Universidade de São Paulo
Instituto de Física

PRODUÇÃO DE ENTROPIA EM UM MODELO ESTOCÁSTICO
IRREVERSÍVEL

LEONARDO CROCHIK
ORIENTADORA: PROF. DRA. TÂNIA TOMÉ MARTINS DE CASTRO

Dissertação de mestrado apresentada ao Ins-
tituto de Física para a obtenção do título de
Mestre em Ciências

Banca examinadora:

Profa. Dra. Tânia Tomé Martins de Castro

Profa. Dra. Vera Bohomoletz Henriques

Prof. Dr. Wagner Figueiredo

São Paulo
2005

Agradecimentos

À Tânia pela orientação dedicada, atenciosa e delicada, sempre respeitando minha autonomia e, ao mesmo tempo, sempre preocupando-se com todos os detalhes do trabalho.

Ao professor Mario de Oliveira e à professora Vera Henriques pelas tantas respostas fornecidas e pelas tantas perguntas formuladas.

Aos colegas, companheiros, amigos da sala de micros Fábio, Marcus, Attila, Henrique, Leonardo Guidi, Darielder, Alexei, Tiago, Evandro, Camila, Evaldo, Marcos por incontáveis (e inclassificáveis) ajudas e apoios.

Aos funcionários do departamento de física geral pelas condições de trabalho propiciadas e pela solução de diversos pepinos (especialmente, ao pessoal da informática: Sérgio, Valdir e Sybele).

À Fapesp (processo número 02/11214-7) pelo financiamento desse trabalho.

À família pelo apoio e pela expectativa.

À Tathiana, por tudo.

Resumo

Estudamos nessa dissertação um modelo para um gás em contato com dois banhos de partículas a potenciais químicos distintos. Isso foi feito através de um modelo de gás na rede (modelo de Ising) em que esta é dividida em duas sub-redes R_1 e R_2 e a evolução temporal se dá através da competição de duas dinâmicas markovianas: uma (dinâmica A) realiza o fluxo de partículas de uma sub-rede a outra, simulando o contato com um banho térmico à temperatura T , enquanto a outra (dinâmica B) tira ou põe partículas nas sub-redes, simulando o contato com banhos de partículas a potenciais químicos μ_1 e μ_2 e temperatura T . Estudamos, através de aproximações de campo médio dinâmico e de simulações de Monte Carlo, o diagrama de fases e as propriedades críticas do modelo, obtendo comportamento crítico similar ao do modelo de Ising de equilíbrio, exceto em uma pequena região do diagrama de fases em que detectam-se fases reentrantes. Calculamos também a produção de entropia do modelo. O estudo do comportamento crítico dessa grandeza deu origem a um novo expoente crítico ζ relacionado à divergência da derivada da produção de entropia com relação à temperatura. Obtivemos $\zeta = 0$ (divergência logaritmica). Verificamos, por fim, utilizando nesse caso aproximações de campo médio, o limite de validade de dois teoremas da termodinâmica de não equilíbrio: o teorema da mínima produção de entropia e o critério universal de evolução. Com relação ao primeiro teorema, determinamos em que limites podemos considerar a dinâmica do modelo como uma dinâmica que descreve um sistema próximo a uma situação de equilíbrio termodinâmico. Com relação ao critério universal de evolução, encontramos situações para as quais o teorema aparentemente não é satisfeito. Acreditamos que esse fato se deva a um elemento de instabilidade trazido indevidamente pela aproximação (de campo médio) utilizada. A investigação dessa questão foi postergada para um próximo trabalho.

Abstract

We studied a model of a gas in contact with two baths of particles. We used a model of a gas in a lattice (Ising model) in which the net is divided in two: the sub-net R_1 and the sub-net R_2 . The system evolves in time according to the competition between two dynamics: one (dynamic A) that realizes the flow of particles from one sub-net to the other, simulating the contact with a heat bath at temperature T while the other one (dynamic B) removes or put particles in the sub-nets, simulating the contact with particle baths at chemical potentials μ_1 and μ_2 and temperature T . We studied, using mean-field approximations and Monte Carlo simulations, the phase diagram and the critical properties of the model, getting similar critical behavior to the Ising model in equilibrium, except in a small region of the phase diagram in which there are reentrant phases. We also calculated the entropy production of the model. The study of its critical behavior results in the definition of a new critical exponent ζ related to the divergence of the derivative of the entropy production with respect to the temperature. We obtained $\zeta = 0$ (logarithmic divergence). We verified, finally, using in this case mean-field approximations, the limit of validity of two theorems from nonequilibrium thermodynamics: the minimum entropy production theorem and the universal evolution criteria. Regarding the first theorem, we determined in what limits we can consider the model's dynamics as "close" to equilibrium. Regarding the universal evolution criteria, we found situations in which the theorem is apparently violated. We believe that this violation must be consequence of an improper instability element brought by the approximation (of mean-field) used. The investigation of this question was delayed to a next work.

Sumário

1	Introdução	1
2	Produção de entropia em sistemas markovianos	4
2.1	Formulação da aproximação markoviana	5
2.2	Propriedades de um sistema markoviano	6
2.2.1	Tempo discreto	7
2.2.2	Tempo contínuo	7
2.2.2.1	Equação Mestra	8
2.3	Definição da produção de entropia	10
2.4	Aproximação markoviana para um sistema aberto em contato com banhos	12
2.4.1	Condição de balanceamento detalhado local	15
2.5	Uma expressão para a produção de entropia	18
3	Caracterização de sistemas fora do equilíbrio	22
3.1	Balanceamento detalhado	23
3.2	Teorema da mínima produção de entropia	25
3.3	Critério universal de evolução para sistemas fora do equilíbrio	28
3.3.1	Forças e fluxos	28
3.3.2	Demonstração do teorema	30
4	Dinâmicas de não-equilíbrio em uma rede	33
4.1	Modelos de Ising cinéticos com dinâmicas competitivas	33
4.1.1	Universalidade nas transições de fase em modelos com simetria up-down	35
4.2	Modelos de gás de rede	35
4.2.1	Utilização do modelo de Ising na descrição de gases e fluidos	35
4.2.2	Dinâmicas de um sítio (Glauber)	37
4.2.3	Dinâmicas de dois sítios (Kawasaki)	39

5	Métodos	41
5.1	Simulações de Monte Carlo	41
5.1.1	Justificativa do método para situações de equilíbrio . .	41
5.1.2	Dinâmicas de não-equilíbrio	43
5.1.3	Método de escala finita	43
5.1.3.1	Breve classificação das transições de fase . .	44
5.1.3.2	Descrição do método de escala finita	47
5.2	Aproximações de Campo Médio	50
6	Modelo de difusão com banhos de partículas	52
6.1	Descrição do modelo	52
6.2	Resultados exatos	56
7	Diagrama de fases e expoentes críticos	60
7.1	Aproximação de campo médio	60
7.1.1	Campo médio simples	61
7.1.2	Campo médio de pares	66
7.2	Simulações de Monte Carlo	72
8	Produção de entropia	81
8.1	Comportamento estacionário da produção de entropia	81
8.1.1	Análise dos resultados	84
8.2	Cálculo da entropia em aproximações de campo médio	98
8.2.1	Campo médio simples	98
8.2.2	Campo médio - pares	99
8.3	Limite de validade do teorema da mínima produção de entropia	102
8.4	Verificação da validade do critério universal de evolução	109
9	Conclusões	113
A	Termodinâmica de não-equilíbrio	117
A.1	Definição de produção de entropia	117
A.2	Comparação entre a abordagem físico-estatística e a termodi- nâmica	119
B	Aproximação de campo médio	123
B.1	Equações exatas	123
B.2	Campo médio simples	125
B.3	Campo médio de pares	126

Capítulo 1

Introdução

O presente trabalho visa o estudo de sistemas estocásticos de não-equilíbrio, focando, com particular atenção, as transições de fase de não-equilíbrio e as possibilidades de definição de funções que façam um vínculo entre uma abordagem estatística e uma abordagem termodinâmica: a entropia e a produção de entropia dos sistemas.

Estudamos um sistema de partículas interagentes em uma rede, evoluindo através de uma dinâmica markoviana [1, 2, 3, 4, 5]. Mais especificamente, realizamos esse estudo nos restringindo a um modelo com simetria “up-down” em uma rede bidimensional. Utilizamos aqui, entretanto, não uma linguagem magnética para descrever esse modelo, mas uma linguagem de gás de rede: em cada sítio i da rede pode haver ($\eta_i = 1$) ou não uma partícula ($\eta_i = 0$).

Definimos o modelo através da competição entre duas dinâmicas que, separadamente, levariam um sistema de Ising ao equilíbrio. Diversos trabalhos utilizaram procedimento semelhante, mesclando dinâmicas Glauber [6], em que o estado de um sítio da rede é trocado a cada vez, e dinâmicas Kawasaki [7], em que o estado de dois sítios vizinhos é trocado a cada vez. Foi considerada, na literatura, em especial, [8, 9, 10] a situação em que a dinâmica Glauber simula o contato com um reservatório térmico, enquanto a dinâmica Kawasaki injeta energia no sistema (reservatório à temperatura $T \rightarrow 0^-$), obtendo-se, nessa situação, o fenômeno de auto-organização [11, 12, 13], caracterizado, nesse caso, pela presença, considerando interação ferromagnética entre as partículas, de uma fase antiferromagnética para valores dos parâmetros nos quais a dinâmica Kawasaki predomina. Outras situações, como a competição entre uma dinâmica Kawasaki simulando o contato com um banho térmico à temperatura infinita e uma dinâmica Glauber simulando o contato com um banho térmico à temperatura $T > 0$ [17] ou à temperatura 0 [16], a competição entre duas dinâmicas Glauber [14] ou a consideração de uma generalização das dinâmicas Kawasaki e Glauber [15] foram também

consideradas na literatura.

No caso da presente dissertação, consideramos a competição entre uma dinâmica de Kawasaki que simula o contato com um banho térmico e uma dinâmica de Glauber que, biparticionando a rede em duas, simula o contato com dois banhos de partículas a potenciais químicos distintos. Pretendemos, com isso, analisar com especial atenção o fluxo de partículas no sistema. Outros trabalhos [18, 19, 20] foram dedicados ao estudo do fluxo de partículas em um sistema em contato com dois banhos de partículas, considerando um sistema unidimensional e obtendo resultados exatos bastante interessantes por diferirem radicalmente do que ocorre em situações de equilíbrio, como por exemplo transições de fase em uma dimensão e a existência de um funcional energia livre não-local.

Os métodos aqui utilizados para analisar o modelo são simulações de Monte Carlo [21, 22, 23] e aproximações de campo médio dinâmico [5]. O registro, nos trabalhos que utilizam dinâmicas competitivas, de algumas incongruências entre os resultados dos dois métodos nos motiva a sempre comparar os resultados das duas abordagens.

Dado que, no modelo que discutimos na presente dissertação, inexistem estados absorventes e que a dinâmica possui simetria “up-down”, devemos esperar, de acordo com a conjectura de Grinstein, Jayaprakash e He [24], que as transições de fase do modelo recaiam na classe de universalidade do modelo de Ising em duas dimensões.

A entropia do modelo é introduzida a partir da expressão de Shannon. A partir dela, e analisando como se constroem as probabilidades de transição de um modelo estocástico que representa uma aproximação para um sistema determinístico hamiltoniano, é possível [25] construir uma expressão para a produção de entropia, envolvendo o logaritmo do quociente da probabilidade de evolução de um estado microscópico para outro pela probabilidade de evolução no sentido reverso. A positividade da produção de entropia surge assim como uma consequência da quebra de simetria por reversão temporal que ocorre na construção do modelo estocástico (a não obediência à condição de balanceamento detalhado).

Com essa definição de produção de entropia, podemos discutir a aplicação ao modelo de teoremas demonstrados inicialmente no âmbito da termodinâmica de não-equilíbrio [11, 26], como o teorema da mínima produção de entropia e o critério geral de evolução para sistemas fora do equilíbrio.

A divisão em capítulos da dissertação é a seguinte. No capítulo 2, discutimos a realização de uma aproximação markoviana na descrição de um sistema microscopicamente hamiltoniano. Nesse contexto, definimos um sistema markoviano e discutimos suas propriedades. A partir daí, analisamos as propriedades que as probabilidades de transição definidas devem obedecer

para representar o sistema físico em questão e introduzimos uma expressão para a produção de entropia. No capítulo 3, discutimos a distinção entre dinâmicas de equilíbrio e de não-equilíbrio e dois critérios para a evolução de sistemas fora do equilíbrio: o teorema da mínima produção de entropia e o critério universal de evolução. No capítulo 4, discutimos mais especificamente a definição de dinâmicas de não-equilíbrio em uma rede, o uso de dinâmicas competitivas e a universalidade das transições de fase em modelos como simetria “up-down”. A partir daí, introduzimos os modelos de gás de rede e os dois tipos de dinâmica utilizados nesse trabalho: dinâmicas de Kawasaki e de Glauber. No capítulo 5, discutimos o uso de simulações de Monte Carlo e aproximações de campo médio em modelos de não-equilíbrio. No capítulo 6, introduzimos finalmente o modelo a ser estudado nessa dissertação e analisamos algumas de suas propriedades. No capítulo 7, estudamos o diagrama de fases do modelo e as suas propriedades críticas através de aproximações de campo médio e simulações de Monte Carlo. No capítulo 8, estudamos a produção de entropia do modelo, investigando o seu comportamento estacionário, bem como os limites de aplicabilidade do teorema da mínima produção de entropia e do critério geral de evolução. Por fim, no capítulo 9, sintetizamos as conclusões do trabalho.

Capítulo 2

Produção de entropia em sistemas markovianos

Nesse capítulo, nossa abordagem considerará um sistema markoviano como uma aproximação para um sistema que é, microscopicamente, determinístico. Essa abordagem, a partir de “primeiros princípios”, será conveniente para discutir o conceito de produção de entropia e a distinção entre dinâmicas de equilíbrio e de não-equilíbrio.¹ No decorrer do trabalho, a nossa tendência será diminuir a ênfase nesse sistema determinístico que dá origem a um modelo estocástico markoviano e considerar diretamente o sistema markoviano, definido a partir de probabilidades de transição entre os possíveis estados do sistema.

A consideração de variáveis de grão grosso (seção 2.1), intermediárias entre uma descrição realmente microscópica do sistema e uma descrição termodinâmica, leva à introdução da estocasticidade na dinâmica do sistema. Assumindo uma hipótese adicional de perda de memória, somos levados a uma dinâmica que pode ser descrita por um sistema markoviano, cujas propriedades matemáticas são discutidas na seção 2.2. Na seção 2.3, definimos os conceitos de entropia e produção de entropia. A consideração da relação entre um sistema markoviano e o sistema determinístico por ele representado nos permite deduzir, na seção 2.4, uma propriedade, chamada de condição de balanceamento detalhado local, que as probabilidades de transição devem obedecer. Essa propriedade nos permite deduzir (seção 2.5) uma expressão para a produção de entropia em termos das probabilidades de transição do sistema markoviano considerado, expressão que utilizaremos no restante desse trabalho.

¹Estaremos nos baseando, nessa abordagem, principalmente em [25].

2.1 Formulação da aproximação markoviana

Consideremos um sistema mecânico fechado, hamiltoniano, que evolui, portanto, deterministicamente. Seja $\Omega \equiv \{p_i, q_i\}$ o espaço de fase associado a esse sistema e $x \in \Omega$ o estado microscópico do sistema. A estocasticidade surge quando, ao invés de considerarmos o espaço de fase Ω , composto pelos momentos e posições de todas as partículas do sistema fechado, considerarmos um espaço $\tilde{\Omega}$ tal que um elemento $\tilde{x} \in \tilde{\Omega}$ representa um volume $\tilde{x} \subset \Omega$. Por exemplo, $\tilde{x}$ poderia representar todo o volume de Ω que possui uma determinada energia total E , ocupa um volume V e possui um número de partículas N , ou, especificando mais, poderia representar o volume do espaço de fases em que, além de satisfazer as condições de energia, volume e número de partículas constante, a posição das partículas está dentro dos intervalos $\{(q_i - \Delta q, q_i + \Delta q)\}$, não importando qual o valor do momento de cada partícula. Supomos que o ensemble representado por $\tilde{x}$ é do tipo micro-canônico, ou seja, todas as configurações microscópicas que satisfazem um determinado valor de $\tilde{x}$ são equiprováveis:

$$P(x|\tilde{x}) = \frac{1}{|\tilde{x}|} \quad (2.1)$$

A informação de que o sistema está em um estado $\tilde{x} \in \tilde{\Omega}$ não nos permite saber exatamente em que configuração microscópica ele está e, portanto, não nos permite saber deterministicamente como ele evoluirá.

Vamos precisar o exposto acima. Seja $f : \Omega \rightarrow \Omega$ a função que evolui o sistema microscópico de um intervalo δt , ou seja: $f(x^t) = x^{t+\delta t}$. Como a dinâmica é hamiltoniana, há simetria por reversão temporal, ou seja, existe um operador Π tal que

$$\begin{aligned} \Pi \Pi &= \mathbf{I} \\ \Pi f \Pi &= f^{-1} \end{aligned} \quad (2.2)$$

O operador Π citado nada mais é do que o operador que inverte os momentos de todas as partículas de uma configuração microscópica. Assim, as equações (2.2) nos dizem simplesmente que: (a) o efeito de inverter os momentos de todas as partículas e a seguir inverter novamente os momentos de todas as partículas é equivalente a não fazer transformação alguma (operador identidade) e (b) o efeito de inverter os momentos de todas as partículas, evoluir o sistema de um intervalo δt e a seguir inverter novamente os momentos é o mesmo que apenas evoluir o sistema de um intervalo $-\delta t$.

Podemos definir $f(\tilde{x})$, $\tilde{x} \in \tilde{\Omega}$, como o conjunto da evolução por um intervalo δt de todas as configurações que satisfazem as condições impostas pelo valor de $\tilde{x}$:

$$f(\tilde{x}) \equiv \{x \in \Omega / f^{-1}(x) \in \tilde{x}\} \quad (2.3)$$

Da mesma forma:

$$f^{-1}(\tilde{x}) = \{x \in \Omega / f(x) \in \tilde{x}\} \quad (2.4)$$

Se, agora, ao invés de termos a informação de que o sistema se encontra no estado $x^0 \in \Omega$ no instante 0, sabemos simplesmente que ele se encontra no estado $\tilde{x}^0 \in \tilde{\Omega}$, não mais podemos saber em que estado ele se encontrará no instante $0 + \delta t$. Podemos saber apenas a probabilidade $P_1(\tilde{x}^1 | \tilde{x}^0)$ de que ele esteja em uma certa configuração $\tilde{x}^1$, sabendo que ele estava na configuração $\tilde{x}^0$. Em termos da dinâmica determinística hamiltoniana, essa probabilidade é dada pela proporção de configurações de $\tilde{x}^0$ que evoluem a $\tilde{x}^1$, ou seja:

$$P_1(\tilde{x}^1 | \tilde{x}^0) = \frac{|f^{-1}(\tilde{x}^1) \cap \tilde{x}^0|}{|\tilde{x}^0|} \quad (2.5)$$

onde $||$ representa o volume do espaço de fase Ω ocupado pelo conjunto.

As aproximações que realizamos até agora nos levam a um sistema estocástico, mas não a um sistema markoviano. Isso porque se, ao invés da informação de que o sistema estava no estado $\tilde{x}^0$ no instante 0, tivermos a informação de que o sistema passou pelos estados $\tilde{x}^0, \dots, \tilde{x}^{m-1}$ nos instantes $0, \dots, (m-1)\delta t$, a probabilidade de o sistema estar no estado $\tilde{x}^m$ no instante $m\delta t$ será dada pela proporção de estados microscópicos de $\tilde{x}^0$ que passa por todos os estados $\tilde{x}^1, \dots, \tilde{x}^m$ (dependendo, portanto, do estado do sistema em todos esses instantes):

$$P_m(\tilde{x}^m | \tilde{x}^{m-1}, \dots, \tilde{x}^0) = \frac{|\bigcap_{k=0}^m f^{-k}(\tilde{x}^m)|}{|\tilde{x}^0|} \quad (2.6)$$

A aproximação markoviana consiste em supor que, a cada transição entre estados $\tilde{x}^k$, o sistema sofre uma perda de memória, ou seja, a probabilidade de um certo estado microscópico deixa de depender dos prévios estados pelo qual o sistema passou e passa a depender apenas da informação mais recente que se tem a respeito da sistema e, ao invés da equação (2.6), temos simplesmente:

$$P(\tilde{x}^m | \tilde{x}^{m-1}, \dots, \tilde{x}^0) = P(\tilde{x}^m | \tilde{x}^{m-1}) = \frac{|f^{-1}(\tilde{x}^m) \cap \tilde{x}^{m-1}|}{|\tilde{x}^{m-1}|} \quad (2.7)$$

2.2 Propriedades de um sistema markoviano

Vamos, nessa seção, discutir algumas propriedades matemáticas de um sistema markoviano, independentemente de esse sistema representar ou não

uma aproximação para um sistema determinístico. Na seção 2.4, voltaremos a discutir a relação entre o sistema markoviano e o sistema hamiltoniano que ele pode representar.

Um sistema é dito markoviano quando o seu estado em um instante t depende apenas da informação mais recente que se possui a seu respeito. Dessa forma, as informações anteriores ao instante mais recente podem, por assim dizer, ser descartadas, ou seja:

$$P(\eta^t | \eta^{t_1}, \eta^{t_2}, \dots, \eta^{t_n}) = P(\eta^t | \eta^{t_n}) \quad (2.8)$$

onde $t_1 < t_2 < \dots < t_n$ e $P(a|b)$ representa a probabilidade de ocorrer a sabendo que ocorreu b . Assim,

$$P(a|b) \equiv \frac{P(a, b)}{P(b)} \quad (2.9)$$

2.2.1 Tempo discreto

No caso de um sistema markoviano a tempo discreto (chamado cadeia de Markov), a probabilidade de ocorrer uma certa configuração η^l no instante $l\delta t$, denotada por $P_l(\eta^l)$, pode ser escrita, através de uma relação de recorrência usando (2.8) e (2.9), em função da probabilidade no instante 0 das configurações e das probabilidades condicionais $P_m(\eta^m | \eta^{m-1})$:

$$P_l(\eta^l) = \sum_{\eta^{l-1}} P_{l-1}(\eta^{l-1}) P_l(\eta^l | \eta^{l-1}) = \sum_{\eta^{l-1}} \dots \sum_{\eta^0} P_0(\eta^0) P_1(\eta^1 | \eta^0) \dots P_l(\eta^l | \eta^{l-1}) \quad (2.10)$$

Vemos da equação (2.10) que, se as probabilidades condicionais $P_m(\eta^m | \eta^{m-1})$ não dependerem do particular instante de tempo m considerado, o conhecimento da matriz T :

$$T(\eta', \eta) \equiv P_l(\eta' | \eta) \quad (2.11)$$

(qualquer l)

e o conhecimento de $P_0(\eta)$ (estado inicial do sistema) determinam univocamente a evolução do sistema.

2.2.2 Tempo contínuo

No caso de um sistema markoviano a tempo contínuo, temos que explorar a equação (2.8) de uma maneira um pouco mais sutil. Isso porque, ao contrário

do que ocorre com o caso de tempo discreto, o conhecimento de probabilidades condicionais do tipo $P(\eta^{t+\delta t} = \eta | \eta^t = \eta')$, para δt fixo, não é suficiente para determinar a evolução do sistema para intervalos de tempo que não sejam múltiplos de δt . Evidentemente, a solução será tomar o limite $\delta t \rightarrow 0$. Vamos, entretanto, fazer isso de uma maneira um pouco mais formal.

Vamos explorar a consistência da equação (2.8). Se sabemos que o sistema estava em um certo estado η^{t_1} em um instante t_1 e queremos saber a probabilidade de o sistema estar em um estado η^t no instante t , o sistema necessariamente passou por algum estado intermediário η^{t_2} , $t_1 < t_2 < t$. Assim, devemos ter:

$$P(\eta^t | \eta^{t_1}) = \sum_{\eta^{t_2}} P(\eta^t, \eta^{t_2} | \eta^{t_1}) \quad (2.12)$$

Usando a definição de probabilidade condicional (2.9), temos:

$$P(\eta^t | \eta^{t_1}) = \sum_{\eta^{t_2}} P(\eta^t | \eta^{t_2}, \eta^{t_1}) \cdot P(\eta^{t_2} | \eta^{t_1}) \quad (2.13)$$

Como o sistema é markoviano, vale (2.8) e podemos descartar informações anteriores à mais recente:

$$P(\eta^t | \eta^{t_1}) = \sum_{\eta^{t_2}} P(\eta^t | \eta^{t_2}) \cdot P(\eta^{t_2} | \eta^{t_1}) \quad (2.14)$$

2.2.2.1 Equação Mestra

Em analogia com o caso discreto (equação (2.11)), vamos supor que a probabilidade condicional $P(\eta^t | \eta^{t_1})$ dependa apenas da diferença $t - t_1$, sendo independente do particular instante t considerado. Assim, podemos definir:

$$T(\eta', \eta, t - t_1) \equiv P(\eta'; t | \eta; t_1) \quad (2.15)$$

Deve ser imediato desta definição que:

$$T(\eta', \eta, 0) = \delta(\eta', \eta) \quad (2.16)$$

$$\sum_{\eta'} T(\eta', \eta, t) = 1, \quad (2.17)$$

uma vez que o primeiro membro da equação (2.16) significa a probabilidade de o sistema estar no estado η' , sabendo que, *nesse mesmo instante*, ele está no estado η ; e a equação (2.17) nos diz que, se o sistema estava inicialmente

em um certo estado η , ele deve, com probabilidade 1, estar em *algum* estado η' após um intervalo t . Com essas definições, a equação (2.14) pode ser re-escrita como:

$$T(\eta'', \eta, t - t_1) = \sum_{\eta'} T(\eta'', \eta', \overbrace{t - t_2}^{\equiv s}) \cdot T(\eta', \eta, \overbrace{t_2 - t_1}^{\equiv t}) \quad (2.18)$$

ou ainda, utilizando as variáveis t e s definidas nesta última equação:

$$T(\eta'', \eta, t + s) = \sum_{\eta'} T(\eta', \eta, t) \cdot T(\eta'', \eta', s) \quad (2.19)$$

Vamos agora assumir que as grandezas $T(\eta', \eta, t)$ são diferenciáveis com relação a t e definir as taxas de transição:

$$W(\eta', \eta) \equiv \left. \frac{d}{dt} T(\eta', \eta, t) \right|_{t=0} \quad (2.20)$$

Derivando a equação (2.17), vemos que:

$$\sum_{\eta'} W(\eta', \eta) = 0 \quad (2.21)$$

Essa equação pode ser facilmente compreendida se pensamos que inicialmente o sistema está com certeza em um dado estado (eq. (2.16)) e, com o passar do tempo, passa a haver uma probabilidade não nula de o sistema estar em um estado diferente do inicial *na mesma medida* em que a probabilidade de ele estar no estado inicial diminui (fica menor que 1). Ou seja, $W(\eta, \eta) = -\sum_{\eta' \neq \eta} W(\eta', \eta)$.

Diferenciando, agora, a equação (2.19) com relação a s e fazendo $s = 0$, temos:

$$\frac{d}{dt} T(\eta'', \eta, t) = \sum_{\eta'} T(\eta', \eta, t) \cdot W(\eta'', \eta') \quad (2.22)$$

Para escrever esta equação em uma notação mais familiar, assumimos a hipótese de que o estado inicial do sistema é o estado η , podendo assim eliminar as probabilidades condicionais $T(\eta'', \eta, t)$ e $T(\eta', \eta, t)$, substituindo-as, respectivamente, por $P(\eta'', t)$ e $P(\eta', t)$: as probabilidades de o sistema estar no estado η'' e η' no instante t . A seguir, separamos a somatória presente em (2.22) em uma parcela referente ao estado η'' e em outra referente à soma sobre os demais estados:

$$\frac{d}{dt}P(\eta'', t) = \sum_{\eta' \neq \eta''} P(\eta', t)W(\eta'', \eta') + P(\eta'', t).W(\eta'', \eta'') \quad (2.23)$$

Utilizando a equação (2.21) e fazendo a substituição $\eta'' \rightarrow \eta$, temos:

$$\frac{d}{dt}P(\eta, t) = \sum_{\eta' \neq \eta} (P(\eta', t).W(\eta, \eta') - P(\eta, t).W(\eta', \eta)) \quad (2.24)$$

que é a forma usual da equação mestra e possui fácil interpretação: a variação na quantidade de sistemas idênticos que estão no estado η no instante t deve-se aos sistemas que estavam em um estado diferente do estado η e evoluíram para este estado (contribuição positiva) e aos sistemas que estavam no estado η , mas evoluíram para um estado diferente deste (contribuição negativa).

2.3 Definição da produção de entropia

A definição de produção de entropia que utilizaremos ao longo da maior parte desse texto deve-se a Maes [25] e é diretamente aplicável a sistemas markovianos, sendo chamada por nós, quando necessário, de “produção de entropia físico-estatística”. No apêndice A, abordamos rapidamente a definição de produção de entropia proposta originalmente por Prigogine (conforme por exemplo [11]), a qual chamamos de “produção de entropia termodinâmica”. Nesse apêndice, procuramos mostrar que as duas definições se identificam.

A entropia será aqui (na definição físico-estatística de produção de entropia) uma função da distribuição de probabilidades das configurações microscópicas do sistema. Para isso, utilizamos a entropia de Shannon. Podemos calcular tanto a entropia de um sistema global, fechado:

$$\begin{aligned} S(P; t) &= - \sum_{x \in \Omega} P(x, t) \ln P(x, t) = \\ &= - \sum_{\tilde{x} \in \tilde{\Omega}} P(\tilde{x}; t) \ln \frac{P(\tilde{x}; t)}{|\tilde{x}|} \end{aligned} \quad (2.25)$$

quanto a entropia de um sistema de interesse aberto, em contato com diversos banhos:

$$\begin{aligned}
S_{SI}(P_{SI}; t) &= - \sum_{x_{SI} \in \Omega_{SI}} P_{SI}(x_{SI}; t) \ln P_{SI}(x_{SI}; t) \\
&= - \sum_{\tilde{x}_{SI} \in \tilde{\Omega}_{SI}} P_{SI}(\tilde{x}_{SI}; t) \ln \frac{P_{SI}(\tilde{x}_{SI}; t)}{|\tilde{x}_{SI}|} \quad (2.26)
\end{aligned}$$

onde as expressões $|\tilde{x}_{SI}|$ e $|\tilde{x}|$ representam a degenerescência (dado que essas variáveis são de grão grosso) das configurações, respectivamente, do sistema de interesse e do sistema global fechado, de maneira que $\frac{P(\tilde{x}; t)}{|\tilde{x}|}$ representa a probabilidade de uma configuração microscópica $x \in \tilde{x}$.

Pela segunda lei da termodinâmica, a entropia do sistema fechado deve crescer até atingir o seu valor máximo no equilíbrio. Dessa forma, uma boa definição de produção de entropia estará relacionada à variação temporal da entropia do sistema fechado:

$$\mathcal{Q} \equiv \frac{dS(P(t))}{dt} \quad (2.27)$$

ou, no caso de tempo discreto:

$$\mathcal{Q} = \frac{1}{\delta t} [S(P; (m+1)\delta t) - S(P; m\delta t)] \quad (2.28)$$

Estamos considerando que o sistema fechado é composto por um sistema de interesse e vários banhos. A probabilidade de uma determinada configuração do banho é independente do tempo, pois é isso que garante que ele possa ser considerado um banho. Assim, o sistema não evolui, em geral, para o equilíbrio. Se o sistema de interesse evolui para um estado estacionário de não-equilíbrio, a produção de entropia será necessariamente positiva. Se ele evolui para um estado de equilíbrio, a produção de entropia será positiva antes de o sistema atingir o equilíbrio e nula ao atingir o equilíbrio.

O problema na definição (2.27) é que, em geral, temos acesso apenas à probabilidade P_{SI} de uma configuração do sistema de interesse; a probabilidade P de uma configuração do sistema fechado é desconhecida. Por isso, devemos supor que a variação da entropia do sistema fechado possa ser separada em um termo devido ao sistema de interesse e em termos devidos aos banhos de energia e partículas em contato com o sistema de interesse:

$$\mathcal{Q} = \frac{dS_{SI}}{dt} + \sum_i \frac{dS_{B_i}}{dt} \quad (2.29)$$

2.4 Aproximação markoviana para um sistema aberto em contato com banhos

Vamos voltar a utilizar aqui os conceitos e a notação desenvolvidos na seção 2.1. Naquela seção, partimos de uma dinâmica determinística definida no espaço de fase Ω e, a partir dela, construímos uma dinâmica markoviana definida no espaço $\tilde{\Omega}$ (definida, a tempo discreto, pelas probabilidades de transição (2.7)). O espaço $\tilde{\Omega}$ refere-se entretanto a um sistema fechado. Consideraremos agora uma situação em que o nosso sistema fechado consiste de um sistema de interesse em contato com n banhos distintos a temperaturas e / ou potenciais químicos distintos, precisando como são, nesse caso, os elementos $\tilde{x} \in \tilde{\Omega}$ e determinando a relação entre as probabilidades de transição entre configurações do sistema global e as probabilidades de transição entre configurações do sistema de interesse. Deduziremos, com isso, uma condição que as probabilidades de transição devem obedecer para representar um sistema em contato com banhos (condição de balanceamento detalhado local).

Vamos supor que o espaço Ω pode ser dividido no espaço Ω_{SI} referente a um sistema de interesse SI e nos n espaços $\{\Omega_k\}$ referentes a banhos de energia e / ou partículas (figura 2.1), de tal forma que:

$$\Omega = \Omega_{SI} \times \Omega_1 \times \dots \times \Omega_n \quad (2.30)$$

O espaço $\tilde{\Omega}$ será construído reduzindo o número de variáveis em cada um dos sistemas descritos. Para isso, dividimos cada espaço Ω_i em diversos sub-conjuntos e cada um desses conjuntos representará um elemento do novo espaço $\tilde{\Omega}_i$ (ver figura (2.2)).

Com relação aos banhos, construímos um espaço $\tilde{\Omega}_k$ tal que os elementos $\tilde{x}_k \in \tilde{\Omega}_k$ são da forma:

$$\tilde{x}_k \equiv \{U_k, N_k\} \quad , \quad (2.31)$$

correspondendo às configurações de Ω_k com energia e número de partículas constantes. Com relação ao sistema de interesse, precisamos ser mais restritivos, construindo as assim chamadas variáveis de grão grosso: podemos, por exemplo, definir uma variável $\tilde{x}_{SI}$ que especifique a energia, o número de partículas do sistema e a posição aproximada de cada partícula ($q - \Delta q \leq q_l \leq q + \Delta q$), ou seja: $\tilde{\Omega}_{SI} \ni \tilde{x}_{SI} \equiv \{U, N, \{q_l\}\} \subset \Omega_{SI}$.² Por

²Esta seria uma escolha apropriada para a construção de um modelo de gás de rede, em que as posições das partículas são descritas por variáveis discretas e o momento fica indefinido.

Figura 2.1: Representação esquemática da divisão do espaço de fase Ω de um sistema fechado em sub-espacos representando o espaço de fase Ω_{SI} do sistema de interesse e dos diversos banhos em contato com ele ($\{\Omega_i\}$).

Figura 2.2: Representação esquemática do processo de construção de um espaço de variáveis de grão grosso $\tilde{\Omega}_i$: cada conjunto de Ω_i é levado em um elemento $\tilde{x}_i$ de $\tilde{\Omega}_i$. Assim, $\tilde{x}_i$ representa, ao mesmo tempo, um elemento de $\tilde{\Omega}_i$ e um conjunto de Ω_i . Dessa forma, temos que $|\tilde{x}_i|$ representa o volume de Ω_i correspondente ao conjunto $\tilde{x}_i$.

facilidade de notação, e para enfatizar o fato de que, normalmente, em um sistema markoviano, temos controle apenas do valor de $\tilde{x}_{SI}$, vamos denotar essa variável por $\eta \equiv \tilde{x}_{SI} \in \tilde{\Omega}_{SI}$. Definidos esses espaços, temos que:

$$\tilde{\Omega} \equiv \tilde{\Omega}_{SI} \times \tilde{\Omega}_1 \times \dots \times \tilde{\Omega}_n \quad (2.32)$$

A probabilidade de uma dada configuração microscópica quando conhecemos $\tilde{x}$ é dada pelo ensemble micro-canônico (equação (2.1)):

$$P(x|\tilde{x}) \stackrel{(x \in \tilde{x})}{=} \frac{1}{|\tilde{x}|} \equiv \frac{1}{|\eta||\tilde{x}_1| \dots |\tilde{x}_n|} \quad (2.33)$$

Com essas definições, podemos descrever a evolução do sistema de interesse de 0 até $m\delta t$ como:

$$(\eta^0, \eta^1, \dots, \eta^m) \quad (2.34)$$

enquanto a evolução do sistema global é dada por:

$$(\tilde{x}^0, \tilde{x}^1, \dots, \tilde{x}^m) \quad (2.35)$$

sendo que $\tilde{x}^i = \{\eta^i, \{\tilde{x}_k^i\}\}$.

Hipótese de separação dos banhos Para relacionar a dinâmica (2.35) com a dinâmica (2.34), uma hipótese crucial consiste em supor que cada parte do sistema de interesse está em contato com, no máximo, um banho. Essa hipótese tem como consequência o fato de que, se o estado macroscópico $\{\tilde{x}_k^0\}$ inicial dos banhos for conhecido, temos que a evolução do sistema de interesse desde o instante 0 até o instante $m\delta t$ determina a evolução dos banhos e, portanto, determina a evolução do sistema global, ou seja:

$$(\eta^0, \eta^1, \dots, \eta^m) \stackrel{\{\tilde{x}_k^0\}}{\Rightarrow} (\tilde{x}^0, \tilde{x}^1, \tilde{x}^m) \quad (2.36)$$

Isso ocorre porque, como cada banho está em contato com uma parte distinta do sistema, se o sistema de interesse passa de uma configuração η a uma η' adquirindo, por exemplo, uma energia ΔU , podemos saber que isso se deve ao contato do sistema de interesse com o banho, digamos, j e que este passou de um estado $\tilde{x}_j = (U_j, N_j)$ a um estado $\tilde{x}'_j = (U_j - \Delta U, N_j)$ (figura (2.3)).

Dessa forma, temos uma equivalência entre transições do sistema de interesse e transições do sistema global e podemos escrever as probabilidades de transição do sistema de interesse em termos das probabilidades de transição do sistema global:

Figura 2.3: Representação da hipótese de separação dos banhos: é possível saber, em uma transição do sistema de interesse, com que banho B_k este interagiu; assim, sabendo que o sistema de interesse passou de um estado em que sua energia era U_{SI} para outro de energia $U_{SI} + \delta U$, é possível concluir que o banho B_k passou do estado U_k para o estado $U_k - \delta U$. Como consequência, a evolução do sistema de interesse determina a evolução dos banhos com que ele está em contato.

$$T(\eta', \eta) = T(\tilde{x}', \tilde{x}) = \frac{|f^{-1}(\tilde{x}') \cap \tilde{x}|}{|\tilde{x}|} \quad (2.37)$$

2.4.1 Condição de balanceamento detalhado local

Vamos determinar algumas propriedades que as probabilidades de transição $T(\eta', \eta)$ devem obedecer para reproduzir o comportamento do sistema determinístico que deu origem ao processo markoviano definido por essas probabilidades. Para isso, vamos determinar a razão entre a probabilidade de o sistema evoluir de uma configuração η a uma configuração η' e a probabilidade de evolução no sentido reverso, de $\Pi\eta'$ a $\Pi\eta$.³ Por simplicidade, vamos considerar que $\Pi\eta = \eta$, ou seja, se uma determinada configuração microscópica do sistema de interesse $x_{SI} \in \eta$, então a configuração que resulta da inversão dos momentos de todas as partículas do sistema $\Pi x_{SI} \in \eta$ também.

Da equação (2.37), temos que:

³Lembramos que, como definido na equação (2.2), Π é o operador que inverte os momentos de todas as partículas do sistema.

$$\frac{T(\eta', \eta)}{T(\eta, \eta')} = \frac{|f^{-1}(\tilde{x}') \cap \tilde{x}| |\tilde{x}'|}{|f^{-1}(\tilde{x}) \cap \tilde{x}'| |\tilde{x}|} \quad (2.38)$$

Como há simetria por reversão temporal, temos que o número de configurações que evolui, em um intervalo de tempo δt , de $\tilde{x}$ a $\tilde{x}'$ é igual ao número de configurações que evolui de $(\Pi\tilde{x}' =)\tilde{x}'$ a $(\Pi\tilde{x} =)\tilde{x}$:

$$|f^{-1}(\tilde{x}') \cap \tilde{x}| = |f^{-1}(\tilde{x}) \cap \tilde{x}'| \quad (2.39)$$

De fato, para mostrar (2.39), é preciso notar que, como o volume do espaço de fase se conserva (teorema de Liouville), $|f^{-1}\Pi\tilde{x}| = |\tilde{x}|$. Assim:

$$|f^{-1}\tilde{x}' \cap \tilde{x}| = |f^{-1}\Pi f^{-1}\tilde{x}' \cap f^{-1}\Pi\tilde{x}| \stackrel{(2.2)}{=} |\Pi\tilde{x}' \cap f^{-1}\Pi\tilde{x}| = |\tilde{x}' \cap f^{-1}\tilde{x}| \quad (2.40)$$

Utilizando as equações (2.39) e (2.33), a equação (2.38) fica:

$$\frac{T(\eta', \eta)}{T(\eta, \eta')} = \frac{|\eta'| |\tilde{x}'_1| \dots |\tilde{x}'_n|}{|\eta| |\tilde{x}_1| \dots |\tilde{x}_n|} \quad (2.41)$$

Como $|\tilde{x}_k|$ corresponde (equação (2.31)) ao número de configurações do banho k que satisfazem as condições $U_k = U(\tilde{x}_k)$ e $N_k = N(\tilde{x}_k)$, temos que:

$$|\tilde{x}_k| = \exp\{S_k(U_k, N_k)\} \quad (2.42)$$

A mesma relação não é verdadeira para o sistema de interesse, uma vez que $|\eta|$ corresponde ao número de configurações que satisfazem condições mais restritivas que energia e número de partículas constante. Dessa maneira, a equação (2.41) pode ser escrita como:

$$\frac{T(\eta', \eta)}{T(\eta, \eta')} = \frac{|\eta'|}{|\eta|} \exp \left\{ \sum_{k=1}^n (S_k(U'_k, N'_k) - S_k(U_k, N_k)) \right\} \quad (2.43)$$

Como devemos ter $(U_k - U'_k)/U_k \approx 0$ e $(N_k - N'_k)/N_k \approx 0$, a variação da entropia de cada banho será:

$$\delta S_k = \beta_k(\delta U_k - \mu_k \delta N_k) \quad (2.44)$$

e a equação (2.43) fica:

$$\frac{T(\eta', \eta)}{T(\eta, \eta')} = \frac{|\eta'|}{|\eta|} \exp \left\{ \sum_{k=1}^n \beta_k(\delta U_k - \mu_k \delta N_k) \right\} \quad (2.45)$$

onde:

$$\begin{aligned}\delta U_k &\equiv U_k(\eta') - U_k(\eta) \\ \delta N_k &\equiv N_k(\eta') - N_k(\eta)\end{aligned}\tag{2.46}$$

Em função da hipótese (seção 2.4 na página 14) de separação dos banhos, cada banho está em contato com uma parte distinta do sistema e apenas um reservatório m trocou partículas ou energia com o sistema de interesse na passagem de η a η' . Assim, apenas o termo $k = m$ da somatória em (2.43) é diferente de zero.

A variação ΔE_m e ΔN_m do banho m , que esteve em contato com o sistema de interesse SI , é:

$$\begin{aligned}\delta U_m &= -\delta U_{SI} \\ \delta N_m &= -\delta N_{SI}\end{aligned}\tag{2.47}$$

Assim:

$$\frac{T(\eta', \eta)}{T(\eta, \eta')} = \frac{|\eta'|}{|\eta|} e^{-\beta_m(\delta U_{SI} - \mu_m \delta N_{SI})}\tag{2.48}$$

(sistema em contato com banho m)

Chamamos essa equação de condição de balanceamento detalhado local. Isso porque, no caso limite em que temos apenas um banho em contato com o sistema, a equação (2.48) satisfaz a assim chamada condição de balanceamento detalhado:

$$P_{eq}(\eta')T(\eta, \eta') = P_{eq}(\eta)T(\eta', \eta)\tag{2.49}$$

onde P_{eq} é a probabilidade de equilíbrio do sistema de interesse.

Um sistema que obedece à condição de balanceamento detalhado evolui necessariamente para o equilíbrio, como discutimos em maior detalhe na seção 3.1.

Vamos mostrar que a equação (2.48) é equivalente a (2.49) no limite em que só há um banho em contato com o sistema (a temperatura β^{-1} e potencial químico μ). Notamos que, nesse caso, a probabilidade de equilíbrio do sistema é dada por:

$$P_{eq}(\eta) = \frac{1}{\Xi(T, \mu)} |\eta| \exp \{-\beta (U(\eta) - \mu N(\eta))\}\tag{2.50}$$

Assim, vemos que, assumindo que a equação (2.48) é verdadeira, temos:

$$\frac{P_{eq}(\eta')}{P_{eq}(\eta)} = \frac{|\eta'|}{|\eta|} e^{-\beta(\delta U_{SI} - \mu \delta N_{SI})} \stackrel{(2.48)}{=} \frac{T(\eta', \eta)}{T(\eta, \eta')} \quad (2.51)$$

chegando à condição de balanceamento detalhado. Por essa razão, a equação (2.48) pode ser considerada uma generalização dessa condição. Ela representa uma propriedade que as probabilidades de transição que definem um sistema markoviano devem obedecer para que o sistema de fato represente um sistema em contato com banhos.

2.5 Uma expressão para a produção de entropia

Vamos definir:

$$R \equiv \ln \frac{P_{SI}^0(\eta, \eta')}{P_{SI}^1(\eta', \eta)} \quad (2.52)$$

onde $P_{SI}^m(\eta, \eta')$ representa a probabilidade de o sistema de interesse estar na configuração η no instante $m\delta t$ e na configuração η' no instante $(m+1)\delta t$.⁴

Sabendo que (equação (2.10)):

$$P_{SI}^0(\eta, \eta') = P_{SI}^0(\eta) T(\eta', \eta) \quad (2.53)$$

vamos calcular a média de (2.52) sobre todas os pares de configurações $\omega \equiv (\eta, \eta')$:

$$\begin{aligned} \langle R \rangle_\omega &= \sum_{\eta, \eta'} P_{SI}^0(\eta, \eta') \ln \frac{P_{SI}^0(\eta, \eta')}{P_{SI}^1(\eta', \eta)} \\ \langle R \rangle_\omega &= \sum_{\eta} P_{SI}^0(\eta) \ln P_{SI}^0(\eta) - \sum_{\eta'} P_{SI}^1(\eta') \ln P_{SI}^1(\eta') + \\ &+ \sum_{\eta, \eta'} P_{SI}^0(\eta, \eta') \ln \frac{T(\eta', \eta)}{T(\eta, \eta')} \end{aligned} \quad (2.54)$$

Usando a equação (2.45), a expressão (2.54) fica:

⁴O super-escrito m em P_{SI}^m é necessário pois, fora do estado estacionário, as probabilidades das configurações são, evidentemente, dependentes do tempo.

$$\begin{aligned}
\langle R \rangle_\omega &= \sum_{\eta} P_{SI}^0(\eta) \ln \frac{P_{SI}^0(\eta)}{|\eta|} - \sum_{\eta'} P_{SI}^1(\eta') \ln \frac{P_{SI}^1(\eta')}{|\eta'|} + \\
&+ \sum_{k=1}^n \langle \beta_k (\delta U_k - \mu_k \delta N_k) \rangle
\end{aligned} \tag{2.55}$$

Os dois primeiros termos de (2.55) equivalem a $S_{SI}(\delta t) - S_{SI}(0)$, a variação da entropia do sistema de interesse. O último equivale à variação da entropia dos banhos. Assim, vemos que a média (2.55) equivale à variação da entropia do sistema global, fechado e, assim, de acordo com o discutido na seção 2.3, é a produção de entropia do sistema (equação (2.29)):

$$\langle R \rangle_\omega = S_{SI}(\delta t) - S_{SI}(0) + \sum_{k=1}^n [S_k(\delta t) - S_k(0)] = \delta t \cdot \mathcal{Q} \tag{2.56}$$

sendo, pela segunda lei da termodinâmica, maior ou igual a zero. Para mostrar que isso de fato ocorre, basta notar que, como a função logaritmo é côncava, temos que:

$$\ln(1+x) \leq x \tag{2.57}$$

sendo que a igualdade ocorre somente se $x = 0$. Utilizando essa desigualdade na primeira equação em (2.54), temos que:

$$\begin{aligned}
\langle R \rangle_\omega &= - \sum_{\eta, \eta'} P_{SI}^0(\eta, \eta') \ln \left\{ \frac{P_{SI}^0(\eta, \eta')}{P_{SI}^0(\eta, \eta')} + \frac{P_{SI}^1(\eta', \eta) - P_{SI}^0(\eta, \eta')}{P_{SI}^0(\eta, \eta')} \right\} \geq \\
&\geq - \sum_{\eta, \eta'} [P_{SI}^1(\eta', \eta) - P_{SI}^0(\eta, \eta')] = 0
\end{aligned} \tag{2.58}$$

Vamos mostrar também que $\langle R \rangle_\omega = 0$ se e somente se vale a condição de balanceamento detalhado (2.49). Para isso, suponhamos que a distribuição de probabilidades é estacionária: $P_{SI}^0(\eta, \eta') = P_{SI}^1(\eta, \eta') \equiv P_{SI}(\eta, \eta')$. Nessa situação, a primeira equação em (2.54) pode ser escrita como:

$$\langle R \rangle_\omega = \sum_{(\eta, \eta')} (P_{SI}(\eta, \eta') - P_{SI}(\eta', \eta)) \ln \frac{P_{SI}(\eta, \eta')}{P_{SI}(\eta', \eta)} \tag{2.59}$$

Como:

$$(P_{SI}(\eta, \eta') - P_{SI}(\eta', \eta)) \ln \frac{P_{SI}(\eta, \eta')}{P_{SI}(\eta', \eta)} \geq 0, \quad (2.60)$$

sendo que

$$\begin{aligned} (P_{SI}(\eta, \eta') - P_{SI}(\eta', \eta)) \ln \frac{P_{SI}(\eta, \eta')}{P_{SI}(\eta', \eta)} = 0 &\Leftrightarrow \\ &\Leftrightarrow P_{SI}(\eta, \eta') - P_{SI}(\eta', \eta) = 0 \end{aligned} \quad (2.61)$$

vemos que, no estado estacionário:

$$\langle R \rangle_\omega = 0 \Leftrightarrow \forall \eta \forall \eta' P_{SI}(\eta, \eta') - P_{SI}(\eta', \eta) = 0 \quad (2.62)$$

que (tendo em vista (2.53)) é a condição de balanceamento detalhado.

Assim, temos que: (a) se um modelo obedece a condição de balanceamento detalhado (2.49), a produção de entropia será, quando o sistema atingir a probabilidade de equilíbrio, nula e (b) se um modelo não obedece a condição de balanceamento detalhado, a produção de entropia será maior que zero:

$$\langle R \rangle_\omega \begin{cases} = 0 & \text{se (2.49) é verdadeira} \\ > 0 & \text{se (2.49) é falsa} \end{cases} \quad (2.63)$$

Concluindo, podemos calcular a produção de entropia pela média do logaritmo do quociente das probabilidades de evolução de uma configuração η a uma configuração η' e de evolução no sentido reverso:

$$\mathcal{Q}(n\delta t) = \frac{1}{\delta t} \langle R \rangle_\omega = \frac{1}{\delta t} \sum_{\eta, \eta'} P_{SI}^n(\eta, \eta') \ln \left(\frac{P_{SI}^n(\eta) T(\eta', \eta)}{P_{SI}^{n+1}(\eta') T(\eta, \eta')} \right) \quad (2.64)$$

No estado estacionário, $P_{SI}^0(\eta) = P_{SI}^1(\eta)$ e a produção de entropia é dada por:

$$\mathcal{Q}_{est} = \frac{1}{\delta t} \sum_{\eta, \eta'} P_{SI}(\eta, \eta') \ln \left(\frac{T(\eta', \eta)}{T(\eta, \eta')} \right) \quad (2.65)$$

No caso de um sistema markoviano a tempo contínuo, podemos mostrar, tomando o limite $\delta t \rightarrow 0$, que:

$$\mathcal{Q}(t) = \sum_{\eta, \eta'} P(\eta, t) W(\eta', \eta) \ln \left(\frac{P(\eta, t) W(\eta', \eta)}{P(\eta', t) W(\eta, \eta')} \right) \quad (2.66)$$

ou, no estado estacionário:

$$\mathcal{Q}_{est} = \sum_{\eta, \eta'} P_{est}(\eta) W(\eta', \eta) \ln \frac{W(\eta', \eta)}{W(\eta, \eta')} \quad (2.67)$$

As expressões (2.67) e (2.66) serão utilizadas no capítulo 8 para o cálculo da produção de entropia do modelo estudado nessa dissertação.

Capítulo 3

Caracterização de sistemas fora do equilíbrio

Assim como, em uma dinâmica de equilíbrio, o estado de equilíbrio é caracterizado por um máximo da entropia, vamos tratar nesse capítulo de critérios similares a esse que possam caracterizar, em uma dinâmica de não-equilíbrio, um estado estacionário. Do ponto de vista da termodinâmica de não-equilíbrio, existem dois teoremas que estabelecem critérios desse tipo. Ambos são demonstrados assumindo hipóteses de equilíbrio local, ou seja, hipóteses que assumem que o sistema globalmente fora do equilíbrio possa ser considerado como localmente em equilíbrio.

O primeiro dos teoremas citados, válido para sistemas próximos ao equilíbrio, é o teorema da mínima produção de entropia. Considerando que a produção de entropia seja dada por:

$$\mathcal{Q} = \sum_k X_k J_k \quad (3.1)$$

onde X_k são as forças termodinâmicas e J_k são os fluxos, o teorema afirma que, em sistemas próximos ao equilíbrio, ou seja, em sistemas cujos fluxos possam ser considerados funções lineares das forças termodinâmicas:

$$J_k = \sum_i L_{ki} X_i \quad (3.2)$$

o estado estacionário é aquele para o qual a produção de entropia é mínima. Uma demonstração dele pode ser encontrada em [11].

O segundo teorema, de validade mais geral, afirma um critério universal para sistemas fora do equilíbrio. Segundo esse teorema, sistemas fora do equilíbrio evoluem para um estado estacionário de tal forma que:

$$\frac{d_X \mathcal{Q}}{dt} \equiv \sum_k \frac{dX_k}{dt} J_k \leq 0 \quad (3.3)$$

e a igualdade só vale se o sistema se encontra no estado estacionário. A demonstração dele pode ser encontrada também em [11].

Ao invés de discutir as demonstrações supra-citadas dos teoremas, vamos procurar discutir aqui demonstrações para esses teoremas a partir de uma abordagem físico-estatística, supondo sistemas estocásticos markovianos. Por isso, faremos uso dos conceitos e da notação desenvolvidos no capítulo 2. Antes, porém, faremos (seção 3.1) uma discussão mais sistematizada a respeito da condição de balanceamento detalhado, já abordada na seção 2.4, e da diferença entre dinâmicas de equilíbrio e não-equilíbrio.

A demonstração do teorema da mínima produção de entropia (seção 3.2) é baseada em [25] e pode ser realizada sem recorrer ao fato de que a produção de entropia $\mathcal{Q}$ pode ser expressa em termos do produto de forças e fluxos (3.1). A hipótese de proximidade do equilíbrio, nesse caso, ao invés de ser caracterizada pela relação (3.2) de linearidade entre forças e fluxos, é realizada considerando probabilidades de transição W suficientemente próximas de probabilidades de transição de equilíbrio. A demonstração do critério geral (seção 3.3), em compensação, como refere-se, em seu enunciado, à derivada $d_X \mathcal{Q}/dt$, depende de sermos capazes de expressar $\mathcal{Q}$ na forma da equação (3.1). Por isso, mostraremos inicialmente esse fato para, em seguida, demonstrar o teorema. Este teorema, entretanto, depende de uma hipótese a respeito da concavidade do funcional entropia e, por isso, a sua validade acaba dependendo da existência de um funcional adequado.

3.1 Balanceamento detalhado

Como comentamos na seção 2.4, na página 17, uma dinâmica de equilíbrio é caracterizada por regras de transição $W(\eta', \eta)$ que satisfazem à chamada condição de balanceamento detalhado (B.D.). A condição de balanceamento detalhado é satisfeita se existe uma probabilidade das configurações $P_{eq}(\eta)$, chamada probabilidade de equilíbrio, tal que:

$$P_{eq}(\eta)W(\eta', \eta) = P_{eq}(\eta')W(\eta, \eta') \quad (3.4)$$

Já comentamos que, se a probabilidade das configurações do sistema é dada por $P_{eq}(\eta)$, a equação (3.4) implica numa produção de entropia nula, justificando o fato de chamarmos essa probabilidade de distribuição de equilíbrio. É fácil ver que, nessa situação, a equação (3.4) implica também na

anulação termo a termo do segundo membro da equação mestra (2.24), garantindo, portanto, a estacionariedade da probabilidade de equilíbrio P_{eq} .

Para justificar plenamente a caracterização de dinâmicas que obedecem B.D. como dinâmicas de equilíbrio, é necessário mostrar também que, se o sistema parte de uma distribuição de probabilidades inicial diferente de P_{eq} , a distribuição converge, após um tempo suficientemente grande, para P_{eq} . Daremos aqui uma demonstração heurística desse fato (conforme [21]). Consideremos um número n de sistemas idênticos, em que há n_μ sistemas no estado μ e n_ν sistemas no estado ν , sendo que, por exemplo, $\frac{n_\mu}{n_\nu}$ é menor do que a fração $\frac{P_{eq}(x_\mu)}{P_{eq}(x_\nu)}$ que seria esperada no equilíbrio. Assim o número de transições:

$$\begin{aligned} \Delta_{\mu\nu} &\equiv N_{\mu \rightarrow \nu} - N_{\nu \rightarrow \mu} \equiv n_\mu W(x_\nu, x_\mu) - n_\nu W(x_\mu, x_\nu) = \\ &= n_\nu W(x_\mu, x_\nu) \left(\frac{n_\mu}{n_\nu} \frac{W(x_\nu, x_\mu)}{W(x_\mu, x_\nu)} - 1 \right) = \\ &\stackrel{\text{por (3.4)}}{=} n_\nu W(x_\mu, x_\nu) \left(\frac{n_\mu}{n_\nu} \frac{P_{eq}(x_\nu)}{P_{eq}(x_\mu)} - 1 \right) < 0, \end{aligned} \quad (3.5)$$

Assim, a transição líquida de μ para ν é negativa e o número de sistemas no estado μ cresce, enquanto que o de sistemas no estado ν decresce, resultando em que a fração $\frac{n_\mu}{n_\nu}$ crescerá até atingir o seu estado de equilíbrio.

Uma distribuição de probabilidades pode, entretanto, ser estacionária sem ser de equilíbrio. Isto ocorre quando a equação mestra (2.24) se anula, mas não termo a termo, não valendo B.D. (3.4) e acarretando em uma produção de entropia maior que 0 (conforme equação (2.63)). Por isso, dizemos que dinâmicas para as quais não existe uma probabilidade estacionária que satisfaz (3.4) são de não-equilíbrio.

Se, entretanto, não conhecemos a priori a distribuição de probabilidades estacionária, não é possível verificar diretamente a equação (3.4). Podemos (conforme [5]) eliminar a probabilidade estacionária dessa equação percorrendo uma “trajetória fechada” no espaço das configurações no sentido direto (partir de uma certa configuração A , passar por outras configurações $B, C, D, \dots, X$ e voltar novamente para a configuração A) e reverso (partir de uma certa configuração A , passar por outras configurações $X, \dots, D, C, B$ e voltar novamente para a configuração A). Se vale (3.4), essas duas probabilidades devem ser iguais para qualquer trajetória, pois:

$$\begin{aligned}
P_{ABCD\dots XA} &= P(A)W(B|A)W(C|B)W(D|C)\dots W(A|X) \stackrel{B.D.}{=} \\
&= W(A|B)P(B)W(C|B)W(D|C)\dots W(A|X) \stackrel{B.D.}{=} \\
&\vdots \\
&= W(A|B)W(B|C)W(C|D)\dots W(X|A)P(A) = P_{AX\dots DCBA}
\end{aligned} \tag{3.6}$$

Uma maneira de demonstrar que uma dada dinâmica é de não-equilíbrio consiste, portanto, em encontrar um caminho fechado para o qual não vale (3.6).

3.2 Teorema da mínima produção de entropia

Seja $W_0(\eta', \eta)$ uma taxa de transição que satisfaz a condição de balanceamento detalhado (3.4) e $P_0(\eta)$ a probabilidade de equilíbrio associada:

$$P_0(\eta)W_0(\eta', \eta) = P_0(\eta')W_0(\eta, \eta') \tag{3.7}$$

Vamos considerar um sistema em que as taxas de transição W sofrem uma pequena perturbação (cuja intensidade é controlada pela variável ϵ) com relação à W_0 :

$$W(\eta', \eta) = W_0(\eta', \eta) \left(1 + \epsilon \frac{\Psi}{2}(\eta', \eta) \right) \tag{3.8}$$

Como consequência, suponhamos que a probabilidade estacionária associada a essa dinâmica sofrerá também apenas uma pequena perturbação com relação à probabilidade de equilíbrio:

$$P_{est}(\eta) \equiv P(\eta) = P_0(\eta)(1 + \epsilon f(\eta)) \tag{3.9}$$

Queremos mostrar que, nessa situação, a produção de entropia, definida por (2.27) e calculada por (2.66), é mínima para a distribuição de probabilidades estacionária P . Ou seja, definindo o funcional de uma distribuição de probabilidades qualquer $\phi(\eta)$:

$$\mathcal{Q}(\phi) \equiv \sum_{\eta, \eta'} \phi(\eta)W(\eta', \eta) \ln \left(\frac{\phi(\eta)W(\eta', \eta)}{\phi(\eta')W(\eta, \eta')} \right) \tag{3.10}$$

queremos mostrar que:

$$\mathcal{Q}(P) = \min_{\phi} \mathcal{Q}(\phi) \tag{3.11}$$

Para isso, em primeiro lugar, notemos que:

$$\left. \begin{array}{l} \sum_{\eta} P(\eta) = 1 \\ \sum_{\eta} P_0(\eta) = 1 \end{array} \right\} \xrightarrow{\text{por (3.9)}} \sum_{\eta} P_0(\eta) f(\eta) = 0 \quad (3.12)$$

e (conforme equação (2.21)):

$$\left. \begin{array}{l} \sum_{\eta'} W(\eta', \eta) = 0 \\ \sum_{\eta'} W_0(\eta', \eta) = 0 \end{array} \right\} \xrightarrow{\text{por (3.8)}} \sum_{\eta'} W_0(\eta', \eta) \Psi(\eta', \eta) = 0 \quad (3.13)$$

Como P é suposta uma probabilidade estacionária, temos que a equação mestra (2.24) deve se anular:

$$\frac{d}{dt} P(\eta', t) = \sum_{\eta \neq \eta'} (P(\eta, t) \cdot W(\eta', \eta) - P(\eta', t) \cdot W(\eta, \eta')) = 0 \quad (3.14)$$

Substituindo as equações (3.9) e (3.8) em (3.14) e expandindo até primeira ordem em ϵ , temos:

$$\begin{aligned} \sum_{\eta \neq \eta'} \left\{ \left[1 + \epsilon f(\eta) + \epsilon \frac{\Psi}{2}(\eta', \eta) \right] P_0(\eta) W_0(\eta', \eta) - \right. \\ \left. - \left[1 + \epsilon f(\eta') + \epsilon \frac{\Psi}{2}(\eta, \eta') \right] P_0(\eta') W_0(\eta, \eta') \right\} + 0(\epsilon^2) = 0 \end{aligned} \quad (3.15)$$

Utilizando (3.7), temos:

$$\epsilon \sum_{\eta \neq \eta'} [f(\eta) - f(\eta') + \Psi_{as}(\eta', \eta)] P_0(\eta) W_0(\eta', \eta) + 0(\epsilon^2) = 0 \quad (3.16)$$

onde:

$$\Psi_{as}(\eta', \eta) \equiv \frac{1}{2} (\Psi(\eta', \eta) - \Psi(\eta, \eta')) \quad (3.17)$$

Para demonstrar (3.11), precisamos mostrar que a distribuição ϕ_0 para a qual a produção de entropia $\mathcal{Q}(\phi)$ é mínima satisfaz a equação (3.16) e é, portanto, estacionária ($\phi_0 \equiv P$). Vamos determinar qual a condição que ϕ_0 deve obedecer para minimizar a produção de entropia. Consideraremos que ϕ_0 , assim como P (equação (3.9)), está próximo da distribuição de probabilidade de equilíbrio P_0 :

$$\phi_0(\eta) = P_0(1 + \epsilon g(\eta)) \quad (3.18)$$

Essa hipótese é razoável uma vez que, no equilíbrio, a produção de entropia é nula e, portanto, mínima. Para determinar ϕ_0 , consideremos uma perturbação ϕ de ϕ_0 :

$$\phi(\eta) = \phi_0(\eta) + \delta\phi(\eta) \quad (3.19)$$

com:

$$\sum_{\eta} \delta\phi(\eta) = 0 \quad (3.20)$$

e calculemos o valor de $\mathcal{Q}(\phi)$:

$$\mathcal{Q}(\phi) = \sum_{\eta, \eta'} (\phi_0(\eta) + \delta\phi(\eta)) W(\eta', \eta) \ln \left(\frac{\phi_0(\eta) + \delta\phi(\eta)}{\phi_0(\eta') + \delta\phi(\eta')} \cdot \frac{W(\eta', \eta)}{W(\eta, \eta')} \right) \quad (3.21)$$

Expandindo até primeira ordem em $\delta\phi$, temos que:

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{Q}(\phi) &\equiv \mathcal{Q}(\phi) - \mathcal{Q}(\phi_0) = \sum_{\eta, \eta'} W(\eta', \eta) \delta\phi(\eta) \left[\ln \left(\frac{\phi_0(\eta)}{\phi_0(\eta')} \cdot \frac{W(\eta', \eta)}{W(\eta, \eta')} \right) + 1 \right] - \\ &\quad - \frac{\phi_0(\eta) W(\eta', \eta)}{\phi_0(\eta')} \cdot \delta\phi(\eta') + 0(\delta\phi^2) = \\ &= \sum_{\eta, \eta'} W(\eta', \eta) \left[\delta\phi(\eta) \ln \left(\frac{\phi_0(\eta)}{\phi_0(\eta')} \cdot \frac{W(\eta', \eta)}{W(\eta, \eta')} \right) - \frac{\phi_0(\eta)}{\phi_0(\eta')} \cdot \delta\phi(\eta') \right] \end{aligned} \quad (3.22)$$

onde, na última igualdade, utilizou-se (3.13) para fazer a soma de $W(\eta', \eta) \delta\phi(\eta)$ sobre η' .

Por fim, substituindo as equações (3.18) e (3.8) em (3.22) e expandindo até primeira ordem em ϵ (fazendo amplo uso de (3.7), (3.13) e (3.20) para proceder cancelamentos), temos:

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{Q}(\phi) &= \sum_{\eta} \epsilon \delta\phi(\eta) \sum_{\eta'} W_0(\eta', \eta) [g(\eta) - g(\eta') + \Psi_{as}(\eta', \eta)] + \\ &\quad + \sum_{\eta'} \epsilon \delta\phi(\eta') \sum_{\eta} W_0(\eta, \eta') \left[g(\eta') - g(\eta) - \frac{1}{2} \Psi(\eta', \eta) \right] + 0(\epsilon^2) \end{aligned} \quad (3.23)$$

Somando e subtraindo $1/2 \sum_{\eta, \eta'} W_0(\eta, \eta') \Psi(\eta, \eta')$ e usando (3.13) (para mostrar que essa expressão é igual a 0), temos que a equação (3.23) é equivalente a:

$$\begin{aligned} \delta \mathcal{Q}(\phi) &= \sum_{\eta} \epsilon \delta \phi(\eta) \sum_{\eta'} W_0(\eta', \eta) [g(\eta) - g(\eta') + \Psi_{as}(\eta', \eta)] + \\ &+ \sum_{\eta'} \epsilon \delta \phi(\eta') \sum_{\eta} W_0(\eta, \eta') [g(\eta') - g(\eta) + \Psi_{as}(\eta, \eta')] + 0(\epsilon^2) \end{aligned} \quad (3.24)$$

Assim, como devemos ter que, em primeira ordem, uma perturbação arbitrária $\delta \phi$ deve levar a $\delta \mathcal{Q} = 0$ (garantindo que $\mathcal{Q}(\phi_0)$ seja um ponto de extremo), temos que:

$$\sum_{\eta} W_0(\eta, \eta') [g(\eta') - g(\eta) + \Psi_{as}(\eta, \eta')] = 0 \quad (3.25)$$

Multiplicando os dois membros por $-P_0(\eta')$ e utilizando a condição de balanceamento detalhado (3.7), a equação (3.25) fica:

$$\sum_{\eta} P_0(\eta) W_0(\eta', \eta) [g(\eta) - g(\eta') + \Psi_{as}(\eta', \eta)] = 0 \quad (3.26)$$

que é a equivalente, em primeira ordem, à condição (3.16) de estacionariedade, mostrando que, nessa ordem, $g \equiv f$ e, portanto, $\phi_0 \equiv P$, ou seja, P é ao mesmo tempo a probabilidade estacionária e o ponto de mínimo da produção de entropia.

Comentário final A demonstração acima apresentada não garante que uma pequena perturbação na dinâmica de equilíbrio $W_0(\eta', \eta)$ acarreta em uma também pequena perturbação no estado estacionário. Ao contrário, é necessária a hipótese de que a dinâmica W seja uma pequena perturbação da dinâmica W_0 e a hipótese de que a distribuição estacionária P seja uma pequena perturbação da distribuição P_0 para demonstrar que a produção de entropia do estado estacionário é mínima.

3.3 Critério universal de evolução para sistemas fora do equilíbrio

3.3.1 Forças e fluxos

Vamos tentar escrever a definição físico-estatística de produção de entropia (2.29):

$$\mathcal{Q} = \frac{dS_{SI}}{dt} + \sum_i \frac{dS_{B_i}}{dt} \quad (3.27)$$

em termos de um produto de forças e fluxos. Para isso, precisamos desenvolver dS_{SI}/dt e dS_{B_i}/dt . Vamos supor que o sistema de interesse possa ser descrito por um conjunto de variáveis termodinâmicas extensivas como, por exemplo, $\Gamma \equiv \{U(r), N(r)\}$, o número de partículas e a energia em cada região r do sistema.¹

$$S_{SI} = S_{SI}(\Gamma) \quad (3.28)$$

Denotamos uma variável termodinâmica extensiva genérica associada a uma região r do sistema por $Y(r) \in \Gamma$. Da mesma maneira, representamos por Y_i a mesma variável (energia ou número de partículas) associada ao banho i , em contato com o sistema. Sob essa hipótese, as variações da entropia do sistema de interesse e dos banhos i serão dadas por:

$$\frac{dS_{SI}}{dt} = \sum_{Y(r) \in \Gamma} \frac{\partial S_{SI}}{\partial Y(r)} \frac{dY(r)}{dt} \quad (3.29)$$

$$\frac{dS_{B_i}}{dt} = \sum_{Y_i} \frac{\partial S_{B_i}}{\partial Y_i} \frac{dY_i}{dt} \quad (3.30)$$

Vamos supor também que, no sistema fechado, há conservação das grandezas $Y \in \Gamma$ que descrevem o sistema (conservação de energia e número de partículas). Assim, podemos escrever a variação dessas grandezas em termos de fluxos entre as distintas partes do sistema ($J_Y(r, r')$) e fluxos entre um banho e uma parte do sistema ($J_Y(r, B_i)$):

$$\begin{aligned} \frac{dY(r)}{dt} &= \sum_{r' \neq r} J_Y(r', r) + \sum_i J_Y(B_i, r) \\ \frac{dY_i}{dt} &= - \sum_i J_Y(B_i, r) \end{aligned} \quad (3.31)$$

Substituindo a equação (3.29) em (3.27), temos:

¹Não precisamos supor aqui, como é feito na definição termodinâmica de produção de entropia, que a entropia do sistema de interesse é dada por uma soma de entropias locais $s(r)$ que dependem apenas de variáveis termodinâmicas associadas à posição r .

$$\mathcal{Q} = \sum_{Y \in \Gamma} \left\{ \sum_r \frac{\partial S_{SI}}{\partial Y(r)} \frac{dY(r)}{dt} + \sum_i \frac{\partial S_{B_i}}{\partial Y_i} \frac{dY_i}{dt} \right\} \quad (3.32)$$

Utilizando agora (3.31), sabendo que os fluxos são anti-simétricos ($J_Y(r, r') = -J_Y(r', r)$), podemos reescrever a equação (3.32) como:

$$\begin{aligned} \mathcal{Q} = & \sum_{Y \in \Gamma} \left\{ \sum_i \sum_r \overbrace{\left(\frac{\partial S_{SI}}{\partial Y(r)} - \frac{\partial S_{BI}}{\partial Y_i} \right)}^{\equiv X_Y(B_i, r)} J_Y(B_i, r) + \right. \\ & \left. + \sum_{(r, r')} \underbrace{\left(\frac{\partial S_{SI}}{\partial Y(r)} - \frac{\partial S_{SI}}{\partial Y(r')} \right)}_{\equiv X_Y(r', r)} J_Y(r', r) \right\} \quad (3.33) \end{aligned}$$

onde definimos as forças X_Y .

O primeiro termo em (3.33) refere-se a fluxos e forças atuantes entre os banhos e o sistema de interesse, enquanto o segundo termo refere-se a fluxos e forças atuantes entre as distintas partes do sistema. Em uma situação de equilíbrio, devemos esperar que as forças atuantes sejam nulas (o sistema em equilíbrio é homogêneo) e, conseqüentemente, a produção de entropia seja nula. Dessa forma, a existência de forças não nulas no sistema sinaliza o acontecimento de trocas irreversíveis.

3.3.2 Demonstração do teorema

Queremos demonstrar aqui que:

$$\frac{d_X \mathcal{Q}}{dt} \equiv \sum_i \frac{dX_i}{dt} J_i \leq 0 \quad (3.34)$$

Vamos partir da expressão em termos de forças e fluxos para a produção de entropia fornecida em (3.33). Substituindo (3.33) em (3.34), temos que:

$$\frac{d_X \mathcal{Q}}{dt} = \sum_{Y \in \Gamma} \left\{ \sum_i \sum_r \frac{dX_Y(B_i, r)}{dt} J_Y(B_i, r) + \sum_{(r, r')} \frac{dX_Y(r', r)}{dt} J_Y(r', r) \right\} \quad (3.35)$$

onde:

$$\begin{aligned} X_Y(B_i, r) &\equiv \frac{\partial S_{SI}}{\partial Y(r)} - \frac{\partial S_{BI}}{\partial Y_i} \\ X_Y(r', r) &\equiv \frac{\partial S_{SI}}{\partial Y(r)} - \frac{\partial S_{BI}}{\partial Y(r')} \end{aligned} \quad (3.36)$$

Vamos derivar as equações (3.36). Como as grandezas $\partial S_{BI}/\partial Y_i$, referentes às temperaturas e potenciais químicos dos banhos, não dependem do tempo, temos:

$$\begin{aligned} \frac{dX_Y(B_i, r)}{dt} &= \sum_{Z \in \Gamma} \sum_{r''} \frac{\partial^2 S_{SI}}{\partial Y(r) \partial Z(r'')} \frac{dZ(r'')}{dt} \\ \frac{dX_Y(r', r)}{dt} &= \sum_{Z \in \Gamma} \sum_{r''} \left(\frac{\partial^2 S_{SI}}{\partial Y(r) \partial Z(r'')} \frac{dZ(r'')}{dt} - \frac{\partial^2 S_{SI}}{\partial Y(r') \partial Z(r'')} \frac{dZ(r'')}{dt} \right) \end{aligned} \quad (3.37)$$

Substituindo as equações (3.37) em (3.35) e colocando em evidência termos da forma $\partial^2 S_{SI}/\partial Y \partial Z$ (lembrando que os fluxos são anti-simétricos: $J(r', r) = -J(r, r')$), temos:

$$\frac{d_X \mathcal{Q}}{dt} = \sum_{Y, Z \in \Gamma} \sum_{r, r''} \frac{\partial^2 S_{SI}}{\partial Y(r) \partial Z(r'')} \frac{dZ(r'')}{dt} \left\{ \sum_{r' \neq r} J_Y(r', r) + \sum_i J_Y(B_i, r) \right\} \quad (3.38)$$

Usando agora a expressão para os fluxos (3.31), temos:

$$\frac{d_X \mathcal{Q}}{dt} = \sum_{Y, Z \in \Gamma} \sum_{r, r'} \frac{\partial^2 S_{SI}}{\partial Y(r) \partial Z(r')} \frac{dZ(r')}{dt} \frac{dY(r)}{dt} \quad (3.39)$$

Precisamos calcular a segunda derivada da entropia. Nesse momento, fazemos a hipótese de estabilidade termodinâmica de que a entropia é uma função côncava das variáveis extensivas $Y \in \Gamma$:

$$\begin{aligned} \forall Y(r) \in \Gamma \quad & \frac{\partial^2 S_{SI}}{\partial Y^2} \leq 0 \\ \forall Y(r), Z(r') \in \Gamma \quad & \left(\frac{\partial^2 S_{SI}}{\partial Y(r) \partial Z(r')} \right)^2 - \frac{\partial^2 S_{SI}}{\partial Y(r)^2} \frac{\partial^2 S_{SI}}{\partial Z(r')^2} \leq 0 \end{aligned} \quad (3.40)$$

Assim, a segunda variação da entropia deve ser negativa:

$$\delta^2 S_{SI} = \sum_{Y,Z \in \Gamma} \sum_{r,r'} \frac{\partial^2 S_{SI}}{\partial Y(r) \partial Z(r')} \delta Y(r) \delta Z(r') \leq 0$$

para quaisquer variações δY e δZ . Em particular:

$$\frac{d_X \mathcal{Q}}{dt} = \sum_{Y,Z \in \Gamma} \sum_{r,r'} \frac{\partial^2 S_{SI}}{\partial Y(r) \partial Z(r')} \frac{dZ(r')}{dt} \frac{dY(r)}{dt} \leq 0$$

Vemos pela demonstração do teorema que a sua validade depende de sermos capazes de construir uma função entropia adequada, que obedeça às propriedades de concavidade (3.40).

Capítulo 4

Dinâmicas de não-equilíbrio em uma rede

Nesse capítulo, discutiremos a abordagem utilizada nesse trabalho para a construção de modelos de não-equilíbrio, em que definimos dinâmicas estocásticas markovianas em uma rede. Inicialmente, discutimos a utilização de dinâmicas competitivas no modelo de Ising (seção 4.1). A seguir (seção 4.2), procedemos uma mudança de variáveis para representar, através do modelo de Ising, um gás ou fluido e discutimos as duas dinâmicas que utilizamos no trabalho: dinâmicas de um sítio e de dois sítios.

4.1 Modelos de Ising cinéticos com dinâmicas competitivas

A construção de uma dinâmica de equilíbrio parte, em geral, da hamiltoniana que define o sistema e, conseqüentemente, da probabilidade de equilíbrio que o sistema deve atingir. A partir daí, é possível escolher diversas dinâmicas distintas que obedeçam à condição de balanceamento detalhado e, conseqüentemente, levem a distribuição de probabilidades à distribuição de equilíbrio.

No modelo de Ising, temos uma rede com N sítios em que o estado de cada sítio é caracterizado por uma variável de spin $\sigma_i = \pm 1$. A hamiltoniana do sistema é dada por:

$$E = -j \sum_{(l,k)} \sigma_l \sigma_k - H \sum_l \sigma_l \quad (4.1)$$

onde o símbolo (i, j) refere-se a uma soma sobre primeiros vizinhos e as constantes j e H definem, respectivamente, a intensidade da interação entre

primeiros vizinhos e a intensidade do campo magnético. Como volume e número de partículas estão definidos a priori, o ensemble natural para esse modelo é o canônico e a probabilidade de equilíbrio é dada por:

$$P_{eq}(\sigma) = \frac{1}{Z(T)} e^{-\beta E(\sigma)} \quad (4.2)$$

Podem ser construídas diversas dinâmicas de equilíbrio para essa hamiltoniana. Podemos citar, como exemplos, dinâmicas em que ocorre a troca no estado de um sítio a cada vez ($\{\sigma_1, \dots, \sigma_i, \dots, \sigma_N\} \rightarrow \{\sigma_1, \dots, -\sigma_i, \dots, \sigma_N\}$), comumente chamadas dinâmicas de Glauber, e dinâmicas em que ocorre a troca no estado de dois sítios vizinhos a cada vez ($\{\sigma_1, \dots, \sigma_i, \sigma_j, \dots, \sigma_N\} \rightarrow \{\sigma_1, \dots, \sigma_j, \sigma_i, \dots, \sigma_N\}$), chamadas dinâmicas de Kawasaki¹. Um exemplo de taxas de transição que (como pode ser facilmente verificado) satisfazem a condição de balanceamento detalhado (3.4) e são, portanto, de equilíbrio é:

$$W(\sigma, \sigma') = \min(1, \exp(-\beta \Delta E(\sigma|\sigma'))) \quad (4.3)$$

No caso de uma dinâmica de não-equilíbrio, não existe uma hamiltoniana que define o sistema e não sabemos a priori qual a probabilidade estacionária de não-equilíbrio que desejamos alcançar. Assim, precisamos definir o sistema diretamente pela definição da dinâmica.

No presente trabalho, nossa proposta para contruir as dinâmicas baseou-se na idéia de dinâmicas competitivas. Se desejamos, por exemplo, que o sistema esteja em contato com dois banhos térmicos a temperaturas distintas T_1 e T_2 , podemos fazer isso acoplando duas dinâmicas de equilíbrio que ocorrem com probabilidades p e q :

$$W(\sigma, \sigma') = p \cdot W_1(\sigma, \sigma') + q \cdot W_2(\sigma, \sigma') \quad (4.4)$$

onde W_1 é uma dinâmica que, se ocorresse com probabilidade 1, levaria a uma distribuição de probabilidades de equilíbrio à temperatura T_1 e W_2 levaria a uma distribuição de equilíbrio à temperatura T_2 .

Para verificar a consistência dessa proposta, notamos que, se cada uma das dinâmicas obedece (para distribuições P_{eq}^1 e P_{eq}^2 distintas) a condição de balanceamento detalhado (3.4) e se a transição de uma configuração específica σ a outra σ' implicar o contato com um único banho térmico (em acordo com a hipótese de separação dos banhos, discutida na seção 2.4, na página 14), ou seja, se:

$$\forall \sigma, \sigma' \quad W_1(\sigma, \sigma') \neq 0 \Leftrightarrow W_2(\sigma, \sigma') = 0 \quad (4.5)$$

¹Esses dois tipos de dinâmicas são discutidos em detalhe mais adiante nas seções 4.2.2 e 4.2.3.

é fácil ver que a dinâmica definida em (4.4) satisfaz a condição de balanceamento detalhado local (2.48), necessária para que a dinâmica $W(\sigma'|\sigma)$ represente fisicamente o contato com dois ou mais banhos distintos.

4.1.1 Universalidade nas transições de fase em modelos com simetria up-down

Dinâmicas de não-equilíbrio podem apresentar transições de fase similares às encontradas em modelos de equilíbrio. Enquanto nas transições de fase de equilíbrio, os comportamentos críticos são classificados de acordo com as simetrias dos hamiltonianos (ou dos potenciais termodinâmicos) associados aos modelos e com a dimensão da rede (classificação cuja base teórica provém da teoria de escala e do grupo de renormalização), as transições de não-equilíbrio não podem ser discutidas da mesma maneira, uma vez que não há, nesse caso, uma hamiltoniana definida.

Apesar disso², tem sido propostas conjecturas que, apoiadas na aplicação da técnica do grupo de renormalização à equação de Langevin e corroboradas por grande quantidade de simulações numéricas, postulam a existência de classes de transições de fase de não-equilíbrio e a equivalência delas com relação a classes de transição de fase de equilíbrio. Uma importante (e totalmente aplicável no contexto desse trabalho) conjectura refere-se a modelos com simetria “up-down”, ou seja, modelos cujas regras de transição permanecem as mesmas se invertemos o sinal do estado de todos os sítios de uma configuração. Ela é devida a Grinstein, Jayaprakash e He [24] e afirma o seguinte (segundo [5], p. 26):

“Transições de fase contínuas em modelos irreversíveis, definidos numa rede de dimensão d , com mecanismos de interação expressos por regras locais espacialmente homogêneas que possuam simetria “up-down” caem na mesma classe de universalidade do modelo de Ising de equilíbrio definido numa rede de dimensão d ”.

4.2 Modelos de gás de rede

4.2.1 Utilização do modelo de Ising na descrição de gases e fluidos

O modelo de Ising pode ser interpretado como um modelo para um gás ou fluido em uma rede. Fazemos isso definindo variáveis de ocupação $\eta_i = \frac{\sigma_i + 1}{2}$

²Essa discussão baseia-se em [5] pg. 6-8.

que podem valer 0 (se não há nenhuma partícula no sítio) ou 1 (se há uma partícula no sítio). Com essa transformação, a equação (4.1) é transformada em (substituindo $\sigma_i = 2\eta_i - 1$):

$$E(\eta) = -4j \sum_{(i,j)} \eta_i \eta_j + 8j \sum_i \eta_i - 2H \sum_i \eta_i - NH \quad (4.6)$$

Fazendo $J \equiv 4j$, temos, a menos de um termo constante:

$$E'(\eta) = -J \sum_{(i,j)} \eta_i \eta_j - (2H - 2J) \sum_i \eta_i \quad (4.7)$$

A condição de balanceamento detalhado para a hamiltoniana de Ising (4.1) pode ser escrita como ($\Delta E(\sigma|\sigma') \equiv E(\sigma) - E(\sigma')$):

$$\frac{W(\sigma, \sigma')}{W(\sigma', \sigma)} = e^{-\beta \Delta E(\sigma|\sigma')} = e^{-\beta \Delta E(\eta|\eta')} = e^{-\beta \Delta E'(\eta|\eta')} \quad (4.8)$$

Definindo:

$$\begin{aligned} \mu &\equiv 2H - 2J \\ N &\equiv \sum_i \eta_i \\ E'' &\equiv -J \sum_{(i,j)} \eta_i \eta_j, \end{aligned} \quad (4.9)$$

temos que a equação (4.8) fica:

$$\frac{W(\eta, \eta')}{W(\eta', \eta)} = \exp \{ -\beta (\Delta E''(\eta|\eta') - \mu \Delta N(\eta|\eta')) \} \quad (4.10)$$

Uma dinâmica definida por regras de transição que obedecem à equação (4.10) converge, portanto, para uma distribuição de equilíbrio no ensemble grande canônico.

Em acordo com o discutido na seção 4.1, a definição de um sistema de não-equilíbrio se dá pela determinação da dinâmica que o rege ou, mais especificamente, pela determinação das dinâmicas de equilíbrio que competem entre si. No caso aqui discutido, cada uma das dinâmicas utilizadas deve obedecer à equação (4.10) para valores distintos de temperatura e potencial químico. Nesse trabalho utilizaremos dinâmicas de um e de dois sítios, discutidas a seguir.

4.2.2 Dinâmicas de um sítio (Glauber)

Nesta dinâmica só podem ocorrer transições entre configurações η e η' que sejam idênticas exceto pelo valor de ocupação em um sítio i . Ou seja, apenas uma partícula por vez pode ser colocada em (ou retirada de) um sítio. Definimos:

$$\begin{aligned}\eta^i &\equiv \{\eta_1, \dots, 1 - \eta_i, \dots, \eta_V\} \\ \omega_i(\eta) &\equiv W(\eta^i, \eta)\end{aligned}\tag{4.11}$$

A taxa de transição $\omega_i(\eta)$ é, portanto, a probabilidade (por unidade de tempo) de inverter o valor de ocupação (colocar partícula se o sítio estiver vazio e retirar se estiver cheio) do sítio i da configuração inicial η . A taxa de transição entre duas configurações quaisquer η e η' é dada por:

$$W(\eta, \eta') = \sum_{i=1}^V \omega_i(\eta') (\eta'_i - \eta_i)^2 \overbrace{\prod_{j=1(\neq i)}^V \delta(\eta_j, \eta'_j)}^{\equiv \delta(\eta', \eta^i)}\tag{4.12}$$

que só é diferente de 0 se η' for da forma η^k para algum k .

Assim, a equação mestra (2.24) fica:

$$\frac{d}{dt}P(\eta, t) = \sum_{i=1}^V [P(\eta^i, t)\omega_i(\eta^i) - P(\eta, t)\omega_i(\eta)]\tag{4.13}$$

Seja $f(\eta)$ uma função qualquer da configuração do sistema. Temos que a média de f é dada por:

$$\langle f(\eta) \rangle \equiv \sum_{\eta} f(\eta)P(\eta)\tag{4.14}$$

Derivando a equação (4.14), temos a evolução temporal das médias das funções de estado:

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} \langle f(\eta) \rangle &= \sum_{\eta} f(\eta) \cdot \frac{d}{dt} P(\eta, t) = \\
&= \sum_{i=1}^V \left[\sum_{\eta} f(\eta) \cdot P(\eta^i, t) \omega_i(\eta^i) - \sum_{\eta} f(\eta) \cdot P(\eta, t) \omega_i(\eta) \right] = \\
&= \sum_{i=1}^V \sum_{\eta} [f(\eta^i) - f(\eta)] \cdot P(\eta, t) \omega_i(\eta) = \\
&= \sum_{i=1}^V \langle (f(\eta^i) - f(\eta)) \omega_i(\eta) \rangle
\end{aligned} \tag{4.15}$$

Serão utilizadas mais adiante as funções $\eta_i(\eta)$ e $[\eta_i \cdot \eta_j](\eta)$ que nos dão respectivamente o valor de ocupação do i ésimo sítio e o produto dos valores de ocupação do i ésimo e j ésimo sítios da configuração η . Vamos calcular, usando (4.15), as derivadas das médias dessas funções. Definindo:

$$g_i^j(\eta) \equiv \eta_i(\eta^j) \stackrel{(4.11)}{=} \begin{cases} 1 - \eta_i & \text{se } i = j \\ \eta_i & \text{se } i \neq j \end{cases}, \tag{4.16}$$

temos que:

$$\begin{aligned}
\frac{d \langle \eta_i \rangle}{dt} &= \sum_{j=1}^V \langle (g_i^j - \eta_i) \omega_j \rangle = \\
&= \langle (1 - 2\eta_i) \omega_i \rangle
\end{aligned} \tag{4.17}$$

Passando à segunda função em questão, definindo:

$$h_{ijk}(\eta) \equiv [\eta_i \eta_j](\eta^k) \stackrel{(4.11)}{=} \begin{cases} \eta_i(1 - \eta_j) & \text{se } k = j \\ (1 - \eta_i)\eta_j & \text{se } k = i \\ \eta_i \eta_j & \text{se } k \neq i \text{ e } \neq j \end{cases}, \tag{4.18}$$

temos³:

³Não estamos assumindo aqui a hipótese de que a média de ocupação em qualquer sítio da rede é a mesma ($\langle \eta_i \rangle = \langle \eta_j \rangle$), pois isso não é verdade para os modelos que trataremos mais adiante.

$$\begin{aligned}
\frac{d \langle \eta_i \eta_j \rangle}{dt} &= \sum_{k=1}^N \langle (h_{ijk} - \eta_i \eta_j) \omega_k \rangle = \\
&= \langle [1 - 2\eta_i] \eta_j \omega_i \rangle + \\
&+ \langle [1 - 2\eta_j] \eta_i \omega_j \rangle
\end{aligned} \tag{4.19}$$

4.2.3 Dinâmicas de dois sítios (Kawasaki)

O outro tipo de dinâmica utilizado aqui envolve dois sítios vizinhos. Neste caso, o número de partículas no sistema permanece constante e a partícula apenas se move de um sítio i a um sítio vizinho j . Assim, só são possíveis transições entre configurações η e η' que difiram apenas pelo estado de ocupação em dois sítios vizinhos, sendo que um desses sítios está ocupado na configuração η (e vazio na η') enquanto o outro está vazio na η (e ocupado na η'). Definimos assim:

$$\begin{aligned}
\eta^{ij} &\equiv \{\eta_1, \dots, \overbrace{\eta_j}^{=\eta_i^{ij}}, \overbrace{\eta_i}^{=\eta_j^{ij}}, \dots, \eta_V\} \\
\omega_{ij}(\eta) &\equiv W(\eta^{ij}, \eta)
\end{aligned} \tag{4.20}$$

A taxa de transição $\omega_{ij}(\eta)$ refere-se à probabilidade (por unidade de tempo) de que uma partícula vá de i para j (ou de j para i , dependendo de qual sítio está ocupado). A taxa de transição entre duas configurações iniciais quaisquer fica portanto:

$$W(\eta'|\eta) = \sum_{(i,j)} \omega_{ij}(\eta) \overbrace{(\eta'_j - \eta_j)^2 (\eta'_i - \eta_i)^2 (\eta_i - \eta_j)^2}^{\equiv \delta(\eta', \eta^{ij})} \prod_{k=1(\neq i \text{ e } \neq j)}^V \delta(\eta_k, \eta'_k) \tag{4.21}$$

que só é diferente de 0 se a configuração η' é da forma η^{lm} para algum par (l, m) .

Com essas definições, a equação mestra (2.24) fica:

$$\frac{d}{dt} P(\eta) = \sum_{(i,j)} [P(\eta^{ij}) \omega_{ij}(\eta^{ij}) - P(\eta) \omega_{ij}(\eta)] \tag{4.22}$$

Derivando a equação (4.14), temos a evolução temporal das médias de funções de estado:

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt} \langle f(\eta) \rangle &= \sum_{\eta} f(\eta) \cdot \frac{d}{dt} P(\eta, t) = \\
 &= \sum_{(i,j)} \left[\sum_{\eta} f(\eta) \cdot P(\eta^{ij}) \omega_{ij}(\eta^{ij}) - \sum_{\eta} f(\eta) \cdot P(\eta) \omega_{ij}(\eta) \right] = \\
 &= \sum_{(i,j)} \langle [f(\eta^{ij}) - f(\eta)] \omega_{ij}(\eta) \rangle \quad (4.23)
 \end{aligned}$$

Precisamos, para esta dinâmica, calcular a evolução temporal das mesmas funções referidas quando se tratava da dinâmica de 1 sítio. Definindo:

$$g_{ijk}(\eta) \equiv \eta_i(\eta^{jk}) \stackrel{(4.20)}{=} \begin{cases} \eta_k & \text{se } i = j \\ \eta_i & \text{se } i \neq j \end{cases}, \quad (4.24)$$

temos:

$$\begin{aligned}
 \frac{d \langle \eta_i \rangle}{dt} &= \sum_{(j,k)} \langle (g_{ijk} - \eta_i) \omega_{jk} \rangle = \\
 &= \sum_{\substack{k \text{ p.v. } i}} \langle [\eta_k - \eta_i] \omega_{ik} \rangle \quad (4.25)
 \end{aligned}$$

onde o símbolo “p.v.” refere-se à soma sobre primeiros vizinhos.

Para a segunda função, definindo:

$$h_{ijkl}(\eta) \equiv [\eta_i \eta_j](\eta^{kl}) \stackrel{(4.20)}{=} \begin{cases} \eta_i \eta_j & \text{se } k = i \\ \eta_i \eta_k & \text{se } l = j \\ \eta_i \eta_j & \text{se } k \neq i \text{ e } l \neq j \end{cases}, \quad (4.26)$$

temos que:

$$\begin{aligned}
 \frac{d \langle \eta_i \eta_j \rangle}{dt} &= \sum_{(k,l)} \langle (h_{ijkl} - \eta_i \eta_j) \omega_{kl} \rangle = \\
 &= \sum_{\substack{l \text{ p.v. } i \\ l \neq j}} \langle (\eta_l - \eta_i) \eta_j \omega_{il} \rangle + \\
 &+ \sum_{\substack{k \text{ p.v. } j \\ k \neq i}} \langle (\eta_k - \eta_j) \eta_i \omega_{kj} \rangle \quad (4.27)
 \end{aligned}$$

Capítulo 5

Métodos

Em geral, sistemas markovianos, definidos por uma equação mestra, não são exatamente solúveis. Discutimos nesse capítulo os dois métodos que utilizaremos para, em um caso (seção 5.1), determinar soluções numéricas para o problema e, em outro (seção 5.2), realizar soluções analíticas aproximadas. São, respectivamente, o método das simulações de Monte Carlo e o da aproximação de campo médio dinâmico, ambos aplicados a sistemas fora do equilíbrio.

5.1 Simulações de Monte Carlo

5.1.1 Justificativa do método para situações de equilíbrio

O propósito do método de Monte Carlo (segundo [21]) é construir pesos estatísticos adequados para os diversos estados microscópicos de um sistema, permitindo que se calculem médias de diversas grandezas associadas ao sistema. No caso de um sistema em equilíbrio, a média de uma certa grandeza é calculada definindo-se inicialmente um ensemble apropriado. No ensemble canônico, por exemplo, a média de uma dada grandeza A é dada por:

$$\langle A \rangle = \frac{\int_{\Omega} dx A(x) e^{-\beta E(x)}}{\int_{\Omega} dx e^{-\beta E(x)}} \quad (5.1)$$

A média descrita na equação (5.1) poderia a princípio ser calculada por uma integração numérica convencional. Entretanto, o número de graus de liberdade do sistema impede esse tipo de solução numérica¹, uma vez que a

¹Evidentemente, há casos em que é possível uma solução analítica para (5.1).

dimensão d do espaço de fase é, em qualquer sistema macroscópico, imensa. A integração numérica usual é feita incrementando, a cada passo, o valor de uma variável em uma certa quantidade Δx . Seguindo esse esquema, o número de passos necessários para terminar a integração é da ordem de $\left(\frac{x}{\Delta x}\right)^d$. Assim, como d é muito grande, a condição para que a integração demore um tempo aceitável é que Δx não seja muito menor do que x , resultando em que a maior parte dos pontos escolhidos faça parte do “contorno” do sistema, ou seja, da superfície que limita o volume de interesse no espaço de fase, não consistindo em uma boa aproximação.

Outra opção seria a escolha de pontos aleatórios do espaço de fase. O problema em tal abordagem é que o peso de certas parcelas em (5.1) é muitas ordens de grandeza maior do que o de outras, dado o fator exponencial ponderando a soma. Assim, seria difícil um número pequeno (em comparação com o número total de estados) de parcelas representar adequadamente a integração e a convergência seria muito lenta.

A idéia do método de Monte Carlo é, então, escolher aleatoriamente os estados a serem somados, porém não com uma distribuição de probabilidade uniforme e sim com uma probabilidade $P(x)$ que justamente privilegie as parcelas mais significativas em (5.1). Evidentemente, porém, não poder-se-á mais calcular o valor médio simplesmente transformando as integrais em (5.1) em somas. É necessário compensar o fato de que um estado x é escolhido com probabilidade $P(x)$ dividindo a parcela correspondente a esse estado pela probabilidade com que ele foi escolhido. Assim, estimamos o valor de $\langle A \rangle$ pela média calculada sobre um certo número de estados x escolhidos aleatoriamente com probabilidade $P(x)$:

$$\langle A \rangle \approx \frac{\sum \frac{A(x)}{P(x)} e^{-\beta E(x)}}{\sum \frac{e^{-\beta E(x)}}{P(x)}} \quad (5.2)$$

onde as somas são feitas sobre os estados escolhidos aleatoriamente.

Fazendo a escolha natural $P(x) = P_{eq}(x) = e^{-\beta E(x)}$, a média torna-se simplesmente uma média aritmética:

$$\langle A \rangle \approx \frac{\sum A(x)}{\sum 1} \quad (5.3)$$

Para escolher os estados de acordo com sua probabilidade de equilíbrio, simulamos a evolução temporal de uma realização de um processo markoviano com taxas de transição tais que conduzam o sistema à probabilidade

de equilíbrio. Isso é feito escolhendo taxas de transição que satisfaçam à condição de balanceamento detalhado (3.4).

Como, em uma simulação computacional, o tempo não é contínuo, é necessário discretizar a equação (2.24). Assim, escolhe-se um intervalo de tempo δt e a probabilidade de transição de um estado a outro é dada por grandezas da forma $W(a|b)\delta t$. Por isso, a escolha de δt deve ser tal que garanta que todas as probabilidades sejam menores ou iguais a 1.

Uma vez alcançado o estado de equilíbrio, a média aproximada em (5.3) é calculada simplesmente calculando o valor da grandeza A para diversos passos de simulação. Como o sistema atingiu o equilíbrio, cada estado microscópico ocorrerá em um certo instante de acordo com a sua probabilidade de equilíbrio e o receituário é cumprido corretamente. Evidentemente, estados que ocorrem em instantes de tempo próximos são altamente correlacionados e isso pode afetar a estimativa de $\langle A \rangle$. Assim, é importante tomar, como parcelas de (5.3), instantes suficientemente distantes no tempo para que o nível de correlação seja pequeno.

5.1.2 Dinâmicas de não-equilíbrio

No caso de dinâmicas de não-equilíbrio, a lógica descrita acima é, de certa forma, invertida. Não conhecemos, em geral, a probabilidade estacionária dos sistemas e partimos da definição de uma certa dinâmica, simulando o processo markoviano correspondente a ela, para buscar determinar a probabilidade estacionária resultante. Passado um “tempo” de simulação suficientemente longo para supormos que o estado estacionário foi atingido, podemos calcular médias de grandezas associadas ao sistema de maneira idêntica ao descrito acima para dinâmicas de equilíbrio.

Como a simulação computacional é simplesmente uma realização de um processo markoviano, tal procedimento funcionará bem desde que não haja estados absorventes, pois, nesse caso, a probabilidade de equilíbrio do sistema não será adequadamente descrita pela evolução temporal da simulação computacional: pode, por exemplo, haver uma probabilidade não nula de o sistema não estar no estado absorvente, mas a simulação indicará que o sistema fica no estado absorvente com probabilidade 1, uma vez que, na realização da simulação, ele recaiu nesse estado. Neste caso, recorre-se a procedimentos simulacionais específicos [2].

5.1.3 Método de escala finita

O método de Monte Carlo pode ser utilizado para analisar transições de fase, determinando precisamente a temperatura crítica em que ela ocorre,

bem como os expoentes críticos que a caracterizam. Para isso, utilizamos o método de escala finita. Para introduzi-lo, inicialmente, faremos uma rápida discussão a respeito de transições de fase.

5.1.3.1 Breve classificação das transições de fase

Na termodinâmica de equilíbrio, uma transição de fase caracteriza-se por uma singularidade em um potencial termodinâmico, como a energia livre por exemplo, ou em uma de suas derivadas (segundo [27]). Ela será de primeira ordem se houver uma descontinuidade finita em uma ou mais das primeiras derivadas do potencial termodinâmico e contínua se as primeiras derivadas forem contínuas, mas uma ou mais das segundas derivadas do potencial termodinâmico forem descontínuas ou infinitas.

Por exemplo, a uma temperatura baixa, um sistema magnético possui magnetização finita negativa se houver um campo magnético arbitrariamente pequeno apontando na direção negativa e positiva se houver um campo arbitrariamente pequeno e positivo. A transição que ocorre quando variamos H , para $H = 0$ e temperaturas baixas, é caracterizada dessa forma por uma descontinuidade na magnetização $m = -\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_T$ (representada na figura 5.1), onde $F(T, H)$ é a energia livre, caracterizando, assim, uma transição de primeira ordem. Outra característica das transições de primeira ordem é a presença, em simulações de Monte Carlo e aproximações de campo médio, de histerese: quando variamos continuamente o campo magnético de negativo a positivo, a magnetização pode permanecer durante certo tempo negativa enquanto o campo já é positivo e a transição ocorre para um outro valor de campo magnético $H \neq 0$.

Se, agora, variarmos a temperatura mantendo $H = 0$, percorrendo assim uma linha de transições de fase de primeira ordem, chegará um ponto $T = T_c$ para o qual a magnetização espontânea cessará de existir. Neste ponto, a suscetibilidade isotérmica $\chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T$ tenderá a infinito, caracterizando uma transição de fase contínua, esquematizada na figura 5.2. Dessa forma, uma transição de fase contínua ocorre no ponto em que termina uma linha de transições de fase de primeira ordem. Os mesmos exemplos podem ser construídos para um fluido, com a pressão fazendo o papel que o campo magnético faz em um material magnético. Para temperaturas baixas, existe uma pressão abaixo da qual o fluido comporta-se como um gás e acima da qual ele é um líquido. Na passagem de um estado a outro, há uma descontinuidade no volume V e na entropia S , caracterizando uma transição de primeira ordem. Se, agora, aumentarmos a temperatura, seguindo os valores de pressão pertencentes à linha de transições de fases líquido $\rightarrow$ gás, chegará uma temperatura $T = T_c$ para a qual o estado líquido torna-se in-

Figura 5.1: Representação esquemática do campo H versus a magnetização m em uma transição de fase de primeira ordem de um sistema ferromagnético.

distinguível do estado gasoso. Nesse ponto, a compressibilidade isotérmica $K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ diverge, caracterizando uma transição de fase contínua.

As transições de fase contínuas apresentam algumas características peculiares. Como para $T < T_c$ e $H = 0$ existem dois valores de magnetização espontânea possíveis ($m = \pm m_0$), e, para $T \geq T_c$ e $H = 0$, existe apenas um valor possível de magnetização ($m = 0$), ocorre, na passagem de $T \geq T_c$ a $T < T_c$ uma quebra de simetria: o sistema pode, espontaneamente, passar a possuir uma magnetização $+m_0$ ou $-m_0$. Por isso, sempre existe, como característica geral das transições de fase contínuas, um parâmetro de ordem α associado à transição. Esse parâmetro de ordem será nulo na fase desordenada (em que não há transições de primeira ordem) e diferente de zero na fase ordenada (na qual há dois estados possíveis, separados por uma transição de primeira ordem). No caso do exemplo magnético que estamos discutindo aqui, definindo o estado do sistema por:

$$\sigma \equiv \{\sigma_1, \dots, \sigma_N\} \quad (5.4)$$

e a magnetização instantânea x por:

$$x \equiv \frac{\sum_i \sigma_i}{N} \quad (5.5)$$

de forma que a magnetização é dada por:

Figura 5.2: Representação esquemática do campo H versus a magnetização m em uma transição de fase contínua de um sistema ferromagnético.

$$m = \langle x \rangle \quad (5.6)$$

definimos o parâmetro de ordem α por:

$$\alpha \equiv \langle |x| \rangle \quad (5.7)$$

A maneira como o parâmetro de ordem α torna-se distinto de zero na transição de fase é uma característica universal, que depende essencialmente das simetrias do modelo e da dimensão da rede em que ele está definido. Para estudar essa característica universal definimos o expoente crítico β da seguinte maneira:

$$\alpha \propto \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|^\beta \equiv \epsilon^\beta \quad (5.8)$$

Outra característica marcante das transições de fase contínuas refere-se ao comprimento de correlação ξ . Definindo a função de correlação entre sítios a uma distância r_{ij} como:

$$\Gamma(r_{ij}) \equiv \langle (\sigma_i - \langle \sigma_i \rangle) (\sigma_j - \langle \sigma_j \rangle) \rangle = \langle \sigma_i \sigma_j \rangle - \langle \sigma_i \rangle^2 \quad (5.9)$$

temos que, em geral, essa função apresenta um decaimento exponencial com a distância r :

$$\Gamma(r) \propto r^{-\tau} e^{-\frac{r}{\xi}} \quad (5.10)$$

$(T \neq T_c)$

onde τ é um dado expoente.

No ponto crítico, entretanto, como consequência da suscetibilidade $\chi \equiv \partial m / \partial H$, a variância da magnetização diverge e a função de correlação passa a ter um decaimento polinomial (d é a dimensão da rede):

$$\Gamma(r) \propto \frac{1}{r^{2+d-\eta}} \quad (5.11)$$

$(T = T_c)$

Assim, se estudamos o comportamento do comprimento de correlação ξ (definido implicitamente em (5.10)) com relação à temperatura, ele deve divergir para $T = T_c$. A forma como ξ diverge, descrita pelo valor de ν :

$$\xi \propto \epsilon^{-\nu} \quad (5.12)$$

é também universal, dependendo das simetrias do modelo e da dimensão da rede.

Apesar de não podermos discutir as transições de fase fora do equilíbrio através de um potencial termodinâmico que caracterize o sistema, existe, em acordo com as conjecturas brevemente discutidas na seção 4.1.1, em modelos de não-equilíbrio cuja dinâmica possui as mesmas simetrias de uma dinâmica de equilíbrio, uma similaridade entre as transições de fase de não-equilíbrio e as transições de fase de equilíbrio do modelo correspondente. Assim, temos que, nos modelos que estudaremos nesse trabalho (modelos com simetria “up-down”), as transições de fase de não-equilíbrio são estudadas em analogia com as transições de fase de modelos de equilíbrio com simetrias correspondentes (modelo de Ising).

5.1.3.2 Descrição do método de escala finita

Em uma simulação de Monte Carlo, sempre tratamos de um sistema finito. Como consequência, grandezas que, do ponto de vista da termodinâmica, deveriam divergir apresentam, em uma simulação de Monte Carlo, um máximo que cresce conforme consideramos sistemas cada vez maiores (divergindo no limite termodinâmico). O método de escala finita consiste essencialmente em analisar como se comportam certas grandezas como funções do tamanho

linear L do sistema considerado e, a partir daí, deduzir como deve ser o seu comportamento no limite termodinâmico.

Longe do ponto crítico, o comprimento de correlação ξ deve ser pequeno (com relação ao tamanho linear L do sistema) e, por isso, as variáveis que descrevem o sistema não devem depender sensivelmente de L . Próximo ao ponto crítico, entretanto, quando $\xi \sim L$, a limitação do tamanho do sistema adquire importância. Nessa situação, temos, de acordo com a equação (5.12) que:

$$\xi \propto L \propto \epsilon^{-\nu} \quad (\xi \sim L) , \quad (5.13)$$

definindo uma relação de escala para a temperatura crítica. Comparando as equações (5.13) e (5.8), vemos que, na temperatura crítica,

$$\alpha_L \propto L^{-\beta/\nu} \quad (5.14)$$

Das equações (5.13) e (5.14), podemos construir expressões que sejam independentes do comprimento do sistema:

$$\begin{aligned} \alpha_L L^{\beta/\nu} &\propto L^0 \\ L/\xi &\propto L^0 \end{aligned} \quad (5.15)$$

Assim, podemos separar a dependência das funções de nosso interesse em uma parte dependente do tamanho do sistema e outra independente dele. Podemos considerar² que a probabilidade de uma certa configuração microscópica caracterizada por uma magnetização instantânea x em um sistema de tamanho linear L pode ser escrita como:

$$P_L(x) = L^\theta P^*(L/\xi, xL^{\beta/\nu}) \quad (5.16)$$

Nesta equação, a função P^* é independente de L e a dependência em L está isolada no pré-fator L^θ . Para determinar o valor de θ , impomos a condição de normalização:

²Seguindo os passos de [22], p. 20.

$$\begin{aligned}
\int P_L(x) dx &= 1 \\
L^\theta \int P^* \left(\frac{L}{\xi}, x L^{\beta/\nu} \right) d\alpha &= 1 \\
\frac{L^\theta}{L^{\beta/\nu}} \int P^* \left(\frac{L}{\xi}, y \right) dy &= 1 \\
L^{\theta-\beta/\nu} F^* \left(\frac{L}{\xi} \right) &= 1 \\
\Rightarrow \theta &= \frac{\beta}{\nu}
\end{aligned} \tag{5.17}$$

Da mesma forma, podemos determinar a dependência de α_L com L :

$$\begin{aligned}
\alpha_L &= \int |x| P_L(x) dx \\
&= \int |x| L^{\beta/\nu} P^* \left(\frac{L}{\xi}, x L^{\beta/\nu} \right) dx \\
&= \frac{1}{L^{\beta/\nu}} \int |y| P^* \left(\frac{L}{\xi}, y \right) dy \\
&= L^{-\beta/\nu} \alpha^* \left(\frac{L}{\xi} \right) = L^{-\beta/\nu} \alpha^* (L\epsilon^\nu)
\end{aligned} \tag{5.18}$$

onde utilizamos a equação (5.12) na última igualdade.

Vemos que o procedimento realizado em (5.18) pode ser generalizado a qualquer potência de α :

$$\alpha_L^n = L^{-n\beta/\nu} \alpha_n^* (L\epsilon^\nu) \tag{5.19}$$

É a partir dessa observação que adquire relevância o cumulante de Binder:

$$U_L = 1 - \frac{\langle x^4 \rangle_L}{3 \langle x^2 \rangle_L^2} \tag{5.20}$$

Substituindo (5.19) em (5.20), vemos que a dependência em L dessa função se cancela e ela fica, no ponto crítico, independente do tamanho do sistema. À temperatura zero, o sistema está completamente ordenado e $\forall n < \alpha^n > = 1$, o que implica que $U_L = 2/3$. À temperatura infinita, o sistema está completamente desordenado e a probabilidade das configurações microscópicas pode ser descrita por uma gaussiana:

$$P_L(x) = \frac{1}{(2\pi\sigma)^{1/2}} e^{\frac{-x^2}{2\sigma}} \quad (5.21)$$

Nessa situação, temos que:

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle &= \sigma \\ \langle x^4 \rangle &= 3\sigma^2 \end{aligned} \quad (5.22)$$

e, portanto, $U_L = 0$.

Em síntese, para qualquer tamanho linear L do sistema, temos que o cumulante de Binder $U_L \rightarrow 0$ na fase desordenada, $U_L = U^*$ para $T = T_c$ e $U_L \rightarrow 2/3$ na fase ordenada. Podemos, dessa forma, determinar a temperatura crítica do sistema, calculando U_L em função de T para diversos valores de L . A temperatura em que $U_{L_1} = U_{L_2} = \dots = U_{L_n} = U^*$ corresponderá à temperatura crítica T_c .

Uma outra aplicação do método de escala finita é o cálculo dos expoentes críticos definidos em (5.8) e (5.12). Da equação (5.18), obtemos:

$$\ln \alpha_L = -\frac{\beta}{\nu} \ln L + \overbrace{\ln \alpha^* (L\epsilon^\nu)}^{=cte} \quad (5.23)$$

Dessa maneira, um gráfico do logaritmo do parâmetro de ordem no ponto crítico em função do logaritmo do tamanho linear do sistema deve fornecer uma reta de coeficiente linear $\frac{-\beta}{\nu}$.

5.2 Aproximações de Campo Médio

A solução analítica de um sistema markoviano em uma rede com N sítios envolve, a princípio, 2^N equações diferenciais acopladas. Quando as regras de evolução são locais, a evolução temporal de um sítio está acoplada à evolução de seus vizinhos. A evolução porém destes vizinhos envolverá os seus vizinhos e assim sucessivamente, acoplando toda a rede.

Na aproximação de campo médio, quebramos em alguma ordem essas correlações entre sítios (conforme [5], p.17-19). Na aproximação de ordem mais baixa, chamada de campo médio simples, simplesmente ignoramos quaisquer correlações:

$$P(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_N) \approx \prod_{i=1}^N P(\eta_i) \quad (5.24)$$

Em uma aproximação de ordem n , correlações que levem em conta mais de n sítios são aproximadas por correlações envolvendo n ou menos sítios. Para isso, dividimos um certo aglomerado C em um “núcleo” A (com $n - 1$ ou menos sítios) e uma borda B . A probabilidade de uma certa configuração η_C do aglomerado inteiro pode ser escrita como (usando a definição de probabilidade condicional (2.9)):

$$P(\eta_C) = P(\eta_B|\eta_A)P(\eta_A) \quad (5.25)$$

A probabilidade sobre η_A envolve menos de n sítios e não precisa ser truncada. O truncamento se dá sobre a probabilidade condicional, desprezando as correlações entre os sítios da borda B :

$$P(\eta_B|\eta_A) \approx \prod_{i \in B} P(\eta_i|\eta_A) \quad (5.26)$$

Dessa forma, inserindo a equação (5.26) na equação (5.25), temos:

$$P(\eta_C) \approx P(\eta_A) \prod_{i \in B} \frac{P(\eta_i, \eta_A)}{P(\eta_A)} \quad (5.27)$$

Por desprezar em algum nível as correlações, espera-se que a aproximação de campo médio seja mais precisa longe do ponto crítico, descrevendo o sistema de maneira mais grosseira nas proximidades de uma transição de fase contínua, quando o comprimento de correlação $\xi \rightarrow \infty$.

Capítulo 6

Modelo de difusão com banhos de partículas

Nesse capítulo, abordaremos um modelo para a difusão de um sistema de partículas definido em uma rede e submetido a um banho térmico e dois banhos de partículas, cada um a um potencial químico distinto. Dessa forma, ocorre nesse modelo um fluxo irreversível de partículas do banho a potencial químico mais alto ao banho a potencial químico mais baixo. Inicialmente (seção 6.1), definiremos o modelo através da definição das dinâmicas competitivas atuantes. A seguir (seção 6.2), para iniciar a discussão sobre as propriedades do modelo, que será realizada em detalhe no capítulo seguinte, analisaremos um limite exatamente solúvel do modelo.

6.1 Descrição do modelo

Consideremos um modelo para um gás em uma rede, cuja configuração é descrita pela variável $\eta \equiv \{\eta_1, \dots, \eta_V\}$, onde η_i pode valer 0 (se não há partícula no sítio i) ou 1 (se há partícula no sítio i) e os sítios estão organizados em uma rede bidimensional quadrada, de maneira que cada sítio possui quatro vizinhos mais próximos. Em acordo com o discutido na seção 4.1, definiremos uma dinâmica de não-equilíbrio para o sistema através da utilização de duas dinâmicas de equilíbrio em competição. A dinâmica A ocorre com probabilidade p e envolve a troca de partículas entre dois sítios vizinhos (discutida na seção 4.2.3), enquanto a dinâmica B ocorre com probabilidade $q = 1 - p$ e envolve a colocação ou retirada de partículas em um sítio (discutida na seção 4.2.2). A equação mestra que determina a evolução temporal do modelo é

dada por¹:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}P(\eta) &= q \cdot \sum_i [P(\eta^i) \cdot \omega_i(\eta^i) - P(\eta) \cdot \omega_i(\eta)] + \\ &+ \frac{p}{2} \cdot \sum_{(i,j)} [P(\eta^{ij}) \cdot \omega_{ij}(\eta^{ij}) - P(\eta) \cdot \omega_{ij}(\eta)] \end{aligned} \quad (6.1)$$

O processo A é caracterizado por uma dinâmica de Kawasaki em que a troca do estado de ocupação do sítio i com o estado de ocupação do sítio j ocorre com taxa:

$$\omega_{ij} \equiv \begin{cases} e^{-\beta \cdot \Delta E} & \text{se } \Delta E \geq 0 \\ 1 & \text{se } \Delta E < 0 \end{cases} \quad (6.2)$$

onde

$$\begin{aligned} E &= -J \sum_{(i,j)} \eta_i \eta_j \\ &(J > 0) \end{aligned} \quad (6.3)$$

e ΔE é a variação de energia:

$$\Delta E(\eta^{ij}|\eta) \equiv E(\eta^{ij}) - E(\eta) \quad (6.4)$$

Para o processo B , dividimos a rede em duas sub-redes R_1 e R_2 , conforme a figura 6.1. À sub-rede R_1 associamos um potencial químico μ_1 e à sub-rede R_2 , um potencial químico μ_2 . A troca do estado de ocupação de um sítio i ocorre com taxa:

$$\omega_i = \begin{cases} e^{-\beta(\Delta E - \mu_i \Delta N_i)} & \text{se } \Delta E - \mu_i \Delta N_i > 0 \\ 1 & \text{se } \Delta E - \mu_i \Delta N_i < 0 \end{cases} \quad (6.5)$$

onde a variação da energia é

$$\Delta E(\eta^i|\eta) \equiv E(\eta^i) - E(\eta) \quad (6.6)$$

¹A origem do fator $1/2$ multiplicando p no segundo termo do lado direito de (6.1) deve ser entendida da seguinte maneira: a probabilidade total de ocorrência de uma transição $\eta \rightarrow \eta^i$ é dada pela probabilidade q de escolha da dinâmica de um sítio vezes a probabilidade $1/V$ de escolha do sítio i vezes a probabilidade de transição $\omega_i(\eta)\delta t$, ou seja: $T(\eta^i|\eta) = \frac{q}{V}\omega_i(\eta)\delta t$; já a probabilidade de ocorrência de uma transição $\eta \rightarrow \eta^{ij}$ é dada pela probabilidade p de escolha da dinâmica de dois sítios vezes a probabilidade $1/(2V)$ de escolha do par (i, j) vezes a probabilidade de transição $\omega_{ij}(\eta)\delta t$, ou seja: $T(\eta^{ij}|\eta) = \frac{p}{2V}\omega_{ij}(\eta)\delta t$. Incorporando o termo $1/V$ em δt , chegamos à expressão (6.1).

Figura 6.1: Representação da sub-divisão do sistema em sub-redes.

e $\Delta N_i = \pm 1$ é a variação na quantidade de partículas na sub-rede i :

$$\Delta N_i(\eta^i|\eta) = \eta_i^i - \eta_i \quad (6.7)$$

Os potenciais químicos nas duas sub-redes são variados respeitando a regra:

$$\begin{aligned} \mu_1 &\equiv -2J - \mu \\ \mu_2 &\equiv -2J + \mu \end{aligned} \quad (6.8)$$

que, de acordo com o que discutimos na seção 4.2.1, corresponderia, em um modelo magnético, a considerar dois campos magnéticos opostos $H_1 = -H_2$.

Dessas definições, depreendemos que há 3 banhos em contato com o sistema de interesse: a) um banho de energia à temperatura T (relacionado à dinâmica A), b) um banho de energia e partículas à temperatura T e potencial químico μ_1 (relacionado à dinâmica B) e c) um banho de energia e partículas à temperatura T e potencial químico μ_2 (relacionado, também, à dinâmica B).

A dinâmica B poderia parecer, à primeira vista, uma dinâmica de não-equilíbrio. É fácil verificar, entretanto, que ela obedece à condição de balançamento detalhado (3.4) e, portanto, levaria (se ocorresse sozinha) a uma produção de entropia nula no estado estacionário, que é, dessa maneira, um estado de equilíbrio, descrito pela seguinte distribuição de probabilidades:

$$P_{eq}^{\text{dinâmica } B}(\eta) = \frac{1}{\Xi(\beta, \mu_1, \mu_2)} \exp \{ -\beta [E(\eta) - \mu_1 N_1(\eta) - \mu_2 N_2(\eta)] \} \quad (6.9)$$

A razão pela qual a dinâmica B , apesar de envolver o contato com dois banhos de partículas distintos, é uma dinâmica de equilíbrio reside no fato de que não há fluxo de partículas de uma sub-rede à outra. Se essa troca

acontecesse, ocorreria um fluxo irreversível de partículas e a produção de entropia seria maior que zero, caracterizando um estado de não-equilíbrio.

O fluxo de partículas de uma sub-rede a outra é realizado justamente pela dinâmica A , que também é de equilíbrio. Se a dinâmica A ocorresse isoladamente levaria o sistema para a seguinte distribuição de equilíbrio:

$$P_{eq}^{\text{dinâmica } A}(\eta) = \frac{1}{Z(\beta)} \exp \{-\beta E(\eta)\} \quad (6.10)$$

Ocorrendo em concorrência com a dinâmica B , essa dinâmica promove um fluxo irreversível de partículas entre sub-redes submetidas a potenciais químicos distintos. É importante notar que, se, na definição da dinâmica A , levássemos em conta os potenciais químicos associados às duas sub-redes:

$$\omega_{ij}^{\text{alternativo}} \equiv \begin{cases} e^{-\beta[\Delta E - (\mu_1 - \mu_2)\Delta N_{21}]} & \text{se } \Delta E - (\mu_1 - \mu_2)\Delta N_{21} \geq 0 \\ 1 & \text{se } \Delta E - (\mu_1 - \mu_2)\Delta N_{21} < 0 \end{cases} \quad (6.11)$$

a conjunção das duas dinâmicas seria também de equilíbrio. Nesse caso, a equação (6.11), ao invés de envolver o fluxo de partículas da sub-rede 1 à sub-rede 2, envolveria o fluxo de partículas da sub-rede 1 ao banho 1 e, ao mesmo tempo, o fluxo de partículas do banho 2 à sub-rede 2 e todos esses fluxos são reversíveis porque acontecem entre sistemas a mesmo potencial químico. Para ver que a equação (6.11) de fato descreve o fluxo citado, basta compará-la com a equação (2.45), que mostra que a expressão $\Delta E - (\mu_1 - \mu_2)\Delta N_{21}$ refere-se à variação da entropia dos banhos e não do sistema de interesse.

Para demonstrar mais formalmente que a conjunção das dinâmicas definidas por (6.2) e (6.5) é de não-equilíbrio, consideramos a probabilidade, sob essas dinâmicas, de ocorrerem as seguintes transições²:

$$\begin{array}{c} \overbrace{\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline & \blacksquare & & \\ \hline \blacksquare & & & \blacksquare \\ \hline & \blacksquare & & \\ \hline \end{array}}^{\eta_A} \Rightarrow \overbrace{\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline & \blacksquare & & \\ \hline \blacksquare & \blacksquare & & \\ \hline & \blacksquare & & \\ \hline \end{array}}^{\eta_B} \Rightarrow \overbrace{\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline & \blacksquare & & \\ \hline \blacksquare & & & \\ \hline & \blacksquare & & \\ \hline \end{array}}^{\eta_C} \Rightarrow \overbrace{\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline & \blacksquare & & \\ \hline \blacksquare & & & \blacksquare \\ \hline & \blacksquare & & \\ \hline \end{array}}^{\eta_A} \end{array} \quad (6.12)$$

²Estamos representando um pedaço da rede com as sub-redes distribuídas da seguinte

forma: $\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline & 2 & 1 & \\ \hline 2 & 1 & 2 & 1 \\ \hline & 2 & 1 & \\ \hline \end{array}$.

$$(6.13)$$

Se a dinâmica fosse de equilíbrio, levando em conta (3.6), as probabilidades de ocorrência das transições (6.12) e (6.13) deveriam ser iguais. Entretanto temos que (considerando, como exemplo, $\mu > 2J$)³:

$$\begin{aligned} P(\eta_A, \eta_B, \eta_C, \eta_A) &= P_{est}(\eta_A).1.1.1 \\ P(\eta_A, \eta_C, \eta_B, \eta_A) &= P_{est}(\eta_A).e^{-\beta\mu_2}e^{-\beta(-3J-\mu_1)}.e^{-3\beta J} \end{aligned} \quad (6.14)$$

e as probabilidades são diferentes. Notamos que se, para a dinâmica A , tivéssemos (6.11) ao invés de (6.2), as probabilidades de ocorrer (6.12) e (6.13) seriam iguais, como pode ser facilmente verificado.

Por fim, notamos que a dinâmica que construímos, apesar de não obedecer à equação de balanceamento detalhado (3.4), obedece a equação de balanceamento detalhado local (2.48), garantindo que as dinâmicas A e B representem fisicamente o contato com os 3 banhos que citamos a pouco.

6.2 Resultados exatos

Vamos considerar o modelo definido pelas equações (6.1), (6.2) e (6.5) em um limite em que ele se torna exatamente solúvel.

Inicialmente, consideremos $\mu \rightarrow \infty$. Nessa situação (para $\beta \neq 0$), temos que a dinâmica B passa a ser definida por:

$$\omega_i|_{\mu \rightarrow \infty} = \left\{ \begin{array}{ll} 1 & \text{se } i \in R_1 \wedge \eta_i = 1 \\ 0 & \text{se } i \in R_1 \wedge \eta_i = 0 \\ 0 & \text{se } i \in R_2 \wedge \eta_i = 1 \\ 1 & \text{se } i \in R_2 \wedge \eta_i = 0 \end{array} \right\} \rightarrow \begin{cases} \omega_1 = \eta_1 \\ \omega_2 = 1 - \eta_2 \end{cases} \quad (6.15)$$

Definimos as densidades de partículas nas sub-redes R_1 e R_2 respectivamente por:

³Vale observar que, para qualquer valor de μ , os valores das probabilidades de transição em um sentido e outro seriam diferentes.

$$\begin{aligned}\rho_1 &= \langle \eta_1 \rangle = P_1(1) \\ \rho_2 &= \langle \eta_2 \rangle = P_2(1) ,\end{aligned}\tag{6.16}$$

onde $P_i(s)$ é a probabilidade de $\eta_i = s$. Temos, pelas equações (6.1), (4.17) e (4.25), que (levando em conta que sítios pertencentes à sub-rede R_1 possuem 4 vizinhos pertencentes à sub-rede R_2 e vice-versa):

$$\begin{aligned}\frac{d\rho_1}{dt} &= 2p \langle (\eta_2 - \eta_1)\omega_{12} \rangle + q \cdot \langle [1 - 2\eta_1]\omega_1 \rangle \\ \frac{d\rho_2}{dt} &= 2p \langle (\eta_1 - \eta_2)\omega_{21} \rangle + q \cdot \langle [1 - 2\eta_2]\omega_2 \rangle\end{aligned}\tag{6.17}$$

Como $\omega_{12}(\eta) = \omega_{21}(\eta)$, temos que a soma das duas equações (6.17) torna-se independente da dinâmica A (explicitando o fato de que, sob essa dinâmica, há conservação do número total de partículas):

$$\frac{d(\rho_1 + \rho_2)}{dt} = q \cdot [\langle [1 - 2\eta_1]\omega_1 \rangle + \langle [1 - 2\eta_2]\omega_2 \rangle]\tag{6.18}$$

Utilizando por fim o fato de que, no limite $\mu \rightarrow \infty$, ω_i é dado pela equação (6.15), temos:

$$\begin{aligned}\left. \frac{d(\rho_1 + \rho_2)}{dt} \right|_{\mu \rightarrow \infty} &= q \cdot [\langle \eta_1 - 2\eta_1^2 + 1 - 3\eta_2 + 2\eta_2^2 \rangle] = \\ &\stackrel{(\eta_i^2 = \eta_i)}{=} q(1 - \rho_1 - \rho_2)\end{aligned}\tag{6.19}$$

Da equação (6.19), concluímos que, para μ suficientemente grande, a densidade total de partículas no sistema evolui rapidamente para uma situação estacionária na qual $\rho_1 + \rho_2 = 1$, ou seja, metade dos sítios do sistema fica, em média, ocupada.

A prescrição (6.15) para a dinâmica B associada à prescrição (6.2) para a dinâmica A definem um modelo específico em que as partículas entram (com probabilidade 1) no sistema pela sub-rede R_2 e saem dele (também com probabilidade 1) pela sub-rede R_1 . Analisaremos agora como se comporta esse modelo, aplicando na dinâmica A o limite $\beta \rightarrow 0$ ($T \rightarrow \infty$). Nessa situação, a dinâmica B segue sendo expressa por (6.15), enquanto a dinâmica A passa a ser definida por:

$$\omega_{ij}|_{\beta \rightarrow 0} = 1\tag{6.20}$$

Assim das equações (6.17), podemos calcular:

$$\left. \frac{d(\rho_1 - \rho_2)}{dt} \right|_{\substack{\beta \rightarrow 0 \\ \beta \mu \rightarrow \infty}} = -q - (\rho_1 - \rho_2)(4p + q) \quad (6.21)$$

Resolvendo o sistema de equações diferenciais dado por (6.21) e (6.19), temos:

$$\begin{aligned} \rho_1(t) = & \frac{1}{2} \left\{ \frac{4p}{4p+q} + e^{-(4p+q)t} \left(\frac{q}{4p+q} + \rho_1(0) - \rho_2(0) \right) + \right. \\ & \left. + e^{-qt} (-1 + \rho_1(0) + \rho_2(0)) \right\} \end{aligned} \quad (6.22)$$

$$\begin{aligned} \rho_2(t) = & \frac{1}{2} \left\{ \frac{4p+2q}{8p+q} - e^{-(4p+q)t} \left(\frac{q}{4p+q} + \rho_1(0) - \rho_2(0) \right) + \right. \\ & \left. + e^{-qt} (-1 + \rho_1(0) + \rho_2(0)) \right\} \end{aligned} \quad (6.23)$$

e o estado estacionário é dado por:

$$\begin{aligned} \rho_1(\infty) &= \frac{2p}{4p+q} = \frac{1}{2} - \frac{q}{8p+2q} \\ \rho_2(\infty) &= \frac{2p+q}{4p+q} = \frac{1}{2} + \frac{q}{8p+2q} \end{aligned} \quad (6.24)$$

Podemos introduzir três definições de fluxo distintas. O fluxo de entrada de partículas na sub-rede 2:

$$\Phi_2 = q.P_2(0) \quad , \quad (6.25)$$

o fluxo da sub-rede 2 à 1:

$$\Phi_{21} = p.P_{12}(0, 1) \quad (6.26)$$

e o fluxo de saída da sub-rede 1:

$$\Phi_1 = q.P_1(1) \quad (6.27)$$

No estado estacionário devemos ter $\Phi_1 = \Phi_{12} = \Phi_2$. Vamos estudar, para potencial químico e temperatura infinitos, o comportamento dos fluxos em função de $q = 1 - p$. Substituindo (6.24) em (6.25), temos:

$$\Phi_2 = q.(1 - \rho_2) = \frac{2(1-q)q}{4-3q} \quad (6.28)$$

Figura 6.2: Fluxo no estado estacionário em função de q na situação limite em que $\beta \rightarrow 0$ e $\beta\mu \rightarrow \infty$.

Assim, o fluxo possui um máximo para:

$$\frac{d\Phi_2}{dt} = 0 \Rightarrow q = \frac{2}{3} \quad (6.29)$$

O gráfico do fluxo em função de q está ilustrado na figura 6.2. Como veremos no capítulo 8, o fluxo de partículas está diretamente associado à produção de entropia estacionária do sistema. O fato de esse fluxo ser nulo quando $q = 0$ ou 1 está associado ao fato de que, nesses limites, o modelo é de equilíbrio. Se $q = 1$, o fluxo é nulo porque são proibidas transições do tipo $\eta \rightarrow \eta ij$, enquanto, se $q = 0$, o fluxo (médio) é nulo porque os fluxos instantâneos da sub-rede R_1 à R_2 e da sub-rede R_2 à R_1 são equiprováveis.

Nos capítulos seguintes, discutiremos o comportamento do modelo em situações em que não é possível uma solução analítica. O comportamento aqui apresentado será útil, entretanto, por corresponder, qualitativamente, ao comportamento de uma das fases do modelo e por possibilitar comparações entre resultados obtidos através de aproximações ou procedimentos numéricos e uma solução analítica.

Capítulo 7

Diagrama de fases e expoentes críticos

Neste capítulo, discutiremos as propriedades do modelo introduzido no capítulo anterior através de dois métodos distintos: aproximações de campo médio dinâmico simples e de pares (seção 7.1) e simulações de Monte Carlo (seção 7.2).

7.1 Aproximação de campo médio

Para efetuar a aproximação de campo médio, de acordo com o discutido na seção 5.2, construiremos equações para a derivada temporal das seguintes grandezas:

$$\begin{aligned}\rho_1 &\equiv \langle \eta_1 \rangle = P_1(1) \\ \rho_2 &\equiv \langle \eta_2 \rangle = P_2(1) \\ r &\equiv \langle \eta_1 \eta_2 \rangle = P_{12}(1, 1)\end{aligned}\tag{7.1}$$

A equação para r só será necessária na construção da aproximação de pares, uma vez que, na aproximação de campo médio simples, como são desprezadas todas as correlações entre sítios, temos que $r = \rho_1 \rho_2$. Já construímos anteriormente (equações (6.17)) as equações para as derivadas de ρ_1 e ρ_2 :

$$\begin{aligned}\frac{d\rho_1}{dt} &= p \cdot \overbrace{2 \langle (\eta_2 - \eta_1) \omega_{12} \rangle}^{\equiv A_1} + q \cdot \overbrace{\langle [1 - 2\eta_1] \omega_1 \rangle}^{\equiv B_1} \\ \frac{d\rho_2}{dt} &= p \cdot \overbrace{2 \langle (\eta_1 - \eta_2) \omega_{21} \rangle}^{\equiv A_2} + q \cdot \overbrace{\langle [1 - 2\eta_2] \omega_2 \rangle}^{\equiv B_2}\end{aligned}\tag{7.2}$$

Para construir a equação para dr/dt utilizamos (6.1), (4.19) e (4.27):

$$\begin{aligned} \frac{dr}{dt} = & p \cdot \overbrace{\frac{3}{2} (< (\eta_{\bar{2}} - \eta_1) \cdot \eta_2 \cdot \omega_{1\bar{2}} > + < (\eta_{\bar{1}} - \eta_2) \cdot \eta_1 \cdot \omega_{\bar{1}2} >)}^{\equiv A_{12}} \\ & + q \cdot \underbrace{(< [1 - 2\eta_1] \eta_2 \omega_1 > + < [1 - 2\eta_2] \eta_1 \omega_2 >)}_{\equiv B_{12}} \end{aligned} \quad (7.3)$$

onde $\bar{i}$ indica um sítio pertencente à sub-rede R_i , porém distinto do sítio i . Como a somatória na equação (4.27) era sobre todos os sítios vizinhos exceto um, ela resultou nos fatores acima de multiplicação por 3.

As equações (7.3) e (7.2) podem ser escritas explicitamente em termos de probabilidades de blocos de 8 e 5 sítios. Como essas expressões são bastante extensas, optamos por deixá-las no apêndice B.1.

7.1.1 Campo médio simples

Na aproximação de campo médio simples, desprezamos todas as correlações entre sítios vizinhos e a probabilidade de um cluster se transforma no produto de probabilidades de ocupação de um sítio:

$$P \left(\begin{array}{c|c|c|c} & \eta_{11} & \eta_{21} & \\ \hline \eta_{12} & \eta_1 & \eta_2 & \eta_{22} \\ \hline & \eta_{13} & \eta_{23} & \end{array} \right) \approx P_1(\eta_1) P_2(\eta_2) \prod_{i=1}^3 P_2(\eta_{1i}) \prod_{i=1}^3 P_1(\eta_{2i}) \quad (7.4)$$

$$P \left(\begin{array}{c|c|c} & \eta_{11} & \\ \hline \eta_{14} & \eta_1 & \eta_{12} \\ \hline & \eta_{13} & \end{array} \right) \approx P_1(\eta_1) \prod_{j=1}^4 P_2(\eta_{1j}) \quad (7.5)$$

Como, pelas equações (7.1), as probabilidades de ocupação de um sítio, $P_1(\eta)$ e $P_2(\eta)$, podem ser escritas em função de ρ_1 e ρ_2 :

$$\begin{aligned} P_1(1) &= \rho_1 \\ P_1(0) &= 1 - \rho_1 \\ P_2(1) &= \rho_2 \\ P_2(0) &= 1 - \rho_2 \end{aligned} \quad (7.6)$$

temos que, com essa aproximação, as equações diferenciais para as densidades (7.2) tornam-se fechadas e podem ser resolvidas numericamente. As equações obtidas estão no apêndice B.2.

Figura 7.1: Densidade estacionária em função da temperatura para $p = 0, 2$ e $\mu = 0, 8J$, segundo a aproximação de campo médio simples. São ilustradas as fases ordenadas (em que as densidades são próximas, no caso rarefeito, de 0 ou, no caso denso, de 1), que ocorrem para $T \lesssim 0, 5J$ e a fase desordenada (em que as densidades são próximas de $1/2$), que ocorre para $T \gtrsim 0, 5J$.

Resolvendo numericamente, com essas substituições, as equações diferenciais (7.2), verificamos que o sistema apresenta duas fases estacionárias distintas, separadas por uma transição de fase contínua. A primeira delas, que chamaremos de fase desordenada, ocorre a altas temperaturas e a altos potenciais químicos e é caracterizada por médias de ocupação próximas de $\rho = 1/2$, sendo que $\rho_2 > \rho_1$ e $\rho_2 + \rho_1 = 1$. Um caso limite dessa fase foi resolvido exatamente na seção 6.2. A segunda fase presente no modelo, que chamaremos de fase ordenada, ocorre para temperatura e potencial químico baixos. Ela é caracterizada por uma coexistência de duas fases: uma rarefeita, em que $\rho_1 < \rho_2 \ll 1$, e outra densa, em que $1 - \rho_2 < 1 - \rho_1 \ll 1$. Ilustramos o comportamento das fases no gráfico 7.1.

Do exposto acima, concluímos que o parâmetro de ordem do sistema é dado por $\alpha \equiv |\rho_1 + \rho_2 - 1|$. Dessa forma, temos que, na fase ordenada, $\alpha \neq 0$ e, na fase desordenada, $\alpha = 0$. Para traçar o diagrama de fases associado ao modelo, analisamos a estabilidade da solução estacionária de (7.2) conforme

Figura 7.2: Auto-valores associados ao jacobiano das equações (7.2) para $p = 0,2$ e $\mu = 0,8J$. Através dessa figura, ilustramos o método utilizado para determinar o ponto crítico do sistema. O ponto em que o maior auto-valor $\lambda_2 \rightarrow 0$ corresponde à transição de fase estado ordenado - estado desordenado.

variamos os parâmetros β, μ e p . O ponto em que o maior dos auto-valores λ é igual a zero corresponde ao ponto em que uma das fases torna-se instável e é substituída pela outra fase. Ilustramos esse procedimento através do gráfico 7.2.

O diagrama de fases tridimensional obtido está mostrado na figura 7.3. Notamos que para $1J < \mu < 2J$ existem dois comportamentos possíveis, dependendo do valor de p : para $p \leq 0,23$ ocorrem, conforme variamos a temperatura, as fases ordenada e desordenada, enquanto para $p > 0,23$ só há a fase desordenada para qualquer valor de temperatura. Para $\mu > 2J$ ocorre apenas a fase desordenada, qualquer que seja o valor de T e p . Esse último resultado pode ser compreendido se notarmos que nas equações (B.5), (B.6) e (B.7), os expoentes presentes envolvem apenas termos das formas $-\beta\mu, \pm\beta(-1J + \mu)$ e $\pm\beta(-2J + \mu)$. Na situação em que $\mu > 2J$, o sinal de todos esses expoentes fica definido, favorecendo trocas em que se retiram partículas da sub-rede R_1 e se colocam partículas na sub-rede R_2 . Essas trocas, por sua vez, favorecem a fase desordenada, em que $\rho_2 = 1 - \rho_1$.

Figura 7.3: Diagrama de fases segundo a aproximação de campo médio simples. Acima da superfície está a fase desordenada e abaixo a fase ordenada.

Notamos também no gráfico 7.3 a presença de fases reentrantes. Para todos os valores de p , existem valores de temperatura para os quais, aumentando continuamente o valor de μ , partimos da fase desordenada, ocorre uma transição para a fase ordenada e, depois, uma nova transição de volta para a fase desordenada. Ilustramos esse comportamento no gráfico 7.4 para a situação em que $p = 0$. Discutiremos mais detalhadamente a presença de fases reentrantes após analisar os resultados obtidos através da aproximação de pares e através de simulações de Monte Carlo.

Um último fato que merece ser notado diz respeito à descontinuidade que ocorre no diagrama de fases (figura 7.3) em $p = 1, 0$. Isso se deve a que, para esse valor de probabilidade, o sistema torna-se isolado com relação aos fluxos de partículas e, dessa maneira, não depende mais do valor de μ . A linha de transições para $p = 1, 0$ (assim como a linha de transições para $\mu = 0, 0$) corresponde, na verdade, à temperatura de transição de fase de um mesmo

Figura 7.4: Diagrama de fases segundo a aproximação de campo médio simples para $p = 0$. Abaixo da curva está a fase ordenada e acima a fase desordenada. Notamos a presença de fases reentrantes: aumentando o valor de μ , passa-se de uma fase a outra e, depois, volta-se à fase inicial.

modelo de equilíbrio, o modelo de Ising a campo nulo.

7.1.2 Campo médio de pares

Na aproximação de pares, em acordo com a discussão realizada a propósito da equação (5.27), escrevemos a probabilidade de um cluster envolvendo cinco sítios como o produto da probabilidade de ocorrência da configuração no sítio central pelas probabilidades condicionais dos pares de configurações presentes, sabendo da configuração do sítio central:

$$P \left(\begin{array}{c|c|c} & \eta_{11} & \\ \hline \eta_{14} & \eta_1 & \eta_{12} \\ \hline & \eta_{13} & \end{array} \right) \approx P_1(\eta_1) \prod_{j=1}^4 \frac{P_{12}(\eta_1, \eta_{1j})}{P_1(\eta_1)} \quad (7.7)$$

Da mesma forma, a probabilidade de um cluster envolvendo oito sítios é aproximada pelo produto da probabilidade de ocorrência do par central multiplicada pelas probabilidades condicionais dos pares não-centrais, sabendo da configuração do par central:

$$P \left(\begin{array}{c|c|c|c} & \eta_{11} & \eta_{21} & \\ \hline \eta_{12} & \eta_1 & \eta_2 & \eta_{22} \\ \hline & \eta_{13} & \eta_{23} & \end{array} \right) \approx P_{12}(\eta_1, \eta_2) \prod_{i=1}^3 \frac{P_{12}(\eta_1, \eta_{1i})}{P_1(\eta_1)} \prod_{i=1}^3 \frac{P_{12}(\eta_{2i}, \eta_2)}{P_2(\eta_2)} \quad (7.8)$$

Sabendo que $P_1(\eta_1) \equiv P_{12}(\eta_1, 1) + P_{12}(\eta_1, 0)$ e que $P_2(\eta_2) \equiv P_{12}(1, \eta_2) + P_{12}(0, \eta_2)$, temos, das equações (7.1), que as probabilidades de configurações de dois sítios $P_{12}(\eta_1, \eta_2)$ podem ser escritas em função de ρ_1, ρ_2 e r . Assim, com as aproximações (7.8) e (7.7), as equações diferenciais para as densidades e para a energia ((7.2) e (7.3)) tornam-se fechadas e podem ser resolvidas numericamente. As equações obtidas estão no apêndice B.3.

Iterando numericamente as equações diferenciais (7.2) e (7.3), obtemos os estados estacionários do sistema. Como na aproximação de campo médio simples, verificamos a existência de duas fases: a fase desordenada para a qual $\alpha \equiv |\rho_1 + \rho_2 - 1| = 0$ e as fases ordenadas (densa e rarefeita), para as quais $\alpha > 0$. O diagrama de fases está mostrado na figura 7.5.

Notamos novamente a presença de fases reentrantes. Ao contrário do que ocorria na aproximação de campo médio simples, entretanto, as fases reentrantes aparecem aqui quando variamos a temperatura e não o potencial químico. Além disso, elas estão presentes em uma parte pequena do espaço de fase, a saber: $0,4 \lesssim p \lesssim 0,6$ e $1J \lesssim \mu \lesssim 1,1J$. Exemplificamos o comportamento considerando $p = 0,4$ na figura 7.6.

Figura 7.5: Diagrama de fases segundo a aproximação de pares. Acima da superfície está a fase desordenada, enquanto abaixo está a fase ordenada.

Figura 7.6: Diagrama de fases para $p = 0,4$ segundo a aproximação de pares. Abaixo da linha está a fase ordenada e acima a desordenada. Evidencia-se a presença de estados reentrantes para $\mu > 1,0J$.

Figura 7.7: Parâmetro de ordem em função da temperatura para $p = 0,4$ e $\mu = 1,1J$ segundo a aproximação de pares. Verificamos a existência de duas transições de fase, uma para $T \approx 0,33J$ e outra para $T \approx 0,09J$, evidenciando a existência de fases reentrantes.

A maioria das transições de fase exibidas na figura 7.5 são contínuas. O ajuste de uma reta ao gráfico $\ln \alpha(T)$ versus $\ln(T - T_c)$ (para T próximo de T_c) nos permite obter o expoente crítico β , definido por (equação (5.8)):

$$\alpha \propto \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|^\beta \quad (7.9)$$

Esse ajuste nos deu valores sempre compatíveis com $\beta = 0,5$, o resultado de equilíbrio (em campo médio) para o modelo de Ising. A situação é um pouco mais complexa, entretanto, para os valores de p e μ em que há fases reentrantes. Na figura 7.7, vemos o comportamento do parâmetro de ordem com a temperatura na situação de fases reentrantes. A transição de fase que ocorre à temperatura mais alta é contínua, com expoente crítico (obtido pelo coeficiente linear de $\ln \alpha$ como função de $\ln(T - T_c)$) $\beta = 0,48(2)$. Na figura 7.8, visualizamos o comportamento de α^2 com a temperatura, evidenciando a conclusão acima. Já na figura 7.9, vemos o comportamento do parâmetro de ordem com a temperatura ao redor da temperatura da transição de fase

Figura 7.8: Quadrado do parâmetro de ordem em função da temperatura para $p = 0,4$ e $\mu = 1,1J$ segundo a aproximação de pares. A reta mostra um ajuste linear próximo a um dos pontos críticos. O bom resultado do ajuste demonstra que essa transição de fase é contínua e que o expoente crítico é, aproximadamente, $\beta = 0,5$.

Figura 7.9: Parâmetro de ordem em função da temperatura para $p = 0,4$ e $\mu = 1,1J$ segundo a aproximação de pares. A linha contínua mostra o estado estacionário obtido variando a temperatura da esquerda para a direita enquanto a linha tracejada mostra o estado estacionário quando variamos a temperatura da direita para a esquerda. O fenômeno de histerese evidencia que a transição de fase que ocorre a $T \approx 0,09J$ é uma transição de primeira ordem.

Figura 7.10: Representação das condições de contorno (helicoidais) utilizadas nas simulações de Monte Carlo. É necessário um número ímpar $L-1$ de colunas e um número par L de linhas. No que diz respeito às ligações horizontais, a última coluna de cada linha está conectada à (ou seja, é primeira-vizinha da) primeira coluna da linha seguinte e a última coluna da última linha liga-se à primeira coluna da primeira linha. Com relação às ligações verticais, cada coluna da primeira linha liga-se à mesma coluna da última linha.

que ocorre à temperatura mais baixa. Nesse caso, verificamos o fenômeno de histerese e isso nos mostra que se trata de uma transição de fase de primeira ordem. Assim, segundo a aproximação de pares, as transições de fase são contínuas, exceto em uma pequena região do diagrama de fases em que há fases reentrantes. Nesse caso, uma das transições de fase é contínua (a que ocorre à temperatura mais alta), enquanto a outra é de primeira ordem.

7.2 Simulações de Monte Carlo

Simulamos o modelo descrito pelas regras de transição discutidas no capítulo 6 em redes de tamanhos $(L-1) \times L$ utilizando condições helicoidais de contorno, descritas na figura 7.10. Utilizamos redes de tamanhos que variaram de 9×10 a 99×100 . Descartando um certo número de configurações iniciais (geralmente 10^5 passos de Monte Carlo), correspondentes ao transiente, efetuamos médias sobre a evolução temporal do estado estacionário. Em especial, para descrever as transições de fase associadas ao modelo, calculamos a média do parâmetro de ordem:

$$\alpha_L \equiv \langle |\eta_1 + \eta_2 - 1| \rangle_L \quad (7.10)$$

Figura 7.11: Cumulante de Binder U_L em função da temperatura, para vários tamanhos de rede, com $p = 0,3$ e $\mu = 0,2J$. O ponto em que todos os gráficos se cruzam ($T_c = 0,5595(5)J$, $U_L = 0,613(5)$) corresponde à temperatura de transição de fase.

Figura 7.12: Parâmetro de ordem em função da temperatura, em uma rede de tamanho linear $L = 20$, com $p = 0,3$ e $\mu = 0,2J$. Como vimos no gráfico 7.11, a temperatura crítica nesse caso é $T_c = 0,5595(5)J$, representada pela linha tracejada.

Figura 7.13: Diagrama de fases segundo os resultados de simulações de Monte Carlo. Abaixo da superfície está a fase ordenada e acima a desordenada.

e do cumulante de Binder¹:

$$U_L \equiv 1 - \frac{\langle (2\eta_1 - 1)^4 \rangle_L}{3 \langle (2\eta_1 - 1)^2 \rangle_L^2} \quad (7.11)$$

Os resultados obtidos são bastante semelhantes aos resultados da aproximação de campo médio de pares. Para obter o diagrama de fases, calculamos (de acordo com o discutido na seção 5.1.3) o cumulante de Binder para vários tamanhos lineares de rede $L_1, \dots, L_n$ e observamos o ponto em que $U_{L_1} = \dots = U_{L_n}$, correspondente à temperatura crítica. Um exemplo desse procedimento está mostrado na figura 7.11. O parâmetro de ordem α_L , por ser tomado, para o cálculo da média, em módulo, não se anula, para um valor finito de L , na fase desordenada. Entretanto, ele deve ser muito maior na fase ordenada que na fase desordenada. Esse comportamento do parâmetro de ordem está representado na figura 7.12. Com esse procedimento, determinamos o diagrama de fases do modelo, representado na figura 7.13.

O limite de equilíbrio $p = 0$, equivalente a um modelo com interação antiferromagnética submetido a um campo magnético homogêneo em toda a rede, foi comparado com os resultados da literatura [28], fornecendo resultados totalmente consistentes.

Vemos que aparecem novamente (e de maneira totalmente similar ao que ocorria na aproximação de pares), nessa figura, fases reentrantes, sinalizando que essa é realmente uma característica do modelo. Esse comportamento do diagrama está representado, para $p = 0, 4$, na figura 7.14. A análise da ordem das transições de fase nos dá também um resultado igual ao obtido na aproximação de pares. Em geral, as transições são contínuas. Nas situações em que há fases reentrantes, a transição de fase que ocorre a temperatura mais alta é contínua enquanto a transição à temperatura mais baixa parece ser de primeira ordem, ocorrendo uma região de coexistência das duas fases. Esse comportamento pode ser verificado nas figuras 7.15 e 7.16.

Para determinar o expoente crítico β , exploramos (de acordo com o discutido em 5.1.3) a dependência de α_L , no ponto crítico, com o tamanho linear da rede. Uma vez que a rede que utilizamos não é quadrada, mas ligeiramente retangular, definimos o tamanho linear da rede como $L' \equiv \sqrt{L(L-1)}$. No ponto crítico, temos, de acordo com a equação (5.18), que $\ln \alpha_{L'} = a - \frac{\beta}{\nu} L'$ e o gráfico do logaritmo do parâmetro de ordem em função do logaritmo de L' deve ser uma reta de coeficiente angular $-\beta/\nu$. Com esse procedimento, ilustrado no gráfico 7.17, obtivemos $\beta/\nu = 0,112(15)$.

¹Os resultados utilizando o estado de ocupação η_1 ou η_2 , das sub-redes R_1 ou R_2 , fornece resultados idênticos.

Figura 7.14: Diagrama de fases segundo as simulações de Monte Carlo para $p = 0,4$. Evidencia-se a presença de fases reentrantes para $\mu > 1,0J$.

Figura 7.15: Parâmetro de ordem em função da temperatura ($L = 20$) para $p = 0,4$ e $\mu = 1,1J$ segundo as simulações de Monte Carlo. A linha tracejada representa a temperatura crítica (obtida pelo método do cumulante de Binder) da transição de fase que ocorre à temperatura mais alta. Foi omitida a região em torno da transição de fase à temperatura mais baixa, que está representada na figura 7.16.

Figura 7.16: Parâmetro de ordem em função da temperatura ($L = 20$) para $p = 0,4$ e $\mu = 1,1J$ segundo as simulações de Monte Carlo. A presença de uma região de coexistência ($0,048 \lesssim T \lesssim 0,083$) sugere que essa transição de fase é de primeira ordem.

Figura 7.17: Logaritmo do parâmetro de ordem em função do logaritmo do tamanho linear $L' \equiv \sqrt{L(L-1)}$ do sistema para $p = 0,2$, $\mu = 0,8J$ e $T = 0,449J$ (temperatura crítica). Obteve-se assim o expoente crítico $-\beta/\nu = -0,112(15)$.

Capítulo 8

Produção de entropia

Vamos, nesse capítulo, estudar o comportamento da produção de entropia do modelo discutido nos capítulos 6 e 7. Calcularemos a produção de entropia através de aproximações de campo médio e simulações de Monte Carlo. O cálculo através de simulações de Monte Carlo é mais confiável, mas apresenta o problema de que, através dele, só é possível calcular o valor estacionário da produção de entropia. Isso porque é apenas no estado estacionário que a variação da entropia do sistema de interesse é nula e, portanto, a produção de entropia torna-se independente de uma expressão para a entropia. Para calcular a produção de entropia fora do estado estacionário, visando por exemplo verificar o limite de validade do teorema da mínima produção de entropia, precisamos recorrer ao cálculo da entropia, que só definimos em aproximações de campo médio.

Por isso, começaremos esse capítulo discutindo o comportamento estacionário da produção de entropia (seção 8.1), através tanto de simulações de Monte Carlo como de aproximações de campo médio. A seguir (seção 8.2), discutiremos uma expressão para a entropia válida em aproximações de campo médio, visando analisar, através dessas aproximações, o comportamento da produção de entropia durante o transiente, verificando o limite de validade do teorema da mínima produção de entropia (seção 8.3) e do critério universal de evolução (seção 8.4).

8.1 Comportamento estacionário da produção de entropia

De acordo com o discutido na seção 2.5, a produção de entropia no estado estacionário pode ser dada por (equação (2.67)):

$$\mathcal{Q}_{est} = \sum_{\eta, \eta'} P_{est}(\eta) W(\eta', \eta) \ln \frac{W(\eta', \eta)}{W(\eta, \eta')} \quad (8.1)$$

Essa expressão pode ser calculada como a média:

$$\mathcal{Q}_{est} = \left\langle W(\eta', \eta) \ln \frac{W(\eta', \eta)}{W(\eta, \eta')} \right\rangle_{\eta} \quad (8.2)$$

que pode ser facilmente obtida tanto através de aproximações de campo médio quanto de simulações de Monte Carlo.

Antes de discutirmos os resultados obtidos, é interessante desenvolver um pouco a expressão (8.2), mostrando a forma que ela adquire no caso do modelo específico que estamos estudando. Como discutimos anteriormente, a produção de entropia refere-se à variação total da entropia de um sistema fechado que contém o nosso sistema de interesse. Sendo a variação da entropia do sistema de interesse nula no estado estacionário, devemos esperar que a produção de entropia seja igual à variação da entropia dos banhos em contato com o sistema de interesse. De fato, sabendo que a taxa de transição é dada por (equações (6.1), (6.2) e (6.5)):

$$\begin{aligned} W(\eta', \eta) \equiv & \frac{p}{2} \sum_{(i,j)} \delta(\eta', \eta^{ij}) \min \left(1, e^{-\beta \Delta E(\eta', \eta)} \right) + \\ & + q \sum_i \delta(\eta', \eta^i) \min \left(1, e^{-\beta [\Delta E(\eta', \eta) - \mu_i \Delta N_i(\eta', \eta)]} \right) \end{aligned} \quad (8.3)$$

onde as variações Δx representam:

$$\Delta x(\eta', \eta) \equiv x(\eta') - x(\eta) \quad , \quad (8.4)$$

verificamos que a expressão (8.2) fica:

$$\begin{aligned} \mathcal{Q}_{est} = \sum_{\eta} \left\{ -\beta \overbrace{\left[\sum_{(i,j)} \langle W(\eta^{ij}, \eta) \Delta E(\eta^{ij}, \eta) \rangle + \sum_i \langle W(\eta^i, \eta) \Delta E(\eta^i, \eta) \rangle \right]}^{\equiv \frac{d\langle E \rangle}{dt}} + \right. \\ \left. + \beta \left[\mu_1 \sum_{i \in R_1} \langle W(\eta^i, \eta) \Delta N_1(\eta^i, \eta) \rangle + \mu_2 \sum_{j \in R_2} \langle W(\eta^j, \eta) \Delta N_2(\eta^j, \eta) \rangle \right] \right\} \end{aligned} \quad (8.5)$$

onde utilizamos que:

$$\frac{d \langle f \rangle}{dt} = \sum_{\eta, \eta'} \langle W(\eta', \eta) [f(\eta') - f(\eta)] \rangle = \sum_{\eta, \eta'} \langle W(\eta', \eta) \Delta f \rangle \quad (8.6)$$

para identificar a derivada temporal na equação (8.5)¹. Os termos envolvendo a variação ΔN_i no número de partículas da sub-rede i não podem ser escritos como derivadas temporais, uma vez que são realizadas, na equação (8.5), apenas somas sobre transições do tipo Glauber (dinâmica de 1 sítio): $\eta \rightarrow \eta^i$ e não sobre transições do tipo Kawasaki (dinâmica de 2 sítios): $\eta \rightarrow \eta^{ij}$. Por isso, definimos a seguinte notação:

$$\begin{aligned} \left. \frac{d \langle N_i \rangle}{dt} \right|^g &\equiv \sum_{l \in R_i} \langle W(\eta^l, \eta) \Delta N_i(\eta^l, \eta) \rangle \\ \left. \frac{d \langle N_i \rangle}{dt} \right|^k &\equiv \sum_{(i,j)} \langle W(\eta^{ij}, \eta) \Delta N_i(\eta^{ij}, \eta) \rangle \\ \therefore \frac{d \langle N_i \rangle}{dt} &= \left. \frac{d \langle N_i \rangle}{dt} \right|^g + \left. \frac{d \langle N_i \rangle}{dt} \right|^k \end{aligned} \quad (8.7)$$

Com isso, a equação (8.5) fica:

$$\mathcal{Q}_{est} = -\beta \frac{d \langle E \rangle}{dt} + \beta \mu_1 \left. \frac{d \langle N_1 \rangle}{dt} \right|^g + \beta \mu_2 \left. \frac{d \langle N_2 \rangle}{dt} \right|^g \quad (8.8)$$

em acordo com o que esperávamos.² Por fim, como no estado estacionário a derivada total de qualquer grandeza é nula, temos que $d \langle E \rangle / dt = 0$. Além disso, como $d \langle N \rangle / dt = 0$ e:

$$\left. \frac{d \langle N_1 \rangle}{dt} \right|^k = - \left. \frac{d \langle N_2 \rangle}{dt} \right|^k, \quad (8.9)$$

temos:

$$\left. \begin{aligned} \left. \frac{d \langle N_1 \rangle}{dt} \right|^g + \left. \frac{d \langle N_1 \rangle}{dt} \right|^k &= 0 \\ \left. \frac{d \langle N_2 \rangle}{dt} \right|^g - \left. \frac{d \langle N_1 \rangle}{dt} \right|^k &= 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left. \frac{d \langle N_1 \rangle}{dt} \right|^g = - \left. \frac{d \langle N_2 \rangle}{dt} \right|^g \quad (8.10)$$

¹Na aproximação de campo médio simples, não é verdade que a expressão definida na equação (8.5) possa ser considerada a derivada temporal $d \langle E \rangle / dt$ pois não há, nessa aproximação, uma expressão independente das densidades ρ_1 e ρ_2 para a derivada da correlação entre sítios $r \equiv \langle \eta_1 \eta_2 \rangle$. Discutiremos esse ponto em detalhe mais adiante.

²De fato, a condição que nos garante a obtenção desse resultado (de que a produção de entropia do estado estacionário é igual à variação da entropia dos banhos) é o fato de as taxas de transição satisfazerem a condição de balanceamento detalhado local (2.48).

Assim, a expressão (8.8) fica (sabendo que, pela equação (6.8), $\mu_1 = -2J - \mu$ e $\mu_2 = -2J + \mu$):

$$\begin{aligned} \mathcal{Q}_{est} &= \beta\mu_1 \left. \frac{d \langle N_1 \rangle}{dt} \right|^g + \beta\mu_2 \left. \frac{d \langle N_2 \rangle}{dt} \right|^g = \\ &= 2\beta\mu \left. \frac{d \langle N_2 \rangle}{dt} \right|^g \end{aligned} \quad (8.11)$$

Vemos, dessa forma, que a produção estacionária de entropia é proporcional ao fluxo de entrada de partículas na sub-rede R_2 .

8.1.1 Análise dos resultados

Calculamos, através de aproximações de campo médio e simulações de Monte Carlo, a produção estacionária de entropia dada pela equação (8.11).

Existem, no modelo que estamos tratando, alguns valores dos parâmetros que caracterizam limites de equilíbrio. Com relação à probabilidade p de ocorrência da dinâmica Kawasaki, temos que $p = 0$ e $p = 1$ são dois limites de equilíbrio distintos. O caso $p = 0$ é caracterizado por duas sub-redes R_1 e R_2 em equilíbrio, respectivamente, com banhos de partículas a potenciais químicos μ_1 e μ_2 (e a temperatura T). O caso $p = 1$ é caracterizado por um sistema fechado com relação ao fluxo de partículas, em equilíbrio com um banho de energia a temperatura T . Com relação ao potencial químico μ , o caso $\mu = 0$ é também um limite de equilíbrio, uma vez que, nesse caso, qualquer que seja p , as duas sub-redes estarão submetidas a um mesmo potencial químico $\mu_1 = \mu_2 = -2J$. Finalmente, com relação à temperatura, o limite $T \rightarrow \infty$ (com $\mu < \infty$) é um limite de equilíbrio pois, nesse caso, o sistema é totalmente desordenado e a diferença entre os potenciais químicos não desempenha nenhum papel. Dessa forma, devemos esperar que nesses limites a produção de entropia $\mathcal{Q}$ vá a zero. Vamos discutir separadamente a dependência da produção de entropia com relação a cada um dos parâmetros do modelo.

Dependência com relação a p A figura 8.1 mostra o comportamento da produção de entropia com relação à probabilidade p de ocorrência da dinâmica Kawasaki. Vemos nesses gráficos que tanto a aproximação de pares quanto a simulação de Monte Carlo apresentam um comportamento coerente: nos limites $p = 0$ e $p = 1$, a produção de entropia é nula, explicitando que, nesses limites, as dinâmicas são de equilíbrio (obedecem à condição de balanceamento detalhado).

Figura 8.1: Produção de entropia Q em função de p para $\mu = 0,8J$ e $T = 1,0J$, segundo os resultados da simulação de Monte Carlo ($L = 20$) e das aproximações de campo médio simples e de pares.

Para a aproximação de campo médio simples, entretanto, a produção de entropia é sempre maior que zero, mesmo nos limites de equilíbrio. Esse fato possui uma interpretação bastante consistente: apesar de, nos limites $p = 0$ ou 1, as dinâmicas serem de equilíbrio, o fato de a aproximação de campo médio não permitir a variação independente da grandeza $r \equiv \langle \eta_1 \eta_2 \rangle$ impede que o sistema atinja o equilíbrio. De fato, verificamos que, mesmo para $p = 0$ ou 1, a solução estacionária da aproximação de campo médio simples (ao contrário do que ocorre com a aproximação de pares) não obedece, em geral, à condição de balanceamento detalhado:

$$P_{est}(\eta)W(\eta', \eta) \neq P_{est}(\eta')W(\eta, \eta') \quad (8.12)$$

$\forall p$ (campo médio simples)

Para verificar que, na aproximação de campo médio simples, o estado estacionário não pode obedecer, mesmo nos limites de equilíbrio, à equação de balanceamento detalhado (B.D), notamos que a obediência à essa condição implicaria, ao mesmo tempo, em por exemplo (supondo, nesse caso, $p = 0$):

$$\frac{\omega_1 \left(\begin{array}{c|c|c} & 1 & \\ \hline 1 & 0 & 1 \\ \hline & 1 & \end{array} \right)}{\omega_1 \left(\begin{array}{c|c|c} & 1 & \\ \hline 1 & 1 & 1 \\ \hline & 1 & \end{array} \right)} \stackrel{(B.D.)}{=} \frac{P_{51}^{est} \left(\begin{array}{c|c|c} & 1 & \\ \hline 1 & 1 & 1 \\ \hline & 1 & \end{array} \right)}{P_{51}^{est} \left(\begin{array}{c|c|c} & 1 & \\ \hline 1 & 0 & 1 \\ \hline & 1 & \end{array} \right)} \stackrel{(8.22)}{=} \frac{P_1^{est}(1)}{P_1^{est}(0)} \quad (8.13)$$

e:

$$\frac{\omega_1 \left(\begin{array}{c|c|c} & 0 & \\ \hline 0 & 0 & 1 \\ \hline & 1 & \end{array} \right)}{\omega_1 \left(\begin{array}{c|c|c} & 0 & \\ \hline 0 & 1 & 1 \\ \hline & 1 & \end{array} \right)} \stackrel{(B.D.)}{=} \frac{P_{51}^{est} \left(\begin{array}{c|c|c} & 0 & \\ \hline 0 & 1 & 1 \\ \hline & 1 & \end{array} \right)}{P_{51}^{est} \left(\begin{array}{c|c|c} & 0 & \\ \hline 0 & 0 & 1 \\ \hline & 1 & \end{array} \right)} \stackrel{(8.22)}{=} \frac{P_1^{est}(1)}{P_1^{est}(0)} \quad (8.14)$$

Portanto, de (8.13) e (8.14), teríamos:

$$\frac{\omega_1 \left(\begin{array}{c|c|c} & 1 & \\ \hline 1 & 1 & 1 \\ \hline & 1 & \end{array} \right)}{\omega_1 \left(\begin{array}{c|c|c} & 1 & \\ \hline 1 & 0 & 1 \\ \hline & 1 & \end{array} \right)} = \frac{\omega_1 \left(\begin{array}{c|c|c} & 0 & \\ \hline 0 & 1 & 1 \\ \hline & 1 & \end{array} \right)}{\omega_1 \left(\begin{array}{c|c|c} & 0 & \\ \hline 0 & 0 & 1 \\ \hline & 1 & \end{array} \right)} \quad (8.15)$$

o que não é, em geral, verdade. De fato, se T e μ forem finitos, teríamos de (8.15) que:

$$e^{-\beta(4J+\mu)} = e^{-\beta(2J+\mu)} \\ \text{(absurdo)}$$

Concluimos que a aproximação de campo médio simples não conduz uma dinâmica de equilíbrio a um estado estacionário que obedeça à condição de balanceamento detalhado.

Assim, a produção de entropia maior que 0 expressa justamente o fato de que o sistema não atingiu o equilíbrio e, portanto, a aproximação de campo médio simples (e não a expressão para a produção de entropia) é inadequada para resolver o problema.

Um outro comentário importante que ajuda a entender a diferença entre os resultados da aproximação de campo médio simples e de pares diz respeito à derivada temporal da energia presente na expressão da produção de entropia à equação (8.5). Como argumentamos naquele contexto, devemos esperar que, no estado estacionário, a derivada temporal de qualquer grandeza seja nula. Entretanto, como a energia do sistema é dada pela correlação entre os estados das duas sub-redes, $E = 2V < \eta_1 \eta_2 >$, e a aproximação de campo médio simples não prevê uma equação diferencial para essa grandeza independente das equações para as densidades ρ_1 e ρ_2 , temos que a expressão definida como dE/dt na equação (8.5), é diferente de zero no estado estacionário. De fato, a definição para dE/dt em (8.5) só é correta (como a nota 1 ressaltou) em aproximações de campo médio de ordem igual ou superior a 2. Em campo médio simples, dE/dt é dado por:

$$\frac{dE}{dt} = 2V \frac{d}{dt}(\rho_1 \rho_2) = 2V \left(\frac{d\rho_1}{dt} \rho_2 + \rho_1 \frac{d\rho_2}{dt} \right) \quad (8.16)$$

e não coincide com a definição em (8.5). Assim, em campo médio simples, não podemos dizer que a produção de entropia estacionária é simplesmente proporcional ao fluxo de partículas, sendo dada pela equação (8.11).

Devido aos problemas acima levantados, consideramos que a aproximação de campo médio simples não é uma boa aproximação para o nosso modelo, em especial para o cálculo da produção de entropia, exceto em situações limites em que ela se torna exata (como $\beta\mu \rightarrow \infty; \beta \rightarrow 0$). Por isso, optamos por não utilizá-la mais nos resultados apresentados a seguir.

Dependência com relação ao potencial químico A figura 8.2 mostra o comportamento da produção de entropia com relação ao potencial químico.

Figura 8.2: Produção de entropia Q em função do potencial químico segundo os resultados de simulações de Monte Carlo ($L = 20$) e aproximações de campo médio de pares para $p = 0,2$ e $T = 1,0J$.

Figura 8.3: Produção de entropia $\mathcal{Q}$ em função da temperatura segundo os resultados de simulações de Monte Carlo ($L = 20$) e aproximações de campo médio de pares para $p = 0,2$ e $\mu = 3,0J$. Notamos o excelente acordo entre as diferentes aproximações e o fato de que a produção de entropia diverge para $T \rightarrow 0$.

Como esperado, no limite de equilíbrio $\mu = 0$, a produção de entropia é nula e, conforme aumentamos o potencial químico, a produção de entropia também aumenta.

Dependência com relação à temperatura Os diversos comportamentos de $\mathcal{Q}$ com relação à temperatura podem ser classificados em três tipos distintos. Na figura 8.3 vemos o que ocorre na situação em que não há transição de fase e o sistema se encontra, para qualquer valor de temperatura, na fase desordenada. Nesse caso, tanto a aproximação de campo médio quanto a simulação de Monte Carlo dão resultados praticamente idênticos e a produção de entropia é nula, conforme o esperado, para $T \rightarrow \infty$ e cresce rapidamente conforme T diminui, divergindo no limite $T \rightarrow 0$.

No gráfico 8.4 vemos os resultados para o caso em que há apenas uma transição de fase contínua conforme variamos a temperatura. Nesse caso, os resultados da aproximação de campo médio e da simulação convergem desde

Figura 8.4: Produção de entropia $\mathcal{Q}$ em função da temperatura segundo os resultados de simulações de Monte Carlo ($L = 20$) e aproximações de campo médio de pares para $p = 0,2$ e $\mu = 0,8J$. As transições de fase estado ordenado - estado desordenado acontecem, na aproximação de pares, exatamente no ponto onde a produção de entropia, segundo essa aproximação, faz um bico. Já no caso dos resultados simulacionais, a transição de fase ocorre na temperatura demarcada com uma linha vertical ($T = 0,444J$).

Figura 8.5: Produção de entropia em função da temperatura segundo os resultados de simulações de Monte Carlo para $p = 0,2; \mu = 0,8J$ e vários tamanhos de rede. A transição de fase, para esses valores de p e μ (e $L \rightarrow \infty$), ocorre em $T = 0,444J$. Vemos na figura, que esse ponto corresponde aproximadamente a um ponto de inflexão das curvas, que se torna tanto mais pronunciado quanto maior o valor de L .

Figura 8.6: Derivada da produção de entropia com relação à temperatura, segundo os resultados de simulações de Monte Carlo para $p = 0,2$; $\mu = 0,8J$ e vários tamanhos de rede. A transição de fase, para esses valores de p e μ (e $L \rightarrow \infty$), ocorre em $T = 0,444J$. Vemos na figura que, conforme L aumenta, os máximos de dQ/dT ficam mais pronunciados e se aproximam cada vez mais da temperatura crítica.

Figura 8.7: Máximo da produção de entropia em função do tamanho linear da rede. A linha cheia representa um ajuste de uma função logarítmica aos pontos.

Figura 8.8: Máximo da produção de entropia em função do logaritmo do tamanho linear da rede. A linha cheia representa um ajuste linear aos pontos.

Figura 8.9: Produção de entropia $\mathcal{Q}$ em função da temperatura segundo os resultados de simulações de Monte Carlo e da aproximação de campo médio de pares para $p = 0,4$ e $\mu = 1,1J$, situação em que ocorrem fases reentrantes. Mostramos aqui a produção de entropia para valores de temperatura próximos ao da transição de fase (contínua) que ocorre à temperatura mais alta. A linha vertical representa a temperatura crítica segundo as simulações de Monte Carlo, enquanto que, segundo a aproximação de campo médio, a transição de fase ocorre no ponto em que a produção de entropia faz um bico. O resultado é similar ao da situação em que não há fases reentrantes (figura 8.4), exceto para T pequeno, situação que mostramos mais detalhadamente na figura 8.10.

Figura 8.10: Produção de entropia $\mathcal{Q}$ em função da temperatura segundo os resultados de simulações de Monte Carlo ($L = 20$) e da aproximação de campo médio de pares para $p = 0,4$ e $\mu = 1,1J$, situação em que ocorrem fases reentrantes. Mostramos aqui a produção de entropia para valores de temperatura próximos ao da transição de fase (de primeira ordem) que ocorre à temperatura mais baixa. A linha pontilhada na curva da aproximação de pares representa o comportamento quando variamos a temperatura da esquerda para a direita, enquanto a linha cheia representa a variação no sentido reverso. Para $T \rightarrow 0$, vemos que a produção de entropia diverge.

que estejamos suficientemente distantes da temperatura crítica. Vemos que a produção de entropia é, conforme o esperado, novamente nula para $T \rightarrow \infty$, mas, em contraposição ao que ocorre na situação em que há apenas a fase desordenada (gráfico 8.3), tende a zero também quando $T \rightarrow 0$. Esse resultado é estranho a primeira vista porque, como demonstramos anteriormente (equação (2.63)), a produção de entropia é nula se e somente se o estado estacionário obedece à condição de balanceamento detalhado, o que não é o caso quando $T = 0$. Porém, no estado ordenado, no limite $T \rightarrow 0$, as sub-redes R_1 e R_2 ficam quase totalmente preenchidas ou vazias ($\rho_1 = \rho_2 = 0$ ou 1); em ambos os casos, o fluxo de partículas tende a zero, e, conseqüentemente, a produção de entropia tende a zero. O resultado que afirmamos, entretanto, é apenas que $\lim_{T \rightarrow 0} \mathcal{Q} = 0$ e não que $\mathcal{Q}(T = 0) = 0$.

Na temperatura crítica, a aproximação de campo médio prevê um máximo para a produção de entropia e uma descontinuidade em $d\mathcal{Q}/dT$, formando um bico. Já a simulação de Monte Carlo prevê que o máximo da produção de entropia se dá para $T > T_c$ e em $T = T_c$ ocorre uma mudança de concavidade, um ponto de inflexão. Analisando esse comportamento através do método de escala finita, vemos (gráficos 8.5, 8.6, 8.7 e 8.8) que a derivada $d\mathcal{Q}/dT$, no ponto crítico, diverge no limite termodinâmico e, para redes finitas, ela cresce com o logaritmo do tamanho linear da rede:

$$\left. \frac{d\mathcal{Q}}{dT} \right|_{T=T_c} \propto \ln L \quad (8.17)$$

Assim, temos que, no limite termodinâmico:

$$\frac{d\mathcal{Q}}{dT} \propto \ln \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right| \quad (8.18)$$

e, portanto (conforme o discutido na seção 5.1.3), se definirmos o expoente crítico ζ como:

$$\frac{d\mathcal{Q}}{dT} \propto \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^\zeta \quad (8.19)$$

temos que:

$$\zeta = 0 \quad (8.20)$$

Um último tipo de comportamento presente no modelo se dá para os valores de p e μ em que ocorrem, conforme variamos a temperatura, fases reentrantes. Nesse caso, como vimos (ver por exemplo figuras 7.14, 7.15 e 7.16), a transição que acontece para a maior temperatura T_{c1} é contínua enquanto a transição para a menor temperatura T_{c2} é de primeira ordem. Segundo

a solução de campo médio, nesse caso, a produção de entropia apresenta em T_{c_1} um máximo em $\mathcal{Q}$ e uma descontinuidade em $d\mathcal{Q}/dT$, enquanto, segundo a simulação de Monte Carlo, o máximo ocorre para $T > T_{c_1}$, ocorrendo um ponto de inflexão em $T = T_{c_1}$ (figura 8.9). A produção de entropia decresce até que em $T = T_{c_2}$ ocorre uma descontinuidade característica de transições de primeira ordem e a produção de entropia passa a crescer conforme T decresce, divergindo no limite $T \rightarrow 0$ (figura 8.10), comportamento característico da fase desordenada (comparar com gráfico 8.3).

8.2 Cálculo da entropia em aproximações de campo médio

Para calcular a produção de entropia fora do estado estacionário, precisamos ser capazes de calcular a derivada temporal da entropia do sistema de interesse. Isso, evidentemente, depende do cálculo da própria entropia. Vamos, portanto, desenvolver expressões para ela em aproximações de campo médio simples e de pares.

8.2.1 Campo médio simples

Partimos da expressão de Shannon para a entropia S_{SI} do sistema de interesse:

$$S_{SI} = - \sum_{\eta} P(\eta) \ln P(\eta) \quad (8.21)$$

Na aproximação de campo médio simples, desprezamos todas as correlações e:

$$P(\eta_1, \dots, \eta_V) = \prod_{k=1}^V P(\eta_k) \quad (8.22)$$

Assim, temos que:

$$\begin{aligned}
S_{SI} &= - \sum_{\eta} P(\eta) \ln P(\eta) = \\
&= - \sum_{\{\eta_1, \dots, \eta_V\}} P(\eta) \sum_{k=1}^V \ln P(\eta_k) = \\
&= - \frac{V}{2} \sum_{\eta_1} P_1(\eta_1) \ln P_1(\eta_1) - \frac{V}{2} \sum_{\eta_2} P_2(\eta_2) \ln P_2(\eta_2) \quad (8.23)
\end{aligned}$$

Como:

$$P_i(\eta) = \rho_i \eta + (1 - \rho_i)(1 - \eta) \quad , \quad (8.24)$$

temos:

$$s \equiv \frac{S_{SI}}{V} = -\frac{1}{2} [\rho_1 \ln \rho_1 + (1 - \rho_1) \ln(1 - \rho_1) + \rho_2 \ln \rho_2 + (1 - \rho_2) \ln(1 - \rho_2)] \quad (8.25)$$

e:

$$\frac{ds}{dt} = -\frac{1}{2} \left[\ln \left(\frac{\rho_1}{1 - \rho_1} \right) \frac{d\rho_1}{dt} + \ln \left(\frac{\rho_2}{1 - \rho_2} \right) \frac{d\rho_2}{dt} \right] \quad (8.26)$$

8.2.2 Campo médio - pares

Na aproximação de pares, a consideração de correlações entre primeiros vizinhos complica bastante a construção de uma aproximação para a probabilidade da rede inteira. Ao invés de escrevermos, como fizemos na aproximação de pares, diretamente uma expressão para essa probabilidade, partiremos da expressão (2.66), deduzida para a produção de entropia, e deduziremos, a partir dela, uma expressão para dS_{SI}/dt e, em seguida, para S_{SI} .

A produção de entropia é dada na equação (2.66) por:

$$\mathcal{Q}(t) = \sum_{\eta, \eta'} P(\eta, t) W(\eta', \eta) \ln \left(\frac{P(\eta, t) W(\eta', \eta)}{P(\eta', t) W(\eta, \eta')} \right) \quad (8.27)$$

Substituindo a expressão (8.3) para W em (8.27), temos:

$$\begin{aligned}
\mathcal{Q}(t) &= \frac{p}{2} \sum_{(i,j)} \sum_{\eta} P(\eta) \omega_{ij}(\eta) \ln \frac{P(\eta) \omega_{ij}(\eta)}{P(\eta^{ij}) \omega_{ij}(\eta^{ij})} + \\
&+ q \sum_i \sum_{\eta} P(\eta) \omega_i(\eta) \ln \frac{P(\eta) \omega_i(\eta)}{P(\eta^i) \omega_i(\eta^i)} \quad (8.28)
\end{aligned}$$

As taxas de transição ω_{ij} e ω_i dependem respectivamente de blocos de 8 (C_8) e de 5 sítios, centrados na sub-rede R_1 (C_5^1) ou R_2 (C_5^2). Procedemos então a seguinte aproximação: substituímos as expressões $(\ln P(\eta)\omega_{ij}(\eta))$ e $(\ln P(\eta)\omega_i(\eta))$ respectivamente por $(\ln P_8(\eta)\omega_{ij}(\eta))$ e $(\ln P_5^i(\eta)\omega_i(\eta))$ onde P_8 e P_5^i representam probabilidades de blocos de 8 e 5 sítios (centrados, nesse último caso, na sub-rede R_i). Com essa aproximação, não precisamos mais, no cálculo das médias, considerar a probabilidade da rede inteira, mas apenas probabilidades envolvendo blocos de 8 e 5 sítios e a equação (8.28) fica:

$$\begin{aligned} \mathcal{Q}(t) &= \frac{p}{2} \sum_{(i,j)} \sum_{\eta \in C_8} P_8(\eta) \omega_{ij}(\eta) \ln \frac{P_8(\eta) \omega_{ij}(\eta)}{P_8(\eta^{ij}) \omega_{ij}(\eta^{ij})} + \\ &+ q \sum_i \sum_{\eta \in C_5^i} P_5^i(\eta) \omega_i(\eta) \ln \frac{P_5^i(\eta) \omega_i(\eta)}{P_5^i(\eta^i) \omega_i(\eta^i)} \end{aligned} \quad (8.29)$$

Notamos que, lembrando apenas que $\ln x \leq x - 1$, podemos demonstrar, de maneira totalmente análoga ao que fizemos na equação (2.58), que cada um dos dois termos em (8.29) é maior ou igual a zero. Ou seja, a aproximação realizada não altera essa característica essencial da produção de entropia. Continuando o desenvolvimento em busca de uma expressão para dS_{SI}/dt , separamos os logaritmos presentes em (8.29):

$$\begin{aligned} \mathcal{Q}(t) &= \frac{p}{2} \sum_{(i,j)} \sum_{\eta \in C_8} P_8(\eta) \omega_{ij}(\eta) [\ln P_8(\eta) - \ln P_8(\eta^{ij})] + \\ &+ q \sum_i \sum_{\eta \in C_5^i} P_5^i(\eta) \omega_i(\eta) [\ln P_5^i(\eta) - \ln P_5^i(\eta^i)] + \\ &+ \underbrace{\frac{p}{2} \sum_{(i,j)} \sum_{\eta \in C_8} P_8(\eta) \omega_{ij}(\eta) \ln \frac{\omega_{ij}(\eta)}{\omega_{ij}(\eta^{ij})} + q \sum_i \sum_{\eta \in C_5^i} P_5^i(\eta) \omega_i(\eta) \ln \frac{\omega_i(\eta)}{\omega_i(\eta^i)}}_{=\sum_i \frac{dS_{B_i}}{dt}} \end{aligned} \quad (8.30)$$

onde demarcamos os termos que representam a variação da entropia dos banhos em contato com o sistema de interesse³. Os dois primeiros termos em (8.30) representam, portanto, a variação da entropia do sistema de interesse. Vamos calculá-los utilizando a aproximação de pares:

³Para ver que os termos demarcados em (8.30) equivalem à variação da entropia dos banhos, basta substituir a expressão para as taxas de transição ω_{ij} e ω_i , repetindo o procedimento que levou da equação (8.1) à equação (8.8).

$$\begin{aligned}
P_8 \left(\begin{array}{c|c|c|c} & \eta_{11} & \eta_{21} & \\ \hline \eta_{12} & \eta_1 & \eta_2 & \eta_{22} \\ \hline & \eta_{13} & \eta_{23} & \end{array} \right) &\approx P_{12}(\eta_1, \eta_2) \prod_{i=1}^3 \frac{P_{12}(\eta_1, \eta_{1i})}{P_1(\eta_1)} \prod_{i=1}^3 \frac{P_{12}(\eta_{2i}, \eta_2)}{P_2(\eta_2)} \\
P_5 \left(\begin{array}{c|c|c} & \eta_{11} & \\ \hline \eta_{14} & \eta_1 & \eta_{12} \\ \hline & \eta_{13} & \end{array} \right) &\approx P_1(\eta_1) \prod_{j=1}^4 \frac{P_{12}(\eta_1, \eta_{1j})}{P_1(\eta_1)} \quad (8.31)
\end{aligned}$$

Com essa aproximação, os dois primeiros termos de (8.30) ficam (considerando que há, na rede, $2V$ pares, $V/2$ sítios pertencentes à sub-rede R_1 e $V/2$ sítios pertencentes a R_2):

$$\begin{aligned}
\frac{dS_{SI}}{dt} &= 2V \cdot \frac{p}{2} \sum_{\eta \in C_8} P_8(\eta) \omega_{12}(\eta) \left[\ln P_{12}(\eta_1, \eta_2) - \ln P_{12}(\eta_2, \eta_1) + \right. \\
&+ \sum_{i=1}^3 \left(\ln P_{12}(\eta_1, \eta_{1i}) - \ln P_{12}(\eta_2, \eta_{1i}) + \ln P_{12}(\eta_{2i}, \eta_2) - \ln P_{12}(\eta_{2i}, \eta_1) \right) - \\
&\quad \left. - 3 \left(\ln P_1(\eta_1) - \ln P_1(\eta_2) + \ln P_2(\eta_2) - \ln P_2(\eta_1) \right) \right] + \\
&\frac{V}{2} \cdot q \sum_{\eta \in C_5^1} P_5^1(\eta) \omega_1(\eta) \left[\sum_{i=1}^4 \left(\ln P_{12}(\eta_1, \eta_{1i}) - \ln P_{12}(1 - \eta_1, \eta_{1i}) \right) - \right. \\
&\quad \left. - 3 \left(\ln P_1(\eta_1) - \ln P_1(1 - \eta_1) \right) \right] + \\
&\frac{V}{2} \cdot q \sum_{\eta \in C_5^2} P_5^2(\eta) \omega_2(\eta) \left[\sum_{i=1}^4 \left(\ln P_{12}(\eta_{2i}, \eta_2) - \ln P_{12}(\eta_{2i}, 1 - \eta_2) \right) - \right. \\
&\quad \left. - 3 \left(\ln P_2(\eta_2) - \ln P_2(1 - \eta_2) \right) \right] \quad (8.32)
\end{aligned}$$

que, como pode ser mais facilmente verificado do que deduzido, é igual a:

$$\begin{aligned}
\frac{dS_{SI}}{dt} &= V \frac{d}{dt} \left\{ -2 \sum_{\eta_1, \eta_2} P_{12}(\eta_1, \eta_2) \ln P_{12}(\eta_1, \eta_2) + \right. \\
&\quad \left. + \frac{3}{2} \sum_{\eta_1} P_1(\eta_1) \ln P_1(\eta_1) + \frac{3}{2} \sum_{\eta_2} P_2(\eta_2) \ln P_2(\eta_2) \right\} \quad (8.33)
\end{aligned}$$

Assim, a entropia por partícula do sistema de interesse será dada, na aproximação de pares, por:

$$\begin{aligned}
s \equiv \frac{S_{SI}}{V} &= -2 \sum_{\eta_1, \eta_2} P_{12}(\eta_1, \eta_2) \ln P_{12}(\eta_1, \eta_2) + \\
&+ \frac{3}{2} \sum_{\eta_1} P_1(\eta_1) \ln P_1(\eta_1) + \frac{3}{2} \sum_{\eta_2} P_2(\eta_2) \ln P_2(\eta_2) \quad (8.34)
\end{aligned}$$

8.3 Limite de validade do teorema da mínima produção de entropia

Como discutimos na seção 3.2, o teorema da mínima produção de entropia assevera que, dadas taxas de transição W de não-equilíbrio suficientemente próximas de uma taxa de transição de equilíbrio W_0 (que obedeça à condição de balanceamento detalhado), ou seja:

$$\begin{aligned}
W(\eta', \eta) &= W_0(\eta', \eta) e^{\epsilon \Psi(\eta', \eta)} \\
(\epsilon \ll 1) \quad , \quad (8.35)
\end{aligned}$$

temos que a probabilidade estacionária de não-equilíbrio corresponde a um mínimo da produção de entropia:

$$\mathcal{Q}(P_{est}) = \min_{\phi} \mathcal{Q}(\phi) \quad , \quad (8.36)$$

onde a minimização no segundo membro da equação é feita sobre todas as distribuições de probabilidades ϕ possíveis.

Utilizando as aproximações de campo médio, procuramos verificar esse teorema e estabelecer o seu limite de validade no modelo que estamos considerando. Calculamos a produção de entropia do sistema pela equação (2.66):

$$\begin{aligned}
\mathcal{Q}(t) &= \sum_{\eta, \eta'} P(\eta, t) W(\eta', \eta) \ln \left(\frac{P(\eta, t) W(\eta', \eta)}{P(\eta', t) W(\eta, \eta')} \right) = \\
&= -\frac{d}{dt} \sum_{\eta} P(\eta) \ln P(\eta) + \sum_{\eta, \eta'} P(\eta, t) W(\eta', \eta) \ln \left(\frac{W(\eta', \eta)}{W(\eta, \eta')} \right) \quad (8.37)
\end{aligned}$$

Utilizando a expressão (8.3) para a taxa de transição W e argumentando de maneira totalmente análoga ao que fizemos para chegar da expressão (8.1) à expressão (8.8), temos que:

$$\mathcal{Q}(t) = -\frac{d}{dt} \sum_{\eta} P(\eta) \ln P(\eta) - \beta \frac{d \langle E \rangle}{dt} + \beta \mu_1 \left. \frac{d \langle N_1 \rangle}{dt} \right|^g + \beta \mu_2 \left. \frac{d \langle N_2 \rangle}{dt} \right|^g \quad (8.38)$$

A primeira parcela em (8.38) representa a variação da entropia do sistema de interesse, enquanto as demais representam a variação da entropia dos banhos de energia e partículas. Foram desenvolvidas expressões de campo médio simples e de pares para a derivada da entropia do sistema de interesse respectivamente nas equações (8.26) e (8.33).

A equação (8.38) fornece a produção de entropia como uma função do tempo (e de uma condição inicial). Podemos, entretanto, tomá-la, nas aproximações de campo médio, diretamente como uma função das variáveis que definem o estado do sistema: ρ_1 e ρ_2 em campo médio simples ou ρ_1 , ρ_2 e r em campo médio de pares⁴. Assim, a verificação da validade do teorema da mínima produção de entropia pode ser feita comparando o mínimo (sobre essas variáveis) da produção de entropia com o valor estacionário dessa produção.

Como argumentamos anteriormente (equação (8.12)), a aproximação de campo médio simples leva, mesmo para valores dos parâmetros que correspondam a uma dinâmica de equilíbrio, o sistema para um estado estacionário que não obedece à condição de balanceamento detalhado. Como o teorema da mínima produção de entropia é válido para perturbações de dinâmicas W_0 que obedecem, no estado estacionário, à condição de balanceamento detalhado, não faz sentido discutir a validade do teorema de mínima produção de entropia em aproximação de campo médio simples e utilizaremos nessa seção apenas a aproximação de pares.

Como discutimos anteriormente, o modelo apresenta vários limites de equilíbrio: $p = 0$ ou 1 , $\mu = 0$ e $T \rightarrow \infty$. A princípio, deveríamos esperar portanto que, próximo a esses limites, valesse o teorema da mínima produção de entropia. Um olhar mais atento à hipótese (8.35) que a dinâmica deve obedecer nos mostra, entretanto, que é preciso um cuidado um pouco maior nessa análise. Na passagem de $p = 0$ a $p > 0$; $p \approx 0$, por exemplo, transições que ocorriam com taxa 0 passam a ocorrer com taxa distinta de 0:

$$\begin{aligned} p = 0 &\Rightarrow W_{p=0}(\eta^{ij}|\eta) = 0 \\ p \neq 0 &\Rightarrow W_p(\eta^{ij}|\eta) \neq 0 \end{aligned} \quad (8.39)$$

⁴Afinal, a dependência de $\mathcal{Q}$ com relação ao tempo se dá pela dependência temporal de ρ_1, ρ_2 e r .

Figura 8.11: Módulo da diferença, em aproximação de pares, entre o valor estacionário da probabilidade de equilíbrio $\vec{P}_{est} \equiv (P_{12}^{est}(0,1), P_{12}^{est}(1,0), P_{12}^{est}(1,1))$ e o valor de probabilidade que minimiza a produção de entropia $\vec{P}_{min} \equiv (P_{12}^{min}(0,1), P_{12}^{min}(1,0), P_{12}^{min}(1,1))$ em função da probabilidade p de ocorrência da dinâmica Kawasaki, para $\mu = 0,8J$ e $T = 1J$.

Figura 8.12: Módulo da diferença, em aproximação de pares, entre o valor estacionário da probabilidade de equilíbrio $\vec{P}_{est} \equiv (P_{12}^{est}(0, 1), P_{12}^{est}(1, 0), P_{12}^{est}(1, 1))$ e o valor de probabilidade que minimiza a produção de entropia $\vec{P}_{min} \equiv (P_{12}^{min}(0, 1), P_{12}^{min}(1, 0), P_{12}^{min}(1, 1))$ em função do potencial químico μ para $p = 0, 2$ e $T = 1J$.

Assim, é impossível escrever, nesses casos, a taxa de transição para $p \approx 0$ como $W_{p=0}e^{\epsilon\Psi}$, uma pequena perturbação da taxa de transição de equilíbrio. A mesma situação ocorre para $p \approx 1$. Vemos na figura 8.11 que, de fato, uma pequena variação da probabilidade p provoca, mesmo em primeira ordem, uma diferença não-nula entre o valor estacionário da probabilidade das configurações e o valor delas que minimiza a produção de entropia. Por outro lado, olhando a escala do gráfico 8.11 e levando em conta que as probabilidades das configurações são números que variam entre 0 e 1, vemos que, para os valores de μ e T considerados na figura, a diferença entre o valor estacionário e o valor que minimiza a produção de entropia é sempre muito pequena, para qualquer valor de p .⁵

Com relação ao potencial químico μ , a situação é distinta. Definindo a

⁵Esse fato, entretanto, está relacionado à utilização de valores de T e μ próximos do equilíbrio. Para verificar isso, basta localizar $T = 1, 0J$ nos gráficos 8.13 e 8.14 e localizar $\mu = 0, 8J$ no gráfico 8.12.

taxa de transição de equilíbrio:

$$W_{\mu=0}(\eta', \eta) \equiv \frac{p}{2} \sum_{(i,j)} \omega_{ij}(\eta) \delta(\eta', \eta^{ij}) + \sum_i q \omega_i \delta(\eta', \eta^i) \quad (8.40)$$

com ω_{ij} dado por sua expressão usual (6.2):

$$\omega_{ij}(\eta) \equiv \min(1, e^{-\beta \Delta E}) \quad (8.41)$$

e ω_i dado pela substituição de $\mu = 0$ na equação (6.5) (levando em conta (6.8)):

$$\omega_i \equiv \min(1, e^{-\beta(\Delta E + 2J\Delta N_1 + 2J\Delta N_2)})$$

temos que, para μ suficientemente pequeno, podemos escrever a taxa de transição W_μ como uma pequena perturbação da taxa de transição de equilíbrio $W_{\mu=0}$:

$$W_\mu(\eta', \eta) = W_{\mu=0}(\eta', \eta) e^{-\beta \mu \Delta N_1} e^{\beta \mu \Delta N_2} \quad (8.42)$$

mostrando que o teorema deve ser válido nesse limite. De fato, a figura 8.12 nos mostra que uma pequena variação no potencial químico em $\mu = 0$ nos dá uma diferença nula em primeira ordem entre a probabilidade estacionária e a probabilidade que minimiza a produção de entropia. Conforme aumentamos μ , entretanto, o teorema deixa de ter validade.

Por fim, com relação à temperatura, como, para $1/T \equiv \beta \rightarrow 0$, devemos ter:

$$W_{\beta=0}(\eta', \eta) = \frac{p}{2} \sum_{(i,j)} \delta(\eta^{ij}, \eta') + q \sum_i \delta(\eta^i, \eta') , \quad (8.43)$$

todas as taxas de transição previstas no modelo são diferentes de zero. Portanto, para $\beta \approx 0$, é possível escrever a taxa de transição como o produto de $W_{\beta=0}$ por uma pequena perturbação na forma de uma exponencial. De fato, vemos na figura 8.13 que, para temperaturas grandes, a diferença entre a probabilidade estacionária e a que minimiza a produção de entropia tende a zero. O fato surpreendente no gráfico 8.13 é que, para temperaturas baixas, a diferença entre as probabilidades também vai a 0. Uma maneira de compreender esse resultado baseia-se no fato de que, na fase ordenada, a produção de entropia vai a zero para temperatura zero (ao contrário do que ocorre na fase desordenada, em que a produção de entropia diverge para $T = 0$; comparar figuras 8.4 e 8.3). Nesse sentido, no estado ordenado, o limite $T \rightarrow 0$ também é similar a um limite de equilíbrio, como discutimos

Figura 8.13: Módulo da diferença, em aproximação de pares, entre o valor estacionário da probabilidade de equilíbrio $\vec{P}_{est} \equiv (P_{12}^{est}(0, 1), P_{12}^{est}(1, 0), P_{12}^{est}(1, 1))$ e o valor de probabilidade que minimiza a produção de entropia $\vec{P}_{min} \equiv (P_{12}^{min}(0, 1), P_{12}^{min}(1, 0), P_{12}^{min}(1, 1))$ em função da temperatura T para $p = 0, 2$ e $\mu = 0, 8J$.

Figura 8.14: Módulo da diferença, em aproximação de pares, entre o valor estacionário da probabilidade de equilíbrio $\vec{P}_{est} \equiv (P_{12}^{est}(0, 1), P_{12}^{est}(1, 0), P_{12}^{est}(1, 1))$ e o valor de probabilidade que minimiza a produção de entropia $\vec{P}_{min} \equiv (P_{12}^{min}(0, 1), P_{12}^{min}(1, 0), P_{12}^{min}(1, 1))$ em função da temperatura T para $p = 0, 2$ e $\mu = 2, 1J$. Nesse caso, não ocorre transição de fase e o sistema está na fase desordenada para todos os valores de T .

Figura 8.15: Derivada temporal com relação às forças $\frac{dX_Q}{dt}$ da produção de entropia para $p = 0,8$ no limite (modelo exatamente solúvel) $\mu \rightarrow \infty$; $T \rightarrow \infty$ com $\mu/T \rightarrow \infty$.

na página 97, a propósito da figura 8.4. Assim, nesse caso, $T \approx 0$ acaba configurando também uma situação de proximidade do equilíbrio.

Em contraposição, a figura 8.14 mostra a diferença entre a probabilidade estacionária e aquela que minimiza a produção de entropia em função da temperatura em uma situação em que não há transição de fase e o sistema está sempre na fase desordenada. Nessa situação, conforme o esperado, o teorema da mínima produção de entropia vale para $T \rightarrow \infty$, mas não vale para $T \rightarrow 0$.

8.4 Verificação da validade do critério universal de evolução

Como discutimos na seção 3.3, o critério geral de evolução afirma que a derivada temporal da produção de entropia com relação às forças é sempre menor ou igual a zero.

A expressão para essa grandeza varia conforme a aproximação que utili-

Figura 8.16: Máximo de $\frac{dxQ}{dt}$ em função da temperatura T , para $p = 0,2$ e $\mu = 0,8J$. A linha pontilhada marca a transição de fase estado ordenado ($T < T_c$) - estado desordenado ($T > T_c$).

zamos. Em aproximação de campo médio simples, temos apenas duas grandezas extensivas que determinam o estado do sistema, o número N_1 de partículas na sub-rede R_1 e o número N_2 de partículas na sub-rede R_2 . Assim, teremos, da equação (3.39), que:

$$\frac{d_X \mathcal{Q}}{dt} = \frac{\partial^2 S_{SI}}{\partial N_1^2} \left(\frac{dN_1}{dt} \right)^2 + 2 \frac{\partial^2 S_{SI}}{\partial N_1 \partial N_2} \frac{dN_1}{dt} \frac{dN_2}{dt} + \frac{\partial^2 S_{SI}}{\partial N_2^2} \left(\frac{dN_2}{dt} \right)^2 \quad (8.44)$$

Lembrando que $N_i = \rho_i V/2$ e substituindo a expressão para a entropia do sistema de interesse (8.25) em (8.44), temos:

$$\frac{d_X \mathcal{Q}}{dt} = -\frac{V}{2} \left[\left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{1-\rho_1} \right) \left(\frac{d\rho_1}{dt} \right)^2 + \left(\frac{1}{\rho_2} + \frac{1}{1-\rho_2} \right) \left(\frac{d\rho_2}{dt} \right)^2 \right] \leq 0 \quad (8.45)$$

Vemos assim que, na aproximação de campo médio simples, a derivada temporal com relação às forças da produção de entropia é sempre menor que zero. Em particular, em situações em que a aproximação de campo médio simples é exata, o resultado expresso em (8.45) é também exato. Exemplificamos essa situação no gráfico (8.15).

Já em aproximação de pares, teremos três grandezas extensivas que definem o sistema: além de N_1 e N_2 , temos a energia $E \equiv 2Vr$ do sistema. Da equação (3.39), temos que:

$$\begin{aligned} \frac{d_X \mathcal{Q}}{dt} = & \frac{\partial^2 S_{SI}}{\partial N_1^2} \left(\frac{dN_1}{dt} \right)^2 + \frac{\partial^2 S_{SI}}{\partial N_2^2} \left(\frac{dN_2}{dt} \right)^2 + \frac{\partial^2 S_{SI}}{\partial E^2} \left(\frac{dE}{dt} \right)^2 + \\ & + 2 \frac{\partial^2 S_{SI}}{\partial N_1 \partial N_2} \frac{dN_1}{dt} \frac{dN_2}{dt} + 2 \frac{\partial^2 S_{SI}}{\partial N_1 \partial E} \frac{dN_1}{dt} \frac{dE}{dt} + 2 \frac{\partial^2 S_{SI}}{\partial N_2 \partial E} \frac{dN_2}{dt} \frac{dE}{dt} \end{aligned} \quad (8.46)$$

Substituindo a expressão (8.34) para a entropia na aproximação de pares, temos:

$$\begin{aligned} \frac{d_X \mathcal{Q}}{dt} = & -2V \left\{ \frac{1}{r} \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 + \frac{1}{\rho_1 - r} \left(\frac{d\rho_1}{dt} - \frac{dr}{dt} \right)^2 + \frac{1}{\rho_2 - r} \left(\frac{d\rho_2}{dt} - \frac{dr}{dt} \right)^2 + \right. \\ & \left. \frac{1}{1 - \rho_1 - \rho_2 + r} \left(\frac{dr}{dt} - \frac{d\rho_1}{dt} - \frac{d\rho_2}{dt} \right)^2 \right\} + \\ & + \frac{3V}{2} \left\{ \left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{1-\rho_1} \right) \left(\frac{d\rho_1}{dt} \right)^2 + \left(\frac{1}{\rho_2} + \frac{1}{1-\rho_2} \right) \left(\frac{d\rho_2}{dt} \right)^2 \right\} \end{aligned} \quad (8.47)$$

Vemos que, ao contrário do que acontece na expressão de campo médio simples (8.45), não há garantia de que a expressão de pares (8.47) seja sempre menor que 0. É necessário verificar numericamente se o critério de evolução vale para o modelo e para a aproximação que realizamos no cálculo da entropia.

Fizemos essa análise calculando o máximo da expressão (8.47) com relação às variáveis ρ_1, ρ_2 e r . Como no estado estacionário $d_X Q/dt = 0$, temos que, se o critério de evolução vale e $d_X Q/dt \leq 0$, o máximo dessa grandeza deve ser zero e ocorrer justamente para o valor estacionário de ρ_1, ρ_2 e r . Investigando numericamente essa questão, verificamos que isso de fato ocorre para uma ampla gama de condições: no estado desordenado, variando p, μ e T , parece ser sempre verdadeiro que $\max(d_X Q/dt) = 0$. Entretanto, no estado ordenado, existem situações em que verificamos que $\max(d_X Q/dt) > 0$, contradizendo o critério geral de evolução. Mostramos uma situação assim no gráfico 8.16.

Capítulo 9

Conclusões

Nesse trabalho analisamos o comportamento de um modelo irreversível definido em uma rede regular subdividida em duas sub-redes R_1 e R_2 e evoluindo no tempo de acordo com dinâmicas markovianas competitivas. Uma dessas dinâmicas, tomada como uma dinâmica de Metrópolis para um modelo de Ising, descreve o contato do sistema com dois reservatórios de partículas a diferentes potenciais químicos. A outra dinâmica é tomada como uma dinâmica de Kawasaki para um modelo de Ising.

O modelo estudado, que envolve a competição entre uma dinâmica de difusão e uma dinâmica de deposição de partículas (que, em média, retira partículas da sub-rede R_1 e coloca partículas na sub-rede R_2), apresenta essencialmente dois comportamentos. Em um deles, na fase desordenada, as densidades nas duas sub-redes são próximas de $1/2$ e tais que $\rho_2 = 1 - \rho_1$. O outro comportamento, da fase ordenada, consiste na coexistência de duas fases: uma caracterizada por altas e outra por baixas densidades nas duas sub-redes.

No limite em que tomamos o potencial químico $\mu \rightarrow \infty$, uma das dinâmicas corresponde exatamente a somente retirar partículas de uma sub-rede e colocar na outra. Neste caso, somente a fase desordenada está presente. No limite em que a temperatura $T \rightarrow \infty$ podemos obter resultados exatos para o modelo. Esse limite, apesar de parecer bastante artificial, corresponde a uma gama apreciável dos valores dos parâmetros. Tomando $\mu > 2,0J$ e T suficientemente grande (mas finito), o comportamento do modelo é o mesmo do limite exatamente solúvel.

Em primeiro lugar, determinamos o diagrama de fases e as propriedades críticas do modelo por meio de aproximações de campo médio de pares e de simulações de Monte Carlo. Verificamos que a aproximação de pares e as simulações de Monte Carlo fornecem resultados extremamente semelhantes no que diz respeito ao diagrama de fases (comparar figuras 7.5 e 7.13). Já a

aproximação de campo médio simples apresenta divergências significativas na previsão do diagrama (figura 7.3). Ela preve, por exemplo, fases reentrantes quando elas não ocorrem e deixa de prevê-las nas situações em que elas ocorrem.

O expoente crítico β relacionado ao parâmetro de ordem α apresenta o comportamento esperado: temos que $\beta = 0,48(2)$ segundo a aproximação de pares (quando o esperado seria $\beta = 0,5$) e $\beta = 0,112(15)$ segundo as simulações de Monte Carlo (quando o esperado seria $\beta = 0,125$). Nesse sentido, confirma-se a conjectura de Grinstein, Jayaprakash e He [24] de que o comportamento crítico de modelos irreversíveis com simetria “up-down” definidos em redes em dimensão d recaem na mesma classe de universalidade das transições de fase do modelo de Ising definido na mesma rede e dimensão.

Entretanto, o modelo aqui discutido apresenta, em uma pequena região do diagrama de fases, uma transição de fase de primeira ordem não esperada. Para μ ligeiramente maior que $1,0J$ e certos valores de p , ocorre uma segunda transição de fase, à temperatura menor que a primeira de forma que, abaixo dessa temperatura, o sistema encontra-se novamente no estado desordenado. Comportamento semelhante é encontrado no modelo de Ising antiferromagnético na presença de campo magnético, mas para dimensão 3, em uma rede bcc [29]. Ainda não conseguimos analisar porque ocorre esse comportamento.

Um segundo tema explorado neste trabalho diz respeito à produção de entropia. Calculamos, por meio de simulações numéricas e aproximações de campo médio simples e de pares, a produção de entropia no estado estacionário. Usamos, neste caso, a definição de produção de entropia dada em (2.67), válida para o estado estacionário. Essa expressão é muito significativa pois está relacionada com a condição de balanceamento detalhado e, portanto, com a reversibilidade / irreversibilidade microscópica de uma dinâmica estocástica. Pudemos verificar uma das razões pela qual a aproximação de campo médio simples não reproduz adequadamente o comportamento previsto pelas demais abordagens utilizadas. De fato, detetamos que a produção de entropia, nessa aproximação, é maior que zero mesmo nos limites de equilíbrio do modelo, o que evidencia que a aproximação de campo médio simples não é capaz de verificar, nos limites de equilíbrio, a condição de balanceamento detalhado. Dessa forma, fica claro que a confiabilidade dos resultados que ela fornece é relativamente baixa.

O valor estacionário da produção de entropia revelou-se útil ainda na clarificação a respeito de quais são os limites de equilíbrio do modelo. A produção estacionária de entropia é nula (segundo a aproximação de pares e as simulações de Monte Carlo) quando $p = 0$ ou $p = 1$, quando $\mu = 0$ e quando $T \rightarrow \infty$. Portanto, nesses casos, o modelo descreve uma situação de

equilíbrio. O caso $T \rightarrow 0$ é mais complexo. No caso em que ocorre a fase desordenada, a produção de entropia diverge ($\mathcal{Q} \rightarrow \infty$), explicitando que trata-se de um limite de não-equilíbrio.

No caso em que ocorre a fase ordenada, porém, a produção de entropia tende a zero conforme $T \rightarrow 0$. Interpretamos esse resultado da seguinte maneira: no limite $T \rightarrow 0$ da fase ordenada, a rede fica ou quase totalmente cheia ou quase totalmente vazia, de maneira que ocorre uma espécie de congelamento do sistema; o fluxo de partículas tende a zero e, conseqüentemente, a produção de entropia tende a zero também. Nesse caso (quando ocorre a fase ordenada) a aproximação de campo médio de pares e as simulações de Monte Carlo apresentam resultados distintos. Enquanto a aproximação de campo médio de pares prevê que a temperatura crítica do sistema é caracterizada por um máximo da produção de entropia $\mathcal{Q}$ e por uma descontinuidade em $d\mathcal{Q}/dT$, as simulações de Monte Carlo prevêm que o máximo de $\mathcal{Q}$ ocorre para $T > T_c$ e, na temperatura crítica, ocorre um ponto de inflexão. A análise de escala finita revela que, na temperatura crítica, $d\mathcal{Q}/dT$ diverge no limite termodinâmico. O cálculo do expoente crítico ζ definido como:

$$\frac{d\mathcal{Q}}{dT} \propto \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^\zeta \quad (9.1)$$

forneceu $\zeta = 0$ (divergência logarítmica). Portanto, introduzimos um novo expoente crítico ζ relacionado com a derivada da produção de entropia com relação à temperatura.

Também verificamos o limite de aplicação de dois teoremas: o teorema da mínima produção de entropia e o critério universal de evolução. Para isto, analisamos o transiente, ou seja, a dependência temporal das grandezas de interesse. Este estudo foi feito somente por meio de aproximações de campo médio. O cálculo através de simulação não pôde ser implementado porque só dispomos de uma expressão em termos de uma média de grandezas mensuráveis em um procedimento simulacional para a produção de entropia estacionária (comparar equações (2.67) e (2.66)).

O teorema da mínima produção de entropia é válido apenas para dinâmicas suficientemente próximas de uma dinâmica de equilíbrio. Assim, esperávamos recuperar novamente quais são os limites de equilíbrio do modelo e delimitar, em termos dos parâmetros T, μ e p , o que é uma dinâmica “próxima do equilíbrio”. Com relação ao parâmetro p , concluímos que o sistema deixa de poder ser considerado próximo do equilíbrio para qualquer deslocamento $\delta p \neq 0$ em torno dos limites de equilíbrio $p = 0$ ou 1 (figura 8.11). Isso porque não é possível escrever as taxas de transição W para $p \neq 0$ ou 1 como uma pequena perturbação das taxas de transição de equilíbrio.

Com relação aos parâmetros T e μ , em compensação, podemos concluir que o sistema pode ser considerado como próximo do equilíbrio em uma faixa típica de deslocamento com relação ao equilíbrio da ordem de $\delta\mu \approx 0,5J$ (figura 8.12) e $\delta\beta \approx 1,0J^{-1}$ ($\beta \equiv T^{-1}$) (figuras 8.13 e 8.14).

Com relação ao critério universal de evolução, era esperado que sua validade fosse, como o próprio nome diz, universal e tivéssemos sempre que $d_X Q/dt \leq 0$. Verificamos, entretanto, que, na fase ordenada, pode ocorrer $d_X Q/dt(\rho_1, \rho_2, r) > 0$ para valores específicos de ρ_1, ρ_2, r . É difícil concluir, entretanto, porque isso ocorre. Por um lado, a expressão para $d_X Q/dt$ depende sensivelmente da aproximação utilizada para calcular a entropia do sistema de interesse. Em aproximação de campo médio simples, por exemplo, verificamos que é possível demonstrar analiticamente que $d_X Q/dt < 0$ sempre. Por outro lado, a demonstração do critério universal depende de uma hipótese de estabilidade termodinâmica que garante que a entropia é uma função côncava das variáveis extensivas. Evidentemente, a verificação da violação do critério universal garante que a hipótese de estabilidade termodinâmica é violada nessa aproximação. Muito provavelmente, este é um elemento trazido indevidamente pela aproximação utilizada. Nos propomos a futuramente analisar este ponto.

Apêndice A

Termodinâmica de não-equilíbrio

A.1 Definição de produção de entropia

Suponhamos que um sistema termodinâmico de não-equilíbrio possa ser caracterizado pelo valor de grandezas termodinâmicas locais, tais como a densidade de partículas ρ e a densidade de energia u , definidas para cada instante e cada posição do sistema: $\rho(\vec{r}, t), u(\vec{r}, t)$, etc. A entropia do sistema será dada por¹:

$$S_{SI}(t) \equiv \int s(\rho(\vec{r}, t), u(\vec{r}, t)) dV \quad (\text{A.1})$$

onde s é a densidade de entropia local. Assim a variação da entropia será:

$$\begin{aligned} \frac{dS_{SI}}{dt} &= \int \left(\frac{\partial s}{\partial \rho} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial s}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial t} \right) dV \\ &= \int \left(-\frac{\mu}{T} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{T} \frac{\partial u}{\partial t} \right) dV \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

onde μ e T são, respectivamente, o potencial químico e a temperatura associados a cada região dV do sistema.

Para evitar complicações desnecessárias ao nosso propósito, estamos supondo que há apenas um componente químico no sistema e que, portanto, não há reações químicas e a massa e a energia se conservam, ou seja:

¹O subscrito SI enfatiza o fato de que estamos nos referindo à entropia do sistema de interesse, que é aberto e está em contato com diversos banhos de energia e partículas.

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho}{\partial t} &= -\nabla \cdot \vec{j}_\rho \\ \frac{\partial u}{\partial t} &= -\nabla \cdot \vec{j}_u\end{aligned}\quad (\text{A.3})$$

onde $\vec{j}_\rho$ e $\vec{j}_u$ são, respectivamente, os fluxos de massa e energia em cada região dV do sistema.

Substituindo as equações (A.3) em (A.2), temos:

$$\frac{dS_{SI}}{dt} = - \int \left(-\frac{\mu}{T} \nabla \cdot \vec{j}_\rho + \frac{1}{T} \nabla \cdot \vec{j}_u \right) dV \quad (\text{A.4})$$

Integrando por partes:

$$\frac{dS_{SI}}{dt} = - \oint \left(-\frac{\mu}{T} \vec{j}_\rho + \frac{1}{T} \vec{j}_u \right) \cdot d\vec{A} + \int \left(\nabla \left(-\frac{\mu}{T} \right) \cdot \vec{j}_\rho + \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \cdot \vec{j}_u \right) dV \quad (\text{A.5})$$

Assim, vemos que a variação da entropia por unidade de volume se separa em uma contribuição devida aos fluxos de energia e matéria e em um termo de produção de entropia, levando à seguinte equação de continuidade:

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{j}_s + \sigma_s \quad (\text{A.6})$$

$$\vec{j}_s = -\frac{\mu}{T} \vec{j}_\rho + \frac{1}{T} \vec{j}_u \quad (\text{A.7})$$

$$\sigma_s = \nabla \left(-\frac{\mu}{T} \right) \cdot \vec{j}_\rho + \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \cdot \vec{j}_u \quad (\text{A.8})$$

A segunda lei da termodinâmica pode agora ser invocada para afirmar que a produção de entropia deve ser maior ou igual a zero:

$$\begin{aligned}\sigma_s &> 0 \Leftrightarrow \text{sistema fora do equilíbrio} \\ \sigma_s &= 0 \Leftrightarrow \text{sistema em equilíbrio}\end{aligned}\quad (\text{A.9})$$

Vemos, da equação (A.8), que a produção de entropia pode ser escrita como o produto de forças e fluxos:

$$\begin{aligned}
\sigma_s &= \vec{X}_\rho \vec{j}_\rho + \vec{X}_u \vec{j}_u \\
\vec{X}_\rho &\equiv \nabla \left(\frac{\mu}{T} \right) \\
\vec{X}_u &\equiv \nabla \left(\frac{1}{T} \right)
\end{aligned} \tag{A.10}$$

Podemos ainda definir a produção de entropia total do sistema de interesse pela integral de σ_s no volume do sistema:

$$\begin{aligned}
\Sigma_S &\equiv \int \sigma_s dV \stackrel{(A.6)}{=} \int \frac{\partial s}{\partial t} dV - \int \left(-\nabla \vec{j}_s \right) dV \\
&= \frac{dS_{SI}}{dt} - \underbrace{\left(-\oint \left(\frac{\mu(\vec{r})}{T(\vec{r})} \vec{j}_\rho(\vec{r}) + \frac{1}{T(\vec{r})} \vec{j}_u(\vec{r}) \right) d\vec{A} \right)}_{\equiv \Phi_S}
\end{aligned} \tag{A.11}$$

onde Φ_S é o fluxo de entropia dos banhos ao sistema de interesse.

A.2 Comparação entre a abordagem físico-estatística e a termodinâmica

Vamos, nesse apêndice, comparar a definição termodinâmica para a produção de entropia fornecida em (A.11) e a definição físico-estatística utilizada nessa dissertação e fornecida em (2.29). É importante notar que, para que essa abordagem termodinâmica seja aplicável, é essencial que o sistema possa ser descrito por variáveis locais, ou seja, variáveis que dependam apenas do estado do sistema ao redor da posição $\vec{r}$. Essa hipótese nem sempre é válida e alguns trabalhos têm abordado sistemas para os quais pode-se mostrar explicitamente que o sistema é descrito por variáveis não locais [18].

Assumindo, entretanto, um sistema para o qual a hipótese acima é válida, é possível comparar as duas definições de produção de entropia citadas (equações (A.11) e (2.29)). Comparando as duas equações, vemos que, enquanto a produção de entropia termodinâmica é definida como a variação da entropia do sistema de interesse menos um fluxo de entropia proveniente dos banhos:

$$\Sigma_S = \frac{dS_{SI}}{dt} - \Phi_S \tag{A.12}$$

a produção de entropia físico-estatística é definida como a variação da entropia do sistema de interesse mais a variação da entropia dos banhos (equivalendo à variação da entropia do sistema global):

$$\mathcal{Q} = \frac{dS_{SI}}{dt} + \sum_i \frac{dS_{B_i}}{dt} \quad (\text{A.13})$$

É necessário, portanto, analisar a relação entre o fluxo de entropia proveniente dos banhos e a variação da entropia dos banhos. Como supomos que cada banho é um sistema homogêneo, em equilíbrio, em que a única região em que ocorrem trocas de não-equilíbrio é a interface entre ele e o sistema de interesse, podemos afirmar que a variação da entropia de cada banho será devida às trocas deste com o sistema de interesse:²

$$\frac{dS_{B_i}}{dt} = \int_{A_{B_i}} \left(\frac{\mu_i}{T_i} \vec{j}_\rho(\vec{r}) + \frac{1}{T_i} \vec{j}_u(\vec{r}) \right) d\vec{A} \quad (\text{A.14})$$

onde A_{B_i} representa a área da interface do banho B_i com o sistema de interesse e μ_i e T_i representam o potencial químico e a temperatura associados ao banho i .

Por outro lado, como a união de todas as interfaces A_{B_i} deve representar a superfície fechada que delimita o sistema de interesse, temos, da equação (A.11), que o fluxo de entropia Φ_S é dado por:

$$\Phi_S = - \sum_i \left\{ \int_{A_{B_i}} \left(\frac{\mu(\vec{r})}{T(\vec{r})} \vec{j}_\rho(\vec{r}) + \frac{1}{T(\vec{r})} \vec{j}_u(\vec{r}) \right) d\vec{A} \right\} \quad (\text{A.15})$$

Vemos, substituindo (A.15) em (A.12) e (A.14) em (A.13) que a diferença entre a definição proveniente da termodinâmica de produção de entropia e a definição proveniente da física estatística é dada por:

$$\mathcal{Q} - \Sigma_S = \sum_i \left\{ \int_{A_{B_i}} \left[\left(\frac{\mu_i}{T_i} - \frac{\mu(\vec{r})}{T(\vec{r})} \right) \vec{j}_\rho(\vec{r}) + \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T(\vec{r})} \right) \vec{j}_u(\vec{r}) \right] d\vec{A} \right\} \quad (\text{A.16})$$

Para um sistema definido no espaço contínuo, devemos esperar que a diferença entre o potencial químico do banho i e o potencial químico do sistema de interesse na região $\vec{r}$ em que este está em contato com B_i seja nula. O mesmo raciocínio é válido com relação à temperatura. Assim:

²Os fluxos $\vec{j}(\vec{r})$ foram definidos como dirigidos da região $\vec{r}$ para fora, justificando o sinal positivo na equação (A.14).

$$Q - \Sigma_S \equiv 0 \quad (A.17)$$

(espaço contínuo)

Para um sistema definido em um espaço discreto, entretanto, não podemos afirmar a igualdade entre grandezas intensivas do sistema de interesse e grandezas intensivas de cada banho e a equação (A.16) é, em geral, diferente de 0. Em uma situação como essa, que reflete uma artificialidade de um modelo discreto, devemos “ampliar” o nosso sistema de interesse (figura A.1). Se incluirmos no sistema de interesse uma camada de cada banho em contato com o sistema, as grandezas intensivas nessa última camada do sistema de interesse terão o mesmo valor que as grandezas intensivas dos banhos e as duas definições, novamente, se identificarão:

$$Q - \Sigma_S \equiv 0 \quad (A.18)$$

(espaço discreto, com o sistema de interesse ampliado)

Figura A.1: Exemplo da ampliação de um sistema de interesse (nesse caso, unidimensional e em contato, nas suas extremidades, com dois banhos de partículas), incluindo nele uma camada de cada banho, de maneira que a última camada do sistema de interesse passa a possuir o mesmo valor das grandezas intensivas (no exemplo, o potencial químico μ) que o banho correspondente. A média do fluxo de partículas é representada por ϕ e vai do potencial químico maior ao menor, sendo nula entre regiões submetidas à mesma intensidade de potencial químico. Vemos que, realizando essa ampliação, todas as trocas irreversíveis (ou seja, todas as trocas que ocorrem entre regiões com valores de μ distintos e que portanto estão associadas a um fluxo médio de partículas diferente de zero) acontecem dentro do sistema de interesse, o que não ocorre quando se trata do sistema de interesse original.

Apêndice B

Aproximação de campo médio

Nesse apêndice, escreveremos as expressões explícitas obtidas para a dinâmica do modelo segundo os resultados das aproximações de campo médio simples e de pares, discutidas na seção 7.1.

B.1 Equações exatas

Vamos escrever expressões, em termos de probabilidades de blocos de 5 e 8 sítios, para as derivadas temporais de ρ_1 , ρ_2 , r :

$$\begin{aligned}
 \frac{d\rho_1}{dt} &= p \cdot \overbrace{2 \langle (\eta_2 - \eta_1) \omega_{12} \rangle}^{\equiv A_1} + q \cdot \overbrace{\langle [1 - 2\eta_1] \omega_1 \rangle}^{\equiv B_1} \\
 \frac{d\rho_2}{dt} &= p \cdot \overbrace{2 \langle (\eta_1 - \eta_2) \omega_{21} \rangle}^{\equiv A_2} + q \cdot \overbrace{\langle [1 - 2\eta_2] \omega_2 \rangle}^{\equiv B_2} \\
 \frac{dr}{dt} &= p \cdot \overbrace{\frac{3}{2} (\langle (\eta_2 - \eta_1) \cdot \eta_2 \cdot \omega_{1\bar{2}} \rangle + \langle (\eta_{\bar{1}} - \eta_2) \cdot \eta_1 \cdot \omega_{\bar{1}2} \rangle)}^{\equiv A_{12}} \\
 &\quad + q \cdot \overbrace{(\langle [1 - 2\eta_1] \eta_2 \omega_1 \rangle + \langle [1 - 2\eta_2] \eta_1 \omega_2 \rangle)}^{\equiv B_{12}} \quad (B.1)
 \end{aligned}$$

Para escrever essas expressões de forma razoavelmente concisa, definiremos uma notação. As configurações de 5 e 8 sítios são descritas pelas variáveis:

$$\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline & \eta_{11} & \eta_{21} & \\ \hline \eta_{12} & \eta_1 & \eta_2 & \eta_{22} \\ \hline & \eta_{13} & \eta_{23} & \\ \hline \end{array} , \quad \begin{array}{|c|c|c|} \hline & \eta_{11} & \\ \hline \eta_{14} & \eta_1 & \eta_{12} \\ \hline & \eta_{13} & \\ \hline \end{array} \quad \text{e} \quad \begin{array}{|c|c|c|} \hline & \eta_{21} & \\ \hline \eta_{24} & \eta_2 & \eta_{22} \\ \hline & \eta_{23} & \\ \hline \end{array}$$

Com relação ao cluster de 8 sítios, associamos aos pares de configuração $(\eta_1, \eta_2) = (0, 1)$ e $(\eta_1, \eta_2) = (1, 0)$ respectivamente os símbolos $(\blacksquare)$ e $(\square)$. A seguir, associamos o valor $\eta_{11} + \eta_{12} + \eta_{13}$ ao subscrito s_1 em, por exemplo, $(\blacksquare_{s_1})$ e o valor de $\eta_{21} + \eta_{22} + \eta_{23}$ ao sobrescrito s_2 em $(\blacksquare_{s_1}^{s_2})$. Assim, por exemplo, $(\blacksquare_1^2)$ representa a probabilidade:

$$\blacksquare_1^2 \equiv P \left(\begin{array}{c|c|c|c} & 0 & 1 & \\ \hline 1 & 0 & 1 & 1 \\ \hline & 0 & 0 & \end{array} \right)$$

Com relação ao cluster de 5 sítios, associamos $\eta_1 = 0$ e $\eta_1 = 1$ respectivamente a $(\circ)$ e $(\bullet)$ e $\eta_2 = 0$ e $\eta_2 = 1$ a $(\square)$ e $(\blacksquare)$. A seguir, associamos o valor $\eta_{11} + \eta_{12} + \eta_{13} + \eta_{14}$ ou $\eta_{21} + \eta_{22} + \eta_{23} + \eta_{24}$ ao subscrito s em, por exemplo, $(\bullet_s)$. Assim, por exemplo, $(\bullet_3)$ representa (em uma rede cujo elemento central pertence a R_1) a probabilidade:

$$\bullet_3 \equiv P \left(\begin{array}{c|c|c} & 1 & \\ \hline 0 & 1 & 1 \\ \hline & 1 & \end{array} \right)$$

Com essa notação, temos que $A_1, A_2, A_{12}, B_1, B_2$ e B_{12} , definidos nas equações (7.3) e (7.2), são dados por:

$$\begin{aligned} A_1 = & 2e^{-3\beta}(\blacksquare_0^3 - \blacksquare_3^0) + 6e^{-2\beta}(\blacksquare_0^2 + \blacksquare_1^3 - \blacksquare_2^0 - \blacksquare_3^1) + \\ & + 6e^{-\beta}(\blacksquare_0^1 + 3\blacksquare_1^2 + \blacksquare_2^3 - \blacksquare_1^0 - 3\blacksquare_2^1 - \blacksquare_3^2) + \\ & + 2(\blacksquare_0^0 + 3\blacksquare_1^0 + 9\blacksquare_1^1 + 3\blacksquare_2^0 + 9\blacksquare_2^1 + 9\blacksquare_2^2 + \blacksquare_3^0 + 3\blacksquare_3^1 + 3\blacksquare_3^2 + \blacksquare_3^3 - \\ & - \blacksquare_0^0 - 3\blacksquare_0^1 - 3\blacksquare_0^2 - \blacksquare_0^3 - 9\blacksquare_1^1 - 9\blacksquare_1^2 - 3\blacksquare_1^3 - 9\blacksquare_2^2 - 3\blacksquare_2^3 - \blacksquare_3^3) \quad (\text{B.2}) \end{aligned}$$

$$A_2 = -A_1 \quad (\text{B.3})$$

$$\begin{aligned} A_{12} = & -\frac{3}{2} \{ e^{-3\beta}(\blacksquare_0^3 + \blacksquare_3^0) + 2e^{-2\beta}(\blacksquare_0^2 + \blacksquare_1^3 + \blacksquare_2^0 + \blacksquare_3^1) + \\ & + e^{-\beta}(\blacksquare_0^1 + 3\blacksquare_1^2 + \blacksquare_2^3 + \blacksquare_1^0 + 3\blacksquare_2^1 + \blacksquare_3^2) - \\ & - (\blacksquare_1^0 + 2\blacksquare_2^0 + 3\blacksquare_2^1 + \blacksquare_3^0 + 2\blacksquare_3^1 + \blacksquare_3^2 + \blacksquare_0^1 + 2\blacksquare_0^2 + \blacksquare_0^3 + 3\blacksquare_1^2 + 2\blacksquare_1^3 + \blacksquare_2^3) \} \quad (\text{B.4}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} B_1 = & \circ_0 e^{-\beta(2+\mu)} + 4 \circ_1 e^{-\beta(1+\mu)} + 6 \circ_2 e^{-\beta\mu} + 4 \min(1, e^{\beta(1-\mu)}) \circ_3 + \\ & + \min(1, e^{-\beta(-2+\mu)}) \circ_4 - \bullet_0 - 4 \bullet_1 - 6 \bullet_2 - \\ & - 4 \min(1, e^{\beta(-1+\mu)}) \bullet_3 - \min(1, e^{\beta(-2+\mu)}) \bullet_4 \quad (\text{B.5}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
B_2 = & \min(1, e^{\beta(-2+\mu)})\square_0 + 4\min(1, e^{\beta(-1+\mu)})\square_1 + \\
& + 6\square_2 + 4\square_3 + \square_4 - \min(1, e^{-\beta(-2+\mu)})\blacksquare_0 - \\
& - 4\min(1, e^{\beta(1-\mu)})\blacksquare_1 - 6\blacksquare_2 e^{-\beta\mu} - 4\blacksquare_3 e^{-\beta(1+\mu)} - \blacksquare_4 e^{-\beta(2+\mu)} \quad (B.6)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
B_{12} = & \circ_1 e^{-\beta(1+\mu)} + 3\circ_2 e^{-\beta\mu} + \min(1, e^{\beta-\beta\mu})3\circ_3 + \min(1, e^{-\beta(-2+\mu)})\circ_4 - \\
& - \bullet_1 - 3\bullet_2 - 3\min(1, e^{\beta(-1+\mu)})\bullet_3 - \min(1, e^{\beta(-2+\mu)})\bullet_4 + \\
& + \min(1, e^{\beta(-1+\mu)})\square_1 + 3\square_2 + 3\square_3 + \square_4 - \\
& - \min(1, e^{\beta-\beta\mu})\blacksquare_1 - 3\blacksquare_2 e^{-\beta\mu} - 3\blacksquare_3 e^{-\beta(1+\mu)} - \blacksquare_4 e^{-\beta(2+\mu)} \quad (B.7)
\end{aligned}$$

B.2 Campo médio simples

Ignorando todas as correlações entre os sítios, temos que as equações (B.2), (B.3), (B.5) e (B.6), utilizando a aproximação de campo médio simples, ficam:

$$\begin{aligned}
A_1 = & -2(\rho_1 - \rho_2) \{ [1 + e^{-3\beta}\rho_1^3\rho_2(1 - 3\rho_2 + 2\rho_2^2)] (1 - 3e^\beta + 2e^{3\beta}) + \\
& + \rho_1(-1 + \rho_2)\rho_2(e^{-3\beta}\rho_2 + 3e^{-2\beta} - 3\rho_2 e^{-2\beta} - 3 + 2\rho_2) - \\
& - \rho_1^2(-1 + \rho_2)\rho_2(1 - e^{-3\beta}) [1 - 5e^\beta - 5e^{2\beta} + \rho_2(-3 + 6e^\beta + 6e^{2\beta})] \} \quad (B.8)
\end{aligned}$$

$$A_2 = -A_1 \quad (B.9)$$

$$\begin{aligned}
B_1 = & -\rho_1(\rho_2 - 1)^4 + 4\rho_1(\rho_2 - 1)^3\rho_2 - 6\rho_1(\rho_2 - 1)^2\rho_2^2 + \\
& + 4(\rho_1 - 1)(\rho_2 - 1)^3\rho_2 e^{-\beta(1+\mu)} - (\rho_1 - 1)(\rho_2 - 1)^4 e^{-\beta(2+\mu)} - \\
& - 6e^{-\beta\mu}(\rho_1 - 1)(\rho_2 - 1)^2\rho_2^2 - (\rho_1 - 1)\rho_2^4 \min(1, e^{-\beta(-2+\mu)}) - \\
& - \rho_1\rho_2^4 \min(1, e^{\beta(-2+\mu)}) + 4\rho_1(\rho_2 - 1)\rho_2^3 \min(1, e^{\beta(-1+\mu)}) + \\
& + 4(\rho_1 - 1)(\rho_2 - 1)\rho_2^3 \min(1, e^{\beta-\beta\mu}) \quad (B.10)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
B_2 = & -6(\rho_1 - 1)^2\rho_1^2(\rho_2 - 1) + 4(\rho_1 - 1)\rho_1^3(\rho_2 - 1) - \rho_1^4(\rho_2 - 1) - \\
& - 6(\rho_1 - 1)^2\rho_1^2\rho_2 e^{-\beta\mu} + 4(\rho_1 - 1)\rho_1^3\rho_2 e^{-\beta(1+\mu)} - \rho_1^4\rho_2 e^{-\beta(2+\mu)} - \\
& - (\rho_1 - 1)^4\rho_2 \min(1, e^{-\beta(-2+\mu)}) - (\rho_1 - 1)^4(\rho_2 - 1) \min(1, e^{\beta(-2+\mu)}) + \\
& + 4(\rho_1 - 1)^3\rho_1(\rho_2 - 1) \min(1, e^{\beta(-1+\mu)}) + 4(\rho_1 - 1)^3\rho_1\rho_2 \min(1, e^{\beta-\beta\mu}) \quad (B.11)
\end{aligned}$$

B.3 Campo médio de pares

Para escrever como ficam as equações para a dinâmica do modelo quando consideramos apenas correlações entre pares de sítios vizinhos, definamos:

$$\begin{aligned}
x_1 &\equiv P_1(1) = \rho_1 \\
x_2 &\equiv P_2(1) = \rho_2 \\
y_1 &\equiv P_1(0) = 1 - \rho_1 \\
y_2 &\equiv P_2(0) = 1 - \rho_2 \\
z &\equiv P_{12}(1, 1) = r \\
v_1 &\equiv P_{12}(1, 0) = \rho_1 - r \\
v_2 &\equiv P_{12}(0, 1) = \rho_2 - r \\
w &\equiv P_{12}(0, 0) = 1 - \rho_1 - \rho_2 + r
\end{aligned} \tag{B.12}$$

Com essas definições, temos que as equações (B.2), (B.3), (B.4), (B.5), (B.6), (B.7), utilizando a aproximação de pares, ficam:

$$\begin{aligned}
A_1 = \frac{2}{x_1^3 x_2^3 y_1^3 y_2^3} \{ & 3e^{-2\beta} w^2 (-v_1^2 x_2^3 y_1^3 + v_2^2 x_1^3 y_2^3) z^2 (w + z) + \\
& e^{-3\beta} w^3 (-v_1 x_2^3 y_1^3 + v_2 x_1^3 y_2^3) z^3 + 3e^{-\beta} w (-v_1^3 x_2^3 y_1^3 + v_2^3 x_1^3 y_2^3) z (w^2 + 3wz + z^2) \\
& - v_1^4 x_2^3 y_1^3 [w^3 + (v_1 + z)^3 + 3w^2(v_1 + 3z) + 3w(v_1^2 + 3v_1 z + 3z^2)] \\
& + v_2^4 x_1^3 y_2^3 [w^3 + (v_2 + z)^3 + 3w^2(v_2 + 3z) + 3w(v_2^2 + 3v_2 z + 3z^2)] \} \tag{B.13}
\end{aligned}$$

$$A_2 = -A_1 \tag{B.14}$$

$$\begin{aligned}
A_{12} = \frac{3}{2x_1^3 x_2^3 y_1^3 y_2^3} \{ & -2e^{-2\beta} w^2 (v_1^2 x_2^3 y_1^3 + v_2^2 x_1^3 y_2^3) z^2 (w + z) - \\
& e^{-3\beta} w^3 (v_1 x_2^3 y_1^3 + v_2 x_1^3 y_2^3) z^3 - e^{-\beta} w (v_1^3 x_2^3 y_1^3 + v_2^3 x_1^3 y_2^3) z (w^2 + 3wz + z^2) + \\
& v_1^5 x_2^3 y_1^3 [w^2 + (v_1 + z)^2 + w(2v_1 + 3z)] + \\
& v_2^5 x_1^3 y_2^3 [w^2 + (v_2 + z)^2 + w(2v_2 + 3z)] \} \tag{B.15}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
B_1 = & -\frac{v_1^4}{x_1^3} + \frac{6v_2^2w^2e^{-\beta\mu}}{y_1^3} + \frac{4v_2w^3e^{-\beta(1+\mu)}}{y_1^3} + \frac{w^4e^{-\beta(2+\mu)}}{y_1^3} - \frac{4v_1^3z}{x_1^3} - \\
& - \frac{6v_1^2z^2}{x_1^3} + \frac{v_2^4\min(1, e^{-\beta(-2+\mu)})}{y_1^3} - \frac{z^4\min(1, e^{\beta(-2+\mu)})}{x_1^3} - \\
& - \frac{4v_1z^3\min(1, e^{\beta(-1+\mu)})}{x_1^3} + \frac{4v_2^3w\min(1, e^{\beta-\beta\mu})}{y_1^3} \quad (B.16)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
B_2 = & \frac{v_1^4}{y_2^3} + \frac{4v_1^3w}{y_2^3} + \frac{6v_1^2w^2}{y_2^3} - \frac{6v_2^2z^2e^{-\beta\mu}}{x_2^3} - \frac{4v_2z^3e^{-\beta(1+\mu)}}{x_2^3} - \\
& - \frac{z^4e^{-\beta(2+\mu)}}{x_2^3} - \frac{v_2^4\min(1, e^{-\beta(-2+\mu)})}{x_2^3} + \frac{w^4\min(1, e^{\beta(-2+\mu)})}{y_2^3} + \\
& + \frac{4v_1w^3\min(1, e^{\beta(-1+\mu)})}{y_2^3} - \frac{4v_2^3z\min(1, e^{\beta-\beta\mu})}{x_2^3} \quad (B.17)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
B_{12} = & \frac{3v_2^2w^2e^{-\beta\mu}}{y_1^3} + \frac{v_2w^3e^{-\beta(1+\mu)}}{y_1^3} + \frac{v_1^4}{y_2^3} + \frac{3v_1^3w}{y_2^3} + \frac{3v_1^2w^2}{y_2^3} - \\
& - \frac{v_1^3z}{x_1^3} - \frac{3v_1^2z^2}{x_1^3} - \frac{3v_2^2z^2e^{-\beta\mu}}{x_2^3} - \frac{3v_2z^3e^{-\beta(1+\mu)}}{x_2^3} - \\
& - \frac{z^4e^{-\beta(2+\mu)}}{x_2^3} + \frac{v_2^4\min(1, e^{-\beta(-2+\mu)})}{y_1^3} - \frac{z^4\min(1, e^{\beta(-2+\mu)})}{x_1^3} + \frac{v_1w^3\min(1, e^{\beta(-1+\mu)})}{y_2^3} - \\
& - \frac{3v_1z^3\min(1, e^{\beta(-1+\mu)})}{x_1^3} + \frac{3v_2^3w\min(1, e^{\beta-\beta\mu})}{y_1^3} - \frac{z\min(1, e^{\beta-\beta\mu})}{x_2^3} \quad (B.18)
\end{aligned}$$

Referências Bibliográficas

- [1] T. Tomé e M.J. de Oliveira, *Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade*, Edusp, 2001.
- [2] J. Marro e R. Dickman, *Nonequilibrium Phase transitions*, Cambridge University Press, Boston, Cambridge, 1999.
- [3] N. G. van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, North-Holland, Amsterdam, 1981.
- [4] T.M. Liggett, *Interacting Particle Systems*, Springer-Verlag, New York, 1985.
- [5] T. Tomé, *Irreversibilidade: modelos de rede com dinâmicas estocásticas*, tese de livre docência, IFUSP, 1996.
- [6] R.J. Glauber, *J.Math.Phys.* 4, 294 (1963).
- [7] K. Kawasaki, in *Phase transitions and Critical Phenomena*, edited by C. Domb and M. S. Green, Academic, London, 1972, vol. 2, p. 443.
- [8] T. Tomé e M.J. de Oliveira, *Phys. Rev. A* 40, 6643 (1989).
- [9] B.C.S. Grandi e W. Figueiredo, *Phys. Rev. E* 53, 5484 (1996).
- [10] W. Figueiredo e B.C.S. Grandi, *Braz. J. Phys.* 30, 58 (2000).
- [11] G. Nicolis e I. Prigogine, *Self Organization in Nonequilibrium Systems*. Wiley, New York, 1977.
- [12] H. Haken, *Synergetics*, Springer Verlag, Berlin, 1983.
- [13] T. Tomé, A. R. Vasconcellos e R. Luzzi, *Physica B* 144, 376 (1987);
T. Tomé, *Fundamentação Mecânico-Estatística da Teoria de Estruturas Dissipativas em Matéria Condensada*, Tese de doutoramento, Instituto de Física, Unicamp, 1987.

- [14] T. Tomé, M.J. de Oliveira e M.A. Santos, *J. Phys. A* **24**, 3677 (1991).
- [15] H. Zhu, J. Zhu e Y. Zhou, *Phys. Rev. E* **66**, 0361606 (2002).
- [16] N. Manyárd e G. Ódor, *Braz. J. Phys.* **30**, 113 (2000).
- [17] R. Dickman, *Phys. Lett A* **122**, 463 (1987).
- [18] B. Derrida, J.L. Lebowits e E.R. Speer. *Phy. Rev. Lett.*, **87**, 15 (2001).
- [19] C. Enaud e B. Derrida, *J. Stat. Phys.*, **114**, 3/4 (2004).
- [20] B. Derrida, B. Douçot e P.E.Roche. *J. Stat. Phys.*, **115**, 3/4 (2004).
- [21] K. Binder, *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1979.
- [22] K. Binder, *Applications of the Monte Carlo Method*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1984.
- [23] V. Privman, *Finite Size Scaling and Numerical Simulations of Statistical Systems*, World-Scientific, Singapore, 1990.
- [24] G. Grinstein, C. Jayaprakash e Yu He, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2527 (1985).
- [25] C. Maes e K. Netočný, *J. Stat. Phys.*, **110**, 1/2 (2003).
- [26] S. R. de Groot, *Thermodynamics of irreversible processes*. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1951.
- [27] J.M.Yeomans, *Statiscal Mechanics of Phase Transitions*. Clarendon Press, Oxford, 1992.
- [28] S.J. Penney, V.K. Cumyn, D.D. Betts, *Phys. A*, **330** (2003)
- [29] D.P.Landau, *Phys.Rev.B* **16**, 9 (1977).