Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Irreversibilidade por competição para um modelo de Glauber-Ising a partir da produção de entropia

Oscar Alberto Barbosa Bohórquez

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Tânia Tomé Martins de Castro

Dissertação de mestrado apresentada
ao Instituto de Física para a obtenção
do título de Mestre em ciências

Comissão examinadora

Prof^a. Dr^a. Tânia Tomé Martins de Castro

Prof. Dr. Wagner Figueiredo - (UFSC)

Prof^a. Dr^a. Carmen Pimentel Cintra do Prado - (IFUSP)

São Paulo, Brasil
2012

FICHACATALOGRÁFICA
Preparado pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Barbosa Bohórquez, Oscar Alberto

Irreversibilidade por competição para um modelo de Glauber-Ising a partir da produção de entropia. São Paulo, 2013.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo.
Instituto de Física, Depto. Física Geral

Orientador: Profa. Dra. Tânia Tomé Martins de Castro

Área de Concentração: Mecânica Estatística de Não-Equilíbrio e Dinâmica Estocástica

Unitermos: 1. Mecânica estatística clássica; 2. Física teórica; 3. Mudança de fase.

USP/IF/SBI-007/2013

Para todos aqueles que lavram sua própria historia

Resumo

Trata-se um sistema irreversível e fora do equilíbrio adotando uma dinâmica estocástica, a partir de uma abordagem que visa a compreensão dos efeitos macroscópicos como uma consequência das características microscópicas do sistema. O estudo enfoca-se sobre as transições de fase cinéticas que têm lugar pela adoção de um modelo de rede, no intuito de descrever os estados estacionários por meio da produção de entropia, que caracteriza o comportamento do sistema elucidando as suas condições de reversibilidade. Dessa forma considera-se um modelo de Ising cinético com simetria *up-down* e sob a influência de duas dinâmicas de Glauber em competição. Nesse sentido considera-se uma rede quadrada constituída por duas subredes atreladas, as quais submetem-se ao contato de reservatórios térmicos a diferentes temperaturas. O estudo é feito mediante a adoção de uma abordagem analítica assumindo uma aproximação de campo médio, e, do mesmo modo, com base em resultados de caráter numérico obtidos com simulações de Monte Carlo. Os resultados mostram uma transição de fase de segunda ordem no regime de não equilíbrio, a qual é refletida numa divergência logarítmica na derivada da produção de entropia.

Abstract

An irreversible and out of equilibrium system is analyzed by means of a stochastic dynamics based on an approach that aims to understand the macroscopic effects as a consequence of the microscopic characteristics. The study focus on the kinetic phase transitions that take place by assuming a lattice model, intended to describe the stationary states by the entropy production, which characterize the system behavior, clarifying the reversibility conditions. Thus a kinetic Ising model with up-down symmetry and under the influence of two competing Glauber dynamics is analyzed. In this sense one considers a square lattice formed by two sublattices interconnected, which are in contact with two heat baths at different temperatures. The study is made by means of the analytical approach of a mean-field approximation and Monte Carlo simulations. The results show a phase transition of the second order in the steady state regime, which is evidenced by a logarithmic divergence of the entropy production derivative.

Agradecimentos

E em fim, eis-me aqui, finalmente aquela pessoa quem pôs-se na tarefa de escrever essas palavras todas, esperando refletir nessa, a sua língua, as coisas que pela minha cabeça passavam, da mesma forma que eu, em mim próprio, faço dia trás dia, esperando me traduzir para cada um de vocês, a quem agradeço... Daqui para à frente começarei fazer uma inúmera série de injustiças, dada a impraticabilidade de nomear todas as pessoas que em maior ou menor medida aportaram para *fazer possível a escritura desse texto*, para fazer de mim aquele quem eu sou. Entretanto, em que pese ser injusto, vejo-me fortemente impulsado a o fazer, e nomear alguns dentre todos esses que no momento de escrever essas linhas consigo-me lembrar. Em forma especial minha orientadora, Tânia Tomé, imprescindível, para quem teria que fazer uma seção especial de agradecimento a parte, devido à sua ajuda, e apoio, e aporte a nível de conhecimento. Em seguida agradeço a Mário de Oliveira pelas frutíferas discussões sobre o tema deste trabalho.

Não por mais importante, mas por ser o primeiro que atravessou a minha mente, agradeço à EPE, formadora de pessoas. Uma pequena luz no meio desse mundo que empenha-se em fazer pecinhas para essa vasta maquinaria da qual ninguém acaba sendo beneficiário. Seguindo nesse caminho aparece o *búho*, formoso campus da U.N., e essa última em forma própria, constituindo um conjunto que lida entre poderosas forças externas para se conservar como um centro de ensino, de pesquisas, e de sonhos. *Larga vida* a ela. Também à USP (como não haveria de ser?), grande instituição na sua totalidade, oferecendo um tão prazenteiro como ótimo espaço para estar, brincar, sonhar, estudar, trabalhar.

Já estando por aí, também ao IFUSP e à CPG, tanto como entidades quanto como ao pessoal neles envolvido; funcionários, amigos, professores, colegas, grupo que acaba-se misturando intrincadamente e para o qual com certeza ficarei curto, mas do qual, como tinha dito, nomearei alguns: Salinas, Vera, Roberto, Carmen, Silvio, Éber, Luis, Antonio e seu café, Roél, Jó, Hans, ao Mera, David, Maycon, Enrique, Lucas... Imprescindíveis, claro está, Mario, e Áttila. Todos eles contribuíram em forma mais ou menos clara com a elaboração desse texto e aporte a nível de conhecimento. Por esse lado também aparece Carlos Viviescas, na medida que se alguma coisa de físico tenho (e físico também é pessoa), é em vasta parte devido a ele. Um enorme abraço.

Agradeço às agencia de fomento e apoio à pesquisa, especialmente à CAPES. Entretanto, vale dizer, agindo assim, em forma implícita agradeço a todo aquele que foi e é parte deste enorme país (que vai bem além das suas fronteiras físicas), dentro da sua ânsia em ser ainda maior, e sabendo que isso somente é possível por meio da educação e o aprimoramento do ensino em todos os níveis. Digo isso também esperando que agindo em acordo com todas aquelas pessoas que em cada um dos seus países promovem esse fim, a Latino América toda consiga-se acordar desse letargo tão duradouro, e assim reivindique a sangue que nutre este canto do mundo. Retomando, agradeço também a esses frutos do povo latino-americano que são as cidades de São Paulo e Bogotá, enormes, vastas, caóticas, mas, especialmente, for-

mosas, em cujas ruas tenho aprendido, por meio de batimentos e sorrisos, a ser essa pessoa quem eu sou para o resto do mundo.

Como parte importante, muito importante, aparecem artistas, e escritores, que conservam-me, não sei direito, se um pouco louco ou um pouco cordo, por que o que na realidade é necessário é manter um pouco de cada, senão, um acaba fora deste mundo, voando no vácuo. Assim seguindo a tradição do *Heaviest*, agradeço a Iron Maiden e Blind Guardian, à nouvelle vague e Truffaut; também a William Ospina, a ciência ficção, e bom, um monte a mais.

Em forma geral a amigos na Colombia e família; enormemente a *La Gata* a *El Negro* e a *Yudy Volando*... A Esperanza Plazas, quem cuida mais de mim do que eu próprio; e a aquele velho que um dia da sua vida, riscando o rótulo de uma cerveja com as suas longas unhas, encontrou um pedacinho do que achou era parte de uma historia, e decidiu-se assim a completar, fendendo rótulo trás rótulo até que, finalmente, acabou por lavrar no frio vidro e com desgastadas mãos, a historia da sua vida.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Irreversibilidade	2
1.2	Parêntese histórico	5
1.3	Modelo	5
2	Transições de fase	11
2.1	Criticalidade	13
2.2	Escala finita	15
3	Evolução temporal de uma dinâmica markoviana	19
3.1	Equação mestra	21
3.2	Reversibilidade Microscópica	24
3.3	Dinâmica para um sítio	25
4	A produção de entropia para a equação mestra	29
5	Modelo com dinâmicas competitivas	35
5.1	O modelo de Ising	35
5.2	Dinâmica de Glauber	37
5.3	Modelo em duas subredes	40
5.4	Fluxo de entropia	41
5.5	Modelo unidimensional	44
6	Monte Carlo	47
6.1	Monte Carlo	47
6.2	Método	48
6.3	Resultados: Monte Carlo	49
7	Campo Médio	65
7.1	Evolução temporal das médias	65
7.2	Resultados: Campo Médio	69
7.3	Estabilidade da solução estacionária	73
8	Conclusões	79

Capítulo 1

Introdução

A termodinâmica talvez tenha chegado a ser vista, entre as teorias propostas pela física, como aquela que era mais geral, abrangendo um ramo enorme de modelos que, por sua vez, consideravam uma ampla quantidade de diferentes características, fato que acabava-se refletindo nas diversas possíveis aplicações. Além disso em termos gerais sempre foi bastante útil já que, por um lado, era até certo ponto aceitável enquanto a sua estrutura lógica e matemática, e por outro, partindo de princípios claramente estabelecidos nas bases da teoria, oferecia descrições tanto quantitativas como qualitativas desses modelos.

Esse grupo de sistemas para os quais a termodinâmica serve como ferramenta, vai desde sistemas ambientais e ecossistemas, até modelos econômicos e financeiros. No entanto, não é estranho [1] pensar a termodinâmica como possuindo um caráter mais “humano” do que o resto das teorias em física, talvez por ser uma teoria que mantém como um dos seus guias a impossibilidade de certos artifícios ou elaborações teóricas, como as máquinas perpétuas, se movendo dentro das vidas cotidianas e ganhando um certo caráter duplo devido ao receio que em parte investiu dentro da comunidade. Mesmo assim essa não é a única qualidade que a faz difícil de acolher em plena confiança, por que também tem-se certas características como as poucas ocasiões nas que condições de suficiência são oferecidas como base, a partir de alguma hipótese feita com respeito ao sistema, fato que em geral consegue sobrepor, em forma contrastante, mediante uma quantidade significativa de condições de necessidade.

Uma outra das suas lacunas, que é de fato a que nos concerne, é carecer de um método geral para a abordagem de sistemas irreversíveis. Essa característica, que sempre foi fonte de desconforto, não obstante tenham-se feito diversas aproximações tanto focadas em perspectivas macroscópicas quanto em microscópicas visando salvar a vicissitude, age por meio da imposição de barreiras em forma de *condições de equilíbrio* sobre os sistemas em estudo, restringindo em forma não depreciável os tipos de sistemas a serem por ela considerados.

Não é absurdo pensar a termodinâmica como uma teoria que descreve a evolução dos sistemas conduzindo-os através de um caminho em torno a sua destruição. O que

faz-se evidente enquanto considerar a restrição que impõe de reconstituir estruturas com uma certa complexidade, como seres vivos, logo após terem sofrido uma quebra. Porém, reparando no comportamento fatural do mundo, essa não parece ser a linha da sua condução. Em decorrência disso, desde seus postulados até seus resultados, sempre foi alvo de inúmeras suspeitas por parte dos cientistas e filósofos mais rigorosos, e ainda, suas bases foram consideradas como possuindo características tão metafísicas, quanto nenhuma outra criação da ciência.

Portanto, para compor o quadro na sua totalidade, é necessária uma teoria, tão completa em si mesma quanto na sua ligação com o já estabelecido, que esta vez relate as componentes essenciais da criação. Aqui entra a desempenhar um papel de extrema relevância uma grandeza como a *produção de entropia*, já que por meio de fluxos de energia e forças generalizadas permite, segundo seu excesso, fornecer parâmetros em estreita relação tanto com a taxa de criação de estrutura, como também com a sua estabilidade [2].

No entanto, até agora começou-se contar com uma base até certa medida sólida na descrição dos sistemas de não equilíbrio, e assim ainda é maior o campo do desconhecido do que o correspondente para o conhecido, portanto os detalhes desses processos estão longe de serem entendidos em profundidade. Logo, continua sendo preciso ir mais longe no estudo dos modelos de sistemas irreversíveis e de não equilíbrio, para assim poder obter informação com respeito à forma na qual a estrutura está se formando.

1.1 Irreversibilidade

Além dos casos cobertos pela teoria de equilíbrio, também podem-se considerar sistemas que apresentam um leve distanciamento com respeito a esse. Nesses consideram-se grandezas como gradientes de temperatura, que encontram-se ligadas a fluxos (de calor, por exemplo) por meio de relações lineares. No entanto, exemplos vindos da hidrodinâmica ou de reações químicas, têm mostrado como as formas de análise até agora desenvolvidas para esses modelos, ainda não conseguem descrever ao nível requerido os seus objetos de estudo. É essa a justificativa de trabalho para todo um ramo da ciência, que visa, seja introduzindo-se no nível microscópico do sistema ou observando-o a partir do seu comportamento macroscópico, pesquisar a natureza de não equilíbrio.

Quiçá como uma primeira confrontação do problema, poderia-se pensar numa aproximação a qual visa provar que tão ingenuo resulta considerar as técnicas de estudo já desenvolvidas para os casos de equilíbrio, e as usar como possíveis ferramentas na análise dos que não satisfazem a condição. Quase com certeza, depois da obtenção dos primeiros resultados, percebe-se que um melhor modo de agir é introduzir a pergunta pelas condições sobre as quais será possível fazer extensivos os métodos e teoria já estabelecidos para o equilíbrio, a todos os outros nos que as características dos seus fluxos façam que eles pertençam a um conjunto diferente desses anteriores. No entanto, em termos gerais, de antemão sabe-se plenamente que nem sempre isso

poderá ser feito, e surge assim a necessidade de construir tanto uma teoria termodinâmica que aborde o problema desde as suas propriedades macroscópicas como uma que enfrente o mesmo a partir dos seus constituintes microscópicos. Entretanto, cabe dizer que a única maneira em que isso tem chance de ser feito, é por meio de uma proposta teórica feita em sua totalidade considerando as particularidades desses sistemas que apresentam um comportamento de não equilíbrio.

Prigogine [2] discrimina dois tipos de sistemas. Segundo ele os sistemas em equilíbrio abrangem todos aqueles em que mediante transformações reversíveis não são criadas mudanças que possam significar um distanciamento relevante do estado original. Para os outros, trocas de energia ou matéria estão se desenvolvendo numa forma tal que não é mais possível considerar as condições de equilíbrio que são impostas pela termodinâmica. No entanto, essas trocas às vezes trazem consigo a possibilidade de formação de novas estruturas, o qual em grande parte constitui a sua beleza inerente.

Vale a pena dizer os casos em que as hipóteses de equilíbrio termodinâmico podem ser impostas sem temor de estabelecer uma ligação fraca demais entre o modelo e a natureza própria do sistema sobre estudo, são, na realidade, muito poucos. Isto é devido a que, independentemente da área específica do estudo, que pode ser financeiro, biológico, físico, social, ou quase qualquer um para o qual for possível matematizar algumas propriedades, esse apresentará uma tendência bastante forte de realizar trocas de grandezas (como energia ou partículas nos sistemas físicos e químicos) a modos de fluxos que fazem-no um sistema de não equilíbrio [3, 4], e portanto deixando-o fora do escopo da maioria das ferramentas mais tradicionais dispostas pela termodinâmica.

Assim, entende-se que no intuito de construir uma teoria física mais abrangente, é preciso procurar as ferramentas que ajam de forma análoga àquelas já usadas no equilíbrio. Nesse regime é possível obter resultados satisfatórios a partir de um análise do comportamento apresentado, no caso de sistemas ferromagnéticos, pela susceptibilidade e pela magnetização, onde essa última age como parâmetro de ordem sinalizando a sua presença ou não e dessa forma a possível transição de fase que está acontecendo. No entanto, sendo concebidas dentro de uma outra natureza, desde a sua definição essas grandezas não foram construídas levando em conta as possíveis características irreversíveis dos sistemas, portanto cabe esperar que não tenham o melhor desempenho para o estudo desses últimos. Assim, essa característica terá de ser mudada no viés de ampliar a área de ação com respeito aos sistemas que incumbem.

Quanto às transições de fase, as grandezas estatísticas que foram comentadas agem da seguinte maneira. As transições de fase de primeira ordem são refletidas numa descontinuidade do parâmetro de ordem. No entanto, se não houver descontinuidade, isto é, se o parâmetro de ordem se anular em forma contínua, disse-se que a transição é contínua ou de segunda ordem.

O equilíbrio num certo sistema pode ser relacionado, e ainda matematizado, mediante as suas características de reversibilidade entre os estados que tenham condições de assumir. Dessa forma é que a avaliação da sua negação, a irreversibilidade, ganha

um carácter relevante sempre que se estiver defrontando com sistemas fora do equilíbrio. Desse modo a *produção de entropia* estabelece-se como uma boa opção de ferramenta para a análise, porquanto nessa a natureza de não equilíbrio fica explícita ainda desde a sua definição, ao levar em conta tanto a forma em que são impostas restrições sobre o sistema produzindo de maneira continua fluxos, assim como as interações internas que criam flutuações com variações no tempo dos parâmetros que descrevem seu estado, portanto deixando-o sobre condições que não satisfazem mais as características do equilíbrio.

Com base no dito nas linhas anteriores, a forma funcional da produção de entropia reflete a natureza dos fluxos e das *trocias de energia*. Como resultado, ao invés da susceptibilidade e outras grandezas características intimamente ligadas às propriedades estatísticas dos sistemas, na produção de entropia, o carácter irreversível do sistema é introduzido em forma completamente explícita, permitindo por meio dessa fazer uma análise específica dessa propriedade.

De forma mais precisa, para descrever as mudanças da entropia no tempo, i.e., a taxa na qual é produzida, assim como a maneira na qual a sua criação é em parte compensada, vai-se estabelecer uma perspectiva segundo a qual, cada mudança refere-se a um determinado volume, devendo-se tanto a trocas de entropia em forma de fluxos indo do interior para o ambiente, como aos efeitos que são acarretados devido à irreversibilidade própria do sistema, que podem ser vistos como uma quantidade positiva produzida de entropia. Deve-se levar em conta, que o contrário não acontece, e portanto nunca é destruída, em acordo com a segunda lei da termodinâmica. Além disso, para processos reversíveis essa quantidade de entropia torna-se nula, adotando, portanto, um papel segundo o qual é permitido analisar o distanciamento com respeito ao equilíbrio, e obtendo, de igual forma, uma caracterização específica das grandezas relevantes ao estudo. Desde um outro ponto de vista, as transições de fase são tais que a produção de entropia apresenta um comportamento semelhante com a derivada da função livre de Helmholtz.

Mais um fator de ampla importância e relevância dentro de uma teoria em física que vise a descrição dos sistemas partindo de uma perspectiva macroscópica, e de forma independente às suas características com respeito ao equilíbrio, é a localidade. Portanto, igual ao que acontece com as equações da eletrodinâmica, procuram-se relações envolvendo um ponto no espaço e um no tempo, e, além disso, que descrevam o comportamento global a partir desses, o que, neste caso, implicaria uma entropia produzida a partir de um nível microscópico e em estreita ligação com as características locais do sistema.

No nível microscópico, deve-se levar em conta que todas as interações são de carácter reversível, e assim, acabam sendo as nossas limitações para realizar o estudo completo nesse nível de detalhe, o que faz as características irreversíveis surgirem enquanto nível de estudo passar para escalas macroscópicas. Nesse sentido, ao passar do nível microscópico para o macroscópico, que é também onde os experimentos (ou os mais realizáveis dentre eles) são feitos, deveria-se contar com a ferramenta adequada, que estaria encarregada de explicar a irreversibilidade. Tamanhas tarefas (junto com a mesma elaboração da teoria no nível microscópico), fazem com

que pensar no outro método, como, senão o mais factível sim, quando menos, uma alternativa não somente de vital importância, mas também necessária.

Daí a importância em fazer da teoria da termodinâmica fora de equilíbrio, uma teoria tão completa quanto for possível, de forma que permita a descrição de todos esses modelos que até agora nunca conseguiram-se estudar, ou dos quais tínhamos um conhecimento unicamente parcial. Isso quer dizer, que se o mundo do equilíbrio já é fascinante e charmoso, temos um outro maior, e até quicá mais charmoso, por descobrir.

1.2 Parêntese histórico

Talvez um dos primeiros que procurou uma descrição quantitativa dos sistemas fora do equilíbrio foi William Thomson [5]. Seu trabalho desenvolveu as duas relações que logo após foram chamadas *relações de Thomson*, numa das quais introduz o conceito de *contribuições reversíveis*, elucidando desde o começo a estreita relação entre a reversibilidade e o equilíbrio. No entanto, os fundamentos dos seus resultados não foram completamente constituídos por princípios estabelecidos em estreita ligação com um modelo teórico satisfatório, como é sugerido pelo próprio autor. Aliás, como depois foi conhecido, a pertinência das relações pode ser estabelecida a partir de princípios rigorosos, como é feito em [6], onde mostra-se que a segunda relação obtém-se como resultado de fazer explícita a invariância temporal das equações microscópicas de movimento.

Em meados do século dezenove Clausius introduziu o conceito de *non-compensated heat* que identifica-se com a produção de entropia e possibilita estabelecer uma certa medida da irreversibilidade inerente ao sistema. Depois essa grandeza viu-se mais amplamente relacionada com características fundamentais do sistema. No entanto, deve-se levar em conta, nesse momento já se contava com ferramentas conceituais para estudar sistemas além dos já considerados pela termodinâmica. Assim, usando a segunda lei da termodinâmica e leis mecânicas de conservação, posteriormente encontrou-se uma possível formalização da ideia intuitiva que relaciona a irreversibilidade com características menos quantificáveis como a *uniformidade* dos componentes do sistema[5].

1.3 Modelo

No presente trabalho vai-se abordar um sistema fora do equilíbrio sob a influência de duas dinâmicas agindo em constante competição. O estudo será feito adotando uma perspectiva estocástica a nível microscópico, para, por meio do uso de fluxos de energia [2, 5, 6, 7], fazer uma análise da forma funcional da taxa de variação da entropia, grandeza que nesses sistemas produz-se em forma contínua [8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16], e por meio da qual é possível estabelecer e caracterizar as propriedades de não equilíbrio e irreversibilidade nos primeiros. São impostas sobre

a evolução do sistema as condições para lhe descrever mediante uma equação mestra, que em geral serve no estudo de sistemas regidos por uma dinâmica markoviana de tempo contínuo.

Nesse mesmo viés, é implantado um modelo de Ising sujeito à influencia de dois banhos térmicos apresentados como duas dinâmicas de Glauber em competição, o qual é feito atrelando duas subredes quadradas, homogêneas e isotrópicas, e, ao mesmo tempo, impondo uma ordem no conjunto tal que todos os primeiros vizinhos de um sítio i , pertencente a subrede denotada por 1, fazem parte da outra sub rede, denotada por 2. Cada uma das sub redes será regida por um dos reservatórios, diferentemente do que acontece em [17] onde a escolha do banho é feita em forma aleatória para cada sítio. Esse é um modelo simples que apresenta uma transição de fase num estado estacionário de não equilíbrio, como foi mostrado segundo cálculos numéricos por Garrido *et al* [18]. Esse fato apresenta-se em acordo com a conhecida *conjectura de Grinstein* [19], relação que acabou-se estabelecendo lançando mão da teoria de renormalização em [20], onde apresentam-se resultados partindo de cálculo de expoentes críticos. Assim, segundo a conjectura de Grinstein, representando um fato importante a levar em conta, é que o modelo considerado a seguir respeita a simetria *up-down*, a qual representa uma invariância enquanto uma troca de estado realizada em todas as variáveis, pertencendo, portanto, à classe de universalidade do modelo de Ising no equilíbrio.

O modelo considerado mantém condições que têm uma semelhança com aquele no qual é estudada a *instabilidade de Benard* [21], o qual é mantido fora do equilíbrio por meio de um gradiente de temperatura. Na realidade, esse representa um sistema dissipando energia em forma contínua, e o qual, no estado estacionário, apresenta a formação espontânea de estrutura com uma dada organização inerente. O gradiente de temperatura é gerado sobre uma camada de líquido, fazendo que a sua parte inferior esteja em contato com um banho térmico a uma dada temperatura enquanto a superior é mantida sobre condições análogas mas com uma temperatura do banho inferior. Assim, por sua vez, é criada uma instabilidade que logo após reflete-se na estrutura emergente. Ao total tem-se um fluxo de calor de baixo para cima, sendo tal que, para magnitudes pequenas do gradiente o calor é transferido por condução, entretanto, logo após uma certa diferença de temperatura, as flutuações repercutem na criação de uma corrente estacionária que acelera, tanto o processo de transferência, como o geração de entropia, mostrando-se em forma tal que o calor passa a se transferir por convecção. As estruturas ordenadas aparecem num nível macroscópico, e são mantidas por meio da compensação entre as flutuações macroscópicas e os intercâmbios de energia produzidos para com o meio externo [7, 22, 23].

Propondo um modelo abordado numa perspectiva estocástica satisfazendo regras de evolução markovianas, que é elaborado a partir de um nível microscópico visando, porém, obter uma descrição com reflexos a nível macroscópico, considera-se para a evolução temporal da probabilidade $P(\sigma, t)$ do sistema assumir um certo estado σ

no instante de tempo t a seguinte expressão

$$\frac{d}{dt}P(\sigma, t) = \sum_{\sigma' \neq \sigma} [W(\sigma, \sigma') P(\sigma', t) - W(\sigma', \sigma) P(\sigma, t)], \quad (1.3.1)$$

onde $W(\sigma', \sigma)$ é a taxa de transição do estado σ para o σ' , e está sendo considerada como agindo de forma global sobre a rede. A partir de um outro ponto de vista, se tiver-se uma probabilidade de transição $T(\sigma, \sigma')$ do estado σ' para o σ , então $W(\sigma, \sigma')$ é a taxa de variação no tempo durante o qual a dita transição acontece. O primeiro termo da expressão anterior (1.3.1) pode ser considerado como o correspondente à aquisição de probabilidade, já que esse envolve a probabilidade de atingir o estado σ partindo desde o estado σ' , e, assim mesmo, o segundo expressa o probabilidade de retorno, ou de perda de probabilidade.

Nessa abordagem que tem-se esboçado, a irreversibilidade relaciona-se com a não obediência do balanceamento detalhado, que relata a equivalência entre as possibilidades de o sistema encontrar-se no estado σ e ir para σ' e a de fazer o inverso, indo desse último para o primeiro [15]. Por outro lado, se o sistema é reversível, então no regime estacionário em que $dP(\sigma)/dt = 0$ vale a condição de balanceamento detalhado para qualquer par de estados σ, σ' :

$$W(\sigma, \sigma')P(\sigma') = W(\sigma', \sigma)P(\sigma), \quad (1.3.2)$$

implicando:

$$\sum_{\sigma'} [W(\sigma, \sigma')P(\sigma') - W(\sigma', \sigma)P(\sigma)] = 0. \quad (1.3.3)$$

Num viés metodológico, leva-se o sistema a repousar sobre uma rede bidimensional, em forma tal que associa-se o subíndice i com um determinado sítio da rede, satisfazendo: $i \in \{1 \dots, N\}$, $N = L \times L$, em acordo com uma rede de N sítios. Esse é um modelo bastante simples, mas que mesmo assim pode ser relacionado a um sem número de sistemas com bastante naturalidade [24].

É necessário dizer que o modelo e a sua satisfatória descrição dependem, tanto da adequada definição da entropia, como da também adequada, ou não, descrição do sistema por meio da produção de entropia. Isto é, segundo uma dada hipótese para a entropia, observar se a produção de entropia que surge em sua decorrência é adequada ou não na descrição do sistema. Dessa forma, na escolha feita para definir a entropia confluem as duas características a serem atendidas, porquanto sempre que for feita numa forma acertada, esse fato igualmente vai-se refletir em que o modelo comporte-se de acordo com o sistema. Num outro modo qualquer, a descrição obtida poderá não ter nada a ver com o que está de fato acontecendo no sistema. No caso que concerne este texto, a escolha corresponde à entropia de Boltzmann-Gibbs,

$$S(t) = -k_B \sum_{\sigma} P(\sigma, t) \ln [P(\sigma, t)] \quad (1.3.4)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann. A partir da equação anterior, surge a grandeza Π , que denota a produção de entropia [2], estando relacionada com S pela

equação:

$$\frac{d}{dt}S(t) = \Pi - \Phi, \quad (1.3.5)$$

onde Φ representa o fluxo de entropia do sistema para o ambiente. Essa grandeza deve se anular para sistemas no equilíbrio, que é entendido como uma propriedade apresentada nos estados possíveis de um sistema, em forma tal que a reversibilidade é satisfeita. Isso, por sua vez, em termos da equação mestra (1.3.1), faz com que cada termo da soma anule-se, e assim essa age em forma idêntica como um todo, portanto $\frac{d}{dt}P(t) = 0$. Em [8] isso é resolvido assumindo uma produção de entropia que pode ser escrita segundo uma expressão amplamente explorada (como em [9]), que é:

$$\Pi(t) = k_B \sum_{\sigma\sigma'} W(\sigma, \sigma') P(\sigma', t) \ln \left[\frac{W(\sigma, \sigma') P(\sigma', t)}{W(\sigma', \sigma) P(\sigma, t)} \right], \quad (1.3.6)$$

junto com uma correspondente para o fluxo

$$\begin{aligned} \Phi(t) &= k_B \sum_{\sigma\sigma'} P(\sigma', t) W(\sigma, \sigma') \ln \left[\frac{W(\sigma, \sigma')}{W(\sigma', \sigma)} \right] \\ &= k_B \left\langle \sum_{\sigma'} W(\sigma, \sigma') \ln \left[\frac{W(\sigma, \sigma')}{W(\sigma', \sigma)} \right] \right\rangle_{\sigma}. \end{aligned} \quad (1.3.7)$$

Vale a pena dizer que a produção de entropia segundo (1.3.6) satisfaz $\Pi \geq 0$, e em (1.3.7) a média deve ser tomada em relação a todas as possíveis configurações σ .

No estado estacionário, levando em conta que as probabilidades não vão depender mais do tempo depois do transiente passar, deve-se satisfazer $\Pi = \Phi$, sendo assim

$$\Pi = k_B \sum_{\sigma, \sigma'} W(\sigma, \sigma') P(\sigma') \ln \left[\frac{W(\sigma, \sigma')}{W(\sigma', \sigma)} \right]. \quad (1.3.8)$$

Portanto no caso aqui tratado, onde assume-se um modelo de Ising cinético estabelecido sobre uma rede em duas dimensões e possuindo um tamanho $N = L \times L$, o estado do sistema será representado por meio de

$$\sigma = \{\sigma_1, \dots, \sigma_N\} \quad (1.3.9)$$

onde

$$\sigma_i = \begin{cases} 1 \\ -1 \end{cases}, \quad (1.3.10)$$

é a variável associada ao i -ésimo sítio.

Levando em consideração a anterior, a produção de entropia, assim como a sua taxa de cambio, é calculada mediante cálculos numéricos fornecidos por simulações de Monte Carlo, nas que para cada passo, um sítio i da rede é escolhido em forma aleatória e, logo em seguida, é calculada a probabilidade de uma mudança da forma $\sigma_i \rightarrow -\sigma_i$ acontecer. Em geral, essas mudanças se traduzem nas possíveis transições entre estados que são consideradas, sendo representada da forma $\sigma \rightarrow \sigma^i$,

fazendo ênfase no sítio em questão. O fato de acontecer ou não uma transição, será determinado em forma aleatória de acordo com as probabilidades de transição relacionadas com as taxas de transição próprias à dinâmica de Glauber para primeiros vizinhos, onde são considerados tanto as variáveis de spin mais próximas -quanto ao estado adotado pela maioria em relação ao próprio do sítio em consideração-, como também à temperatura que foi assumida para o reservatório térmico em contato com a subrede sobre a qual repousa o dito sítio.

Capítulo 2

Transições de fase

O estudo do comportamento dos materiais, sempre que estejam submetidos a diferentes condições em forma tal a produzir mudanças nas suas características intrínsecas, como cabe esperar, tem sido uma tarefa de suprema importância dentro do conhecimento geral da natureza, mas também no que respeito ao desenvolvimento de tecnologia concerne. Isso é o que de fato acontece nas transições de fase, que além disso envolvem uma grande quantidade de processos, envolvendo diferentes áreas da química e da física segundo inúmeras subdisciplinas que têm surgido a partir dessas, mas que em igual forma encontram uma confluência ao defrontar problemas como o aqui tratado. E é que, finalmente, como se negar à maravilha que acontece durante a observação da água esquentar, até, logo em seguida, se converter em vapor por ebulição, processo completamente natural e vivenciado cotidianamente.

Assim, desde a década de 1870, quando van de Waals desenvolveu o estudo referente aos estados líquido e gasoso [25], as transições de fase de sistemas em equilíbrio termodinâmico têm sido estudadas amplamente. Já a partir do século XX, novas teorias foram estabelecidas envolvendo a criticalidade dos sistemas nas vizinhanças do ponto crítico; isto é: o comportamento do objeto de estudo, numa perspectiva baseada na grandeza que logo após foi conhecida como *parâmetro de ordem* (segundo denominação feita por Landau na década de 1930), à medida que um parâmetro determinado do sistema (por exemplo, para modelos ferromagnéticos, a temperatura) estivesse se aproximando ao valor no qual a transição de fase iria acontecer. Já, quanto as transições de fase ocorrendo em sistemas ferromagnéticos, estudos começaram a ser feitos no fim do século XIX e início do século XX, com as pesquisas feitas por Pierre Currie e Pierre Weiss.

Talvez a característica essencial desses estudos baseia-se nas similitudes apresentadas no comportamento de certas grandezas em relação a diferentes sistemas nas vizinhanças da criticalidade. Isto é, analogias que podem ser feitas envolvendo propriedades magnéticas, por exemplo, como a magnetização, a susceptibilidade e o calor específico, com outras desempenhando papéis semelhantes em sistemas de outros tipos vindo, talvez, de áreas de pesquisa completamente diferentes, como fluidos.

Esse comportamento apresentado pelo sistema em termos da abordagem escolhida, para as proximidades do ponto crítico, foi resumido em conjuntos de expoentes denominados *expoentes críticos*, que foram discriminados em diferentes *classes de universalidade* segundo distinguíam-se por ter valores diferentes entre elementos correspondentes. Dessa forma ofereciam a possibilidade de descrever diferentes sistemas, fosse devido a esses serem constituídos por diferentes materiais, ou sendo a diferença devida a uma mudança feita, no mesmo modelo, de alguma das suas características fundamentais ou nas suas condições de simetria, por meio desses grupos e a partir do comportamento já conhecido para outros sistemas pertencendo à mesma classe. Dessa forma obtêm-se uma vasta generalização a partir de um objeto de estudo só, ou, informação geral baseada em pesquisa feita sobre sistemas formados pelas suas mínimas propriedades constitutivas.

Numa transição de fase ferromagnética, um material com capacidade de apresentar magnetização em ausência de campo externo, sempre que as suas condições forem tais que a temperatura própria do sistema T estiver acima da temperatura de Curie, perde a dita propriedade, de forma que já não apresenta mais uma *magnetização espontânea*. Isso pode ser visto desde uma perspectiva na qual sejam levadas em conta as características de ordem e desordem presentes em cada um dos dois estados no sistema.

Uma das abordagens por meio das quais o estudo desse fenômeno é enfrentado, compõe o que é de fato uma generalização do modelo de Ising. Dessa forma considera elementos de dois tipos $(+, -)$ constituindo o sistema total e ocupando sítios pertencentes a uma rede regular de d dimensões. Visando obter um arranjo simétrico do sistema, se referindo tanto à sua homogeneidade como à sua isotropia, basta obter uma organização dos elementos em acordo com uma distribuição uniforme, já que assim a geometria própria da rede consegue prevalecer. Essa característica corresponde a um estado paramagnético, no qual a distribuição aleatória dos dois estados das variáveis acaba negando toda possibilidade de obter uma magnetização não nula, enquanto essa é própria de um estado ferromagnético, onde enxerga-se uma ordem ao se considerar toda a rede, i.e., as variáveis se alinham numa dada direção. Isso faz que uma direção ganhe um caráter privilegiado e, dessa forma, o sistema perderá uma das suas simetrias logo após atingir a temperatura crítica. Isso se conhece como uma *quebra espontânea da simetria*.

É também nesse contexto que o parâmetro de ordem adquire um papel fundamental dentro da descrição das transições de fase, se convertendo numa assinatura do ponto no qual acontece a dita quebra de simetria. Em forma específica adquire um valor não nulo nos estados caracterizados pela menor simetria [26]. No caso comentado, a passagem do ferromagnetismo para o paramagnetismo, é caracterizado pela anulação da magnetização depois da temperatura crítica.

2.1 Criticalidade

Nas vizinhanças de um ponto crítico, algumas das grandezas relevantes na descrição do sistema apresentam divergências. Uma forma de entender esse comportamento surge do estudo das correlações das flutuações entre sítios que se encontram a uma distância r . Em forma mais precisa, dentro da enormidade do sistema, que é refletida no modelo ao admitir como tendo dimensões “infinitas”, dentro do intervalo médio em que as flutuações das variáveis apresentam correlações, r , determinam-se as grandezas estatísticas relevantes à compreensão do sistema, as quais, portanto serão investidas de um caráter local. Assim, partindo do comportamento dessas grandezas, estabelecem-se relações com a criticalidade que permitam uma descrição quantitativa e qualitativa do objeto em estudo.

Nesse intuito usa-se o fato de que longe da criticalidade é possível estabelecer um comprimento característico que descreve certas propriedades do sistema que permitem parametrizá-lo. Fato que não acontece no ponto crítico [25].

A seguir vamos denotar por [27]

$$f(x) \sim x^\lambda; \quad x \rightarrow 0^+ \quad (2.1.1)$$

sempre que

$$\lim_{x \rightarrow 0^+} \frac{\ln f(x)}{\ln x} = \lambda \quad (2.1.2)$$

for satisfeito.

Nos sistemas magnéticos, como no modelo original de Ising, o parâmetro de ordem identifica-se com a magnetização m , e assim $m \sim \epsilon^\beta$, fazendo $\epsilon = (T - T_c)/T_c$. Prosseguindo com algumas outras grandezas características que podem ser definidas a partir da energia livre de Helmholtz $f(T, H)$,

$$\begin{aligned} m &= -\frac{\partial f}{\partial H}; & \chi &= \frac{\partial m}{\partial H} \\ s &= -\frac{\partial f}{\partial T}; & c_V &= T \frac{\partial s}{\partial T}. \end{aligned} \quad (2.1.3)$$

Uma outra grandeza que apresenta um comportamento digno de menção nas proximidades da temperatura crítica, é a susceptibilidade a campo nulo, sendo caracterizada por uma divergência da forma:

$$\chi \sim |T - T_c|^{-\gamma}. \quad (2.1.4)$$

Para o calor específico, em forma semelhante, tem-se obtido resultados mostrando uma divergência descrita pelo expoente α como segue

$$c \sim \epsilon^{-\alpha}. \quad (2.1.5)$$

O comprimento de correlação ξ , ganha importância ao ter-se diversas ocasiões nas quais por meio da análise desse comprimento, quanto ao seu comportamento como

fator dependente da temperatura e nas vizinhanças da temperatura crítica T_c , é possível explicar as divergências que acontecem para as demais grandezas tomando um papel na caracterização do sistema. Esse comprimento age como uma medida do alcance que podem ter as correlações entre as flutuações de spins, ou, em forma semelhante (ver [25, 28]), relatam o tamanho médio dos grupos de spins vizinhos que coincidem no seu estado. É assim que por meio daquele, enquanto tivesse um valor claramente definido, é possível lhe associar um comprimento característico ao sistema, como já tinha mencionado. Nesse sentido, as divergências no modelo apareceriam como sendo consequência da perda da existência de um comprimento característico.

A definição do comprimento de correlação pode ser feita usando a forma funcional da função de correlação entre dois pontos; concretamente, a maneira pela qual ela decai nas proximidades do ponto crítico [28]. Isso é feito da forma a seguir, considerando a seguinte expressão para a dita grandeza

$$\Gamma_{ij} = \langle (\sigma_i - \langle \sigma_i \rangle)(\sigma_j - \langle \sigma_j \rangle) \rangle, \quad (2.1.6)$$

correspondendo, dessa forma, com o desvio médio dos spins com respeito à média, ou, às flutuações das variáveis de spin. A maneira como ela se comporta para valores da temperatura diferentes de T_c , descreve-se da forma

$$\Gamma(\mathbf{r}, H, T) \propto e^{-r/\xi}, \quad (2.1.7)$$

onde ξ é o comprimento de correlação, que possui comportamento da forma:

$$\xi \sim |\epsilon|^{-\nu}, \quad (2.1.8)$$

onde ν é o expoente crítico associado a ξ . Para um valor da temperatura igual à temperatura crítica, a função de correlação passa a apresentar um comportamento assintótico da seguinte maneira,

$$\Gamma(r) \propto \frac{1}{r^{2+d-\eta}}; \quad T = T_c, \quad (2.1.9)$$

onde aparece o expoente crítico η , característico da função de correlação. Esse expoente crítico, para o caso do modelo de Ising em duas dimensões apresenta um valor de 1/4, segundo a solução exata de Onsager [6]. Já o expoente ν , nesse mesmo modelo, satisfaz $\nu = 1$. As relações anteriores adquirem importância porquanto relatam o comportamento de uma grandeza por meio da qual é possível entender uma grande parte do comportamento crítico apresentado nos sistemas sob estudo.

Segundo uma outra forma de abstração do sistema e as suas características, que no entanto visa estabelecer uma base sobre a qual apoiar os resultados apresentados, e que em igual forma evidencia algumas outras propriedades e relações das grandezas tratadas, considera a energia livre de Helmholtz assumindo que aquela comporta-se da seguinte forma

$$f(T, H) = \epsilon^a \varphi(H\epsilon^b), \quad (2.1.10)$$

o qual, lembrando (2.1.3), exige às demais grandezas envolvidas satisfazerem

$$m = \epsilon^{a+b} \varphi'(0) ; \rightarrow \beta = a + b \quad (2.1.11)$$

$$\chi = \epsilon^{a+2b} \varphi''(0) ; \rightarrow a + 2b = -\gamma \quad (2.1.12)$$

$$c = a(a-1)\epsilon^{a-2} \varphi(0) ; \rightarrow a - 2 = -\alpha, \quad (2.1.13)$$

onde para estabelecer as relações à direita tem-se avaliado φ a campo nulo, obtendo dessa forma expressões por meio das quais é possível estabelecer relações entre os diferentes expoentes críticos, o qual foi feito à direita para alguns dos casos.

2.2 Escala finita

Na realidade, as consequências de estudar o comportamento crítico de um sistema estabelecendo um modelo baseado numa rede finita, têm características próprias que contrastam levemente com o que por enquanto foi discutido, já que é o regime do limite termodinâmico, sobre o qual estabelecem-se as condições necessárias para construir a teoria que analisa o comportamento do sistema, respeito à sua criticalidade e transições de fase.

Com o intuito de elucidar as particularidades decorrentes da finitude do sistema, que consideramos como definido numa rede d -dimensional de comprimento linear L , agora vai se adotar um comportamento regido em forma geral pela lei de escala

$$f(L, T) = L^{-\psi} f^*(L^\theta \epsilon), \quad (2.2.1)$$

onde

$$\epsilon = \frac{T - T_c}{T_c}. \quad (2.2.2)$$

Uma vez colocada no papel aquela base sobre a qual assumem-se os regimentos gerais da teoria de escala finita, vai-se voltar para a importância de ξ dentro da explicação dada para as divergências em algumas das grandezas de importância, segundo o estudo estatístico em relação ao seu comportamento crítico. A teoria de escala finita é o meio no qual é formulada a hipótese segundo a qual, o comportamento singular dos sistemas físicos surge como consequência das correlações de longo alcance entre as flutuações dos spins [28].

De fato, o que por meio dessa é proposto, é que o comprimento de correlação ξ é a única grandeza relevante quanto ao comportamento microscópico singular dos sistemas físico estatísticos concerne. Dessa forma é determinada a escala a ser considerada como responsável pelo surgimento das singularidades nas grandezas tratadas, sendo desprezadas as escalas mínimas em cada um dos sistemas, e considerando pequenos grupos ou aglomerados. Levando em conta a equação (2.1.7), uma forma de entender o comportamento crítico surge ao considerar que longe da criticalidade ainda é possível estabelecer um comprimento característico no sistema [25].

O comportamento $\xi \sim |\epsilon|^{-\nu}$ adquire vital importância nessa abordagem, já que em função desse todos as demais divergências podem ser caracterizadas, agindo assim

no rol da base sobre a qual a teoria de escala finita é estabelecida. Portanto, levando em conta a relação existente entre a dita divergência para ξ , e os tamanhos característicos dos pequenos grupos alinhados de spins, pode-se dizer que ao se afastar da criticalidade seu valor haverá de ser pequeno em comparação com o tamanho típico das dimensões do sistema L , não sendo assim para qualquer outro caso, onde é de se esperar que os dois valores sejam comparáveis. O que é

$$\xi \sim L \sim \epsilon^{-\nu}. \quad (2.2.3)$$

Em forma semelhante ao caso anterior, podem ser definidos expoentes críticos, que são relacionados com grandezas igualmente relevantes no intuito de caracterizar a classe de universalidade do modelo. Nesse sentido, mediante o expoente β visa-se descrever o comportamento do parâmetro de ordem em relação à criticalidade, e portanto

$$m \sim |\epsilon|^\beta. \quad (2.2.4)$$

Vê-se assim, como num modelo de rede a finitude passa a desempenhar um papel importante dentro dos resultados, assim como a ressaltar as diferenças em relação aos sistemas no limite termodinâmico. Dessa forma introduz-se o parâmetro θ (o qual há de ser determinado), assumindo que para o valor da temperatura correspondente com a temperatura crítica o parâmetro de ordem satisfaz $m \sim L^{-\theta}$. Assim

$$m = L^{-\theta} m^*(L\epsilon^\nu), \quad (2.2.5)$$

o qual pode ser entendido [29] ao assumir que é possível escrever a probabilidade de ter uma dada magnetização s , surgida em decorrência de uma determinada configuração σ numa rede de tamanho L^d , como

$$P_L(s) = L^\theta \tilde{P}(L\epsilon^\nu, sL^{\beta/\nu}), \quad (2.2.6)$$

concentrando a dependência no parâmetro L dentro do primeiro fator, L^θ . No entanto, tem-se a liberdade de impôr uma normalização a P_L , e portanto

$$\begin{aligned} 1 &= L^\theta \int \tilde{P}(L\epsilon^\nu, sL^{\beta/\nu}) ds \\ &= \frac{L^\theta}{L^{\beta/\nu}} \int \tilde{P}(L\epsilon^\nu, y) dy, \end{aligned} \quad (2.2.7)$$

em forma tal que, assumindo

$$1 = L^{\theta-\beta/\nu} \tilde{F}(L\epsilon^\nu), \quad (2.2.8)$$

segue-se

$$\theta = \frac{\beta}{\nu}. \quad (2.2.9)$$

Essa expressão pode ser usada na descrição de outras grandezas. Correspondendo com o interesse exposto neste texto, para a magnetização m obtêm-se:

$$\begin{aligned} m &= L^{\beta/\nu} \int s \tilde{P}(L\epsilon^\nu, sL^{\beta/\nu}) ds \\ &= L^{-\beta/\nu} \int y \tilde{P}(L\epsilon^\nu, y) dy, \end{aligned} \quad (2.2.10)$$

ou,

$$\tilde{m}(L\epsilon^\nu) = \int y \tilde{P}(L\epsilon^\nu, y) dy$$

$$m = L^{-\beta/\nu} \tilde{m}_L(L\epsilon^\nu). \quad (2.2.11)$$

$$(2.2.12)$$

Assim, no ponto crítico tem-se

$$m = AL^{-\beta/\nu}, \quad (2.2.13)$$

no qual introduziu-se a constante A , a qual não apresenta um caráter universal.

Por meio de um método gráfico, e considerando a equação (2.2.13), pode-se encontrar o valor dos expoentes envolvidos, o qual se faz evidente ao considerar

$$\ln(m) = -\frac{\beta}{\nu} \ln L + \ln A. \quad (2.2.14)$$

A equação (2.2.14) é a equação de uma reta cuja pendente é $-\beta/\nu$.

Seguindo um procedimento com as mesmas características do anterior, pode ser obtido o comportamento assintótico de outras grandezas, como por exemplo

$$m_n = \langle s^n \rangle, \quad (2.2.15)$$

onde

$$s = \frac{1}{L^d} \sum_i \sigma_i \quad (2.2.16)$$

se comporta como

$$m_n \sim L^{-n\beta/\nu}. \quad (2.2.17)$$

Uma grandeza importante para caracterizar o modelo é a susceptibilidade, definida por

$$\chi = L^d [\langle s^2 \rangle - \langle s \rangle^2] \quad (2.2.18)$$

que se comporta como

$$\chi \sim L^{\gamma/\nu} \quad (2.2.19)$$

onde $\gamma = d\nu - 2\beta$.

Uma grandeza que se apresenta como uma ferramenta de grande utilidade é o cumulante de Binder, o qual pode ser escrito da forma

$$u = 1 - \frac{\langle s^4 \rangle}{3 \langle s^2 \rangle^2}, \quad (2.2.20)$$

ou ainda,

$$u = \frac{3 \langle s^2 \rangle^2 - \langle s^4 \rangle}{3 \langle s^2 \rangle^2}, \quad (2.2.21)$$

expressão da qual pode-se perceber a sua relação com o cumulante de quarta ordem.

A partir das expressões (2.2.17) e (2.2.20), faz-se evidente que o cumulante de Binder para a temperatura crítica, torna-se independente de L . Isto quer dizer, que curvas daquele para diferentes tamanhos da rede e como função da temperatura, devem se cruzar na temperatura que corresponde com o seu valor crítico. Essa característica permite por meio de métodos gráficos, obter um resultado possuindo uma precisão numérica satisfatória para o valor da temperatura crítica.

Além do anteriormente dito, observa-se a partir das expressões (2.2.20), (2.2.21), que para valores da temperatura correspondentes com um estado desordenado, sendo tal que naquele os momentos de segunda e quarta ordem satisfazem a relação $\langle s^4 \rangle \sim 3 \langle s^2 \rangle^2$, o valor de u correspondente será nulo, enquanto por outro lado, para estados relacionados com uma fase ordenada, os momentos associados a potencias pares do parâmetro de ordem adquirem como valor a identidade, e assim $u \rightarrow 2/3$.

Capítulo 3

Evolução temporal de uma dinâmica markoviana

No estudo que está se desenvolvendo, a equação mestra adquire vital importância porquanto é uma ferramenta adaptada com grande precisão aos modelos que representam os sistemas aqui analisados, e, assim mesmo, fornece informação deles que permite a adequada descrição dos processos observados. Isto quer dizer, que em diversas ocasiões tem-se usado satisfatoriamente oferecendo uma descrição acertada das transições de fase e a criticalidade em modelos de rede regidos por dinâmicas estocásticas e markovianas, tanto para sistemas que evoluem para o equilíbrio como para estados estacionário de não-equilíbrio. Como consequência se faz igualmente importante, tanto fazer uma descrição que evidencie a sua natureza desde a sua própria origem, como, em igual maneira, desenvolver em forma ampla algumas das suas propriedades mais características. É nesse intuito que as linhas seguintes - estabelecidas seguindo de perto o desenvolvimento feito em [26]- adquirem a sua razão de ser.

Dada a natureza aleatória inerente aos processos estocásticos, assim como um modelo no qual se disponha de uma variável dependente do tempo t , X_t , tomando valores em forma sucessiva a cada passo do tempo com tamanho τ , satisfaz-se o fato de que o processo é caracterizado na sua totalidade, para um determinado instante $t = n\tau$, pela distribuição de probabilidade conjunta,

$$\mathcal{P}(x_0, x_1, \dots, x_n), \quad (3.0.1)$$

onde $x_i = X_{i\tau}$, na medida em que, dessa maneira deixa-se a possibilidade para cada um dos valores tomados em instantes prévios, de influenciar no resultado final.

A distribuição condicional de probabilidade

$$\mathcal{P}_{n+1}(x_{n+1}|x_0, \dots, x_n) \quad (3.0.2)$$

é a distribuição de probabilidade de obter um certo estado x_{n+1} , dada a obtenção dos n anteriores $\{x_i\}_{i=0}^n$ em forma consecutiva.

No entanto, devido ao carácter markoviano da dinâmica imposta, vemos que a ação da história anterior ao estado x_{n+1} sobre as probabilidades, resume-se somente à que é exercida pelo imediatamente anterior (i.e. x_{n-1}), e assim, a expressão (3.0.2) reduz-se à:

$$\mathcal{P}_{n+1}(x_{n+1}|x_n). \quad (3.0.3)$$

Porém, usando a propriedade segundo a qual dados dois estados A e B , a probabilidade para o par (A, B) satisfaz $P(A, B) = P(A|B)P(B)$, o qual, aliás, pode ser generalizado em forma recorrente para um número n de elementos. Portanto, a probabilidade para o estado x_{n+1} se realizar no instante de tempo $n+1$, em consequência da cadeia sucessiva $x_0, x_1, \dots, x_n$, pode ser escrita como

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{n+1}(x_0, x_1, \dots, x_n, x_{n+1}) &= \mathcal{P}(x_{n+1}|x_0, \dots, x_n) \mathcal{P}(x_0, \dots, x_n) \\ &= \mathcal{P}(x_{n+1}|x_n) \mathcal{P}(x_0, \dots, x_n). \end{aligned} \quad (3.0.4)$$

Por outra parte, a probabilidade de ter num dado instante n' o estado $x_{n'}$, pode ser pensada como a distribuição marginal de probabilidade para o estado x_{n+1} obtida a partir da distribuição escrita à esquerda na expressão (3.0.4), o qual é factível esquematizar da forma a seguir

$$\begin{aligned} P_{n+1}(x_{n+1}) &= \sum_{x_n} \cdots \sum_{x_0} \mathcal{P}_{n+1}(x_0, \dots, x_{n+1}) \\ &= \sum_{x_n} \cdots \sum_{x_0} \mathcal{P}_{n+1}(x_{n+1}|x_n) \mathcal{P}_n(x_0, \dots, x_n) \\ &= \sum_{x_n} \cdots \sum_{x_0} \mathcal{P}_{n+1}(x_{n+1}|x_n) \mathcal{P}_n(x_n|x_{n-1}) \mathcal{P}_{n-1}(x_0, \dots, x_{n-1}) \\ &\quad \vdots \\ &= \sum_{x_n} \cdots \sum_{x_0} \mathcal{P}_{n+1}(x_{n+1}|x_n) \dots \mathcal{P}_1(x_1|x_0) \mathcal{P}_0(x_0) \\ &= \sum_{x_n} \cdots \sum_{x_1} \mathcal{P}_{n+1}(x_{n+1}|x_n) \dots \mathcal{P}_1(x_1) \\ &\quad \vdots \\ &= \sum_{x_n} \mathcal{P}_{n+1}(x_{n+1}|x_n) \mathcal{P}_n(x_n). \end{aligned} \quad (3.0.5)$$

Para o qual foi levado em conta que

$$\sum_{x_{n-1}} \mathcal{P}_n(x_n|x_{n-1}) \mathcal{P}_{n-1}(x_{n-1}) = \mathcal{P}_n(x_n), \quad (3.0.6)$$

assim como a normalização que devem satisfazer as probabilidades.

Assumindo probabilidades condicionais independentes do tempo é possível fazer

$$\mathcal{P}_i(x_i|x_{i-1}) \rightarrow \mathcal{P}(x_i|x_{i-1}) = T(x_i|x_{i-1}), \quad (3.0.7)$$

fazendo ênfase no fato indicado, mas também salientando o surgimento da matriz estocástica $\mathbf{T}$ que adquire como elementos $(\mathbf{T})_{ij}$ cada um dos termos $T(x_i|x_j)$.

Vindo a partir de elementos que têm caráter de probabilidades, cada um dos elementos $(\mathbf{T})_{ij}$ satisfaz, tanto o fato de ser maior que zero, como que a soma sobre aquele junto com os demais elementos pertencentes ao arranjo conformado pela coluna $\{(T)_{ij_0}\}$ (com j_0 fixo), há de ser para um j_0 qualquer, sempre a mesma constante igual a unidade, refletindo a normalização das probabilidade de transição. O comentado pode ser expressado da forma

$$\begin{aligned} \sum_n (\mathbf{T})_{nm} &= 1 \\ (\mathbf{T})_{nm} &\geq 0 \quad \forall n, m. \end{aligned} \quad (3.0.8)$$

A equação anterior, na realidade expressa o fato de que, dado um estado m , ao somar todas as possíveis transições para os demais estados a partir daquele, estão se considerando todas as possíveis acontecimentos que podem tomar lugar, e portanto o resultado há de ser sempre a norma do conjunto de probabilidades, sem importar a coluna em questão.

A matriz estocástica traz mais uma opção de escrever a equação (3.0.5), na qual essa relação toma um caráter completamente matricial, a saber

$$\mathbf{P}_\ell = \mathbf{T}^\ell \mathbf{P}_0, \quad (3.0.9)$$

na qual cada um dos termos referindo-se às probabilidades é pensado como sendo um vector coluna. Isso pode-se escrever como

$$P_\ell(n) = \sum_m T^\ell(n, m) P_0(m). \quad (3.0.10)$$

Um dos objetivos principais de toda essa abordagem que se tem seguido, é obter a probabilidade estacionária, a qual, dentro desse contexto, define-se por meio da seguinte expressão

$$\mathbf{TP} = \mathbf{P}. \quad (3.0.11)$$

3.1 Equação mestra

Por enquanto, chegou-se numa caracterização da matriz estocástica $\mathbf{T}$, onde cada um dos seus elementos $T(n, m)$ corresponde a uma probabilidade de transição entre dois estados a serem assumidos um em seguida do anterior (probabilidade condicional de um, n , dado o outro, m). Porém, e como coisa mais nenhuma se tivesse dito a respeito, não embora as transições sempre foram consideradas entre estados arbitrários, já fossem diferentes ou não (devido que na realidade, sempre que as regras condicionando o modelo não advertissem o contrario, é tão fatível e acertado pensar numa transição entre estados diferentes como numa entre estados iguais, que é equivalente a dizer que o estado não sofre alterações dentro do lapso de tempo

considerado), vale a pena imaginar um caso para o qual a permanência no mesmo estado estivesse vedada, já que, como será visto mais adiante, dessa forma ganha-se certa liberdade que proporciona uma ampla versatilidade operacional. Assim, para aproveitar o que tinha se desenvolvido a respeito da matriz estocástica T , seria preciso reconsiderar as equações, entretanto, tomando cuidado de fazer ênfase na necessidade de se restringir ao caso no qual $m \neq n$.

No intuito de fazer uso do espaço que surge devido à imposição comentada, os elementos pertencentes à matriz estocástica que são envolvidos e que concernem às transições entre um mesmo estado, vão se escrever como:

$$T(n, n) = 1 - \tau\Omega(n), \quad (3.1.1)$$

onde τ é introduzido para levar em conta o lapso de tempo transcorrido durante a transição. Usando a normalização que cada uma das colunas de $\mathbf{T}$ a de satisfazer (3.0.8), e separando as contribuições vindo do termo $n = m$, obtêm-se

$$\begin{aligned} \sum_{n \neq m} T(n, m) - \tau\Omega(m) &= 0 \rightarrow \\ \Omega(m) &= \frac{1}{\tau} \sum_{n \neq m} T(n, m). \end{aligned} \quad (3.1.2)$$

Dessa forma sobressai o caráter de $\Omega(n)$ como uma taxa à qual acontecem as transições, fato que acentua-se definindo cada um termos da grandeza à direita da equação anterior (3.1.2), como

$$W(n, m) = \frac{1}{\tau} T(n, m); \quad n \neq m \quad (3.1.3)$$

a qual é conhecida como a *taxa de transição* entre estados.

Sendo τ o lapso de tempo entre estados sucessivos, por meio desse é possível reconsiderar a evolução temporal da probabilidade (3.0.10) colocando um ênfase determinado no seu último passo, e assim

$$\begin{aligned} P_l(n) &= \sum_m T(n, m) P_{l-1}(m) \\ &= T(n, n) P_{l-1}(n) + \sum_{m(\neq n)} T(n, m) P_{l-1}(m) \\ P_l(n) &= P_{l-1}(n) - \tau\Omega(n) P_{l-1}(n) + \tau \sum_{m(\neq n)} W(n, m) P_{l-1}(m) \\ \frac{P_l(n) - P_{l-1}(n)}{\tau} &= \sum_{m(\neq n)} \{W(n, m) P_{l-1}(m) - W(m, n) P_{l-1}(n)\}. \end{aligned} \quad (3.1.4)$$

E assim, tomando o limite para $\tau \rightarrow 0$, finalmente obtêm-se

$$\frac{d}{dt} P(n, t) = \sum_{m(\neq n)} [W(n, m) P(m, t) - W(m, n) P(n, t)], \quad (3.1.5)$$

que é a amplamente tratada equação mestra. Por outro lado, vê-se que a equação mestra, (3.1.5), pode-se escrever da forma

$$\frac{d}{dt}P(n, t) = \sum_{m(\neq n)} K(n, m, t), \quad (3.1.6)$$

onde

$$K(n, m, t) = W(n, m)P(m, t) - W(m, n)P(n, t), \quad (3.1.7)$$

desempenha o papel de uma corrente de probabilidade [13].

Seguindo um procedimento semelhante ao que fora feito com as probabilidades de transição entre estados, a partir das taxas de transição é igualmente possível compor uma matriz que governe a dinâmica do sistema. No entanto salienta-se a necessidade de definir para isso o elemento $W(n, n)$ ausente na (3.1.5). Dessa forma o fato anterior é levado a cabo em forma tal de satisfazer $\sum_m W(m, n) = 0$, e portanto

$$W(n, n) = - \sum_{m \neq n} W(m, n) = -\Omega(n). \quad (3.1.8)$$

Assim

$$\begin{aligned} \sum_m W(n, m)P(m, t) &= \sum_{m \neq n} W(n, m)P(m, t) + W(n, n)P(n, t) \\ &= \sum_{m \neq n} [W(n, m)P(m, t) - W(m, n)P(n, t)]. \end{aligned} \quad (3.1.9)$$

$$(3.1.10)$$

E, assim, finalmente obtêm-se

$$\frac{d}{dt}P(n, t) = \sum_m W(n, m)P(m, t), \quad (3.1.11)$$

o qual, ao fazer corresponder $W(m, n) = (\mathbf{W})_{mn}$, oferece a seguinte alternativa de escrever a equação mestra

$$\frac{d}{dt}\mathbf{P}(t) = \mathbf{W}\mathbf{P}(t). \quad (3.1.12)$$

Uma das questões a serem poupadas defrontando a resolução de sistemas por meio de uma abordagem estocástica, é determinar se o sistema atinge ou não um estado estacionário para valores de tempo suficientemente grandes, e, da mesma forma, comparar o resultado da probabilidade estacionária $\mathbf{P}_e$ obtido com o limite $\lim_{t \rightarrow \infty} \mathbf{P}(t)$. A informação necessária para responder a essas perguntas encontra-se implícita nas propriedades da matriz $\mathbf{W}$ [26], a qual determina a probabilidade estacionária segundo

$$\begin{aligned} \sum_{m \neq n} [W(n, m)P_e(m) - W(m, n)P_e(n)] &= 0 \quad \forall n \\ \mathbf{W}\mathbf{P}_e &= \mathbf{0}. \end{aligned} \quad (3.1.13)$$

3.2 Reversibilidade Microscópica

A seguir se discutirão algumas das características do equilíbrio, entendendo este mediante a capacidade do sistema reverter uma sequência sucessiva de estados adotados. Nesse intuito, considerando os estados n, n'' , assim como um caminho que ligue-os passando por um outro n' , pode-se adotar a notação introduzida com as taxas de transição para analisar como desenvolve-se a probabilidade durante a assumpção desses três estados. Assim, partindo da equação (3.1.13), a probabilidade de que um percurso conformado pelos três e que, finalmente, retorne para o primeiro, realize-se, é tal que satisfaz

$$W(n, n')W(n', n'')W(n'', n)P(n) = W(n, n'')W(n'', n')W(n', n)P(n), \quad (3.2.1)$$

ou

$$W(n, n')W(n', n'')W(n'', n) = W(n, n'')W(n'', n')W(n', n). \quad (3.2.2)$$

Encontram-se esta expressão em estreita semelhança com uma que a matriz $\mathbf{T}$ satisfaz, e em igual forma conserva uma relação com a equação de balanceamento detalhado que corresponde ao caso; a qual, de fato, em termos das taxas de transição $W(n, m)$, ganha a expressão

$$W(n, m)P(m) = W(m, n)P(n), \quad (3.2.3)$$

o qual quer dizer que a equação (3.1.5) há de satisfazer o fato de ser nula para cada um dos termos em m . Isto é

$$\sum_{m \neq n} [W(n, m)P(m) - W(m, n)P(n)] = 0, \quad (3.2.4)$$

em acordo com (3.1.13).

Voltando para o arranjo das taxas de transição em forma matricial $\mathbf{W}$, a qual, encontrando-se intimamente ligada à matriz estocástica $\mathbf{T}$, possui características bem determinadas como a positividade dos seus elementos matriciais, fato que, aliás, é necessário para a sua interpretação como a taxa de uma probabilidade de transição. A solução da equação (3.1.12), é da forma

$$\mathbf{P}(t) = e^{t\mathbf{W}}\mathbf{P}(0), \quad (3.2.5)$$

entendendo a equação anterior como uma expansão na matriz $\mathbf{W}$ da série para a exponencial. Um modelo que fosse evoluindo em forma discreta segundo uma cadeia de Markov, e em forma tal de o tempo satisfazer $t = \tau l$ para cada um dos intervalos de tempo τ , terá por sua parte uma probabilidade que é a seguinte função do tempo

$$\mathbf{P}(t) = (e^{\tau\mathbf{W}})^l \mathbf{P}(0), \quad (3.2.6)$$

evolução que adquire a forma de um processo markoviano regido pela matriz estocástica $\mathbf{T}$ associada a $\mathbf{W}$, desde que a primeira fosse considerada como

$$\mathbf{T} = e^{\tau\mathbf{W}}, \quad (3.2.7)$$

e assim, recupera-se o carácter matricial estocástico no decorrer do tempo no sistema. No entanto, esta forma permite acentuar a ligação com as propriedades da matriz $\mathbf{T}$, e já que coisa nenhuma foi dito respeito aos intervalos de tempo τ , nada impede assumi-los pequenos ao ponto de ainda ser válido

$$\mathbf{T} = \mathbf{I} + \tau \mathbf{W}. \quad (3.2.8)$$

Assim, em consequência da independência dos elementos da matriz $\mathbf{W}$ com respeito ao tamanho do intervalo τ , mas de igual forma considerando as características da matriz estocástica, percebe-se que: em geral os autovalores da $\mathbf{W}$ hão de ser complexos com parte real não positiva e, igualmente, que um deles é, de fato, zero, ao qual corresponde um autovetor com componentes não negativas; dado o caso no qual a taxa de probabilidade de transição entre estados for diferente de zero para quaisquer par de estados, além do autovalor zero, que seria não degenerado, todos possuiriam parte real estritamente menor que zero, e portanto, a probabilidade estacionária seria tanto única como independente da probabilidade no instante inicial do tempo.

3.3 Dinâmica para um sítio

A seguir serão consideradas as implicações que tem a escolha do modelo particular para com a dinâmica que assume-se regendo o sistema. Admitimos somente transições em que o estado de um único sítio da rede é mudado a cada lapso de passo de tempo. Cada sítio i da rede tem uma variável estocástica σ_i que toma os valores $+1$ ou -1 como aquilo que é considerado aqui. Uma configuração do sistema definido em uma rede de N sítios é dada por

$$\sigma = \{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N\}. \quad (3.3.1)$$

A taxa de transição por sítio é denotada por $w_i(\sigma)$ que significa a taxa de transição de σ_i para $-\sigma_i$. Usando a notação

$$\sigma^i = \{\sigma_1, \dots, -\sigma_i, \dots, \sigma_N\}. \quad (3.3.2)$$

podemos dizer que este pode apresentar uma transição para um outro estado σ^i , em modo tal que o último é construído a partir do σ , mediante uma mudança no sinal da variável estocástica associada ao i -ésimo sítio ($\sigma_i \rightarrow -\sigma_i$).

Dentro do formalismo da equação mestra, transições que aconteçam da forma mencionada, podem ser interpretadas como se fossem conduzidas por taxas de transição entre estados, as quais envolvem somente o sítio i sobre o qual age a transição. Estas, denotadas da forma $w_i(\sigma)$, são tais que desempenham um papel, dentro da taxa de transição global, da forma

$$W(\sigma', \sigma) = \sum_i^N \delta(\sigma'_1, \sigma_1), \dots, \delta(\sigma'_i, -\sigma_i), \dots, \delta(\sigma'_N, \sigma_N) w_i(\sigma) \quad (3.3.3)$$

no qual $\delta(x, y)$ denota a função delta de Kronecker.

Escrevendo a equação mestra (3.1.5) em termos de σ e σ' no lugar de n e m , isto é,

$$\frac{d}{dt}P(\sigma, t) = \sum_{\sigma' (\neq \sigma)} [W(\sigma, \sigma')P(\sigma', t) - W(\sigma', \sigma)P(\sigma, t)], \quad (3.3.4)$$

e substituindo a taxa (3.3.3) obtemos a forma da equação mestra válida para transição de um sítio,

$$\frac{d}{dt}P(\sigma, t) = \sum_i [w_i(\sigma^i)P(\sigma^i, t) - w_i(\sigma)P(\sigma, t)]. \quad (3.3.5)$$

A abordagem esboçada, focada no estudo da variável de spin de um sítio, decorre de uma suposição mais geral feita sobre os sistemas físico estatísticos, a qual por sua vez baseia-se na possibilidade de analisar o comportamento do sistema numa escala reduzida [28]; isto é, usando como referência o volume total do sistema, estudar as mudanças acontecendo num pequeno grupo de spins como função da posição e do tempo. Assim, uma imagem daquele grupo escolhido ao redor de um ponto com coordenadas $\mathbf{x}$, fornecerá uma informação com caráter local, onde $\sigma(\mathbf{x})$, por sua parte, desempenha o papel de uma densidade de spin, porquanto considera em forma restrita o spin total do grupo em relação ao volume abrangido. Da mesma forma, levando em consideração os possíveis estados dessa variável local, pode se construir o parâmetro de ordem, que será, de igual modo, local.

Agora, sendo valido pensar o sistema em forma tal que condições de homogeneidade e isotropia são neste satisfeitas, justifica-se considerar a existência de uma simetria translacional, podendo assim exprimir o total das características de uma análise local, o qual é feito em forma tal que faz sentido poupar as características espaciais das variáveis, e assumir o parâmetro de ordem por sítio $\langle \sigma_i \rangle$, o qual relata as mudanças de acordo como aquelas vão acontecendo no decorrer do tempo para essa variável particular.

Nas linhas seguintes são consideradas as implicações sobre a descrição do sistema, que decorrem de implementar um estudo baseado em taxas de transição que descrevem o comportamento dos sítios da rede em forma individual. Nesse intuito analisam-se, usando em forma explícita a condição comentada, as médias relevantes na caracterização do modelo. Dada uma função $f = f(\sigma)$, a sua evolução temporal será regida segundo o determina a equação mestra (3.1.5), o qual, acontece em acordo com

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle f(\sigma) \rangle &= \sum_{\sigma} f(\sigma) \frac{dP(\sigma, t)}{dt} \\ &= \sum_{\sigma} f(\sigma) \sum_{\sigma'} [W(\sigma, \sigma')P(\sigma', t) - W(\sigma', \sigma)P(\sigma, t)]. \end{aligned} \quad (3.3.6)$$

Porém, porquanto restrita a transições entre estados da forma $\sigma \rightarrow \sigma^i$, essa mesma

pode-se escrever como

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} \langle f(\sigma) \rangle &= \sum_{\sigma} \sum_i \sum_{\sigma'} [\delta(\sigma_1, \sigma'_1) \dots \delta(-\sigma_i, \sigma'_i) \dots \delta(\sigma_N, \sigma'_N) w_i(\sigma') f(\sigma) P(\sigma', t) - \\
&\quad \delta(\sigma'_1, \sigma_1) \dots \delta(-\sigma'_i, \sigma_i) \dots \delta(\sigma'_N, \sigma_N) w_i(\sigma) f(\sigma) P(\sigma, t)] \\
&= \sum_{\sigma} \sum_i [w_i(\sigma^i) f(\sigma) P(\sigma^i, t) - w_i(\sigma) f(\sigma) P(\sigma, t)] \\
&= \sum_i \langle (f(\sigma^i) - f(\sigma)) w_i(\sigma) \rangle. \tag{3.3.7}
\end{aligned}$$

que também pode ser obtida diretamente da equação mestra na forma (3.3.5).

Uma vez que o modelo é definido em forma tal que o estado global é caracterizado por um conjunto de variáveis, onde cada uma daquelas refere-se a um sítio particular da rede, e, em igual forma, devido ao fato de contar com taxas de transição restritas a reger a dinâmica somente de um sítio, pode-se pensar em calcular grandezas estatísticas que em igual forma descrevam o comportamento em forma local. Além disso, sempre que fossem consideradas condições de simetria translacional, cada uma dessas grandezas será igualmente válida para a caracterização de um outro sítio qualquer, já que σ_i bem pode identificar o estado especificado por uma variável arbitrária sem levar em conta i .

O anterior, no contexto do modelo envolvido no trabalho que aqui concerne, pode ser em forma semelhante extrapolado para casos concretos de grandezas que somente tratam as variáveis de uma das duas subredes que compõem o sistema total -como será visto mais para à frente, a partir dessas é possível recuperar a informação global do sistema. Assim, tomando $f(\sigma) = E(\sigma)$ (o qual, aliás, corresponde com $E^{1,2}(\sigma)$, onde por 1 ou 2 denota-se a subrede correspondente) nas equações relevantes, a evolução temporal desta grandeza adquire a forma

$$\frac{d}{dt} \langle E(\sigma) \rangle = \sum_i \langle (\Delta E) w_i(\sigma) \rangle, \tag{3.3.8}$$

onde i percorre uma das duas subredes consideradas no modelo e estamos usando a notação $\Delta E = E(\sigma^i) - E(\sigma)$. O lado direito define o fluxo de energia

$$\mathcal{J} = \sum_i \langle (\Delta E) w_i(\sigma) \rangle. \tag{3.3.9}$$

Nesse intuito, se agora se considerar $f(\sigma) = \sigma_i$ na equação (3.3.7), pode-se obter a dependência com o tempo da média $\langle \sigma_i \rangle$. Isto é

$$\frac{d}{dt} \langle \sigma_i \rangle = -2 \langle \sigma_i w_i(\sigma) \rangle, \tag{3.3.10}$$

já que $(\sigma^i)_i = -\sigma_i$.

Embora a equação (3.3.7) seja constituída por um caráter totalmente geral, encontra-se frutuoso estudar o caso particular de uma função da forma $f(\sigma) = \sigma_{i \in 1} \sigma_{j \in 2}$

(expressando por 1, 2 cada uma das subredes), para dois sítios vizinhos σ_i, σ_j , agindo sobre o modelo de rede considerado neste texto, isto é: uma rede composta por duas subredes de sítios atrelados em forma tal, que os vizinhos de um sítio sempre vão fazer parte da subrede contrária à qual o sítio em questão pertence. A diferença com os casos tratados surge porquanto tem-se que considerar as transições de ida e retorno, $\sigma'_i \leftrightarrow \sigma_i$, $\sigma'_j \leftrightarrow \sigma_j$, dentro da mesma expressão, e assim, pode resultar ilustrativo observar mais uma vez como age a dinâmica de Glauber para um sítio. Dessa forma, mantendo presente a suposição de interações restritas aos primeiros vizinhos e, em igual forma, levando em consideração que dado $i \in 1$ implica $j \in 2$ e vice-versa, obtêm-se

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} \langle \sigma_i \sigma_j \rangle &= \sum_{\sigma} \{ [(-\sigma_i) \sigma_j - \sigma_i \sigma_j] w_i(\sigma) P(\sigma, t) + [\sigma_i (-\sigma_j) - \sigma_i \sigma_j] w_j(\sigma) P(\sigma, t) \} \\
&= \sum_{\sigma} (-2 \sigma_i \sigma_j) P(\sigma, t) [w_i(\sigma) + w_j(\sigma)] \\
&= -2 \langle \sigma_i \sigma_j [w_i(\sigma) + w_j(\sigma)] \rangle.
\end{aligned} \tag{3.3.11}$$

Capítulo 4

A produção de entropia para a equação mestra

Como fora comentado no começo do texto, a estrutura proposta para o presente trabalho visa obter uma caracterização que permita descrever, numa escala macroscópica, o processo no qual surge o comportamento intrínseco de um sistema fora do equilíbrio, ainda que a partir das suas características segundo propriedades microscópicas. Seguindo Schnakenberg [8], o apelativo *microscópico* justifica-se na construção do espaço de configurações, para o qual consideram-se estados constituídos pelos valores adquiridos por cada uma das variáveis, as quais são por sua vez pensadas em forma tal que mantem uma relação estreita com as propriedades microscópicas do sistema.

Dessa forma, como também levando em conta o caráter estocástico e markoviano da dinâmica, volta-se para a distribuição de probabilidades $P(\sigma, t)$ atrelada ao sistema em cada instante de tempo t , onde σ denota os estados. Em consequência, a evolução temporal da probabilidade para a assunção no sistema do estado σ deixa-se reger pela equação mestra (3.1.5), que escrevemos na forma

$$\frac{d}{dt}P(\sigma, t) = \sum_{\sigma'} K(\sigma, \sigma', t), \quad (4.0.1)$$

onde

$$K(\sigma, \sigma', t) = W(\sigma, \sigma')P(\sigma', t) - W(\sigma', \sigma)P(\sigma, t) \quad (4.0.2)$$

é a corrente de probabilidade, porquanto essa permite que a análise seja focada com base na abordagem microscópica adotada.

Enquanto esteve-se discutindo a respeito da equação mestra, mencionou-se a forma como essa pode ser escrita à maneira de uma soma de termos, cada um dos quais desenvolve o papel de uma corrente de probabilidade (3.1.7). As correntes de probabilidade assim definidas permitem a definição dos fluxos das diversas grandezas, por exemplo, o fluxo $J^{\mathcal{O}}$ de um observável $\mathcal{O}(\sigma)$,

$$J^{\mathcal{O}} = \sum_{\sigma, \sigma'} \mathcal{O}(\sigma') K(\sigma, \sigma', t), \quad (4.0.3)$$

de forma que, a partir da equação mestra, podemos escrever

$$\frac{d}{dt} \langle \mathcal{O} \rangle = J^{\mathcal{O}}. \quad (4.0.4)$$

Por sua parte, a equação (4.0.3), apresenta-se como uma evidência da relação existente entre correntes de probabilidade e médias estatísticas de fluxos que envolvem grandezas associadas a observáveis físicos no estado estacionário, fato que deve ser interpretado como uma consequência mais da equação mestra. Dessa forma assume-se que a presença de correntes microscópicas de probabilidade não nulas no sistema, vem-se refletidas a nível macroscópico como médias de fluxos de grandezas físicas. A modo de exemplo podem-se considerar as correntes de probabilidade, com o fim de determinar os fluxos médios de energia que tomam lugar devido à presença das duas dinâmicas em competição.

Dentro dessa caracterização, a completa descrição do estado estacionário para um sistema estatístico é dada pelo conjunto $\{P(\sigma), K(\sigma, \sigma')\}$ [30], que estabelece a distribuição de probabilidades junto com o conjunto de correntes de probabilidade entre estados, tudo dentro do regime estacionário. Em forma particular, pode-se voltar para o caso que corresponde a estados próprios de sistemas em condições de equilíbrio, para os quais, na medida que sob essa suposição os fluxos de probabilidade são identicamente nulos, uma especificação completa somente precisa da distribuição de probabilidade.

Como fora comentado no começo do texto, a produção de entropia Π é uma grandeza que apresenta as características necessárias para adequada descrição do sistema em consideração. Essa, em forma geral, pode ser escrita segundo uma forma bilinear entre termos de variáveis conjugadas que relatam, por um lado, as múltiplas interações entre o sistema e o ambiente, em forma de forças generalizadas, e, pelo outro, os fluxos que são gerados pelos constituintes do sistema em reação às disparidades entre as condições locais do sistema. Isto pode-se expressar por meio de seguinte equação para produção de entropia Π

$$\Pi = \sum_i J_i X_i. \quad (4.0.5)$$

Nessa equação, por $\{X_i\}$, $\{J_i\}$ denotam-se em forma respectiva forças generalizadas e fluxos relativos às diversas grandezas.

Em vista da equação (4.0.3), pode-se escrever a seguinte relação para os fluxos no estado estacionário que são envolvidos na forma bilinear da entropia (4.0.5),

$$J^E = \sum_{\sigma, \sigma'} E(\sigma) K_{\sigma, \sigma'}, \quad (4.0.6)$$

fazendo agora que σ, σ' percorram todos os estados acessíveis, junto com o fato de que o caráter próprio das grandezas em questão impõe sobre aquelas a restrição de que sejam antissimétricas a nível local.

Na expressão (4.0.6), enfatizou-se na natureza dos fluxos macroscópicos como sendo uma consequência de trocas de calor acontecendo no interior do sistema. Aquela

equação partilha a mesma forma da que foi escrita em (3.3.6), no caso em questão obtêm-se:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} \langle E(\sigma) \rangle &= \sum_{\sigma, \sigma'} E(\sigma) [W(\sigma, \sigma') P(\sigma', t) - W(\sigma', \sigma) P(\sigma, t)] \\ &= \sum_{\sigma, \sigma'} E(\sigma) K(\sigma, \sigma') = J^E\end{aligned}\quad (4.0.7)$$

Portanto, escreve-se

$$\frac{d}{dt} \langle E(\sigma) \rangle = J^E, \quad (4.0.8)$$

Nessa expressão foi admitido o fato de que os fluxos envolvem energias transportadas em forma de calor.

Uma vez constituído o resultado da equação anterior, partindo desse pode-se agora estabelecer a produção de entropia, porém, cuidando sempre em respeitar as suas características de domínio e concavidade para assim conservar a coerência em cada parte da estrutura teórica desenvolvida. Dessa forma, seguindo um percurso comum a diversos trabalhos apresentados na literatura, mas que no entanto foi propriamente introduzido em [8], estabelece-se a seguinte expressão, a qual mantém-se dentro do marco criado na seção 3.3, contemplando transições entre estados microscópicos σ, σ' que compreendem e caracterizam toda a rede,

$$\begin{aligned}\Pi &= \frac{1}{2} k_B \sum_{\sigma, \sigma'} K(\sigma, \sigma') \ln \left[\frac{W(\sigma, \sigma') P(\sigma', t)}{W(\sigma', \sigma) P(\sigma, t)} \right] \rightarrow \\ \Pi &= \frac{1}{2} k_B \sum_{\sigma, \sigma'} \{W(\sigma, \sigma') P(\sigma', t) - W(\sigma', \sigma) P(\sigma, t)\} \ln \left[\frac{W(\sigma, \sigma') P(\sigma', t)}{W(\sigma', \sigma) P(\sigma, t)} \right],\end{aligned}\quad (4.0.9)$$

o qual fornece uma expressão para as forças àqueles conjugadas da forma

$$X_{\sigma\sigma'} = \ln \left[\frac{W(\sigma, \sigma') P(\sigma', t)}{W(\sigma', \sigma) P(\sigma, t)} \right]. \quad (4.0.10)$$

As seguintes linhas tem como objetivo submeter a diferentes provas a anterior forma da produção de entropia no intuito de conferir que essa de fato satisfaz as condições necessárias para desenvolver o dito papel.

Tendo estabelecido a forma funcional da produção de entropia segundo a expressão (4.0.9), em forma imediata essa condiciona estritamente a relação entre os fluxos de entropia com a taxa de variação no tempo da entropia total do sistema. Nesse sentido, tem-se certa liberdade na escolha da entropia como tal. Devido à sua ampla divulgação na literatura, apresentando resultados que tem permitido construir um marco teórico sólido em modelos com características semelhantes às que são aqui tratadas, vai-se adotar a entropia de Boltzmann-Gibbs, a qual impõe a seguinte relação

$$S(t) = -k_B \sum_{\sigma} P(\sigma, t) \ln [P(\sigma, t)]. \quad (4.0.11)$$

Portanto, derivando com respeito ao tempo a expressão anterior, obtêm-se

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}S(t) &= -k_B \frac{d}{dt} \sum_{\sigma} P(\sigma, t) \ln [P(\sigma, t)] \\ &= -k_B \sum_{\sigma} \sum_{\sigma'} \{W(\sigma, \sigma')P(\sigma', t) - W(\sigma', \sigma)P(\sigma, t)\} \ln P(\sigma, t),\end{aligned}\quad (4.0.12)$$

o qual é,

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}S(t) &= -\frac{k_B}{2} \sum_{\sigma} \sum_{\sigma'} \{W(\sigma, \sigma')P(\sigma', t) - W(\sigma', \sigma)P(\sigma, t)\} \ln [P(\sigma, t)] + \\ &\quad \frac{k_B}{2} \sum_{\sigma} \sum_{\sigma'} \{W(\sigma', \sigma)P(\sigma, t) - W(\sigma, \sigma')P(\sigma', t)\} \ln [P(\sigma', t)],\end{aligned}\quad (4.0.13)$$

ou, ainda,

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}S(t) &= -\frac{k_B}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \{W(\sigma, \sigma')P(\sigma', t) - W(\sigma', \sigma)P(\sigma, t)\} \{\ln [P(\sigma, t)] - \ln [P(\sigma', t)]\} \\ &= \frac{k_B}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \{W(\sigma, \sigma')P(\sigma', t) - W(\sigma', \sigma)P(\sigma, t)\} \ln \left[\frac{P(\sigma', t)}{P(\sigma, t)} \right].\end{aligned}\quad (4.0.14)$$

A partir das expressões anteriores, correspondendo à derivada temporal da entropia e à adoção feita em relação à produção de entropia, o fluxo é determinado visando satisfazer a decomposição da primeira em duas parcelas onde a primeira delas é um conjunto de termos que leva em conta os processos internos, e a segunda em forma correspondente engloba os que caracterizam a interação com o ambiente. A justificativa para procurar uma forma funcional à maneira mencionada, baseia-se em que, o fato de obter uma quantidade negativa de entropia gerada num determinado intervalo de tempo, possibilitando assim a formação de estrutura, somente é possível se se tivesse, por sua vez, um fluxo de entropia desde o exterior para o interior do sistema em estudo. O anterior pode-se expressar da forma

$$dS = d_i S - d_e S, \quad (4.0.15)$$

fazendo ênfase no carácter interno e externo que investem cada uma das contribuições. A quantidade $d_i S$, que está atrelada aos processos internos acontecendo no sistema, aporta em forma não negativa para as trocas da entropia; o qual que dizer $d_i S \geq 0$, com a igualdade satisfazendo-se no equilíbrio.

De acordo com o discutido, pode-se definir o fluxo da maneira seguinte

$$\begin{aligned}\Phi &= \frac{k_B}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \{W(\sigma, \sigma')P(\sigma', t) - W(\sigma', \sigma)P(\sigma, t)\} \ln \left[\frac{W(\sigma, \sigma')}{W(\sigma', \sigma)} \right] \rightarrow \\ \Phi &= k_B \sum_{\sigma, \sigma'} W(\sigma, \sigma')P(\sigma, t) \ln \left[\frac{W(\sigma, \sigma')}{W(\sigma', \sigma)} \right],\end{aligned}\quad (4.0.16)$$

o qual pode ser novamente escrito como

$$\Phi = \sum_{\sigma'} \left\langle W(\sigma, \sigma') \ln \left[\frac{W(\sigma, \sigma')}{W(\sigma', \sigma)} \right] \right\rangle, \quad (4.0.17)$$

que evidencia uma forma prática para o seu cálculo, uma vez que se disponha uma amostra de diferentes estados adotados pelo sistema, levando em forma imediata a considerar o método de Monte Carlo, como será amplamente discutido mais para frente.

As anteriores expressões são tais que satisfazem a relação

$$\frac{d}{dt} S(t) = \Pi - \Phi, \quad (4.0.18)$$

recuperando a forma delineada por (4.0.15). Segundo a expressão escrita acima, em relação a decomposição em duas parcelas que se está considerando, Π é agora responsável pelas contribuições para a taxa de cambio da entropia devidas aos processos internos do sistema, enquanto Φ joga o papel da resposta do sistema em decorrência do contato com os reservatórios. A partir de expressão anterior (4.0.18), ainda que levando-a para o regime estacionário, obtêm-se

$$\begin{aligned} \frac{dS(t)}{dt} = 0 = \Pi - \Phi & \rightarrow \\ \Pi = \Phi. \end{aligned} \quad (4.0.19)$$

Devido ao modo levemente arbitrário que foi usado na escolha da produção de entropia, a sua ligação com a natureza própria dos sistemas físicos depende totalmente da capacidade para reproduzir as características paradigmáticas que uma grandeza do seu tipo, em um estado mais fundamental (porquanto surgida em forma direta dos princípios fundamentais sobre os quais tem-se elaborado a estrutura da teoria), não de satisfazer.

A condição $\Pi = 0$, é expressada da forma:

$$\sum_{\sigma, \sigma'} \{W(\sigma, \sigma')P(\sigma') - W(\sigma', \sigma)P(\sigma)\} \ln \left[\frac{W(\sigma, \sigma')P(\sigma)}{W(\sigma', \sigma)P(\sigma)} \right] = 0 \quad (4.0.20)$$

o qual segue-se como uma condição necessária de sistemas satisfazendo a condição de balanceamento detalhado, característica distintiva da presença de equilíbrio e a qual pode-se estabelecer da seguinte maneira,

$$W(\sigma, \sigma')P(\sigma') = W(\sigma', \sigma)P(\sigma). \quad (4.0.21)$$

Como há de ser em decorrência da sua natureza, a produção de entropia definida da forma anterior é uma grandeza não negativa. Isso pode ser visto levando em consideração que a expressão em (4.0.9), é tal que cada parcela pode ser reescrita da forma

$$(x - y) \ln \left[\frac{x}{y} \right], \quad (4.0.22)$$

onde as variáveis envolvidas, segundo a comparação com respeito à produção de entropia em questão, desempenham o papel de produtos entre taxas de transição e probabilidades, motivo pelo qual hão de ser sempre não negativas. Progredindo nesse sentido, essa expressão é analisada em relação às suas propriedades de concavidade. Nesse viés, para o jacobiano relativo à função $f(x, y)$ têm-se menores satisfazendo as condições escritas a continuação

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} &= \frac{x+y}{x^2} \geq 0 \\ \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} &= \frac{x+y}{y^2} \geq 0 \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} - \left[\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} \right]^2 &= \frac{(x+y)^2}{x^2 y^2} - \frac{(x+y)^2}{(xy)^2} = 0,\end{aligned}\tag{4.0.23}$$

característica de uma função convexa. Portanto, considerando que para sistemas em equilíbrio a produção de entropia correspondente ao estado estacionário apresenta um mínimo o qual, aliás, há de ser zero [5], surge a necessidade de acrescentar o caráter de globalidade para o mínimo em questão, segundo o qual a produção de entropia haverá de ser sempre não negativa.

Capítulo 5

Modelo com dinâmicas competitivas

5.1 O modelo de Ising

O modelo de Ising tem um caráter paradigmático dentro do estudo de sistemas mecânico-estatísticos, razão pela qual em torno seu tem-se realizado rigorosos estudos baseados numa ampla variedade de abordagens diferentes [25]. Em grande parte, essa qualidade surge como consequência da simplicidade interpretativa que investe e, em igual forma, da riqueza de sua natureza, a qual oferece resultados fundamentais com estreita ligação aos sistemas físicos e, portanto acarreta uma vasta variedade de conceitos interpretativos que permitem tratar os sistemas abrangidos.

Em sua definição básica, o modelo trata variáveis de spin localizadas em sítios dentro de um arranjo ordenado pertencente a um espaço com d dimensões, e as quais apresentam entre si interações de curto alcance. Apesar de possuir a suficiente generalidade para descrever sistemas físicos de diferente índole, é comumente tratado dentro de um contexto magnético, onde o hamiltoniano clássico do sistema é expressado mediante a equação seguinte,

$$E(\sigma) = -J \sum_{(ij)} \sigma_i \sigma_j - H \sum_{i=1}^N \sigma_i, \quad (5.1.1)$$

onde a primeira soma se estende sobre pares de sítios vizinhos.

Em relação ao anterior, as variáveis de spin são representadas por σ_i , tomando valores ± 1 , porquanto representam spins apontando para cima ou para baixo em relação a uma determinada direção do espaço. O primeiro termo da equação dá conta das interações entre variáveis da rede, o qual acontece somente entre pares vizinhos de sítios e de modo tal que fornece um caráter ferromagnético para o estado estacionário (sempre que se tiverem temperaturas menores que a temperatura crítica), assumindo que a constante de interação J toma valores positivos. Por sua parte, o segundo termo da equação reflete as características da interação entre cada uma das variáveis e o campo magnético que age sobre o sistema.

Não obstante tenha-se estabelecido a natureza das variáveis σ , a qual acaba por impor restrições na abrangência do modelo, manipulando o hamiltoniano, por exemplo mediante as características do parâmetro J ou introduzindo outros termos, muda-se em si o seu caráter, possibilitando a descrição de inúmeros sistemas físicos. Esse caráter de extrema generalidade talvez seja a propriedade mais relevante para a compreensão da sua importância dentro da área.

O estudo do sistema em uma dimensão, que pode ser feito por meio de soluções exatas, nos conduz a uma enorme quantidade de conhecimento com respeito ao seu comportamento (particularmente em relação à dependência nos parâmetros), e sendo isto independente da natureza própria do sistema em consideração. A magnetização desse sistema unidimensional apresenta-se em forma tal que na ausência de campo externo torna-se identicamente nula, e portanto o modelo não consegue descrever o ferromagnetismo. Por sua parte a correlação entre pares de elementos $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle$ é dada por

$$\langle \sigma_0 \sigma_r \rangle = e^{-r/\xi}, \quad \xi = -\frac{1}{\ln[\tanh(\beta J)]}, \quad (5.1.2)$$

sendo bem comportada para temperaturas diferentes de zero, embora apresente divergência para $T \rightarrow 0$.

Um dos métodos por meio do qual defronta-se a análise do modelo, é a aproximação de campo médio, onde são desprezadas as correlações entre flutuações de pares de variáveis, isto é,

$$\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle, \quad (5.1.3)$$

pode-se estabelecer uma magnetização por sítio que permanece fixa ao longo da rede. Isto realiza-se assumindo $\langle \sigma_i \rangle = m$, válida para todo i . Como consequência dessas considerações, segue-se a seguinte expressão para a magnetização

$$m = \tanh(\beta J z m + \beta H). \quad (5.1.4)$$

onde z é o número de vizinhos de um sítio de uma rede regular. Esta apresenta, sempre que $H = 0$ for satisfeito, uma magnetização espontânea para $T \leq T_c$ onde

$$\frac{k_B T_c}{J} = z, \quad (5.1.5)$$

e um comportamento crítico ao redor de $T = T_c$.

Um outro método de aproximação, que é conhecido como *aproximação de Bethe*, surge ao considerar pequenos aglomerados de sítios, constituídos por um sítio central e os correspondentes primeiros vizinhos dentro de uma rede hipercúbica em d dimensões. Dessa forma, são levadas em conta as influências sobre o sítio central, por meio de termos que surgem tanto, um devido à ação do campo externo e um outro que é acrescentado no viés de levar conta a presença das variáveis fora do aglomerado, como também um devido a interação entre o mencionado sítio central e, esta vez, às variáveis restantes do aglomerado.

Segundo o método, encontram-se expressões para as magnetizações do sítio central e dos vizinhos, e sobre estas, logo em seguida, impõe-se a condição de serem iguais,

razão pela qual o método em questão entende-se como parte dos chamados *métodos auto-consistentes*. A auto-consistência das soluções assim obtidas fornece a seguinte condição para alcançar a criticalidade

$$\frac{k_B T_c}{J} = \frac{2}{\ln [z/(z-2)]}. \quad (5.1.6)$$

Dessa forma o método consegue descrever a ausência de transições de fase para modelos unidimensionais, já que para esse caso $z = 2$, e portanto a temperatura crítica decorrente é $T_c = 0$. Para um sistema em duas dimensões, o que é, $z = 4$, a transição acontece para

$$\frac{k_B T_c}{J} = 2,88. \quad (5.1.7)$$

Além dos resultados comentados, conta-se com um outro de importância relevante dentro de um amplo ramo da física. Esse refere-se à solução analítica exata do modelo em questão restrita ao caso de uma rede bidimensional, desenvolvimento levado a cabo por Onsager num trabalho publicado em 1944 [31], no qual determina o comportamento do calor específico e, em igual maneira, estabelece uma condição para a temperatura crítica segundo a qual

$$\frac{k_B T_c}{J} = \frac{2}{\ln (1 + \sqrt{2})} \approx 2,269. \quad (5.1.8)$$

Já para sistemas em três dimensões, têm-se desenvolvido diferentes abordagens, entre elas o método de Monte Carlo.

5.2 Dinâmica de Glauber

Ao longo do tratamento do modelo, irá se impor sobre este uma regra geral, em forma tal de regular a maneira na que muda o estado durante o percorrer do tempo, envolvendo nesse viés as taxas de transição entre estados, e adotando uma estrutura temporal dentro da qual seja possível descrever a evolução do sistema. Isso, mediante a especificação da forma funcional para as taxas de transição, na realidade constitui o complemento da equação mestra.

Devido à ampla versatilidade, e, em igual forma, ao vasto acervo de trabalhos nos quais tem-se usado em forma satisfatória, adota-se para o presente a proposta de Glauber [32], que é expressada como

$$w_i(\sigma) = \frac{\alpha}{2} \left\{ 1 - \sigma_i \tanh \left(J\beta \sum_{\delta} \sigma_{i+\delta} \right) \right\} \quad (5.2.1)$$

onde a constante α define a escala temporal à qual estão acontecendo as transições entre estados. Nessa forma especifica-se a maneira como as transições para o estado de um sítio i acontecem no tempo, em relação aos estados dos sítios vizinhos, que são indicados por meio dos diferentes valores que os $\sigma_{i+\delta}$, na somatória, podem assumir.

Quão forte é a interação entre vizinhos, é acarretado pela constante J , cujo sinal, por sua vez, escolhe a preferencia entre vizinhos com igual ou diferente estado, segundo a configuração de mínima energia. Igualmente, é somente por meio dessa expressão que os reservatórios impondo a sua temperatura T , entram em jogo, agindo desde o fator $\beta = 1/(k_B T)$. Vale a pena notar, que as taxas de transição especificadas da forma anterior, satisfazem o balanceamento detalhado

$$\frac{w_i(\sigma^i)}{w_i(\sigma)} = \frac{P^e(\sigma)}{P^e(\sigma^i)} \quad (5.2.2)$$

em relação à distribuição de equilíbrio [16]

$$P^e(\sigma) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E(\sigma)} = \frac{1}{Z} e^{\beta J \sum_{ij} \sigma_i \sigma_j}, \quad (5.2.3)$$

em que Z é a função de partição canônica. De fato, ao considerar a dinâmica de Glauber, que é dada pela equação (5.2.1), e já que é possível introduzir a variável σ_i no argumento da tangente hiperbólica, i.e.,

$$\begin{aligned} \sigma_i \tanh \left(J\beta \sum_{\delta} \sigma_{i+\delta} \right) &= \tanh \left(J\beta \sigma_i \sum_{\delta} \sigma_{i+\delta} \right) \\ &= \tanh x, \end{aligned} \quad (5.2.4)$$

tem-se que a razão entre as probabilidades de transição,

$$\begin{aligned} \frac{w_i(\sigma^i)}{w_i(\sigma)} &= \frac{1 - \frac{e^{-x} - e^x}{e^{-x} + e^x}}{1 - \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}}} \\ &= \frac{(e^{-x} + e^x) - (e^{-x} - e^x)}{(e^x + e^{-x}) - (e^x - e^{-x})} \\ &= \frac{e^x}{e^{-x}} = e^{2x} \\ &= e^{2J\beta \sigma_i \sum_{\delta} \sigma_{i+\delta}}. \end{aligned} \quad (5.2.5)$$

Dada a maneira na qual é expressada a energia por sítio para o modelo de Ising na ausência de campo,

$$E(\sigma) = -J \sum_{(i,j)} \sigma_i \sigma_j, \quad (5.2.6)$$

que no entanto, em forma equivalente, permite assumir da seguinte forma as mudanças na energia por sítio para estados consecutivos

$$\Delta E_i = E(\sigma) - E(\sigma^i) = \quad (5.2.7)$$

$$= -2\sigma_i J \sum_{\delta} \sigma_{i+\delta}, \quad (5.2.8)$$

e portanto

$$\frac{w_i(\sigma^i)}{w_i(\sigma)} = e^{-\beta \Delta E_i} \quad (5.2.9)$$

Por outro lado

$$\frac{P^e(\sigma)}{P^e(\sigma^i)} = e^{-\beta \Delta E_i} \quad (5.2.10)$$

e o balanceamento detalhado fica satisfeito.

A taxa de Glauber deve ser entendida dentro do contexto geral das taxas de transição, esboçado no discutido em torno à equação (3.1.3), porquanto age como a taxa de transição por sítio $w_i(\sigma)$ em (3.3.3). Por outro lado, esta é estabelecida no viés de reger a dinâmica envolvida no modelo de Ising, motivo pelo qual a interação entre variáveis é proposta da forma escrita dentro da soma em (5.2.1).

No caso unidimensional, a soma na taxa de Glauber somente comporia-se por $\sigma_{i-1} + \sigma_{i+1}$, cujo resultado é algum dentre $2, 0, -2$. Assim, por argumento a tangente hiperbólica terá algo da forma $\pm 2J\beta$, ou 0. Aproveitando o comportamento ímpar da função, o sinal pode ser levado fora, como um fator multiplicativo, e assim (5.2.1) toma a forma

$$w_i(\sigma) = \frac{\alpha}{2} \left\{ 1 - \frac{\sigma_i}{2} (\sigma_{i-1} + \sigma_{i+1}) \tanh(2J\beta) \right\}. \quad (5.2.11)$$

A partir da forma estabelecida para as taxas de transição (5.2.1), e por meio das seguintes considerações, vai-se realizar sobre aquela uma leve mudança a fim de fazê-la mais manejável. Levando em conta o caráter físico das probabilidades de transição entre estados, é preciso introduzir um fator $1/N$ que renormalize as taxas, porém, é possível adotar uma escala temporal segundo a qual o fator α/N seja 1. Agindo em acordo com isso, obtêm-se a taxa para um sítio de transição entre estados.

Sobre a base daqueles pressupostos e, tanto dentro dos limites delineados por aquele regime como retomando a equação (3.3.10), a evolução temporal da magnetização para uma escolha adequada do parâmetro α (segundo comentou-se), adquire a forma

$$\frac{dm}{dt} = -\langle \sigma_i \rangle + \left\langle \tanh \left(J\beta \sum_{\delta} \sigma_{i+\delta} \right) \right\rangle. \quad (5.2.12)$$

Assumindo que as correlações entre as flutuações de conjuntos de variáveis possam ser desprezadas, alcança-se uma aproximação de campo médio, como tinha-se esboçado por meio da equação (5.1.4). A aproximação consiste em

$$\begin{aligned} \frac{dm}{dt} &= -\langle \sigma_i \rangle + \tanh \left(J\beta \sum_{\delta} \langle \sigma_{i+\delta} \rangle \right) \\ &= -m + \tanh(J\beta z m), \end{aligned} \quad (5.2.13)$$

onde para a última igualdade foi levada em conta a homogeneidade da rede. Essa última expressão, ainda que no estado estacionário, fornece uma expressão que é equivalente à obtida sob as condições de campo médio, relatando o comportamento da magnetização em relação à temperatura

$$m = \tanh(J\beta z m), \quad (5.2.14)$$

igualdade que apresenta uma única solução $m = 0$, sempre que o fator $J\beta z$ for tal que $J\beta z \leq 1$. No entanto, no caso contrário, além da anterior obtêm-se mais uma outra, fato que corresponde a uma transição de fase assinalada pela temperatura crítica $T_c = Jz/k_B$, a qual nesse caso identifica a passagem de um estado paramagnético, em altas temperaturas (maiores que a crítica), para um ferromagnético, a baixas.

5.3 Modelo em duas subredes

A seguir descreve-se o modelo que é analisado nesta dissertação, e expressões para a produção de entropia e algumas outras grandezas que são de utilidade, tanto para a descrição do comportamento crítico do modelo, como para a forma na qual o estado estacionário se estabelece, são obtidas. Porém, é levado em conta durante todo momento que a rede está conformada por duas subredes, cujas dinâmicas são regidas pelo contato com banhos térmicos a diferentes temperaturas. Mais especificamente, o modelo é definido de tal forma que os sítios de uma subrede estão em contato com um reservatório térmico e os sítios da outra subrede estão em contato com um outro reservatório. O contato com os reservatórios é realizado por meio das taxas de Glauber. Em decorrência do mencionado, a taxa de transição w_i^1 correspondente aos sítios da subrede 1 é:

$$w_i^1(\sigma) = \frac{\alpha}{2} \left\{ 1 - \sigma_i \tanh \left(J\beta_1 \sum_{\delta} \sigma_{i+\delta} \right) \right\} \quad i \in (1), \quad (5.3.1)$$

onde $\beta_1 = 1/k_B T_1$, e a taxa de transição w_i^2 dos sítios da subrede 2 é:

$$w_i^2(\sigma) = \frac{\alpha}{2} \left\{ 1 - \sigma_i \tanh \left(J\beta_2 \sum_{\delta} \sigma_{i+\delta} \right) \right\} \quad i \in (2), \quad (5.3.2)$$

onde $\beta_2 = 1/k_B T_2$, e T_1 e T_2 são as temperaturas dos dois reservatórios. A taxa $w_i(\sigma)$ que entra na equação mestra (3.3.5),

$$\frac{d}{dt} P(\sigma, t) = \sum_i [w_i(\sigma^i) P(\sigma^i, t) - w_i(\sigma) P(\sigma, t)], \quad (5.3.3)$$

pode ser representada por

$$w_i(\sigma) = a_i w_i^1(\sigma) + b_i w_i^2(\sigma), \quad (5.3.4)$$

onde $a_i(b_i)$ toma o valor 1(0) se o sítio i pertencer à subrede 1 e 0(1) se o sítio i pertencer à subrede 2.

No entanto, no momento de defrontar o cálculo das médias sobre as diferentes grandezas, a forma da taxa $w_i^{1,2}(\sigma)$ segundo (5.3.4), tem como consequência o aparecimento de duas somas, cada uma das quais envolve somente variáveis de uma das duas subredes, motivo pelo qual é possível definir por separado duas grandezas, cada uma compreendendo contribuições de somente uma das subredes, e somar as duas

ao final para obter o resultado propriamente dito. Isto é, dada a linearidade da equação (5.3.4), assim como o comportamento igualmente linear de $\langle df(\sigma) \rangle / dt$ em relação a $w_i(\sigma)$ (veja-se (3.3.7)).

Logo

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle f(\sigma) \rangle &= \sum_i \langle w_i(\sigma) [f(\sigma^i) - f(\sigma)] \rangle \\ &= \sum_i \langle a_i w_i^1(\sigma) [f(\sigma^i) - f(\sigma)] + b_i w_i^2(\sigma) [f(\sigma^i) - f(\sigma)] \rangle \\ &= \sum_{i \in 1} \langle w_i^1(\sigma) [f(\sigma^i) - f(\sigma)] \rangle + \sum_{j \in 2} \langle w_j^2(\sigma) [f(\sigma^j) - f(\sigma)] \rangle. \end{aligned} \quad (5.3.5)$$

A equação escrita justo acima, permite realizar os cálculos correspondentes a médias, considerando cada subrede por separado.

O espaço que abre-se neste ponto, dispõe-se com o intuito de escrever as equações regendo o comportamento temporal das médias referentes às magnetizações e correlações de dois pontos, entretanto, considerando para isso as formas concretas tanto da dinâmica em uso, como do fato que as duas subredes estão presentes no modelo. Assim volta-se para as expressões (3.3.10) e (3.3.11), que dentro desse contexto são caracterizadas da seguinte maneira

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} m_{1,2} &= - \left\langle \sigma_i \left[1 - \sigma_i \tanh(J\beta_{1,2} \sum_{\delta} \sigma_{i+\delta}) \right] \right\rangle \\ &= - \langle \sigma_i \rangle + \left\langle \tanh(J\beta_{1,2} \sum_{\delta} \sigma_{i+\delta}) \right\rangle, \end{aligned} \quad (5.3.6)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \sigma_i \sigma_j \rangle &= - 2 \langle \sigma_i \sigma_j w_i(\sigma) \rangle - 2 \langle \sigma_i \sigma_j w_j(\sigma) \rangle \\ &= - 2 \langle \sigma_i \sigma_j \rangle + \left\langle \sigma_j \tanh \left[J\beta_1 \sum_{\delta} \sigma_{i+\delta} \right] \right\rangle + \\ &\quad \left\langle \sigma_i \tanh \left[J\beta_2 \sum_{\delta} \sigma_{i+\delta} \right] \right\rangle, \end{aligned} \quad (5.3.7)$$

para as quais tem-se usado o fato de que dadas as duas subredes, os sítios vizinhos i e j vão se encontrar numa e na outra, respectivamente, e senão, então haverá de ser ao inverso.

5.4 Fluxo de entropia

Uma vez que foi constatada a possibilidade de expressar as médias como uma soma dos termos referentes a cada uma das sub redes, vai-se utilizar esse fato para reinterpretar a expressão do fluxo, equação (4.0.16), a qual foi pensada dentro do marco gerado pelas taxas de transição em (3.3.3), porém agora regida pela taxa para a rede

bipartida (5.3.4). Isso é feito no intuito de encontrar uma forma mais manejável para seu cálculo e, da mesma forma, nesse sentido procuram-se exprimir a nível físico as consequências decorrentes da adoção (4.0.9). Assim, colocando por base (4.0.16), o fluxo de entropia Φ para a dinâmica de um sítio resulta

$$\begin{aligned}
\Phi &= \sum_{\sigma} \sum_i \sum_{\sigma'} \delta(\sigma'_1, \sigma_1), \dots, \delta(\sigma'_i, -\sigma_i), \dots, \delta(\sigma'_N, \sigma_N) w_i(\sigma) P(\sigma, t) \ln \left(\frac{W(\sigma', \sigma)}{W(\sigma, \sigma')} \right) \\
&= \sum_{\sigma} \sum_i w_i(\sigma) P(\sigma, t) \sum_{\sigma'} \delta(\sigma'_1, \sigma_1), \dots, \delta(\sigma'_i, -\sigma_i), \dots, \delta(\sigma'_N, \sigma_N) \ln \left(\frac{W(\sigma', \sigma)}{W(\sigma, \sigma')} \right) \\
&= \sum_{\sigma} \sum_i w_i(\sigma) P(\sigma, t) \ln \left(\frac{w_i(\sigma)}{w_i(\sigma^i)} \right) \\
&= \sum_i \left\langle w_i(\sigma) \ln \left(\frac{w_i(\sigma)}{w_i(\sigma^i)} \right) \right\rangle.
\end{aligned} \tag{5.4.1}$$

Introduzindo as taxas (5.3.1) e (5.3.2), resulta

$$\Phi = \Phi^1 + \Phi^2 \tag{5.4.2}$$

onde

$$\begin{aligned}
\Phi^{1(2)} &= \sum_{\sigma} \sum_i w_i^{1(2)}(\sigma) P(\sigma, t) \ln \left(\frac{w_i^{1(2)}(\sigma)}{w_i^{1(2)}(\sigma^i)} \right) \\
&= \sum_i \left\langle w_i^{1(2)}(\sigma) \ln \left(\frac{w_i^{1(2)}(\sigma)}{w_i^{1(2)}(\sigma^i)} \right) \right\rangle.
\end{aligned} \tag{5.4.3}$$

deixando o subíndice i percorrer alguma das subredes 1, 2.

Prosseguindo nesse mesmo sentido, ao considerar a dinâmica de Glauber, que é dada pela equação (5.2.1), tem-se que a razão entre as probabilidades de transição, é aquela dada por (5.2.5),

$$\frac{w_i^{1(2)}(\sigma^i)}{w_i^{1(2)}(\sigma)} = e^{2J\beta_{1(2)}\sigma_i \sum_{\delta} \sigma_{i+\delta}} = e^{-2\beta_{1(2)}\Delta E_i^{1(2)}(\sigma)} \tag{5.4.4}$$

que é válida para w_i^1 ou w_i^2 conforme i pertença a sub rede 1 ou 2, onde

$$\Delta E_i^{1(2)} = E(\sigma) - E(\sigma^i) = -2\sigma_i J \sum_{\delta} \sigma_{i+\delta}, \tag{5.4.5}$$

para i pertencente à sub rede 1 ou 2.

Finalmente, o fator restante da razão entre as taxas na expressão para $\Phi^{1(2)}$ adquire uma expressão em termos dessa última quantidade, em forma tal que aporta uma nova perspectiva a partir do qual analisar os fluxos para alguma das duas subredes. Isto é,

$$\begin{aligned}
\Phi^{1(2)} &= -k_B \sum_{i \in 1(2)} \sum_{\sigma} w_i^{1(2)}(\sigma) \beta_{1(2)} \Delta E_i^{1(2)} P_i(\sigma; t) \\
&= -k_B \sum_{i \in 1(2)} \left\langle w_i^{1(2)}(\sigma) \beta_{1(2)} \Delta E_i^{1(2)} \right\rangle
\end{aligned} \tag{5.4.6}$$

O anterior implica para o fluxo total, $\Phi = \Phi^1 + \Phi^2$,

$$\Phi = -k_B \sum_{i \in 1} \langle w_i^1(\sigma) \beta_1 \Delta E_i^1(\sigma) \rangle - k_B \sum_{i \in 1} \langle w_i^2 \beta_2 \Delta E_i^2(\sigma) \rangle, \quad (5.4.7)$$

$$= - \left\{ \sum_{i \in 1} \frac{\mathcal{J}_i^1}{T_1} + \sum_{i \in 2} \frac{\mathcal{J}_i^2}{T_2} \right\}. \quad (5.4.8)$$

Nas expressões acima, fez-se $\mathcal{J}_i^{1(2)}$ como sendo $\langle \Delta E_i^{1(2)}(\sigma) w_i^{1(2)}(\sigma) \rangle$, e tomou-se 1, 2 como o subíndice de cada subrede. Vale a pena acrescentar que $\mathcal{J}_i^{1(2)}$ desempenha o papel do fluxo de energia tratado em ocasiões anteriores ao longo do texto. De fato, o resultado prévio mantém total coerência com o que fora encontrado dentro do contexto do análise das correntes de probabilidade (4.0.7).

Impondo condições de simetria translacional para cada uma das subredes, como fora feito antes em diversas circunstâncias, gera-se a possibilidade de relacionar em forma simples o fluxo de entropia por sítio $\Phi_d = \Phi/N$ (com $i \in 1, j \in 2$) e o fluxo através de toda a rede, como pode ser elucidado mediante as seguintes expressões,

$$\Phi_d = -\frac{k_B}{2} \langle w_i^1(\sigma) \beta_1 \Delta E_i^1 + w_i^2 \beta_2 \Delta E_i^2(\sigma) \rangle, \quad (5.4.9)$$

$$= - \left(\frac{\mathcal{J}_d^1}{T_1} + \frac{\mathcal{J}_d^2}{T_2} \right), \quad (5.4.10)$$

$$\Phi = -k_B \frac{N}{2} (\beta_1 \langle \Delta E_i^1 w_i^1(\sigma) \rangle + \beta_2 \langle \Delta E_i^2 w_i^2(\sigma) \rangle) \quad (5.4.11)$$

$$= - \left(\frac{\mathcal{J}^1}{T_1} + \frac{\mathcal{J}^2}{T_2} \right). \quad (5.4.12)$$

A equação (5.4.12) ainda pode ser tratada mais profundamente. Nesse intuito, a seguir se escreve esta para o regime estacionário, no qual, quanto a média concerne, satisfaz-se para a energia $d\langle E \rangle/dt = 0$. Ainda que, se antes se voltar para a expressão (3.3.9), observaria-se que esta oferece uma forma de interpretar esse fato dentro do contexto criado pelos fluxos de energia, já que se bem foi escrita levando em conta uma rede única (ou um único reservatório agindo sobre o sistema), a sua extensão para uma constituída por duas sub componentes é levada a cabo usando o discutido em torno da equação (5.3.5), e assim, finalmente enxerga-se que surgem duas parcelas para a energia em forma de somas sobre cada subrede, e, como consequência, dois termos que são identificados com os fluxos $\mathcal{J}^{1(2)}$. Isto implica o fato

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle E(\sigma) \rangle &= \{ \mathcal{J}^1 + \mathcal{J}^2 \} = 0 \quad \rightarrow \\ \mathcal{J}^1 &= -\mathcal{J}^2, \end{aligned} \quad (5.4.13)$$

que atuando sobre o fluxo de entropia fornece

$$\Phi = -\mathcal{J}^1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (5.4.14)$$

Deve-se salientar, a equação (5.4.13) somente é válida enquanto o sistema esteja no estado estacionário. Portanto aquela pode ser pensada como uma condição, que é atingida à medida em que as propriedades de caráter local nas sub redes vão-se apropriando do comportamento global do sistema.

Levando em conta esses resultados, considerando o estado estacionário, para o qual é satisfeito $\Pi = \Phi$, tem-se

$$\begin{aligned}\Pi &= -\mathcal{J}^1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \\ &= \mathcal{J}^1 \mathcal{X},\end{aligned}\tag{5.4.15}$$

o qual, aliás, apresenta a produção de entropia como uma forma bilinear em fluxos e forças generalizadas.

5.5 Modelo unidimensional

O modelo que está sendo abordado no presente texto, ainda que utilizando-o para representação de um sistema unidimensional, constitui um caso interessante a analisar, devido a que nesse uma solução analítica para a produção estacionária de entropia pode ser obtida. Nesse intuito, consideram-se as relações (5.4.12) e (5.4.15), as quais indicam a maneira de obter Π a partir dos fluxos de energia, e, do mesmo modo, introduz-se em forma explícita a dinâmica de Glauber concernente ao caso; i.e., (5.2.11). Além do anterior, para calcular os fluxos de energia considera-se uma transição da forma $\sigma_i \rightarrow -\sigma_i$, e assim, como consequência, a mudança de energia para o sítio i que se encontra na sub rede 1(2) é dada da forma seguinte

$$\begin{aligned}\Delta E_i^{1(2)} &= -J(-\sigma_i - \sigma_i) \sum_{\delta} \sigma_{i+\delta} \\ &= 2J(\sigma_i \sigma_{i-1} + \sigma_i \sigma_{i+1}); \quad i \in 1(2).\end{aligned}\tag{5.5.1}$$

Com isso, a média do produto entre o resultado anterior e a taxa de transição para o sítio em questão é

$$\begin{aligned}\left\langle w_i^{1(2)}(\sigma) \Delta E_i^{1(2)} \right\rangle &= \left\langle \alpha J \left(1 - \frac{1}{2} \tanh(2J\beta_{1(2)}) (\sigma_i \sigma_{i-1} + \sigma_i \sigma_{i+1}) \right) (\sigma_i \sigma_{i-1} + \sigma_i \sigma_{i+1}) \right\rangle \\ &= \alpha J (2 \langle \sigma_i \sigma_{i+1} \rangle - (1 + \langle \sigma_{i-1} \sigma_{i+1} \rangle) \tanh 2J\beta_{1(2)}).\end{aligned}\tag{5.5.2}$$

Essa relação corresponde ao fluxo de energia $\mathcal{J}_{1(2)}$ e assim,

$$\mathcal{J}_{1(2)} = \frac{k_B}{2} \alpha J (2A_{1(2)} - (1 + B_{1(2)}) \tanh 2J\beta_{1(2)}),\tag{5.5.3}$$

onde $A_2 = A_1 = \langle \sigma_i \sigma_{i+1} \rangle$ e $B_1 = \langle \sigma_{i-1} \sigma_{i+1} \rangle$, $B_2 = \langle \sigma_{j-1} \sigma_{j+1} \rangle$, com $i \in 1$ e $j \in 2$. A produção de entropia por sítio no estado estacionário será dada segundo a forma

$$\Pi_d = \frac{k_B}{4} \alpha J [(1 + B_1) \tanh(2J\beta_1) - (1 + B_2) \tanh(2J\beta_2)] \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).\tag{5.5.4}$$

As correlações entre pares vizinhos e segundos vizinhos para a cadeia considerada, e que aparecem da expressão anterior, são conhecidas tanto para modelos de comprimento infinito como para anéis de L sítios, nos quais a periodicidade inerente afeta os resultados finais. Esses são tratados de forma ampla em [33], oferecendo uma forma acurada de fazer o cálculo envolvido.

Capítulo 6

Monte Carlo

Parte fundamental do trabalho são os resultados numéricos, os quais apresentam-se como uma ferramenta de valiosa utilidade para enxergar o comportamento do modelo abordado, evidenciando assim as propriedades do sistema sob estudo.

Conservando esse intuito, a seguir consideram-se os dados obtidos segundo os métodos de Monte Carlo e campo médio, sendo estas duas aproximações diferentes para a resolução do modelo, e as quais oferecem a possibilidade de fazer uma análise com base no contraste entre seus resultados e com as características analíticas conhecidas do modelo e que foram esboçadas em partes anteriores do texto.

6.1 Monte Carlo

Parte fundamental para a descrição do comportamento dos sistemas termodinâmicos são as transições de fase, e as quais já tinham sido tratadas. Entretanto, deve-se levar em conta que a esquematização dessas transições tem sido concebida a partir de uma base que assume a satisfação no sistema das condições próprias ao limite termodinâmico, e nesse modo uma correta descrição do sistema impõe sobre o modelo a condição de considerar um comprimento infinito.

No concernente à análise numérica isto implica uma enorme dificuldade. De fato, para sistemas em redes finitas, as divergências características das transições de fase aparecem somente como funções exibindo, dentro de uma região de temperaturas críticas, um comportamento tanto mais próximo de um divergente quanto maiores forem os tamanhos do modelo. No entanto, em alguns dos casos um valor máximo sempre será atingido.

Mesmo assim, na realidade nem tudo está perdido, e de fato ainda pode-se estabelecer em forma frutuosa uma análise girando em torno da teoria de escala finita, apresentada na seção 2.2, que relata a forma em que as mudanças vão acontecendo enquanto tamanhos maiores forem sendo considerados, o qual, se assim fosse desejado, possibilitaria obter uma noção respeito ao comportamento no limite termodinâmico por meio de uma extrapolação do fenômeno observado. Além disso, essa

teoria, junto com o método de Monte Carlo por meio do qual é possível obter, dentro da região crítica, o ponto no qual a transição toma lugar (aliás em forma bastante acurada), acaba sendo uma ferramenta ótima no cálculo de expoentes críticos assim como no estudo das transições de fase que esses envolvem.

6.2 Método

A seguir serão apresentados os resultados correspondentes às simulações segundo o método de Monte Carlo para a produção de entropia. Numa perspectiva geral, o procedimento pode se descrever da seguinte forma. A temperatura para uma das subredes é fixada em forma conveniente conservando o mesmo valor durante toda a simulação. Assim, a restante é variada com um certo passo ΔT percorrendo um intervalo que abrange temperaturas baixas e altas em relação ao ponto crítico, o qual, assim mesmo, vai se deslocando dependendo do valor da temperatura fixa.

Para cada valor da temperatura variável (assumindo-a como sendo T_1), o relatado a continuação é realizado um número de vezes, o qual assim mesmo constitui um conjunto de igual número de valores para cada uma das grandezas físicas a ser determinadas. Portanto, finalmente oferece-se como resultado a sua média aritmética, sem levar em conta os resultados correspondentes aos primeiros passos, que pode-se considerar como o tempo transiente do sistema, que é o tempo durante o qual os estado gerados ainda refletem as características particulares do estado inicial e, portanto, fornecendo informação que deve ser desprezada.

Por sua vez, cada valor das grandezas é calculado segundo:

- Em forma aleatória escolhe-se um dos sítios da rede, o qual será σ_i , podendo pertencer tanto a primeira como a segunda sub rede. A escolha é feita considerando uma probabilidade uniforme para todos os sítios, e cada sítio permanece em contato com um único reservatório.
- Para o sítio escolhido é calculada a probabilidade de mudança do estado por meio da taxa de transição $w(\sigma_i)^{1(2)}$, descrita pelas equações (5.3.1) e (5.3.2), e segundo essas, de forma aleatória, decide-se entre se o sítio vai sofrer uma alteração do seu valor (o qual corresponde com uma mudança no seu sinal) ou não. Na pratica, isto é levado a cabo sorteando um número dentro de uma distribuição uniforme no intervalo entre zero e um, para compará-lo com a taxa de transição $w(\sigma_i)^{1(2)}$. Uma transição acontece no caso em que o número aleatório gerado for menor.
- O anterior, como já fora comentado, é feito um certo número de vezes, visando a relaxação do sistema, e atingindo assim o estado estacionário.
- No caso de uma mudança acontecer é calculada a produção de entropia segundo a equação (5.4.3).
- Logo em seguida, calcula-se a magnetização instantânea para cada uma das subredes, $s_{1(2)} = \sum_{i \in 1(2)} \sigma_i$, que leva em conta todos os sítios em cada sub

rede. Em forma semelhante, calculam-se as demais grandezas estatísticas instantâneas a partir das potências correspondentes de $s_{1(2)}$.

- O anterior é repetido por um número $N = L^2$ de vezes, que corresponde com o número de sítios na rede e que compõe o que é um passo de Monte Carlo.
- Cada uma das grandezas determinadas é acumulada e logo, a partir dos N dados calcular as médias e, de igual modo, a produção de entropia.

Como fora esboçado brevemente, levando em conta o papel da magnetização como parâmetro de ordem, considera-se m_f , o qual satisfaz a relação de escala

$$m_f \sim L^{-\beta/\nu}, \quad (6.2.1)$$

válida no ponto crítico.

Dentro do contexto da teoria de escala finita, o comportamento da produção de entropia assume-se apresentando uma singularidade da forma

$$\Pi = \Pi_c + A_{\pm}|\epsilon|^{1-\theta}, \quad (6.2.2)$$

que toma um valor finito no ponto crítico Π_c , e as amplitudes $A_{\pm}$ dependem de se T for maior ou menor do que T_c . Para a derivada da produção de entropia, e lembrando a equação (2.1.8), temos

$$\frac{d}{dT}\Pi \sim |\epsilon|^{-\theta}. \quad (6.2.3)$$

Em forma semelhante ao que fora considerado para outras grandezas, supõe-se uma dependência em relação ao comprimento L da seguinte forma

$$\frac{d}{dT}\Pi \sim L^{-\theta/\nu}. \quad (6.2.4)$$

válida no ponto crítico.

Como o modelo aqui considerado possui *simetria up-down* similar a do modelo de Ising de equilíbrio então esperamos, de acordo com a conjectura de Grinstein et al [19], o mesmo comportamento crítico do modelo de Ising e portanto $\nu = 1$. Dessa forma esperamos que

$$\frac{d}{dT}\Pi \sim \ln L, \quad (6.2.5)$$

no ponto crítico, significando uma divergência logarítmica da derivada da produção de entropia em relação com o tamanho da rede, o qual é escolhido a conveniência.

6.3 Resultados numéricos: Monte Carlo

Numa forma geral, os resultados numéricos obtidos pelo uso do método de Monte Carlo, mas de igual maneira, e como será apresentado na seção correspondente,

aqueles referentes ao método de campo médio, destacam-se por evidenciar o comportamento crítico do sistema, aliás, as características apresentadas são tais que, em forma fidedigna, fazem das qualidades do presente modelo um reflexo daquelas próprias dos modelos pertencentes à classe de universalidade do modelo de Ising em duas dimensões e em equilíbrio, modelos que possuem simetria *up-down*, em comum acordo com a conjectura de Grinstein et al [19] e respondendo uma das perguntas pertinentes ao trabalho desenvolvido.

No entanto, em oposição ao método de campo médio, nas simulações de Monte de Monte Carlo o tamanho da rede é um fator predominante e, por tanto, desenvolve um papel não desprezável nos resultados finais que são obtidos por esse meio.

A seguir restringiram-se os resultados ao caso no qual são consideradas condições periódicas de fronteira, não embora essas condições sejam por si mesmas um artifício que na realidade não representa em forma rigorosa aquelas sobre as quais os dados experimentais seriam colhidos, ganhando, desse modo, o carácter de aproximação. A razão justificativa para agir dessa maneira repousa no viés de desenvolver um estudo relevante aos efeitos devidos à finitude, em si mesma, do sistema, em contraposição aos efeitos que surgem como causa da presença fatural das bordas em relação às regiões adjacentes, e ainda, as possíveis repercussões sobre o restante da rede (para obter uma ideia de como influem nos resultados a imposição no modelo de fronteiras fixas, veja-se [34, 35]).

O estudo a ser feito gira em torno da teoria de escala finita, cuja base já tem sido descrita em forma breve. Como consequência dessa adoção, o tratamento do problema defronta a determinação da temperatura crítica T_c , que independe do tamanho da rede L .

Não é preciso aprofundar demais para vislumbrar as maneiras possíveis de encontrar uma solução à dita questão. Além de introduzir em forma totalmente artificial uma temperatura crítica, que é, na realidade, em forma implícita assumir a classe de universalidade do sistema em estudo, existe a possibilidade de, por meio de cálculos, bem fossem numéricos, bem fossem analíticos, determinar a temperatura crítica própria do sistema. Na medida que a ideia imperante no presente trabalho é caracterizar o modelo partindo dos resultados obtidos, essa última abordagem destaca-se como uma forma de ação adequada.

Dessa forma passa-se a procurar pela maneira de encontrar uma característica compartilhada por redes de um tamanho qualquer, partindo de resultados obtidos variando aquele como parâmetro. O cumulante de Binder, nas vizinhanças do ponto crítico — grandeza conservando uma estreita relação com os momentos de quarta ordem e de segunda ordem —, tem-se apresentado como uma ferramenta satisfazendo as ditas condições, permitindo encontrar a temperatura crítica T_c , que independe do tamanho do sistema, e que é peça fundamental dentro da análise de escala finita a ser implementada em forma conjunta com o método de Monte Carlo.

Anteriormente elaborou-se a identificação do parâmetro de ordem correspondente ao modelo abordado no presente trabalho, denotando-o como m , no qual se quis dar ênfase no tipo de transição de fase que é apresentada no modelo, a qual corresponde

com o passo a partir de um estado paramagnético para um ferromagnético. Isto é relevante devido à também possível transição entre estados paramagnéticos e anti-ferromagnético, cuja presença ou não depende da natureza das condições impostas na elaboração do modelo [17]. Entretanto, a primeira dessas transições, para o caso particular que está-se considerando, ergue-se como sendo, de fato, a única. Assim, pode-se tomar m como o parâmetro de ordem e, construir o cumulante de Binder definido pela equação (2.2.20) e outras grandezas importantes na caracterização do comportamento crítico.

Possuindo uma natureza tal que a faz uma grandeza por meio da qual é possível descrever as características da rede como um todo, o parâmetro de ordem deve-se constituir por contribuições partindo de cada uma das subredes. Além disso, as duas subredes compartilham, salvo pela diferença das temperaturas, que são impostas pelos reservatórios em forma independente para cada uma, as mesmas condições. Portanto, a diferença de temperaturas constitui-se, por si mesma, como a característica fundamental que descreve o estado adquirido pelo sistema. Sendo assim, é de esperar que cada uma das grandezas mensuráveis sobre cada subrede, aporte em igual maneira para as suas correspondentes estabelecidas a nível global. Em modo coerente com o dito, o parâmetro de ordem define-se da segundo,

$$m = \frac{m_1 + m_2}{2}. \quad (6.3.1)$$

No entanto, essa relação somente pode ser estabelecida em forma própria, depois de conferir que a anterior definição reflete a natureza esperada num parâmetro de ordem relacionado com um sistema ferromagnético. Isto, entretanto, não é difícil de perceber, já que m adquire um valor nulo sempre que tanto m_1 como m_2 forem zero, aliás, devido ao fato de que essas grandezas sempre são não negativas, essa é a única possibilidade. Em igual modo, a unidade obtêm-se em decorrência de ter esse mesmo valor em cada uma das duas grandezas em questão.

Nesse sentido as duas componentes do parâmetro de ordem são consideradas em forma independente, já que somente dependem das condições às quais encontra-se a subrede em questão e, nessa medida, cada uma é calculada levando em conta a informação proveniente dessa mesma sem considerar a outra. O dito em forma prévia pode ser pensado como um complemento ao estabelecido respeito às derivadas no tempo das grandezas físicas, que é expressado por meio das equações (5.3.4) e (5.3.5).

Os gráficos para a magnetização obtidos por meio do método de Monte Carlo são apresentados a seguir, junto com as curvas respectivas ao cumulante de Binder. Cada gráfico é caracterizado pelo valor da temperatura fixa T_2 , enquanto a outra, T_1 , é usada em forma de variável independente para unidades nas que a constante de Boltzmann k_B coincide com a unidade de medida. As diferentes curvas dentro dos gráficos correspondem a diferentes valores do tamanho da rede. No intuito de comparar o comportamento das duas magnetizações, m_1 e m_2 , em relação à criticalidade, para alguns dos tamanhos apresentam-se os resultados de cada uma junto com o parâmetro de ordem.

Pode se observar para baixas temperaturas pequenas diferenças nas magnetizações

Figura 6.1: $T_2 = 1.5$. Magnetização e Cumulante de Binder versus T_1 .

de cada uma das subredes. Essa diferença é refletida num afastamento da curva própria de cada subrede em relação à correspondente para o parâmetro de ordem, esse último sendo tal que, no entanto, reflete o comportamento geral das duas magnetizações, o qual apresenta subdomínios bem definidos dentro do intervalo total de temperatura. Em forma concreta, para baixas temperaturas apresenta-se nas duas subredes uma magnetização diferente de zero, ainda que com valores ligeiramente distintos em cada uma, e, portanto, é assim mesmo diferente da apresentada pelo parâmetro de ordem. Para valores de temperatura próximos a um determinado valor que é denominado temperatura crítica, os valores das magnetizações decaem, em forma simultânea, para zero, o qual, por sua vez, pode-se arguir por meio da adoção de um único valor da temperatura crítica para as duas subredes.

Em igual maneira o anterior foi levado a cabo para diferentes valores da temperatura fixa T_2 . O caso tratado anteriormente (tomando $T_2 = 1,5$), dentro desse marco, corresponde ao caso de baixas temperaturas, o qual é estabelecido em relação à temperatura crítica do modelo em equilíbrio, sendo, segundo a solução de Onsager, $T_2 \approx 2,26$. Dessa maneira, em modo de comparação, as demais temperaturas fixas foram escolhidas em cada um dos domínios relevantes restantes, quer dizer, próxima à criticalidade, (figura 6.2), e uma outra acima daquela, imbuída no regime de altas temperaturas $T_1 = 3,0$ (figura 6.3).

Esses gráficos apresentam, em termos gerais, um comportamento totalmente semelhante entre si, salvo o fato do deslocamento da temperatura crítica, a qual toma valores menores à medida em que o valor da temperatura fixa vai-se incrementando.

O decaimento para zero da magnetização é um sinal de uma transição entre fases fer-

Figura 6.2: $T_2 = 2.26 \approx T_c$ Magnetização e Cumulante de Binder como funções de T_1 . Proximidades do ponto crítico.

Figura 6.3: $T_2 = 3.0$ Magnetização e Cumulante de Binder como funções de T_1 . Regime de altas temperaturas.

romagnética, própria de baixos valores da temperatura T_1 , e a paramagnética, para altas temperaturas. No regime de baixas temperaturas o sistema encontra-se ordenado, de forma tal que os spins apresentam em conjunto uma direção determinada, e portanto uma magnetização não nula, enquanto para temperaturas altas, o sistema atinge um estado de desordem, onde a direção dos spins é aleatória, tornando nula a magnetização e, portanto, a fase paramagnética.

O reservatório que age em acordo com a temperatura T_1 , rege por meio das expressões (5.3.1) e (5.3.2) a dinâmica da subrede correspondente. Isso é feito em forma tal que os valores baixos da temperatura implicam um aumento da influência sobre o sítio central –que pertence à subrede em contato com o reservatório em questão–, por parte do estado adquirido pelos spins vizinhos. Isso é devido a que a soma sobre esses últimos é multiplicada pelo inverso da temperatura, e, portanto, os padrões originados em forma aleatória numa vizinhança $\mathcal{V}_i^{(1)}$, tenderão a impor o seu estado sobre a variável σ_i . Porém, ao experimentar temperaturas cada vez maiores, as taxas dadas pelas equações (5.3.1) e (5.3.2) vão depender cada vez menos da soma feita sobre os vizinhos, desligando as interações entre os sítios, e, dessa maneira, os resultados acabam sendo consequentes com estados mais próximos à aleatoriedade ou desordem, na medida que não dependerão numa forma tão acentuada nas possíveis configurações fortemente correlacionadas na vizinhança $\mathcal{V}_i^{(1)}$. Ainda que, por outro lado, se bem no caso anterior o sítio escolhido pertencia à subrede 1, também pode ser que a oportunidade seja esta vez para um sítio na outra subrede, 2, na qual a dinâmica age segundo a temperatura T_2 , sendo um fato que esclarece a forma na qual deve ser considerada a relação entre as duas temperaturas em lugar de somente uma dessas. O dito, por sua vez, deve ser avaliado mediante a temperatura reduzida em relação à temperatura crítica do sistema em equilíbrio.

O fato discutido acima, também carrega a perda da simetria up-down. Essa acontece ao passar de altas para baixas temperaturas, já que no estado ferromagnético a direção dos spins, sendo única, quebra a simetria que tinha-se no estado de desordem, no qual padrão nenhum iria priorizar alguma das direções respeito a outra, devido ao fato de que os spins estariam direcionados bem para cima ou bem para baixo.

O cumulante de Binder, cujos gráficos são apresentados junto com os correspondentes da magnetização, exhibe um comportamento que é característico desta grandeza em sistemas possuindo transições de fase entre estados ordenados e desordenados, e, os quais, tem por parâmetro de ordem grandezas de caráter simétrico. Em forma concreta, para temperaturas menores que a temperatura crítica, seu valor está próximo a ser $1 - \frac{1}{3}$, devido à presença de ordem, que impõe sobre os momentos o valor um. Isto acontece em forma semelhante ao caso de uma rede em condições próximas ao limite termodinâmico, como já fora discutido durante o comentário em torno à equação (2.2.21). Temperaturas maiores fazem que os momentos apresentem uma razão de três para um, e portanto, seguindo o discutido ao longo do apartado 2.2, o cumulante de Binder adquire o valor nulo.

Digno de menção é o fato que, em modo diferente à magnetização, o cumulante de Binder referente a cada uma das subredes, toma valores dentro do mesmo intervalo

Figura 6.4: $T_2 = 1.5$ Cumulante de Binder versus T_1 para o parâmetro de ordem m .

de valores próprio do cumulante calculado para o parâmetro de ordem m , o qual pode ser conferido nas figuras 6.4 e 6.5, correspondendo em forma respectiva aos regimes baixos e altos da temperatura fixa.

A partir das curvas dos cumulantes de Binder, observa-se o comportamento esperado segundo a teoria de escala finita que se resume no discutido em torno da equação (2.2.21). Isto é, o ponto crítico é assinalado pelo valor da temperatura, à qual apresenta-se a confluência das curvas dos cumulantes respectivos aos diferentes tamanhos de rede, lugar no qual a expressão do cumulante faz-se independente das dimensões do sistema. Isso é detalhado nas figuras 6.6 e, 6.7 e 6.8, a primeira fazendo ênfase na relação entre os cumulantes referentes a subredes diferentes, e as últimas duas contrastando o cumulante próprio a cada subrede em relação ao decorrente do parâmetro de ordem. Nesses gráficos também pode se apreciar, que, como uma consequência da natureza inerente a qualquer abordagem numérica, o cálculo do ponto crítico mediante o método de Monte Carlo acarreta em forma implícita uma dada incerteza, já que nem todas as curvas dos cumulantes vão se cruzar num único ponto.

Mediante uma análise do valor da temperatura para o qual é alcançado o comportamento crítico, observa-se que esse corresponde em forma aproximada com o momento no qual as magnetizações das diferentes redes começam a decrescer, o qual, como fora comentado, é um sinal de uma transição de fase acontecendo para essa configuração de temperaturas, acompanhada de uma quebra da simetria. Dessa maneira, o ponto no qual as curvas se interceptam apresenta um deslocamento à medida que valores maiores são considerados para a temperatura fixa T_2 .

Um fato importante nesse gráfico, é que o ponto de encontro dos cumulantes também

Figura 6.5: $T_2 = 3.0$ Cumulante de Binder versus T_1 para o parâmetro de ordem.

Figura 6.6: $T_2 = 3,0$ Localização da temperatura crítica segundo o cumulante de Binder.

Figura 6.7: $T_2 = 1,5$ Localização da temperatura crítica segundo o cumulante de Binder.

Figura 6.8: $T_2 = 3,0$ Localização da temperatura crítica segundo o cumulante de Binder.

Figura 6.9: $T_2 = 1.5$ Susceptibilidade versus T_1 para baixas temperaturas.

não depende da subrede à qual o cumulante refere, fato acontecendo tanto para a amplitude como para o valor da temperatura variável T_1 . Isso apresenta-se em forma análoga com o observado entre a magnetização de cada subrede e o parâmetro de ordem, para um tamanho de rede determinado e dentro da região crítica. No contexto agora estabelecido, o anterior pode ser interpretado como um resultado que verifica a propriedade segundo a qual o comportamento crítico acontece em forma única para a rede como um todo.

A partir de uma outra perspectiva, essa mesma condição, pode ser entendida como o fato de que a nível global, o comportamento crítico do sistema surge em decorrência de outro semelhante em cada constituinte, que por sua vez somente é apresentado no momento em que as condições para cada um desses são propícias para a transição. Pensando com base no que acontece com a interação entre vizinhos, essa é tal que impede características diferentes, em termos de ordem, entre as subredes que estão ligando, eliminando a possibilidade de ter um estado global no qual uma das subredes esteja ordenada enquanto a outra permanece desordenada.

Além da magnetização, mais um sinal de uma transição de fase surge a partir do comportamento da susceptibilidade. Como é apresentado nos gráficos correspondentes à dita grandeza e cujos resultados podem se conferir nas figuras 6.9, 6.10 e 6.11, para os diferentes regimes de temperatura que foram comentados. Em forma geral, pode-se dizer que a susceptibilidade em modo semelhante às grandezas que já foram discutidas, carrega características com feições próprias da classe de universalidade do modelo de Ising no equilíbrio.

Segundo pode ser observado nos gráficos, apresenta-se uma abrupta divergência que é apresentada pela susceptibilidade nas vizinhanças da criticalidade, sendo esse um

Figura 6.10: $T_2 = 2.26$ Susceptibilidade versus T_1 para temperaturas próximas à temperatura crítica.

Figura 6.11: $T_2 = 3.0$ Susceptibilidade versus T_1 para valores altos da temperatura.

dos sinais que confirmam as propriedades compartilhadas, como fora comentado, entre o modelo em questão e o modelo de Ising em equilíbrio. A divergência apresentada concorda com o expressado por meio de (2.1.4), segundo o qual essa grandeza apresenta um forte comportamento crítico à medida em que $T_1 \rightarrow T_{1c}$, o qual faz-se mais acentuado enquanto escolherem-se redes com maior periodicidade; isto é, cujas condições estiverem mais próximas às próprias do limite termodinâmico.

O valor da temperatura crítica evidenciado neste caso concorda com o correspondente ao declino da magnetização, apresentando em igual modo um descolamento à medida que vão sendo considerados diferentes valores da temperatura que permanece fixa. No caso da magnetização, o que tão acentuada é a divergência, pode-se caracterizar por meio do lapso de temperatura que é necessário para alcançar o valor nulo, ou, o que é, que tão abrupto é o decaimento. Agora, isso é refletido, tanto no valor do máximo atingido, como já foi comentado, como, em igual forma, no intervalo de temperaturas que são envolvidas durante o lapso da divergência.

Tanto a magnetização como as demais grandezas que foram consideradas, aportam informação extremadamente valiosa para a análise da natureza do comportamento nos arredores da criticalidade, no entanto, como fora comentado em diversas ocasiões, somente mediante a produção de entropia é que torna-se possível descrever o caráter irreversível do sistema.

Partindo do anterior entende-se a importância de contar com resultados numéricos que relatem o comportamento desta grandeza em relação aos estados acessíveis do sistema, já que isso permitirá estudar o modelo considerado, usando para aquilo lineamentos de análise que estabeleçam um marco constituído pelas características conhecidas de um sistema análogo mas, sobre condições de equilíbrio, e assim, em seguida, contrastar os resultados obtidos no viés de elaborar uma estrutura para descrever o comportamento do sistema. Os gráficos correspondentes a produção de entropia apresentam-se nas figuras 6.12, 6.13 e 6.14, os quais foram obtidos mediante o procedimento já comentado.

Em forma geral, as curvas da produção de entropia, apresentam um comportamento que pode ser esboçado segundo a maneira seguinte. Sendo sempre positiva, assim como levando em conta a expressão (5.4.15), a produção de entropia tende para infinito a temperaturas muito baixas, portanto, no intuito de alcançar suavemente o zero para as condições próprias do equilíbrio (temperaturas satisfazendo $T_1 = T_2$), decresce mantendo-se convexa. Logo em seguida adquire valores maiores que zero, sofrendo, porém, durante o percurso uma mudança de concavidade, de modo que para $T_1 \rightarrow \infty$ o valor da sua pendente tende assintoticamente para zero. Já dependendo em se a temperatura crítica é atingida antes ou depois da correspondente para o equilíbrio, a curva terá em forma respectiva um leve bico bem seja antes ou depois de T_c . No caso de ser depois, todavia, o ponto crítico passa a coincidir com a mudança de concavidade, o qual, aliás, é o valor da temperatura onde o valor da pendente faz-se máximo.

A partir das curvas comentadas, observa-se que para valores de temperatura tais que não satisfaçam $T_1 = T_2$, a produção de entropia é diferente de zero, em concordância com a abordagem introduzida ao longo das seções anteriores, indicando o

Figura 6.12: $T_2 = 1.5$ Produção de entropia e derivada versus T_1 ; temperaturas baixas.

Figura 6.13: $T_2 = 2.26 \approx T_c^0$ Produção de entropia e derivada versus T_1 ; temperaturas próximas à crítica.

Figura 6.14: $T_2 = 3.0$ Produção de entropia e derivada versus T_1 ; temperaturas altas.

caráter irreversível predominante no sistema. Dentro deste contexto, a justificação da nulidade apresentada repousa sobre a também nulidade das forças e fluxos generalizados que compõem a grandeza em consideração, assinalando a configuração de temperaturas para a qual o sistema recupere o equilíbrio. Em forma semelhante, essas grandezas permitem entender os valores não nulos que são adquiridos, como fora comentado. O comportamento da temperatura T_1 para o qual o bico é alcançado, apresenta o deslocamento observado a partir da análise da temperatura crítica das demais grandezas físicas estudadas.

Embora a produção de entropia seja a grandeza fundamental para a descrição de processos irreversíveis, a sua derivada igualmente age como uma fonte com rica informação a ser considerada. No intuito de estudá-la, as curvas correspondentes foram apresentadas junto com as correspondentes para a entropia, nas figuras 6.12, 6.13 e 6.14.

Em termos gerais as curvas das derivadas da produção de entropia são caracterizadas por apresentar, para valores baixos da temperatura T_1 , um rápido crescimento a partir de valores negativos. Logo em seguida alcança o seu valor máximo e, em forma posterior, passa a ser caracterizada por um ligeiro decrescimento que tende para zero no infinito. Dentro deste contexto o valor da temperatura fixa T_2 entra a desempenhar um papel importante, já que dependendo da relação entre esse e o valor da temperatura crítica T_c é que a concavidade da curva adquire seu caráter. Como um primeiro fato para esclarecer o anterior tem-se: para $T_1 = T_2$ alcança-se a configuração de equilíbrio, motivo pelo qual a produção de entropia assume um valor nulo, a partir do qual começa a crescer. Desta forma vê-se que é precisamente

nesse ponto em que a derivada tem que se fazer positiva. No entanto, se $T_2 < T_c$, a derivada há de mudar o sinal em forma suave depois de ter atingido um plateau em decorrência à forma quase linear na que a produção de entropia aproxima-se para zero. Depois adquire valores positivos e em forma rápida alcança o seu valor máximo, o qual é atingido na temperatura crítica, já que neste ponto a produção de entropia sofre uma mudança de concavidade mediante a qual passa para a região onde busca o seu comportamento assintótico.

Por outro lado, quando $T_2 > T_c$, primeiro é alcançado o ponto crítico e somente para valores posteriores é que acontece a mudança de sinal. Dessa forma, depois de ter um máximo local no ponto crítico, há de decrescer e logo voltar a subir, processo caracterizado por duas mudanças de concavidade, já que para altas temperaturas tende de novo para zero. Quando a temperatura fixa tende para a temperatura crítica do sistema em equilíbrio, essas mudanças na concavidade vão-se atenuando cada vez mais, Apesar de que sempre estão presentes salvo para $T_2 \rightarrow \infty$, como será discutido mais para à frente quando seja tratado o gráfico da figura 7.5.

A partir das curvas pertencentes às derivadas da produção de entropia para diferentes tamanhos da rede e compartilhando uma única temperatura T_2 (figura 6.15), pode-se enxergar o efeito da escala finita em relação à divergência que sofre essa grandeza no ponto crítico, e a qual é uma assinatura de uma transição de fase de segunda ordem. As flutuações nas vizinhanças do ponto crítico fazem-se consideráveis, já que o comprimento de correlação por sua vez torna-se comparável com as dimensões do sistema; o qual por sua vez quer dizer que as correlações entre as flutuações das variáveis de cada sítio atingem distancias igualmente comparáveis com o tamanho da rede. Esse efeito dificulta a visualização das curvas e, portanto, a determinação do incremento entre os valores máximos atingidos pelas derivadas para os diferentes tamanhos da rede. No entanto cada um desses se produz aproximadamente em intervalos iguais para redes duas vezes maiores, sinal do comportamento logarítmico característico dos sistemas que possuem a classe de universalidade do modelo de Ising em equilíbrio.

Mantendo o intuito de obter informação respeito à forma na que o crescimento dos máximos é apresentada, faz-se o gráfico que compõe a figura 6.16, no qual o valor das derivadas para diferentes valores da temperatura T_1 próximas ao máximo, é confrontado com o logaritmo do comprimento da rede para diferentes tamanhos. Na dita figura, para uma das curvas, a respectiva para a temperatura crítica calculada mediante o cumulante de Binder ($T_1 \approx 1.44$), nota-se um comportamento linear. Portanto, assume-se que o valor da temperatura crítica é aquele respectivo à dita curva. Além de confirmar a configuração própria da criticalidade, essa forma de agir está em acordo com uma divergência logarítmica.

Figura 6.15: Derivada da entropia versus T_1 ao redor do ponto crítico.

Figura 6.16: Gráfico da derivada da produção de entropia versus $\ln L$ nas proximidades de ponto crítico.

Capítulo 7

Campo Médio

7.1 Evolução temporal das médias

Adotando uma abordagem baseada na elaboração do modelo segundo as considerações próprias da aproximação de campo médio, agora se vai considerar a probabilidade de que sejam adquiridos determinados valores pelo grupo de variáveis constituído por σ_i junto com a vizinhança $\mathcal{V}^{(1)}(\sigma_i)$. No entanto, isso é feito com base nas probabilidades de obter tanto uma determinada σ_i na sub rede 1 ou 2, como na correspondente para um par σ_i, σ_j , cada uma repousando sobre uma sub rede diferente, as quais são escritas da forma

$$P_{1(2)}(\sigma_i) = \frac{1}{2} (1 + m_{1(2)}\sigma_i) \quad (7.1.1)$$

$$P_{12}(\sigma_i, \sigma_j) = \frac{1}{4} (1 + m_1\sigma_i + m_2\sigma_j + r\sigma_1\sigma_2). \quad (7.1.2)$$

Por meio das expressões anteriores, é possível encontrar uma forma concreta da equação (3.1.5), e é nesse intuito que vai-se estabelecer a análise a seguir. Dentro do contexto elaborado em torno à aproximação que está-se considerando, o grupo de variáveis mencionado pode-se assumir como se fosse conformado por um número K de sítios ao redor de um outro único sítio central, o qual, por sua vez, é primeiro vizinho dos primeiros. Entretanto deve-se levar em conta que a influência entre os extremos pode se desprezar, fato que pode ser esboçado para um caso em uma dimensão segundo comentado a seguir: Em termos da probabilidade condicional $P(a|bc)$, de obter a tendo certeza com respeito à presença dos estados b, c nos seus primeiros vizinhos consecutivos, satisfaz-se o seguinte

$$P(abc) = \frac{P(bc)P(ab)}{P(b)} \quad (7.1.3)$$

o que quer dizer desprezou-se a influencia mútua de c e a . Generalizando (7.1.3) para grupos formados por um sítio central e seus primeiros vizinhos, pode-se escrever

$$P_{1(2)}(\sigma_i) \prod_{l=1}^K \frac{P(\sigma_i, \sigma_l)}{P(\sigma_i)}, \quad (7.1.4)$$

isto é, está-se considerando a probabilidade da variável do sítio i ser σ_i e estar contornada por $\{\sigma_1, \dots, \sigma_l, \dots, \sigma_K\}$, sendo K o número de primeiros vizinhos. O anterior corresponde à aplicação concreta para o modelo atualmente tratado, sempre que se assumir para K o valor 4, correspondente a uma rede quadrada em duas dimensões.

As seguintes definições possibilitam uma escrita mais conveniente dos resultados:

$$\begin{aligned} x_1 &= P_1(+) = \frac{1}{2}(1 + m_1) ; & y_1 &= P_1(-) = \frac{1}{2}(1 - m_1) \\ x_2 &= P_2(+) = \frac{1}{2}(1 + m_2) ; & y_2 &= P_2(-) = \frac{1}{2}(1 - m_2) \\ z &= P(++) = \frac{1}{4}(1 + m_1 + m_2 + r) ; & w &= P(--)= \frac{1}{4}(1 - m_1 - m_2 + r) \\ v_1 &= P(+-) = \frac{1}{4}(1 + m_1 - m_2 - r) ; & v_2 &= P(-+) = \frac{1}{4}(1 - m_1 + m_2 - r) . \end{aligned}$$

Assim, pode-se escrever a equação (5.3.7) em forma explícita para o modelo, segundo o qual é preciso levar em conta que as médias são tomadas sobre todas as configurações possíveis que o estado do sistema, σ , pode adotar.

Vamos supor o caso em que a variável de um sítio i na sub rede 1, possua o valor 1, e igualmente, que estiver contornada da forma: $\sigma_{i+\delta} = -1 \forall \delta : \sigma_{i+\delta} \in \mathcal{V}^{(1)}(\sigma_i)$, com $\mathcal{V}^{(1)}(\sigma_i)$ como o conjunto de primeiros vizinhos de σ_i para o caso de uma rede quadrada (i.e., $K = 4$). Essa configuração oferece uma contribuição para as médias que em termos das variáveis previamente definidas escreve-se como v_1^4/x_1^3 . Se para um único δ' tivesse-se $\sigma_{i+\delta'} = 1$, ao redor do sítio, então, teria-se $v_1^3 z^1/x_1^3$. No entanto deve-se levar em conta que tem-se K possíveis lugares nos que essa $\sigma_{i+\delta'}$ poderia estar, e assim, ao final obtém-se uma contribuição da forma

$$4 \frac{z^1 v_1^3}{x_1^3} . \quad (7.1.5)$$

Prosseguindo de igual maneira com os demais termos para todas as possíveis configurações, e levando em conta as equações (5.3.7), obtemos,

$$\frac{dm_1}{dt} = -m_1 + \sum_{l=0}^K \binom{K}{l} C_l^1 \left[\frac{z^l v_1^{k-l}}{x_1^{K-1}} + \frac{v_2^l w^{k-l}}{y_1^{K-1}} \right] , \quad (7.1.6)$$

$$\frac{dm_2}{dt} = -m_2 + \sum_{l=0}^K \binom{K}{l} C_l^2 \left[\frac{z^l v_2^{k-l}}{x_2^{K-1}} + \frac{v_1^l w^{k-l}}{y_2^{K-1}} \right] , \quad (7.1.7)$$

onde $C_l^{1,2} = \tanh[-J\beta_{1,2}(2l - K)]$. O fator $\binom{K}{l}$ deve-se a este assumir o valor do número total de termos surgindo de uma possível relocação nas posições dos elementos de $\mathcal{V}^{(1)}(\sigma_i)$, para uma configuração conformada por um certo número de vizinhos $\sigma_{i+\delta}$ tomando valor positivo (que é, de fato, o valor da l). Isto é por que o binômio, ao ser o número de possíveis subconjuntos de l elementos dentre um total de K , pode-se considerar como sendo análogo às possibilidades de localizar um mesmo número de l elementos num total de K sítios, o qual corresponde ao caso em questão. Neste caso K é a quantidade de elementos em $\mathcal{V}^{(1)}(\sigma_i)$, e como já fora dito, l é o número desses que assumem um valor positivo.

Para a correlação de dois sítios tem-se:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{d}{dt} \langle \sigma_i \sigma_j \rangle = -2r + \sum_{l=0}^K \binom{K}{l} \left\{ D_l^1 \left[\frac{z^l v_1^{K-l}}{x_1^{K-1}} + \frac{v_2^l w^{K-l}}{y_1^{K-1}} \right] + D_l^2 \left[\frac{z^l v_2^{K-l}}{x_2^{K-1}} + \frac{v_1^l w^{K-l}}{y_2^{K-1}} \right] \right\}. \quad (7.1.8)$$

Na última equação, fez-se $D_l^{1(2)} = \frac{(2l-K)}{K} C_l^{1(2)}$, devido que, vindo do termo

$$\left\langle \sigma_j \tanh \left[-J\beta_{1(2)} \sum_{\delta} \sigma_{i+\delta} \right] \right\rangle, \quad (7.1.9)$$

onde a diferença da expressão para $m_{1(2)}$, aparece o fator $\sigma_{j(i)}$ na frente da média das taxas $w_{i(j)}(\sigma)$, razão pela qual é preciso renormalizar o binômio por meio do termo em questão. Isto é, se não se tiver o $\sigma_{j(i)}$, cada uma das possíveis reconfigurações para um l determinado aporta positivamente (assumindo o vizinho fixo como sendo positivo), e portanto vai-se ter uma quantidade total de relocações dada pelo binômio (como no caso para as $m_{1(2)}$). No entanto, o sinal que agora aparece como consequência da $\sigma_{j(i)}$, faz algumas das contribuições serem negativas, reduzindo o total de configurações.

A forma tomada pelas equações (7.1.6), (7.1.7), (7.1.8), pode ser pensada a partir desde uma outra abordagem: Primeiro, ao considerar a correlação $\langle \sigma_i, \sigma_j \rangle$ pode-se focar o estudo na σ_i ; logo, impondo um par da forma $\sigma_i = -1$, $\sigma_j = -1$, com σ_i um elemento da sub rede 1 e σ_j o correspondente para a sub rede 2, e buscar as diferentes contribuições vindo das possíveis configurações dos vizinhos mais próximos à variável em questão, todavia, levando sempre em conta que o par considerado deve permanecer fixo. Agora vai-se considerar um determinado número l de vizinhos tais que $\sigma_{i+\delta} = 1$. O número de possíveis relocações para esta configuração, é

$$\frac{(K-1)!}{l!(K-1-l)!} = \binom{K-1}{l}, \quad (7.1.10)$$

que deve vir junto com o peso na aproximação de pares,

$$\frac{v_2^l w^{K-l}}{y_1^{K-1}}, \quad (7.1.11)$$

e isso todo junto com um -1 na frente devido ao σ_j ser negativo.

Em (7.1.10) tomo-se cuidado em reduzir em um o número total de sítios a disposição, já que o restante é ocupado pela σ_j que permanece fixa. No entanto, uma contribuição igual a (7.1.11) obtém-se no caso de ter um par $\langle \sigma_i, \sigma_j \rangle$, com $\sigma_i = -1$ e $\sigma_j = 1$, para qualquer uma das configurações onde outros $l-1$ dentre os $\sigma_{i+\delta} \in \mathcal{V}^{(1)}(\sigma_i)$ fossem positivo. Porém, deve-se levar em conta, agora as contribuições serão positivas, sendo de igual forma positivo o σ_j . Se se quiser usar o mesmo l que foi usado nas equações (7.1.10),(7.1.11), tivesse-se que introduzir esse reduzido em um (o restante sendo usado pela σ_j), e usar o mesmo $K-1$ em forma equivalente que para o caso antes visto. Por tanto, tem-se

$$\binom{K-1}{l-1} = \frac{(K-1)!}{(l-1)!(K-l)!}, \quad (7.1.12)$$

e assim, no total

$$\begin{aligned}
-\binom{K-1}{l} + \binom{K-1}{l-1} &= \frac{(K-1)!}{(l-1)!(K-l)!} - \frac{(K-1)!}{l!(K-1-l)!} \\
&= \frac{(K-1)!}{(l-1)!(K-l-1)!} \left[\frac{l-K+l}{l(K-l)} \right] \\
&= \frac{(K-1)!}{l!(K-l)!} (2l-K) \\
&= \frac{K!}{l!(K-l)!} \frac{2l-K}{K} \\
&= \binom{K}{l} \frac{2l-K}{K}.
\end{aligned} \tag{7.1.13}$$

Como é de se esperar, os coeficientes $C_l^{1(2)}$ e $D_l^{1(2)}$ tomam um rol importante nas condições de simetria de modelo, razão pela qual sugere-se notar que

$$\begin{aligned}
C_{K-l}^{1(2)} &= \tanh [-J\beta_{1(2)}(2(K-l)-K)] \\
&= \tanh [J\beta_{1(2)}(2l-K)] = -\tanh [-J\beta_{1(2)}(2l-K)] \\
&= -C_l^{1(2)},
\end{aligned} \tag{7.1.14}$$

e

$$D_{K-l}^{1(2)} = \frac{1}{K} [2(K-l)-K] C_{K-l}^{1(2)} = -\frac{1}{K} (2l-K) C_{K-l} = \frac{1}{K} (2l-K) C_l^\alpha = D_l^\alpha, \tag{7.1.15}$$

o que é importante, dado que a adoção da “*simetria up-down*” no modelo, deve em igual forma se refletir nessa abordagem. Uma inversão em todos os spins traz consigo a seguinte mudança no binômio

$$\binom{K}{K-l}, \tag{7.1.16}$$

já que $K-l$ é agora o número de vizinhos de σ_i que são positivos. No entanto, esse fator de fato coincide com o original. Por outro lado, a soma sobre primeiros vizinhos que aparece dentro do argumento da tangente joga um sinal “ $-$ ” na frente de $C_l^{1(2)}$, o qual, segundo (7.1.14) pode-se escrever como $C_{K-l}^{1(2)}$. O x_1 involucrado no primeiro termo ao começo, vira y_1 , e em forma equivalente, $v_1^{K-l} \rightarrow v_2^{K-l}$, e $z^l \rightarrow w^l$. Portanto o primeiro termo agora faz o papel da segundo com a mudança nos índices $l \rightarrow K-l$ e vice-versa. Dessa forma a equação obtida logo após a inversão é idêntica a (7.1.6) ou (7.1.7), salvo o índice $K-l$ que toma lugar em vez de l . Assim somente tem que se mudar o índice da somatória $l \rightarrow K-l$ para recuperar a equação original e satisfazer a invariância. Na equação correspondente com r , tem-se duas somas sobre primeiros vizinhos, razão pela qual os sinais cancelam-se e é necessário mudar o índice da somatória.

Casos para os quais $m_1 = m_2 = 0$ são soluções do estado estacionário. Isto pode ser visto da seguinte maneira. Já que $x_{1(2)} = y_{1(2)} = 1/2$; $z = w = 1/4(1+r)$; $v_1 =$

$v_2 = 1/4(1 - r)$, então

$$\begin{aligned}
0 &= \sum_{l=0}^K \binom{K}{l} C_l^{1(2)} (z^l v_1^{K-l} + v_2^l w^{K-l}) \\
&= \sum_{l=0}^K \binom{K}{l} C_l^{1(2)} z^l v_1^{K-l} - \sum_{l=0}^K \binom{K}{l} C_{K-l}^{1(2)} v_1^l z^{K-l} \\
&= \sum_{l=0}^K \binom{K}{l} C_l^{1(2)} z^l v_1^{K-l} - \sum_{l=K}^0 \binom{K}{K-l} C_l^{1(2)} v_1^{K-l} z^l. \tag{7.1.17}
\end{aligned}$$

O segundo termo da última equação é igual ao primeiro, mudando só a ordem na que os demais termos são considerados dentro da soma.

Para r nesse mesmo regime obtêm-se

$$2 \cdot 2^{1-K} r = \sum_{l=0}^K \binom{K}{l} (z^l v_1^{K-l} + v_1^l w^{K-l}) (D_l^1 + D_l^2), \tag{7.1.18}$$

e fazendo $D_l = D_l^1 + D_l^2 = D_{K-l}^1 + D_{K-l}^2 = D_{K-l}$, tem-se

$$\begin{aligned}
2^{1-K} r &= \sum_{l=0}^K \binom{K}{l} z^l v_1^{K-l} D_l \\
&= \sum_{l=0}^K \binom{K}{l} \frac{(1+r)^l}{2^{2l}} \frac{(1-r)^{K-l}}{2^{2(K-l)}} D_l \\
&= \sum_{l=0}^K \binom{K}{l} \frac{1}{2^{2K}} (1+r)^l (1-r)^{K-l} D_l \rightarrow \\
r &= \frac{1}{2^{K+1}} \sum_{l=0}^K \binom{K}{l} (1+r)^l (1-r)^{K-l} D_l. \tag{7.1.19}
\end{aligned}$$

7.2 Resultados numéricos: Campo Médio

Dentro do marco da aproximação que está sendo considerada, a qual despreza as correlações entre flutuações de sítios afastados além da primeira vizinhança, foram obtidos os resultados que apresentam-se em seguida.

Numa forma geral, os resultados encontrados por meio deste método ratificam os que temos encontrado a partir das simulações de Monte Carlo, refletindo assim um comportamento de natureza equivalente, uma vez levadas em consideração as condições próprias de cada um dos métodos. Dessa forma, a figura 7.1, mostra as curvas da magnetização nas duas subredes junto com a correspondente para a função de correlação entre dois sítios vizinhos.

Figura 7.1: $T_2 = 2, 0$. Magnetização e correlação de pares versus T_1 .

O primeiro que se destaca é o realce das características apresentadas, fazendo um maior ênfase no decaimento para zero apresentado pelas magnetizações na temperatura crítica, a qual divide as fases ferromagnética e paramagnética, caracterizadas em forma respectiva pelo alinhamento comum entre os spins das duas subredes, e pela desordem que abrange a rede em forma geral. Pensando num percurso de temperaturas realizado a partir de valores baixos, a anulação da magnetização acontece para valores iguais de temperatura nas duas subredes, tornando assim nulo o parâmetro de ordem, que antes compreendia um como o seu valor, fato por sua vez característico da fase ferromagnética e em contraposição com o valor zero da fase paramagnética, que é própria para altas temperaturas.

Por sua parte, a correlação de pares r mostra para temperaturas baixas um comportamento em estreita relação com uma alta dependência no estado adotado pelas variáveis vizinhas, em forma tal que nesse regime assume valores próximos à unidade. Porém, nas vizinhanças da temperatura crítica a sua magnitude apresenta uma diminuição abrupta, a qual, embora continue diminuindo, é interrompida bruscamente antes de se anular totalmente. Isso quer dizer que somente para temperaturas infinitas, bem seja numa das subredes ou bem seja nas duas, as transições entre estados irão se fazer independentes do estado adotado nas vizinhanças. Isso tudo segue-se em decorrência do fator $\beta \sum \sigma_{i+\delta}$ que age dentro das taxas de transição.

O comportamento da produção de entropia para regimes de temperatura análogos aos considerados na análise dos resultados de Monte Carlo são apresentados nas figuras 7.2, 7.3 e 7.4. Resulta importante levar em conta que as temperaturas que definem cada um desses regimes vai mudar com respeito aos anteriores devido a que a temperatura crítica do sistema em equilíbrio, que atua como o parâmetro

Figura 7.2: $T_2 = 2$ Produção de entropia e derivada versus T_1 ; temperaturas baixas.

que discrimina os diferentes domínios, é igualmente diferente e isto por sua vez é devido a que os dois métodos correspondem com abordagens distintas (cada uma fazendo suposições próprias sobre as quais implementar o modelo) para defrontar o problema.

Esses resultados permitem vislumbrar em forma clara a divergência que toma lugar quando a temperatura assume o valor crítico. A derivada da produção de entropia vê-se caracterizada por um salto cuja magnitude cresce com a diferença entre as temperaturas fixa e a crítica do modelo em equilíbrio. Essa natureza apresentada pode ser entendida da forma como é esboçada a seguir. Para $T_2 \approx T_c^0$ (indicando por meio do 0 a condição de equilíbrio), a produção de entropia torna-se nula com pendente zero para temperaturas próximas de $T_1 = T_c^0$ e, logo em seguida, há de adotar magnitudes maiores. Entretanto, dados a adoção feita com respeito ao máximo adquirido pela derivada da produção de entropia para a temperatura crítica, dentro de um percurso de variações crescentes de temperatura, assim como a magnitudes pequenas de uma produção de entropia que de fato faz-se cada vez maior, um salto na derivada, que nesse ponto começa a adquirir valores positivos, somente seria possível mediante uma divergência semelhante na própria produção de entropia. Segundo o anterior, poderia-se pensar que fazendo T_2 justamente T_c^0 , a derivada não apresentaria um salto perceptível. Por outro lado, para uma temperatura longe de T_c^0 , começa-se a apresentar o salto na derivada, na medida de que nessas condições a produção de entropia, ao ser maior que zero, pode ter um declino abrupto da sua pendente.

Dentro das características compartilhadas pelos resultados adquiridos por meio de Monte Carlo e os aqui apresentados, encontra-se a forma como a relação entre a

Figura 7.3: $T_2 = 2.85 \approx T_c^0$ Produção de entropia e derivada versus T_1 ; temperaturas próximas à crítica.

temperatura fixa T_2 e a temperatura crítica do sistema em equilíbrio T_c^0 impõe as propriedades de concavidade das curvas apresentadas. Dessa forma, enquanto para temperaturas $T_2 \leq T_c^0$ o máximo apresentado pela derivada da produção de entropia adquire somente um caráter local, no caso contrario esse passa a ser global.

O gráfico elucidando o comportamento da produção de entropia para um valor da temperatura fixa T_2 tendendo para infinito, apresenta-se na figura 7.5, no qual foram consideradas as curvas obtidas por meio da simulação de Monte Carlo como também os resultados da aproximação de campo meio. Uma temperatura investida por essas características, reflete-se na interação entre o sistema e o reservatório térmico correspondente, por médio de uma taxa de transição que adota a forma

$$w_i^{1,2}(\sigma) = \frac{1}{2}, \quad (7.2.1)$$

fazendo que as transições entre estado na subrede em questão desliguem-se da dependência nos vizinhos, e sendo tais que, aliás, acontecem ou não com igual probabilidade (7.2.1). Essa forma das distribuições das probabilidades de transição, impede a obtenção do estado ferromagnético ainda para temperaturas muito baixas (finitas, porém) em T_1 , já que esse estado somente é possível de se estabelecer mediante uma forte interação entre os sítios das duas subredes. Isto quer dizer, que para qualquer temperatura T_1 diferente de zero, a temperatura T_2 regendo a outra subrede é o suficientemente alta como para impor o estado paramagnético no sistema.

Para a produção de entropia, o fato anterior implica que esta se verá limitada a decrescer a partir da divergência característica das baixas temperaturas, e até $T_1 \rightarrow$

Figura 7.4: $T_2 = 4.0$ Produção de entropia e derivada versus T_1 ; temperaturas altas.

∞ , momento no qual tornaria-se nula. No que corresponde com a derivada da produção de entropia, enxerga-se que essa acompanha a incessante busca do zero que para esse caso caracteriza a produção de entropia.

7.3 Estabilidade da solução estacionária

Com o intuito de caracterizar o espaço de fase do modelo considerado, aborda-se a estabilidade do sistema com base nas expressões decorrentes da equação mestra, para as grandezas físicas que permitem descrever a transição de fase que toma lugar. Dessa forma, ao voltar para o conjunto de equações diferenciais assim surgido, vê-se que este pode ser reduzido a um sistema considerando somente duas equações. Em forma concreta, por meio das variáveis m_1 e m_2 pode-se analisar a estabilidade dos estados, recuperando o relevante a r somente num momento posterior. Apesar de que o parâmetro de ordem para o sistema estudado é

$$m_f = (m_1 + m_2)/2, \quad (7.3.1)$$

vê-se que ele vai se anular sempre que tanto m_1 como m_2 forem zero, resultando estritamente dessa maneira devido que as interações que estão-se considerando no modelo correspondem com um comportamento ferromagnético, fato estabelecido mediante a adoção positiva da constante de interação J que é envolvida na energia. Portanto, o diagrama de fase pode-se estudar por meio das grandezas m_1, m_2 sem recorrer diretamente a m_f . Levando em consideração o anterior, vamos assumir o sistema de equações como conformado por $\{m_1, m_2\}$, tomando r como um parâmetro

Figura 7.5: $T_2 \rightarrow \infty$ Produção de entropia e derivada versus T_1 ; temperatura fixa tendendo para infinito.

e operando recursivamente com o intuito de aprimorar os posteriores valores de cada uma das grandezas. Isto será feito partindo das derivadas das equações (7.1.6), (7.1.7), (7.1.8) avaliadas no ponto crítico. Segundo isto

$$\left. \frac{d}{dt} m_1 \right|_{m_{1e}, m_{2e}} = -m_{1e} + f_1(K) = -m_{1e} + \left\{ \sum_{l=0}^K \binom{K}{l} C_l^1 \left[\frac{z^l v_1^{k-l}}{x_1^{K-1}} + \frac{v_2^l w^{k-l}}{y_1^{K-1}} \right] \right\} \bigg|_{m_{1e}, m_{2e}}, \quad (7.3.2)$$

$$\left. \frac{d}{dt} m_2 \right|_{m_{1e}, m_{2e}} = -m_{2e} + f_2(K) = -m_{2e} + \left\{ \sum_{l=0}^K \binom{K}{l} C_l^2 \left[\frac{z^l v_2^{k-l}}{x_2^{K-1}} + \frac{v_1^l w^{k-l}}{y_2^{K-1}} \right] \right\} \bigg|_{m_{1e}, m_{2e}}, \quad (7.3.3)$$

portanto, os diferentes elementos do jacobiano envolvido são

$$\frac{d}{dm_1} f_1(K) = \sum_{l=0}^K \binom{K}{l} \frac{C_l^1}{2^K} (1+r)^l (1-r)^{K-l} \left[\frac{l}{1+r} - \frac{K-1}{1-r} - (K-1) \right], \quad (7.3.4)$$

$$\frac{d}{dm_2} f_1(K) = \sum_{l=0}^K \binom{K}{l} \frac{C_l^1}{2^K} (1+r)^l (1-r)^{K-l} \left[\frac{l}{1+r} - \frac{(K-l)}{1-r} \right], \quad (7.3.5)$$

$$\frac{d}{dm_2} f_2(K) = \sum_{l=0}^K \binom{K}{l} \frac{C_l^2}{2^{K+1}} (1+r)^l (1-r)^{K-l} \left[\frac{l}{1+r} - \frac{K-1}{1-r} - (K-1) \right], \quad (7.3.6)$$

$$\frac{d}{dm_1} f_2(K) = \sum_{l=0}^K \binom{K}{l} \frac{C_l^2}{2^K} (1+r)^l (1-r)^{K-l} \left[\frac{l}{1+r} - \frac{(K-l)}{1-r} \right]. \quad (7.3.7)$$

$$(7.3.8)$$

No entanto, deve-se perceber que cada uma das equações para as derivadas das $m_{1(2)}$, a primeira ordem de aproximação, satisfaz:

$$\frac{d\delta m_{1(2)}}{dt} = \lambda \delta m_{1(2)}; \quad \lambda_{1(2)} = f_{1(2)}(K), \quad (7.3.9)$$

onde os parâmetros $\lambda_{1(2)}$ são determinados a partir da equação característica do jacobiano correspondente com o sistema anterior. Isto é:

$$|J|_{m_{1e}, m_{2e}} = \left| \begin{array}{cc} j_{11} - \lambda_{1(2)} & j_{12} \\ j_{21} & j_{22} - \lambda_{1(2)} \end{array} \right|_{m_{1e}, m_{2e}} = 0, \quad (7.3.10)$$

ou

$$\begin{aligned} (\lambda_{1(2)}^2 - T\lambda_{1(2)} + \Delta)_{m_{1e}, m_{2e}} &= 0; \\ T &= j_{11} + j_{22}; \Delta = j_{11}j_{22} - j_{21}j_{12}, \end{aligned} \quad (7.3.11)$$

escrevendo na segunda linha em forma respectiva o traço assim como o determinante do jacobiano.

Assim, satisfaz-se

$$\delta m_f(t) \propto e^{\lambda_f t}, \quad (7.3.12)$$

e assim, de igual modo, a perda da estabilidade sofrido por cada estado estacionário caracteriza-se pela transição $\lambda_f < 0 \rightarrow \lambda_f > 0$. Especificando, a estabilidade no estado paramagnético impõe condições de modo que λ_f adquiere valores negativos; o passo para a fase ferromagnética é por sua vez sinalizado por valores positivos; portanto é factível etiquetar o ponto crítico como esse para o qual λ_f é identicamente nulo. No entanto, como fora discutido, o comportamento de m_f em condições próximas à criticalidade, é da mesma maneira esclarecido ao considerar em forma conjunta o correspondente para cada um dos $m_{1(2)}$. Portanto é tão valido um estudo levado a cabo usando como base as transições $\lambda_1 < 0 \rightarrow \lambda_1 > 0$, $\lambda_2 < 0 \rightarrow \lambda_2 > 0$,

Figura 7.6: Diagrama de fases para diferentes métodos.

como a previamente comentada. Resumindo, o comportamento crítico do sistema pode ser caracterizado mediante a imposição das condições

$$\lambda_1 = \lambda_2 = 0. \quad (7.3.13)$$

Dessa maneira, dadas as anteriores equações, e um valor inicial arbitrário de r junto com uma temperatura T_1 fixa, é possível obter a temperatura T_2 do ponto crítico nessa configuração, e usar esta para determinar uma segunda proposta do valor de r , seguindo esse procedimento iterativamente até obter resultados satisfatórios das duas.

Nesse ponto, uma vez tratadas as características de estabilidade, assim como usando o procedimento esboçado no parágrafo anterior, considera-se o diagrama de fase do sistema, que visa estabelecer dentro do espaço de configurações as diferentes regiões caracterizadas pelas fases ferromagnética e paramagnética. Isto é aqui apresentado levando em conta os dois métodos considerados no trabalho, cálculos na aproximação de campo médio, e simulações segundo Monte Carlo. Os resultados resumem-se na figura 7.6. No concernente aos resultados de campo médio, a linha crítica calculou-se seguindo dois procedimentos: Um deles consistiu em localizar a temperatura mínima para a qual as magnetizações tornavam-se nulas; o outro foi feito a partir do critério de estabilidade discutido.

Apesar de que as curvas respectivas para os dois métodos numéricos utilizados não coincidem totalmente, apresentam um comportamento completamente análogo que reflete a dependência da criticalidade em relação ao par de temperaturas T_1 , T_2 . Essa não correspondência entre os dados acaba sendo natural levando em conta as diferenças entre os dois processos: Um desses é de fato uma aproximação que trunca

Figura 7.7: Diagrama de fases para Monte Carlo.

os efeitos das correlações entre flutuações de probabilidade condicionais além dos primeiros vizinhos, e o qual por outro lado considera uma rede de tamanho infinito; enquanto o restante corresponde com o cálculo numérico do modelo considerado, o qual é influenciado pela periodicidade surgida das condições de fronteira que são impostas em forma tal que as divergências obtidas no limite termodinâmico vêm-se atenuadas. Além disso, deve-se considerar a incerteza concernente ao erro presente no cálculo de cada uma das temperaturas críticas dentro do contexto de Monte Carlo, segundo fora comentado durante a discussão em torno das figuras 6.5 e 6.4. Aliás, como pode ser conferido em maior detalhe na figura 7.7, as mudanças que seriam contempladas não implicariam alterações relevantes às curvas apresentadas na figura 7.6.

O diagrama de fase é simétrico respeito o eixo $T_1 = T_2$, como era de se esperar dada a forma equivalente como os reservatórios agem com respeito às sub redes respectivas, as quais são por sua vez atreladas em forma tal de não alterar a homogeneidade translacional. É dizer que, na realidade, a equivalência entre as temperaturas variável e fixa envolve uma simetria, diante a troca das temperaturas entre reservatórios. A dita homogeneidade espacial é somente possível em decorrência da forma como a interação com os vizinhos é imposta no modelo, já que isso permite levar a cabo a troca dos subíndices nas subredes sem produzir alterações.

Os comentários anteriores colocam em evidência as propriedades de homogeneidade e isotropia que foram usadas durante o desenvolvimento teórico das relações de campo médio, as quais acabam sendo um reflexo das simetrias translacional e *up-down*.

Do diagrama de fase enxerga-se um comportamento do ponto crítico que, para va-

lores o suficientemente baixos de uma das temperaturas, é aproximadamente constante em relação à outra. Assim, a criticalidade somente precisa de valores elevados na que é mantida fixa. À medida que T_2 vai-se incrementando, o comportamento crítico cada vez vai depender de valores menores de T_1 , o qual, segundo a figura 7.6, acontece em forma aproximadamente linear, até que, para valores o suficientemente elevados de T_2 , reflete-se o comportamento obtido para valores baixos, a saber, a independência com respeito à outra temperatura, que nesta ocasião corresponde a T_1 , em concordância com a simetria que comentava-se acima.

Capítulo 8

Conclusões

Ao longo deste trabalho caracterizaram-se diferentes aspectos de um modelo irreversível estabelecido seguindo as características próprias de um modelo de Ising sinético, que visa a descrição de um sistema magnético conformado por diversos elementos numa rede regular em d dimensões, e os quais estão submetidos à ação de uma dinâmica ajustada segundo os requerimentos desejados.

Com esse intuito, escolheram-se, uma rede quadrada contando em cada sítio com uma variável estocástica. As interações entre elementos da rede foram restritas aos primeiros vizinhos, estando, por outro lado, sob a ação de dois banhos térmicos a temperaturas diferentes em contato com sítios de uma rede constituída por duas subredes discriminados segundo as janelas brancas e pretas de uma mesa de xadrez, impondo assim a dinâmica que rege o sistema. Cada um dos banhos térmicos agia prescrito pela proposta de Glauber para o modelo de Ising.

Em decorrência da presença das duas dinâmicas em competição, o sistema é caracterizado com um comportamento de não-equilíbrio, na medida que estão presentes correntes não nulas de probabilidade para os estados do sistema, o qual é próprio dos sistemas nos quais há a presença de processos irreversíveis a nível microscópico. No intuito de levar em conta essa irreversibilidade, propôs-se uma análise baseada na produção de entropia, grandeza que age em forma análoga a uma medida da distância com respeito ao equilíbrio à qual o sistema encontra-se.

Diferentemente à produção de entropia, outras grandezas estatísticas intimamente ligadas aos momentos da distribuição de probabilidades não exprimem em forma completa toda a riqueza imbuída nos sistema fora do equilíbrio. No entanto, por meio do seu estudo, é possível obter informação concernente ao comportamento crítico do sistema e das possíveis transições de fase que tomam lugar ao percorrer diferentes regiões do espaço de configurações. Por esse motivo, uma grande parte da análise foi baseada nos resultados obtidos para essas grandezas também.

A ênfase fundamental para a análise foi colocada sobre resultados de caráter numérico que permitiram, por um lado, conferir o desenvolvimento analítico construído em redor aos sistemas mais gerais e os quais abrangem aquele que aqui foi considerado, porém, também elucidar possíveis panoramas com respeito à forma de tratar

sistemas apresentando características localizadas fora das que compõem o marco do por enquanto tratável em forma analítica, e que mantém uma ligação próxima ao que aqui foi tratado.

Esses resultados numéricos foram adquiridos mediante uma implementação de uma simulação delineada pelas condições próprias do método de Monte Carlo, como também concretizando os resultados analíticos obtidos por meio de aproximação de campo médio de pares, no qual a influência das correlações entre flutuações de spins, dentro do concernente à probabilidade, é truncada a partir do conjunto além dos primeiros vizinhos. Agindo dessa forma foi possível comparar os resultados dos dois métodos, os quais por sua vez foram contrastados com resultados de natureza analítica, que consideram o sistema mediante o uso de um modelo unidimensional.

Analizando a magnetização, foi possível elucidar a presença de duas fases em diferentes regiões do espaço de configurações, uma correspondendo à fase paramagnética enquanto a outra correspondendo à ferromagnética. Nesse sentido, a transição viu-se regida pelos valores das duas temperaturas, T_1 e T_2 , associadas aos dois banhos térmicos. Fixando-se o valor de uma das temperaturas (T_2), variamos a outra temperatura (T_1). Denominamos de temperatura crítica o valor da temperatura T_1 para a qual se dá a transição paramagnética-ferromagnética. Vale notar que estamos nos referindo a uma transição de fase de não-equilíbrio entre estados estacionários de não-equilíbrio que têm características de ordenamento ferromagnético similares aos sistemas de equilíbrio, embora o sistema considerado aqui seja de não-equilíbrio, i. e., irreversível.

O diagrama de fases foi obtido tanto por meio de Monte Carlo, procurando o valor das temperaturas para a qual os cumulantes de Binder faziam-se independentes do comprimento da rede; como por meio de campo médio, que permitiu obter uma descrição quantitativa das condições necessárias para a transição, e também encontrando o valor das temperaturas para o qual o valor as magnetizações nas duas sub redes tornava-se nulos. A partir desses dados encontraram-se resultados que conservam uma estreita relação entres si.

Em relação a simetria presente no sistema, o comportamento da magnetização em cada uma das duas subredes, por meio das quais identificou-se o parâmetro de ordem, possibilitou relacionar o valor da temperatura crítica relacionando-a à transição de fase, com uma também presente quebra da simetria, já que o comportamento das três grandezas comentadas elucidou a presença de desordem para uma das fases envolvidas, que por sua vez é consequente com estados paramagnéticos; enquanto a outra, uma fase ferromagnética, presente em forma simultânea em cada sub rede, pode ser relacionada com estados que não respeitam mais a simetria presente nos estados de desordem, devido a que o alinhamento dos spins em uma direção com características não equivalente às demais.

O método de Monte Carlo, restrito a considerar redes de comprimento finito, viu-se agindo em forma complementar com a teoria de escala finita, que propõe o cumulante de Binder como uma grandeza que pode ser utilizada para encontrar pontos críticos em sistemas que não compreendem condições termodinâmicas. Dessa forma conseguiram-se calcular os valores das temperaturas críticas dentro da margem de

erro aceitável, salvando inconvenientes inerentes à natureza numérica do cálculo de outras grandezas como a magnetização.

Analisando tanto a produção de entropia como a sua derivada, conseguiu-se concretizar a natureza irreversível de não equilíbrio do sistema defrontado, contextualizando dentro do marco por esta criado as transições de fase e o comportamento crítico do sistema. Nesse sentido, encontrou-se que as curvas da produção de entropia, para o sistema considerado, permitem identificar fatores como a existência de correntes de probabilidade e transições irreversíveis entre estados a nível microscópico. Por outro lado, ainda dentro desse contexto, viu-se como por meio da concavidade da produção de entropia é possível exprimir informação com respeito à região do espaço de parâmetros dentro da qual encontra-se o sistema.

Por outra parte a derivada da produção de entropia forneceu informação com respeito às leis de escala satisfeitas pelo modelo. Fato que foi estabelecido por meio do estudo dos máximos desta grandeza que eram alcançados nas proximidades do ponto crítico. Assim, encontrou-se que a forma na que a derivada tende para um comportamento divergente no ponto crítico, um crescimento que é condizente com uma dependência logarítmica.

Além disso, encontramos comportamentos universais como aquele do cumulante de Binder que estão de acordo com o encontrado no modelo de Ising de equilíbrio. Esse resultado está em acordo com a conjectura de Grinstein et al. Concluindo, a nossa investigação aponta que o estudo do comportamento da produção de entropia nas vizinhanças do ponto crítico é relevante e sua derivada mostra um comportamento crítico que só pode ser observado em sistemas irreversíveis.

Numa forma geral, pode-se dizer que a bateria de métodos usada conforma um conjunto compreendendo as características necessárias para uma completa descrição de sistemas apresentando transições de fase de não-equilíbrio. No entanto, o problema fica aberto a possíveis generalizações ou a ser complementado, como por exemplo mediante a incorporação de interações anti-ferromagnéticas entre vizinhos, ou uma comparação com resultados provenientes de redes com estruturas e geometrias diferentes e com resultados ainda mais apurados. Nesse sentido, introduzir outro tipo de dinâmica também poderia aportar informação valiosa.

Referências Bibliográficas

- [1] P. W. Bridgman, *The nature of thermodynamics*. Harvard University Press, 3 ed., 1943.
- [2] P. Glansdorff and I. Prigogine, *Thermodynamic theory of structure, stability and fluctuations*. Wiley, 1971.
- [3] R. P. Rastogi, *Introduction to nonequilibrium physical chemistry*. Amsterdam: Elsevier, 2008.
- [4] R. Haase, “Thermodynamisch-phänomenologische theorie der irreversiblen prozesse,” *Ergeb. Exact. Naturw*, vol. 26, p. 56, 1952.
- [5] S. R. de Groot and P. Mazur, *Non-Equilibrium Thermodynamics*. Dover Publications, 1984.
- [6] L. Onsager, “Reciprocal relations in irreversible processes,” *Phys. Rev.* , vol. 37, no. 401, 1931.
- [7] P. Glansdorff and I. Prigogine, *Introduction to Thermodynamics of irreversible processes*. Interscience Publishers, 1995.
- [8] J. Schnakenberg, “Network theory of microscopic and macroscopic behavior of master equation systems,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 48, pp. 571–585, Oct 1976.
- [9] J. L. Lebowitz and H. Spohn, “A Galavotti Cohen-type symmetry in the large deviation functional for stochastic dynamics,” *J. Stat. Phys.*, vol. 95, p. 333, 1999.
- [10] C. Maes and K. Netočný, “Time-Reversal and Entropy,” *J. Stat. Phys.*, vol. 110, no. 112, 2003.
- [11] L. Crochik and T. Tomé, “Entropy production in the majority vote model,” *Phys. Rev. E*, vol. 72, no. 057103, 2005.
- [12] T. Tomé, “Entropy production in nonequilibrium systems described by a fokker-planck equation,” *Braz. J. Phys.*, vol. 36, p. 1285, 2006.
- [13] R. K. P. Zia and B. Schmittmann, “Probability currents as principal characteristics in the statistical mechanics of non-equilibrium steady states,” *J. Stat. Mech.*, no. P07012, 2007.

- [14] G. Szabo, T. Tomé, and I. Borsos, “Probability currents and entropy production in nonequilibrium lattice systems,” *Phys. Rev. E*, vol. 82, p. 011105, 2010.
- [15] T. Tomé and M. J. de Oliveira, “Entropy production in irreversible systems described by a Fokker-Planck equation,” *Phys. Rev. E*, vol. 82, no. 021120, 2010.
- [16] T. Tomé and M. J. de Oliveira, “Entropy production in nonequilibrium at stationary states,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, no. 020601, 2012.
- [17] T. Tomé, M. J. de Oliveira, and M. A. Santos, “Non-equilibrium Ising model with competing Glauber dynamics,” *J. Phys. A*, vol. 24, pp. 3677–3686, 1991.
- [18] P. L. Garrido, L. Labarta, and J. Marro, “Stationary nonequilibrium states in the Ising model with locally competing temperatures,” *J. Stat. Phys.*, vol. 49, no. 3/4, 1987.
- [19] G. Grinstein, C. Jayaprakash, and Y. He, “Statistical mechanics of probabilistic cellular automata,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 55, no. 23, 1985.
- [20] M. C. Marquez, “Reciprocal relations in irreversible processes,” *J. Phys. A*, vol. 22, pp. 4493–4497, 1989.
- [21] H. Haken, *Synergetics*. Berlin, Springer-Verlag, 1978.
- [22] G. Nicolis and I. Prigogine, *Self-organization in nonequilibrium systems*. Wiley, 1977.
- [23] T. Tomé, *Fundamentação mecânico-estatística da teoria das estruturas dissipativas em matéria condensada*. Tese de Doutorado, IFGW-Unicamp, 1987.
- [24] N. G. Kampen, *Stochastic processes in physics and chemistry*. Amsterdam: Elsevier, 3 ed., 2007.
- [25] S. R. A. Salinas, *Introduction to Statistical Physics*. Springer-Verlag, 2001.
- [26] T. Tomé and M. J. de Oliveira, *Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade*. Edusp, 2001.
- [27] M. E. Fisher, “Magnetic critical point exponents – their interrelations and measuring,” *J. App. Phys.*, vol. 38, no. 3, 1967.
- [28] M. Shang-keng, *Modern theory of critical phenomena*. W. A. Benjamin, Inc., 1976.
- [29] K. Binder and D. W. Heerman, *Monte Carlo simulation in statistical physics: An introduction*. Berlin: Springer, c1997 New York, 3 ed., 1944.
- [30] F. P. Kelly, *Reversibility and stochastic networks*. New York: Wiley, 1979.
- [31] L. Onsager, “Crystal statistics. i. a two-dimensional model with an order-disorder transition,” *Phys. Rev.*, vol. 65, pp. 117–149, Feb 1944.
- [32] R. J. Glauber, “Time-dependent statistics of the Ising model,” *J. Math. Phys.*, vol. 4, no. 2, 1963.

- [33] B. Schmittmann and F. Schmüser, “Stationary correlations for a far-from-equilibrium spin chain,” *Phys. Rev. E*, vol. 66, no. 046130, 2002.
- [34] M. E. Fisher and A. E. Ferdinand, “Interfacial, boundary, and size effects at critical points,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 19, no. 4, pp. 169–172, 1967.
- [35] D. P. Landau, “Finite-size behavior of the Ising square lattice,” *Phys. Rev. B*, vol. 13, no. 7, pp. 2997–3011, 1976.