2) = \int_0^{\phi_0} \frac{d\phi}{(1 - k^2 \sin^2 \phi)^{1/2}}, \quad (\text{B.12})$$

onde $\phi_0 = \sin^{-1} \left(\sqrt{\frac{1-a}{1+a}} \right)$, obtemos finalmente

$$\Omega(E, a) = \frac{16\pi}{3} \sqrt{\frac{2}{1-a}} E^{3/2} f \left(\sin^{-1} \sqrt{\frac{1-a}{1+a}} \middle| \frac{1+a}{1-a} \right). \quad (\text{B.13})$$

Por fim, uma vez obtida a expressão para o volume do espaço de fases $\Omega(E, a)$, a densidade de estados $\omega(E, a)$ é dada por

$$\omega(E, a) = 8\pi \sqrt{\frac{2}{1-a}} E^{1/2} f \left(\sin^{-1} \sqrt{\frac{1-a}{1+a}} \middle| \frac{1+a}{1-a} \right). \quad (\text{B.14})$$

Ter acesso às quantidades calculadas anteriormente pode ser de grande uso no cálculo de médias sobre o ensemble, quando considera-se um sistema isolado do resto do universo, descrito pela hamiltoniana (B.3). Em particular vamos calcular $\langle x^2 \rangle$, dado por

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{\omega(E, a)} \int \delta(E - \mathcal{H}) x^2 dx dy dp_x dp_y. \quad (\text{B.15})$$

¹De fato, para os valores possíveis do parâmetro a , a variável θ varia no intervalo de 45° a 0° , cobrindo apenas um oitavo do espaço de fases completo do sistema quártico

onde E representa a energia em que o sistema mencionado se encontra. A partir da parametrização sugerida (B.4) - (B.7) a expressão anterior é reescrita como

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{\omega(E, a)} \int \delta(E - \mathcal{H}) J(\mathcal{H}, \xi, \varphi, \theta) x^2 d\mathcal{H} d\xi d\varphi d\theta. \quad (\text{B.16})$$

na qual o $J(\mathcal{H}, \xi, \varphi, \theta)$ representa o jacobiano da equação (B.8).

Como queremos que $\langle x^2 \rangle$ seja igual a $\langle y^2 \rangle$, já que a hamiltoniana é invariante pela troca $x \rightarrow y$, escolhemos um intervalo simétrico em θ , afim de que o termo ímpar, que difere a parametrização x^2 (B.4) de y^2 (B.5), possa ser descartado na integração. Dessa forma, escolhemos para θ o intervalo de $-\frac{1}{2} \cos^{-1} a$ a $\frac{1}{2} \cos^{-1} a$, ou seja, selecionamos um quarto do espaço de fase, por isso o acréscimo do fator multiplicativo 4 ao cálculo integral:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{4}{\omega(E, a)} \int_0^\infty \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{2\pi} \int_{-\frac{1}{2} \cos^{-1} a}^{\frac{1}{2} \cos^{-1} a} \delta(E - \mathcal{H}) J(\mathcal{H}, \xi, \varphi, \theta) x^2 d\mathcal{H} d\xi d\varphi d\theta. \quad (\text{B.17})$$

Seguindo um cálculo semelhante aquele utilizado na determinação da densidade de estados $\omega(E, a)$ (B.14) e fazendo uso do software *Mathematica*, obtemos que:

$$\langle x^2 \rangle = \left[\sqrt{\frac{1-a}{1+a}} \frac{\pi}{4\sqrt{a}} \frac{1}{f\left(\sin^{-1} \sqrt{\frac{1-a}{1+a}} \mid \frac{1+a}{1-a}\right)} \right] \sqrt{E} \quad (\text{B.18})$$

Em especial para $a = 0.1$, temos

$$\langle x^2 \rangle = 1.08\sqrt{E} \quad (\text{B.19})$$

Apêndice C

Propriedade de Reescala da HQ

Vamos mostrar nesse apêndice que, dada uma mudança de energia de E_0 para E , as novas coordenadas, os novos momentos e a nova escala de tempo da hamiltoniana quártico (HQ)

$$\mathcal{H}(x, y, p_x, p_y) = \frac{p_x^2 + p_y^2}{2} + \frac{x^2 y^2}{2} + a \frac{(x^4 + y^4)}{4}, \quad a \in [0, 1]. \quad (\text{C.1})$$

podem ser encontrados através de uma simples transformação de escala.¹

Considere que inicialmente a hamiltoniana \mathcal{H}_B possua energia E_0 com posição x_0, y_0 e momentos p_{x_0}, p_{y_0} . Com a modificação da energia de E_0 para E , as coordenadas de posição de \mathcal{H}_B são alteradas para x, y e os momentos para p_x, p_y , de forma que

$$E_0 = \frac{p_{x_0}^2 + p_{y_0}^2}{2} + \frac{x_0^2 y_0^2}{2} + a \frac{(x_0^4 + y_0^4)}{4}, \quad (\text{C.2})$$

$$E = \frac{p_x^2 + p_y^2}{2} + \frac{x^2 y^2}{2} + a \frac{(x^4 + y^4)}{4}. \quad (\text{C.3})$$

Supondo que $p_j = \eta p_{j_0}$ e $j = \xi j_0$, com $j = x, y$, de modo que

$$E = \eta^2 \left(\frac{p_{x_0}^2 + p_{y_0}^2}{2} \right) + \xi^4 \left(\frac{x_0^2 y_0^2}{2} + a \frac{(x_0^4 + y_0^4)}{4} \right) \quad (\text{C.4})$$

e considerando que $\mathcal{H}_B/\mathcal{H}_{B_0} = E/E_0$, ou seja que $\eta^2 = \xi^4 = E/E_0$, logo

$$\eta = \sqrt{\frac{E}{E_0}} \quad \xi = \left(\frac{E}{E_0} \right)^{\frac{1}{4}}. \quad (\text{C.5})$$

Assim, as coordenadas de posição e momento são reescalados da seguinte forma

$$p_x = \sqrt{\frac{E}{E_0}} p_{x_0}, \quad p_y = \sqrt{\frac{E}{E_0}} p_{y_0}, \quad (\text{C.6})$$

¹O objetivo desse apêndice é fornecer única e exclusivamente os fatores de reescala com qual os momentos, as posições e escala de tempo da hamiltoniana \mathcal{H}_B são modificados. A dedução matemática do porquê a hamiltoniana apresenta essa característica não será apresentada.

$$x = \left(\frac{E}{E_0}\right)^{\frac{1}{4}} x_0, \quad y = \left(\frac{E}{E_0}\right)^{\frac{1}{4}} y_0. \quad (\text{C.7})$$

No caso de escala de tempo, seu fator de reescala pode ser obtida através da aplicação dos resultados anteriores nas equações do movimento,

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p}, \quad \frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q}. \quad (\text{C.8})$$

Portanto, obtemos que

$$t = \left(\frac{E}{E_0}\right)^{-\frac{1}{4}} t_0. \quad (\text{C.9})$$

Apêndice D

Banhos Finitos e Grandezas Médias

O sistema de interesse é modelado por um oscilador harmônico, cuja hamiltoniana é dada por

$$\mathcal{H}_S = \frac{P^2}{2} + \frac{kQ^2}{2}. \quad (\text{D.1})$$

A distribuição de equilíbrio do sistema, quando fracamente acoplado a um banho finito e quando o sistema completo (sistema de interesse mais banho) é ergódico e isolado, é dada por

$$\rho(\mathbf{z}, U_S, k) = N^{-1} \left[1 - \frac{(\mathcal{H}_S(\mathbf{z}, k) - U_S)}{C_B T} \right]_+^{\frac{C_B}{k_B} - 1}, \quad (\text{D.2})$$

com C_B sendo a capacidade térmica microcanônica do banho finito, U_S a energia interna do sistema de interesse e T a temperatura de equilíbrio. A constante de normalização N é dada por

$$N = \int dz \left[1 - \frac{(\mathcal{H}_S(\mathbf{z}, k) - U_S)}{C_B T} \right]_+^{\frac{C_B}{k_B} - 1}. \quad (\text{D.3})$$

O símbolo $+$ aponta para as possíveis energias que o sistema de interesse pode apresentar. No caso, $0 \leq \mathcal{H}_S \leq U_S + C_B T$

Queremos calcular a média da hamiltoniana do sistema sobre a distribuição anterior. Por definição, a energia interna do sistema de interesse U_S é dada pela igualdade

$$\langle \mathcal{H}_S(\mathbf{z}, k) \rangle \doteq U_S, \quad (\text{D.4})$$

ou seja,

$$\langle \mathcal{H}_S \rangle - U_S = 0 = \frac{1}{N} \int dz (\mathcal{H}_S - U_S) \left[1 - \left(\frac{\mathcal{H}_S(\mathbf{z}, k) - U_S}{C_B T} \right) \right]_+^{\frac{C_B}{k_B} - 1}. \quad (\text{D.5})$$

Realizada a mudança de variáveis $\mathbf{z} \rightarrow \mathcal{H}_S, \phi$, na qual o jacobiano da transformação é $J(\mathcal{H}_S, \phi) = 1/\sqrt{k}$, temos

$$\langle \mathcal{H}_S \rangle - U_S = 0 = \frac{1}{N} \int_0^{2\pi} \int_0^{U_S + C_B T} d\phi d\mathcal{H}_S (\mathcal{H}_S - U_S) \left[1 - \left(\frac{\mathcal{H}_S(\mathbf{z}, k) - U_S}{C_B T} \right)^{\frac{C_B}{k_B}} \right]^{-1} \quad (\text{D.6})$$

$$= \frac{1}{N} \frac{2\pi}{\sqrt{k}} \int_0^{U_S + C_B T} d\mathcal{H}_S (\mathcal{H}_S - U_S) \left[1 - \left(\frac{\mathcal{H}_S(\mathbf{z}, k) - U_S}{C_B T} \right)^{\frac{C_B}{k_B}} \right]^{-1}. \quad (\text{D.7})$$

Usando a igualdade $-k_B T \frac{\partial}{\partial \mathcal{H}_S} \left[1 - \left(\frac{\mathcal{H}_S(\mathbf{z}, k) - U_S}{C_B T} \right)^{\frac{C_B}{k_B}} \right] = \left[1 - \left(\frac{\mathcal{H}_S(\mathbf{z}, k) - U_S}{C_B T} \right)^{\frac{C_B}{k_B}} \right]^{-1}$ obtemos que

$$\langle \mathcal{H}_S \rangle - U_S = -\frac{1}{N} \frac{2\pi}{\sqrt{k}} k_B T \int_0^{U_S + C_B T} d\mathcal{H}_S (\mathcal{H}_S - U_S) \frac{\partial}{\partial \mathcal{H}_S} \left[1 - \left(\frac{\mathcal{H}_S - U_S}{C_B T} \right)^{\frac{C_B}{k_B}} \right] \quad (\text{D.8})$$

$$= -\frac{1}{N} \frac{2\pi}{\sqrt{k}} k_B T \left\{ U_S \left[1 + \frac{U_S}{C_B T} \right]^{\frac{C_B}{k_B}} - \int_0^{U_S + C_B T} d\mathcal{H}_S \left[1 - \left(\frac{\mathcal{H}_S - U_S}{C_B T} \right)^{\frac{C_B}{k_B}} \right] \right\} \quad (\text{D.9})$$

$$= -\frac{1}{N} \frac{2\pi}{\sqrt{k}} k_B T \left(\frac{C_B}{k_B + C_B} \right) \left[1 + \frac{U_S}{C_B T} \right]^{\frac{C_B}{k_B}} \{ U_S - k_B T \} = 0. \quad (\text{D.10})$$

Portanto, a seguinte igualdade é válida

$$\langle \mathcal{H}_S(\mathbf{z}, k) \rangle \doteq U_S = k_B T. \quad (\text{D.11})$$

A equipartição de energia também pode ser verificada para distribuição (D.2)¹. Sabemos que

$$\left\langle p_i \frac{\partial \mathcal{H}_S}{\partial p_i} \right\rangle = \frac{1}{N} \int dz p_i \frac{\partial \mathcal{H}_S}{\partial p_i} \left[1 - \left(\frac{\mathcal{H}_S - U_S}{C_B T} \right)^{\frac{C_B}{k_B}} \right]_+^{-1}. \quad (\text{D.12})$$

Vamos aplicar a igualdade $-k_B T \frac{\partial}{\partial p_i} \left[1 - \left(\frac{\mathcal{H}_S(\mathbf{z}, k) - U_S}{C_B T} \right)^{\frac{C_B}{k_B}} \right]_+ = \frac{\partial \mathcal{H}_S}{\partial p_i} \left[1 - \left(\frac{\mathcal{H}_S(\mathbf{z}, k) - U_S}{C_B T} \right)^{\frac{C_B}{k_B}} \right]_+^{-1}$, logo

$$\left\langle p_i \frac{\partial \mathcal{H}_S}{\partial p_i} \right\rangle = -\frac{k_B T}{N} \int dz p_i \frac{\partial}{\partial p_i} \left[1 - \left(\frac{\mathcal{H}_S - U_S}{C_B T} \right)^{\frac{C_B}{k_B}} \right]_+ \quad (\text{D.13})$$

$$= -\frac{k_B T}{N} \left\{ p_i \left[1 - \left(\frac{\mathcal{H}_S - U_S}{C_B T} \right)^{\frac{C_B}{k_B}} \right]_+ \Big|_{\mathbf{z} \rightarrow \pm\infty} - \int dz \left[1 - \left(\frac{\mathcal{H}_S - U_S}{C_B T} \right)^{\frac{C_B}{k_B}} \right]_+ \right\}. \quad (\text{D.14})$$

Definindo

$$\mathcal{N} \equiv \int dz \left[1 - \frac{(\mathcal{H}_S(\mathbf{z}, k) - U_S)}{C_B T} \right]_+^{\frac{C_B}{k_B}}. \quad (\text{D.15})$$

¹Note que na demonstração da equipartição de energia não é necessário que a hamiltoniana \mathcal{H}_S seja aquela dada pela expressão (D.1).

e como $\lim_{z \rightarrow \pm\infty} \left[1 - \left(\frac{\mathcal{H}_S - U_S}{C_B T}\right)\right]_+^{C_B} = 0$, percebemos que

$$\left\langle p_i \frac{\partial \mathcal{H}_S}{\partial p_i} \right\rangle = k_B T \frac{\mathcal{N}}{N} = k_B T \frac{1}{N} \int dz \left[1 - \left(\frac{\mathcal{H}_S - U_S}{C_B T}\right)\right]_+^{C_B-1} \left[1 - \left(\frac{\mathcal{H}_S - U_S}{C_B T}\right)\right] \quad (\text{D.16})$$

$$= k_B T \left[1 - \frac{1}{C_B T} (\langle \mathcal{H}_S \rangle - U_S)\right]. \quad (\text{D.17})$$

A partir da definição (D.4), temos por fim que

$$\left\langle p_i \frac{\partial \mathcal{H}_S}{\partial p_i} \right\rangle = k_B T (U_S, k). \quad (\text{D.18})$$

com

$$\mathcal{N} = N. \quad (\text{D.19})$$

Portanto a equipartição de energia é verificada para distribuição de equilíbrio do sistema (D.2). A dependência da temperatura de equilíbrio T com U_S e k é estabelecida pela igualdade (D.11).