Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Comportamento crítico da produção de entropia
em modelos com dinâmicas estocásticas
competitivas

JOSÉ HIGINO DAMASCENO JÚNIOR

Orientador: Prof^a. Dra. Tânia Tomé Martins de Castro

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

Comissão examinadora

Prof^a. Dra. Tânia Tomé Martins de Castro (IF-USP)
Prof^a. Dra. Carmen Pimentel Cintra do Prado (IF-USP)
Prof^o. Dr. Álvaro de Almeida Caparica (IF-UFG)

São Paulo
2011

Dedico esse trabalho aos meus pais José Higinio Damasceno e Maria de Fátima Tomé da Costa Damasceno, as minhas irmãs Maria do Carmo Gomes Costa, Maria de Lúcia Gomes Costa e Adriana da Costa Damasceno, ao meu irmão Flávio Gomes Costa e, em especial, ao amor da minha vida, e responsável pela minha felicidade, Suy-May Alves Borges.

Agradecimentos

À minha orientadora Prof^a. Tânia Tomé, pela sua inestimável dedicação durante o desenvolvimento desse trabalho e por contribuir decisivamente na minha formação acadêmica.

Ao Prof^o. Mário José de Oliveira, por ter estado sempre presente auxiliando nessa pesquisa.

Ao Prof^o. Everaldo Arashiro, que me ensinou os primeiros comandos necessários para a realização das simulações computacionais.

Ao Prof^o. Álvaro Caparica, pelas observações apresentadas a este trabalho.

À Prof^a. Carmem Pimentel, responsável por nascer em mim o interesse na vida acadêmica nos primeiros semestres da graduação.

Aos colegas Áttila e Maicon, por terem me ajudado a utilizar o servidor Abax.

À minha querida esposa Suy-May, que me ajudou na construção das figuras.

Ao Instituto de Física da USP, pela oportunidade de realização da graduação e do mestrado.

Ao CNPQ, pelo auxílio financeiro concedido.

À Secretaria de Pós-Graduação, pela seriedade e eficiência nas suas atividades.

Aos meus amigos professores da UFG / CAJ, simplesmente por serem meus amigos.

Resumo

Neste trabalho estudamos as transições de fases cinéticas e o comportamento crítico da produção de entropia em modelos de spins com interação entre primeiros vizinhos e sujeitos a duas dinâmicas de Glauber, as quais simulam dois banhos térmicos a diferentes temperaturas. Para tanto, é admitido que o sistema corresponde a um processo markoviano contínuo no tempo o qual obedece a uma equação mestra. Dessa forma, o sistema atinge naturalmente estados estacionários, que podem ser de equilíbrio ou de não-equilíbrio. O primeiro corresponde exatamente ao modelo de Ising, que ocorre quando o sistema se encontra em contato com apenas um dos reservatórios. Dessa forma, há uma transição de fase na temperatura de Curie e o balanceamento detalhado é seguramente satisfeito. No segundo caso, os dois banhos térmicos são responsáveis por uma corrente de probabilidade que só existe visto que a reversibilidade microscópica não é mais verificada. Como consequência, nesse regime de não-equilíbrio o sistema apresenta uma produção de entropia não nula.

Para avaliarmos os diagramas de fase e a produção de entropia utilizamos as aproximações de pares e as simulações de Monte Carlo. Além disso, admitimos que a teoria de escala finita pode ser aplicada no modelo. Esses métodos foram capazes de preverem as transições de fases sofridas pelo sistema. Os expoentes e os pontos críticos foram estimados através dos resultados numéricos. Para a magnetização e a susceptibilidade obtemos $\beta = 0,124(1)$ e $\gamma = 1,76(1)$, o que nos permite concluir que o nosso modelo pertence à mesma classe de Ising. Esse resultado refere-se ao princípio da universalidade do ponto crítico, que é verificado devido o nosso modelo apresentar a mesma simetria de inversão que a do modelo de Ising. Além disso, as aproximações de pares também mostraram uma singularidade na derivada da produção de entropia no ponto crítico. E as simulações de Monte Carlo nos permitem sugerir que tal comportamento é uma divergência logarítmica cujo expoente crítico associado vale $\zeta \approx 1$.

Abstract

We study kinetic phase transitions and the critical behavior of the entropy production in spin models with nearest neighbor interactions subject to two Glauber dynamics, which simulate two thermal baths at different temperatures. In this way, it is assumed that the system corresponds to a continuous time Markov process which obeys the master equation. Thus, the system naturally reaches steady states, which can be equilibrium or nonequilibrium. The former corresponds exactly to the Ising model, which occurs since the system is in contact with only one of the reservoirs. In this case, there is a phase transition at the Curie temperature and the detailed balance surely holds. In the second case, the two thermal baths create a non trivial probability current only when microscopic reversibility is not verified. As a consequence, there is a positive entropy production in a non-equilibrium steady state.

Pair approximations and Monte Carlo simulations are employed to evaluate the phase diagrams and the entropy production. Furthermore, we assume that the finite-size scaling theory can be applied to the model. These methods were able to predict the phase transitions undergone by the system. The exponents and the critical points were estimated by the numerical results. Our best estimates of critical exponents to the magnetization and susceptibility are $\beta = 0,124$ (1) and $\gamma = 1,76$ (1), which allows us to conclude that our model belongs to the same class of Ising. This result refers to the principle of universality of the critical point, which is checked because our model has the same inversion symmetry of the Ising model. Moreover, the pair approximation also showed a singularity in the derivative of the entropy production at the critical point. And Monte Carlo simulations allow us to suggest that the divergence at the critical point is of the logarithmic type whose critical exponent is $\zeta \approx 1$.

Sumário

1. Introdução.....	7
2. Processos estocásticos	9
2.1 Processo markoviano em tempo discreto	9
2.2 Processo markoviano em tempo contínuo e a equação mestra.....	11
2.3 Balanceamento detalhado	12
2.4 Sistema fora do equilíbrio termodinâmico	16
2.5 Dinâmica de um único sítio	18
3. Dinâmica de Glauber	21
3.1 Modelo de Ising	21
3.2 Modelo de Glauber	23
3.3 Dinâmicas de Glauber competitivas	25
3.4 Modelo do votante majoritário	26
4. Produção de entropia	27
4.1 Produção de entropia devida a Prigogine	27
4.2 Critério de estabilidade de Glansdorff-Prigogine	28
4.3 Produção de entropia para uma dinâmica de um único sítio	30
5. Métodos	33
5.1 Aproximação de campo médio	33
5.2 Simulações de Monte Carlo (MC).....	41
5.3 Teoria de escala finita.....	42
5.4 Comportamento crítico da produção de entropia	45
6. Resultados.....	46
6.1 Aproximação de pares	46
6.2 Resultados de Monte Carlo.....	69
7. Conclusão	85
Apêndice A	87
Apêndice B	87
Apêndice C	88
Apêndice D	90
Referências bibliográficas	94

Capítulo 1

1. Introdução

Uma característica comum nos sistemas de não equilíbrio é a presença de fluxos de matéria ou de energia ocasionados por um acoplamento do sistema a um reservatório, que pode funcionar como uma fonte ou como um sorvedouro. Exemplos de sistemas de não equilíbrio são comuns na biologia [1], na química [2] e nas ciências sociais.

Os sistemas biológicos estão em constante contato com o meio externo, que fornece elementos vitais para a sua existência. Nas reações químicas a afinidade entre os reagentes está diretamente relacionada com, por exemplo, a diferença de potencial químico, potencial elétrico ou de temperatura em um meio intracelular. Ultrapassando o campo das ciências exatas e da Terra, transições de fases de não equilíbrio também são observadas em grupos sociais competitivos [3]. Portanto, o estudo de fenômenos de não equilíbrio possui um amplo ambiente de aplicações que são realizadas com o uso de uma poderosa ferramenta: a física dos processos estocásticos. Nesta, inclui-se os chamados processos markovianos que ocorrem em tempo contínuo, nos quais a probabilidade de seus estados obedece à equação mestra [4].

Uma das aplicações do parágrafo anterior refere-se a um modelo de spins com interação de primeiros vizinhos o qual está em contato com um reservatório a uma temperatura T . Mais precisamente, cada spin se localiza em um sítio rodeado por outros sítios que simulam o banho térmico. Esse exemplo corresponde ao modelo de Ising estático [5], o qual apresenta uma transição de fase na temperatura de Curie e cujos estados estacionários de equilíbrio obedecem à distribuição de Boltzmann-Gibbs. Entretanto, é a partir do modelo de Glauber [6] que a evolução temporal desse sistema é obtida. Nele admite-se para um dado sítio a existência de uma probabilidade de transição entre estados diferentes, a qual dependerá dos estados atingidos pelos primeiros vizinhos deste sítio. No estado estacionário, essas probabilidades de transição guardam uma relação com a distribuição canônica, o que caracteriza um estado de equilíbrio. Nesse regime, não há fluxo de energia atravessando o sistema, e a transição entre dois estados diferentes quaisquer ocorrem com a mesma frequência. Essa é a condição do balanceamento detalhado (ou reversibilidade microscópica), que só é atingida por sistemas em equilíbrio. Um estado de não-equilíbrio pode ser alcançado submetendo os sítios a duas dinâmicas de Glauber competitivas a diferentes temperaturas [7]. Nesse caso, um fluxo de energia se fará presente, e a reversibilidade microscópica não será mais observada.

A falta de balanceamento detalhado em sistemas de não-equilíbrio dá lugar à existência de uma grandeza característica de sistemas irreversíveis: a produção de entropia [8]. Essa grandeza é positiva em todos os casos em que ela ocorre. Se além disso o sistema apresentar uma transição de fase de não-equilíbrio, essa grandeza

poderá exibir um comportamento anômalo nas proximidades do ponto crítico [9]. Nesse trabalho focalizaremos boa parte da nossa atenção nesse ponto.

Para se estudar as transições de fases sofridas pelo sistema e as características da produção de entropia no modelo de Glauber em contato com dois reservatórios, recorreremos às aproximações de campo médio e as simulações de Monte Carlo [10] [11]. Além disso, será necessário admitir que uma lei de escala é obedecida pelo sistema a fim de que esse possa ser avaliado no limite termodinâmico [12].

Os detalhes do desenvolvimento do trabalho serão vistos como se segue. Inicialmente, apresentamos uma introdução aos processos estocásticos na qual deduzimos a equação mestra. A partir daí, a condição de balanceamento detalhado é observada para sistemas em equilíbrio termodinâmico (capítulo 2). Em seguida, o modelo de Glauber é mostrado em detalhes (capítulo 3). A definição da produção de entropia, assim como sua positividade e estabilidade no estado de estacionário, é apresentada no capítulo 4. Após, são apresentadas as aproximações de campo médio e as simulações de Monte Carlo (capítulo 5). Os resultados obtidos para as transições de fases exibidas pelo sistema e o comportamento crítico da produção de entropia são apresentados no capítulo 6. A conclusão é finalmente vista no capítulo 7.

Capítulo 2

2. Processos estocásticos

Desde o sorteio de uma dezena na loteria federal até a detecção da radiação emitida por um isótopo é possível associar uma variável que toma valores como função do tempo. No primeiro caso, a variável pode ser a própria dezena sorteada em cada momento; no segundo, o número de emissões do material radioativo é contado em cada instante. Apesar da diferença no contexto de que tratam os exemplos acima, ambos apresentam a aleatoriedade como característica principal. Assim, a variável citada é entendida como sendo estocástica [13]. Fica claro a partir disso a imensidão de contextos em que os fenômenos estocásticos estão presentes. Em alguns casos esses processos se misturam com os sistemas dinâmicos [14]. Um caso conhecido seria uma força aleatória de resistência do ar atuando em um pêndulo simples.

Com grande aplicabilidade, os geradores de números aleatórios [15] são talvez o mais simples exemplo de processo estocástico, além de serem a base para a realização de outros processos tal como o passeio aleatório [16] - este último essencial no entendimento da difusão de partículas num dado meio. Outros exemplos podem ser dados como uma extensão dos dois casos citados acima formando processos mais complexos.

Embora os fenômenos aleatórios pareçam evoluir ao acaso é importante saber que há convergência em seus valores médios. Graças a certos resultados matemáticos, tais como a lei dos grandes números e outros [17], podemos afirmar a regularidade em seus resultados.

2.1 Processo markoviano em tempo discreto

Nos processos estocásticos as cadeias de Markov [18] desempenham um papel fundamental, pois são capazes de descrever inúmeros modelos com eficiência e simplicidade. Nessas cadeias o próximo estado depende apenas do estado atual. Matematicamente, uma cadeia de Markov é uma seqüência de números aleatórios $(x_0, x_1, \dots, x_{n-1}, x_n)$ tomados por uma variável $X(t)$ em cada instante discreto t ($t = 0, 1, \dots, n-1, n$). A realização de uma cadeia de Markov não é única, pois depende do problema a ser estudado. Assim, o valor recebido pela variável pode ser pensado também como um estado atingido pela cadeia. A mudança nos valores da variável também é vista como uma transição, que é probabilística, devido o caráter aleatório do processo, e pode depender do instante considerado. Assim, definimos a probabilidade condicional de transição para o valor x_n , dado que os valores $x_0, x_1, \dots, x_{n-1}$ tenham sido tomados nos instantes anteriores, como:

$$T(x_n | x_0, x_1, \dots, x_{n-1}). \quad (2.1.1)$$

A característica mais importante de uma cadeia de Markov é que a transição acima é reduzida à seguinte forma:

$$T(x_n | x_0, x_1, \dots, x_{n-1}) = T(x_n | x_{n-1}). \quad (2.1.2)$$

Ou seja, o valor tomado por X no instante t depende apenas do valor tomado por essa variável no instante anterior, sendo os demais esquecidos pelo sistema naturalmente. Isso explica o porquê dos processos markovianos terem grande aplicabilidade, pois a falta de memória de um sistema frente aos seus estados passados é comum em exemplos da biologia, das ciências atuariais e outros [19].

As probabilidades de transição acima são elementos de uma matriz T que possui duas propriedades.

$$T(x_n | x_{n-1}) \geq 0 \quad (2.1.3)$$

e

$$\sum_{x_n} T(x_n | x_{n-1}) = 1 \quad (2.1.4)$$

Evidentemente, a primeira condição refere-se ao fato da probabilidade ser uma grandeza não negativa. A segunda, a sua normalização. Essas duas características fazem de T uma matriz estocástica, ou não negativa [20]. Um caso particular são as matrizes duplamente estocásticas, nas quais temos:

$$\sum_{x_{n-1}} T(x_n | x_{n-1}) = 1. \quad (2.1.5)$$

É conveniente nesse momento expressar a probabilidade de transição em um número de passos. Para isso utilizamos a equação de Chapman-Kolmogorov [21],

$$T^{(n+m)} = \sum_{x_m} T^{(n)}(x_{n+m} | x_m) T^{(m)}(x_m | x_0). \quad (2.1.6)$$

O resultado acima mostra que a matriz de transição após $n + m$ passos é o produto da n -ésima potência da matriz T pela sua m -ésima potência. Essa interpretação fica mais clara fazendo $n = m = 1$, pois

$$T^{(2)} = \sum_{x_1} T(x_2 | x_1) T(x_1 | x_0) \quad (2.1.7)$$

é claramente o produto de duas matrizes.

Agora somos capazes de encontrar a probabilidade $P_n(x_n)$ de a cadeia atingir um dado valor x_n após n passos partindo de um dado x_0 qualquer. Para isso precisamos apenas de T e da probabilidade inicial $P_0(x_0)$. Então,

$$P_n(x_n) = \sum_{x_0} T^{(n)}(x_n | x_0) P_0(x_0). \quad (2.1.8)$$

Esse resultado nos mostra que a probabilidade inicial pode influenciar no resultado. Mas dependendo da topologia das cadeias de markov a probabilidade no limite $n \rightarrow \infty$, que também é chamada de probabilidade estacionária, é independente da condição inicial. Isso foi observado inicialmente por Perron, em 1907, o qual formalizou um teorema de extrema importância para as chamadas matrizes estritamente positivas [22]. Anos após, Frobenius estendeu o resultado para matrizes não negativas [23]. De acordo com esse teorema, o maior autovalor de uma matriz estocástica será um, e este não será degenerado. Matrizes regulares e aperiódicas satisfazem respectivamente os dois resultados.

A implicação do teorema é que nas matrizes regulares a probabilidade estacionária independe da probabilidade inicial. Assim,

$$\lim_{l \rightarrow \infty} P_l = T^l P_0 = P \quad \forall P_0 \quad (2.1.9)$$

Tal resultado é conhecido como o teorema de Perron-Frobenius, o qual nos mostra que a probabilidade estacionária é única.

2.2 Processo markoviano em tempo contínuo e a equação mestra

Numa matriz estocástica $T(\sigma, \sigma')$, a transição entre o estado σ' e σ sempre ocorre num intervalo de tempo Δt . Dessa forma, podemos definir uma outra matriz W que fornece a taxa de transição entre esses dois estados, fazendo

$$T(\sigma, \sigma') = \Delta t W(\sigma, \sigma'), \quad \sigma \neq \sigma'. \quad (2.2.1)$$

Consideremos ainda uma outra matriz Ω , que dá a taxa de não permanência do sistema no estado σ .

$$\Omega(\sigma) = \sum_{\sigma' (\neq \sigma)} W(\sigma', \sigma). \quad (2.2.2)$$

Dessa forma, podemos escrever a probabilidade do sistema permanecer em um certo estado σ , através de

$$T(\sigma, \sigma) = 1 - \Delta t \Omega(\sigma). \quad (2.2.3)$$

Agora, usando a matriz T , a probabilidade $P_{\ell+1}(\sigma)$ do sistema alcançar o estado σ passado um tempo $\ell + 1$, é

$$P_{\ell+1}(\sigma) = \sum_{\sigma'(\neq\sigma)} T(\sigma, \sigma') P_{\ell}(\sigma') + T(\sigma, \sigma) P_{\ell}(\sigma). \quad (2.2.4)$$

Usando as equações (2.2.1) e (2.2.3),

$$P_{\ell+1}(\sigma) = \sum_{\sigma'(\neq\sigma)} \Delta t W(\sigma, \sigma') P_{\ell}(\sigma') + P_{\ell}(\sigma) - \Delta t \Omega(\sigma) P_{\ell}(\sigma). \quad (2.2.5)$$

Substituindo (2.2.2),

$$\begin{aligned} P_{\ell+1}(\sigma) - P_{\ell}(\sigma) &= \Delta t \sum_{\sigma'(\neq\sigma)} W(\sigma, \sigma') P_{\ell}(\sigma') - \sum_{\sigma'(\neq\sigma)} \Delta t W(\sigma', \sigma) P_{\ell}(\sigma) \rightarrow \\ \frac{P_{\ell+1}(\sigma) - P_{\ell}(\sigma)}{\Delta t} &= \sum_{\sigma'(\neq\sigma)} \{W(\sigma, \sigma') P_{\ell}(\sigma') - W(\sigma', \sigma) P_{\ell}(\sigma)\}. \end{aligned} \quad (2.2.6)$$

Estamos supondo que o tempo $t = \ell \Delta t$. Dessa forma, fazendo Δt tão pequeno quanto se queira, podemos tomar o tempo como uma variável continua em vez de discreta. Assim, a variação da probabilidade nos instantes ℓ e $\ell + 1$ é infinitesimal de maneira que no limite $\Delta t \rightarrow 0$, podemos fazer

$$\frac{dP(\sigma, t)}{dt} = \sum_{\sigma'(\neq\sigma)} \{W(\sigma, \sigma') P(\sigma', t) - W(\sigma', \sigma) P(\sigma, t)\}. \quad (2.2.7)$$

Essa é a equação mestra, a qual os processos markovianos a tempo contínuo obedecem [4]. Sua solução conduz a uma única probabilidade estacionária $P_e(\sigma)$, se satisfizer as hipóteses do Teorema de Perron-Frobenius.

2.3 Balanceamento detalhado

Na equação mestra (2.2.7), o termo entre chaves pode ser entendido como uma corrente de probabilidade,

$$K(\sigma, \sigma') = W(\sigma, \sigma') P(\sigma') - W(\sigma', \sigma) P(\sigma), \quad (2.3.1)$$

em que

$$K(\sigma, \sigma') = -K(\sigma', \sigma). \quad (2.3.2)$$

Essa corrente mede no estado estacionário uma tendência do sistema por uma dada transição. Assim, se na expressão acima a corrente for positiva, significa que o sistema evolui, no estado estacionário, do estado σ' para o estado σ com muito mais frequência do que no sentido contrário. Para fixar idéias, consideremos um

sistema composto por apenas três estados 1, 2 e 3. Podemos escrever a evolução temporal da probabilidade desses estados em função das correntes de probabilidades, de maneira que a equação mestra fica

$$\frac{dP(\sigma_1, t)}{dt} = K(\sigma_1, \sigma_2) + K(\sigma_1, \sigma_3) \quad (2.3.3)$$

$$\frac{dP(\sigma_2, t)}{dt} = K(\sigma_2, \sigma_1) + K(\sigma_2, \sigma_3) \quad (2.3.4)$$

$$\frac{dP(\sigma_3, t)}{dt} = K(\sigma_3, \sigma_1) + K(\sigma_3, \sigma_2) \quad (2.3.5)$$

Para que a equação (2.3.3) se anule no estado estacionário é preciso que $K(\sigma_1, \sigma_2) = -K(\sigma_1, \sigma_3)$. Assim, se a transição ocorre com mais frequência no sentido $\sigma_2 \rightarrow \sigma_1$, então com menos frequência deve ocorrer a transição $(3 \rightarrow 1)$. Dessa forma, na equação (2.3.4) devemos ter $(3 \rightarrow 2)$ com mais ocorrência já que $(1 \rightarrow 2)$ possui uma corrente negativa. Assim, podemos representar essas transições como no esquema abaixo.

Figura 1. Transição entre os estados 1, 2 e 3. As setas maiores representam transições que ocorrem com mais frequência.

As setas menores representam as transições menos frequentes no sistema. Se nesse mesmo sistema, composto por três estados, uma das correntes for nula, por exemplo $K(\sigma_1, \sigma_2) = 0$, todas as demais correntes de probabilidades também o serão. Assim, um possível diagrama de transição desses estados ficaria

Figura 2. As setas representam a frequência de transição entre dois estados. Nesse caso, o balanceamento detalhado é satisfeito.

Nessa situação temos a condição de balanceamento detalhado, na qual todas as correntes de probabilidades são nulas, ou seja,

$$K_e(\sigma, \sigma') = 0. \quad (2.3.6)$$

para qualquer par de estados (σ, σ') . Evidentemente, nesse sistema de apenas três estados, a condição (2.3.6) é diretamente satisfeita se a corrente para um par de estados for nula. Entretanto, se o número de estados for maior que três, o valor nulo de uma corrente de probabilidade isolada não garante que todas as demais correntes sejam identicamente nulas. Por exemplo, é possível num sistema com 4 estados 1, 2, 3 e 4 haver uma, ou mais, transição com corrente nula e mesmo assim não haver balanceamento detalhado.

Figura 3. As setas indicam a transição entre dois estados. Entre os estados (1,2) e (3, 4) a corrente de probabilidade é nula. Entretanto, o balanceamento detalhado não é satisfeito.

No diagrama acima, há uma mesma frequência nas transições entre os estados (1,2) e (3,4), o que não ocorre entre os demais.

O balanceamento detalhado é uma característica exclusiva de sistemas estacionários de equilíbrio [24], não sendo possível, em hipótese alguma, um sistema de não-equilíbrio obedecer tal relação. A condição para ocorrência de (2.3.6) está relacionada com a natureza da matriz W .

Sistema isolado

Segundo o postulado fundamental da mecânica estatística, os microestados acessíveis em um sistema isolado em equilíbrio são equiprováveis. Assim, a probabilidade estacionária P_e é dada como o inverso do número total Θ de microestados acessíveis.

$$P_e = \frac{1}{\Theta}. \quad (2.3.7)$$

Com isso, a equação mestra no estado estacionário torna-se independente da probabilidade acima.

$$\sum_{\sigma'(\neq\sigma)} \left[W(\sigma, \sigma') \underbrace{P_e(\sigma')}_{\frac{1}{\Theta}} - W(\sigma', \sigma) \underbrace{P_e(\sigma)}_{\frac{1}{\Theta}} \right] = \frac{1}{\Theta} \sum_{\sigma'(\neq\sigma)} [W(\sigma, \sigma') - W(\sigma', \sigma)] = 0 \rightarrow$$

$$\sum_{\sigma'(\neq\sigma)} W(\sigma, \sigma') = \sum_{\sigma'(\neq\sigma)} W(\sigma', \sigma). \quad (2.3.8)$$

A matriz de evolução W apresenta uma simetria, na qual a soma dos elementos de uma dada linha é igual à soma dos elementos da coluna correspondente. Isso implica que a matriz estocástica T , dada por

$$T = W\Delta t, \quad (2.3.9)$$

seja duplamente estocástica [25].

É possível mostrar que a simetria acima implica na maximização da entropia do sistema [26]. Entretanto, a segunda lei da termodinâmica não permite obter uma relação mais estreita entre as taxas de transições. É preciso recorrer às leis microscópicas para mostrar que num sistema isolado é razoável admitir que $W(\sigma, \sigma') = W(\sigma', \sigma)$, visto que todos os estados possuem a mesma energia e a mesma probabilidade [27]. A partir disso o balanceamento detalhado para um sistema isolado é então seguramente satisfeito.

Sistema em contato com um banho térmico

Apesar da simplicidade do exemplo da seção anterior, há maior interesse nos sistemas que se encontram em contato com um banho térmico, que deve ser suficientemente grande para que a aproximação no ensemble canônico seja possível. Contando com isso, chamamos de σ os estados atingidos pelo sistema e E_σ suas respectivas energias, as quais obedecem à distribuição de probabilidades de Boltzmann-Gibbs

$$P_e(\sigma) = \frac{e^{-\beta E_\sigma}}{\sum_{\sigma} e^{-\beta E_\sigma}}, \quad (2.3.10)$$

onde $\beta = 1/k_B T$ é o inverso da temperatura do reservatório.

Exceto no limite $T \rightarrow \infty$ ($\beta \rightarrow 0$), os estados não são equiprováveis. Por essa razão, a matriz de evolução W não obedece mais a condição (2.3.8) da seção anterior. Podemos assim escrever que na transição entre dois estados n e m com energias distintas temos:

$$W(\sigma, \sigma') \neq W(\sigma', \sigma). \quad (2.3.11)$$

Admitimos que, para um sistema em contato com um banho térmico,

$$\frac{W(\sigma, \sigma')}{W(\sigma', \sigma)} = \frac{e^{-\beta E_\sigma}}{e^{-\beta E_{\sigma'}}} = \frac{P_e(\sigma)}{P_e(\sigma')}. \quad (2.3.12)$$

Assim, o balanceamento detalhado é facilmente verificado.

$$W(\sigma, \sigma')P_e(\sigma') = W(\sigma', \sigma)P_e(\sigma). \quad (2.3.13)$$

2.4 Sistema fora do equilíbrio termodinâmico

Nos sistemas fora do equilíbrio a corrente de probabilidade não pode ser desprezada. Por outro lado, a probabilidade estacionária é, a princípio, desconhecida. Uma forma de obter ambas as grandezas está no chamado critério de Kolmogorov [28]. Para tanto, definimos inicialmente $W(\sigma_i, \sigma_j)$ como a taxa de transição de um estado σ_j para outro $\sigma_i (\neq \sigma_j)$ num espaço de configuração composto por $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n$. Imaginando que esse sistema percorre um caminho Γ , no qual parte do estado inicial σ_1 e retorna a este passando por todos os outros estados intermediários, podemos definir o produto de todas essas taxas de transições como

$$\Xi(\Gamma) = W(\sigma_1, \sigma_n)W(\sigma_n, \sigma_{n-1}) \cdots W(\sigma_3, \sigma_2)W(\sigma_2, \sigma_1). \quad (2.4.1)$$

Na produtória acima, o sistema caminha num certo sentido. Assim sendo, é também possível definir a mesma grandeza, porém imaginando o sistema percorrendo o caminho no sentido contrário.

$$\Xi(\Gamma)_{\text{reverso}} = W(\sigma_1, \sigma_2)W(\sigma_2, \sigma_3) \cdots W(\sigma_{n-1}, \sigma_n)W(\sigma_n, \sigma_1). \quad (2.4.2)$$

Quando o balanceamento detalhado é satisfeito, não há diferença nos resultados dessas produtórias, pois,

$$\begin{aligned} \frac{\Xi(\Gamma)}{\Xi(\Gamma)_{\text{reverso}}} &= \frac{W(\sigma_2, \sigma_1)W(\sigma_3, \sigma_2) \cdots W(\sigma_n, \sigma_{n-1})W(\sigma_1, \sigma_n)}{W(\sigma_1, \sigma_2)W(\sigma_2, \sigma_3) \cdots W(\sigma_{n-1}, \sigma_n)W(\sigma_n, \sigma_1)} \\ &= \frac{P(\sigma_2).P(\sigma_3) \cdots P(\sigma_n).P(\sigma_1)}{P(\sigma_1).P(\sigma_2) \cdots P(\sigma_{n-1}).P(\sigma_n)} = 1. \end{aligned} \quad (2.4.3)$$

Se o sistema partisse de um certo estado inicial σ_0 e chegasse até um estado final σ_n , passando por estados intermediários quaisquer, e após isso retornasse até o ponto inicial σ_0 no sentido inverso, passando pelos mesmos estados, a razão acima dependeria apenas do estado inicial e final pelo qual o sistema partiu e retornou, respectivamente. Por exemplo, num percurso $\sigma_0 \rightarrow \sigma_k \rightarrow \sigma_n$, teremos

$$\begin{aligned} \frac{\Xi(\Gamma)_0^n}{\Xi(\Gamma_{\text{reverso}})_0^n} &= \frac{W(\sigma_k, \sigma_0)W(\sigma_n, \sigma_k)}{W(\sigma_0, \sigma_k)W(\sigma_k, \sigma_n)} \\ &= \underbrace{\frac{W(\sigma_k, \sigma_0)W(\sigma_n, \sigma_k)W(\sigma_0, \sigma_n)}{W(\sigma_0, \sigma_k)W(\sigma_k, \sigma_n)W(\sigma_n, \sigma_0)}}_1 \times \frac{W(\sigma_n, \sigma_0)}{W(\sigma_0, \sigma_n)} = \frac{W(\sigma_n, \sigma_0)}{W(\sigma_0, \sigma_n)}. \end{aligned} \quad (2.4.4)$$

Assim, o estado k , pelo qual o sistema passou, é totalmente arbitrário, não interferindo no resultado. Por conta disso, é possível definir uma espécie de potencial com base na razão acima.

$$\varphi_{0 \rightarrow n} = \ln \left(\frac{\Xi(\Gamma)_0^n}{\Xi(\Gamma_{\text{reverso}})_0^n} \right). \quad (2.4.5)$$

Com a condição de balanceamento detalhado (2.3.13) e o resultado (2.4.4), a probabilidade estacionária $P(\sigma_n)$ é dada por

$$\frac{P(\sigma_n)}{P(\sigma_0)} = \exp(\varphi_{n \rightarrow 0}). \quad (2.4.6)$$

Num estado estacionário de não-equilíbrio, a razão (2.4.4) depende do caminho percorrido pelo sistema. Por isso, para cada caminho diferente haverá uma ação dada por

$$\Lambda(t)_{0 \rightarrow n} = \ln \left[\prod_1^n \frac{W(\sigma_k, \sigma_{k-1})}{W(\sigma_{k-1}, \sigma_k)} \right]. \quad (2.4.7)$$

Essa função, definida por J. L. Lebovitz e H. Spohn [29], é vista por R. K. P. Zia e B. Schmittmann [30] como um “potencial” associado e um certo caminho percorrido pelo sistema desde uma configuração inicial σ_0 até uma outra final σ_0 .

2.5 Dinâmica de um único sítio

Há certos processos markovianos que podem evoluir com uma mínima mudança em seu estado. Como exemplo, tomemos um caso em que o sistema tem inicialmente a configuração $\sigma = (\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_i, \dots, \sigma_N)$ e vá para outra $\sigma' = (\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma'_i, \dots, \sigma_N)$. Essas variáveis σ_i podem representar, por exemplo, o número 1 ou -1. Imaginemos que σ esteja representando uma configuração $\sigma = (1, 1, -1, -1)$. Se a configuração mudar para a nova configuração $\sigma' = (1, 1, -1, 1)$, então vemos que para essa evolução bastou a mudança de uma única variável, no caso σ_4 .

Entretanto, se o sistema tivesse evoluído passando a representar $\sigma' = (1, 1, 1, 1)$, então vemos agora que duas variáveis precisariam ser trocadas. Mas essa mudança poderia ser feita em dois processos. Primeiramente o sistema poderia trocar apenas o valor da variável σ_4 e em seguida alterar σ_3 . Pensando dessa forma, qualquer estado poderia ser alcançado partindo de qualquer outro. Evidentemente, estamos considerando uma situação em que a quantidade de variáveis é constante, no caso 4. Assim sendo, é importante deduzirmos a expressão da equação mestra referente a uma probabilidade de transição $w_i(\sigma)$, real, não-negativa e independente do tempo, que troca apenas o valor da variável σ_i . Para que isso seja alcançado escrevemos

$$W(\sigma', \sigma) = \sum_i \delta(\sigma'_1, \sigma_1) \delta(\sigma'_2, \sigma_2) \cdots \delta(\sigma'_i, -\sigma_i) \cdots \delta(\sigma'_N, \sigma_N) w_i(\sigma). \quad (2.5.1)$$

A expressão acima leva de fato a mudança de um único sítio. Por exemplo, se $\sigma = (\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N)$ e $\sigma' = (\sigma_1, -\sigma_2, \dots, \sigma_N)$, teremos $W(\sigma', \sigma) = w_2(\sigma)$.

Vamos resolver cada membro do lado direito da equação mestra separadamente. Assim, usando (2.5.1), temos

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma'(\neq \sigma)} W(\sigma, \sigma') P(\sigma', t) &= \\ &= \sum_{\sigma'(\neq \sigma)} \sum_i \{ \delta(\sigma_1, \sigma'_1) \cdots \delta(\sigma_i, -\sigma'_i) \cdots \delta(\sigma_N, \sigma'_N) w_i(\sigma) P(\sigma', t) \}. \end{aligned} \quad (2.5.2)$$

Trocando a ordem das somatórias,

$$\sum_i \sum_{\sigma'(\neq \sigma)} \{ \delta(\sigma_1, \sigma'_1) \cdots \delta(\sigma_i, -\sigma'_i) \cdots \delta(\sigma_N, \sigma'_N) w_i(\sigma) P(\sigma', t) \}. \quad (2.5.3)$$

Notemos que na somatória em σ' , a função delta de Dirac só não se anula para a configuração $\sigma' = (\sigma'_1, \dots, \sigma'_i, \dots, \sigma'_N) = (\sigma_1, \dots, -\sigma_i, \dots, \sigma_N) = \sigma^i$. Assim,

$$\sum_i \sum_{\sigma' (\neq \sigma)} \delta(\sigma_1, \sigma'_1) \cdots \delta(\sigma_i, -\sigma'_i) \cdots \delta(\sigma_N, \sigma'_N) w_i(\sigma') P(\sigma', t) = \sum_i w_i(\sigma') P(\sigma', t). \quad (2.5.4)$$

Com argumento análogo se deduz o segundo membro da equação mestra, e finalmente se obtém a expressão abaixo.

$$\frac{dP(\sigma, t)}{dt} = \sum_i \{w_i(\sigma^i) P(\sigma^i, t) - w_i(\sigma) P(\sigma, t)\}. \quad (2.5.5)$$

A probabilidade $w_i(\sigma^i)$ inverte a variável estocástica associada ao sítio i de σ^i tornando-a σ , e na maior parte dos casos $w_i(\sigma^i) \neq w_i(\sigma)$. Tendo em mãos a evolução temporal da probabilidade, somos capazes de escrever a evolução temporal da média de uma função $f(\sigma)$ qualquer definida como

$$\langle f(\sigma) \rangle = \sum_{\sigma} f(\sigma) P(\sigma). \quad (2.5.6)$$

Para isso, basta derivá-la.

$$\frac{d\langle f(\sigma) \rangle}{dt} = \sum_{\sigma} \left[\underbrace{\frac{df(\sigma)}{dt}}_0 P(\sigma) + f(\sigma) \underbrace{\frac{dP(\sigma)}{dt}}_{\text{equação mestra}} \right]. \quad (2.5.7)$$

Inserindo a equação mestra (2.5.5) e trocando a ordem das somatórias, temos

$$\frac{d\langle f(\sigma) \rangle}{dt} = \sum_i \sum_{\sigma} \{f(\sigma) w_i(\sigma^i) P(\sigma^i, t) - f(\sigma) w_i(\sigma) P(\sigma, t)\}. \quad (2.5.8)$$

Resolvendo cada parte do segundo membro separadamente, temos

$$\sum_{\sigma} f(\sigma) w_i(\sigma^i) P(\sigma^i, t) \stackrel{\text{Apêndice A}}{=} \sum_{\sigma} f(\sigma^i) w_i(\sigma) P(\sigma, t) = \langle f(\sigma^i) w_i(\sigma) \rangle \quad (2.5.9)$$

e

$$\sum_{\sigma} f(\sigma) w_i(\sigma) P(\sigma, t) = \langle f(\sigma) w_i(\sigma) \rangle \quad (2.5.10)$$

chegamos a

$$\frac{d\langle f(\sigma) \rangle}{dt} = \sum_i \langle [f(\sigma^i) - f(\sigma)] w_i(\sigma) \rangle. \quad (2.5.11)$$

Essa é uma equação fundamental para o desenvolvimento desse trabalho. Com ela podemos conhecer a evolução temporal das médias $\langle \sigma_i \rangle$ e $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle$. Para tanto, precisamos saber que,

$$\sigma_i = -\sigma_i^i \rightarrow \sigma_i^i - \sigma_i = -2\sigma_i \quad (2.5.12)$$

e

$$\sigma = (\sigma_i, \sigma_j) \rightarrow \sigma^i = (-\sigma_i, \sigma_j) \rightarrow \sigma_i^i \sigma_j - \sigma_i \sigma_j = -2\sigma_i \sigma_j \quad (2.5.13)$$

Diante desses dois resultados, podemos concluir que

$$\frac{d\langle \sigma_i \rangle}{dt} = -2\langle \sigma_i w_i(\sigma) \rangle \quad (2.5.14)$$

e

$$\frac{d\langle \sigma_i \sigma_j \rangle}{dt} = -2\langle \sigma_i \sigma_j w_i(\sigma) \rangle - 2\langle \sigma_i \sigma_j w_j(\sigma) \rangle. \quad (2.5.15)$$

Capítulo 3

3. Dinâmica de Glauber

3.1 Modelo de Ising

Uma rede composta por partículas fixas interagentes é capaz de representar inúmeros sistemas físicos. Quando a interação dessas partículas se restringe aos seus primeiros vizinhos tem-se um modelo básico da mecânica estatística, capaz de descrever propriedades tais como transição de fase. Esse modelo é o de Ising [5] [31] cuja rede é composta por um número N de sítios endereçados por i ($i=1,2,\dots,N$), com condições periódicas de contorno, aos quais está associado uma variável σ_i que pode tomar os valores $+1$ ou -1 .

Uma configuração microscópica de todos os sítios da rede é representada pelo vetor $\sigma = (\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N)$ a qual está associada a hamiltoniana apresentada abaixo

$$H = -J \sum_{i>j} \sigma_i \sigma_j, \quad (3.1.1)$$

onde a somatória é sobre os pares de sítios (i, j) . A constante J , que por simplicidade será adotada como tendo módulo igual a 1, refere-se ao tipo de interação presente. Observamos que se o sistema de spins de Ising estiver na presença de um campo externo devemos adicionar mais um termo (devido a interação com esse campo) na hamiltoniana (3.1.1).

A interpretação física da natureza das variáveis σ_i e de seus respectivos valores, mostra a generalidade e aplicabilidade do modelo. Por exemplo, um sítio i com $\sigma_i=1$ pode representar a ocupação do sítio i por um tipo de molécula A , enquanto a ocupação de um sítio j por uma molécula B é representada por $\sigma_j = -1$. Em outro exemplo, $\sigma_i=1$ e $\sigma_j=-1$ representaria o sítio i ocupado por uma molécula qualquer enquanto o sítio j estaria vazio. Entretanto, a interpretação mais comum, e motivadora da construção do modelo, é aquela em que a rede é composta por átomos cujos spins magnéticos podem estar orientados em duas possíveis direções: “up” e “down”. A interação que privilegia a configuração de spins paralelos entre si é chamada de ferromagnética, e ocorre quando $J=1$, visto que nesse caso a configuração será a de mais baixa energia. Nessa situação, a rede apresenta uma magnetização espontânea, que perdura até mesmo na falta de um campo magnético externo. Por outro lado, se $J=-1$, a configuração mais provável, ou menos energética, será aquela composta por spins antiparalelos. Nesse último caso, tal ordenamento é dito antiferromagnético de maneira que a rede pode ser separada em duas sub-redes interpenetrantes de magnetizações opostas. Essa capacidade de representar diferentes sistemas faz com que a rede de spins também

seja chamada de gás de rede [32], cuja motivação permite descrever a transição entre líquido-gás e o ponto crítico.

Ao modelo de Ising é acoplado um reservatório térmico a temperatura T , de maneira que o sistema pode ser descrito pela probabilidade de Boltzmann-Gibbs associada ao estado σ

$$P(\sigma) = \frac{e^{-\beta H(\sigma)}}{\sum_{(\sigma)} e^{-\beta H(\sigma)}}. \quad (3.1.2)$$

Esse banho cria uma agitação térmica que tende a desordenar o sistema, fazendo com que haja em média um mesmo montante de spins orientados em direções opostas. A esse estado desordenado dá-se o nome de paramagnético. Por outro lado, a interação entre os primeiros vizinhos tende a ordenar o sistema. Caso essa interação não seja suficiente para vencer a agitação térmica, tem-se sempre o estado paramagnético (desde que não haja campo magnético externo atuando na rede). Esse é o caso do modelo de Ising definido em uma dimensão. Nele, para qualquer temperatura não nula o estado de equilíbrio é sempre desordenado.

Mas alguns materiais, tais como os metais de transição ferro, cobalto e níquel, apresentam, a temperatura ambiente, uma magnetização espontânea, que só deixa de existir quando estes são submetidos a altas temperaturas. O níquel, por exemplo, torna-se paramagnético na temperatura crítica (ou temperatura de Curie) de 631 K. Há outros compostos que só apresentam o estado ferromagnético a baixas temperaturas, como o gadolínio (elemento da série dos lantanídeos da tabela periódica), cuja temperatura de Curie é aproximadamente 15°C. Assim sendo, o modelo de Ising definido em duas ou três dimensões deve ser capaz de descrever essa mudança no ordenamento dos spins magnéticos da rede para uma temperatura não nula, o que é mostrado em [33] e de maneira um pouco mais refinada em [34].

Figura 4. Figura representa uma possível configuração para o modelo de Ising definido em uma rede quadrada.

Na dificuldade em tratar a função de partição do sistema, métodos aproximativos foram desenvolvidos [35] [36] até a solução exata dada por L. Onsager em 1944 [37], que prevê um estado ferromagnético para uma temperatura abaixo da de Curie, cujo valor é

$$\frac{k_B T_C}{J} = \frac{2}{\ln(1 + \sqrt{2})} \approx 2,269. \quad (3.1.3)$$

Assim, na rede quadrada a interação entre os primeiros vizinhos consegue vencer a agitação térmica para temperaturas suficientemente baixas. Esse resultado pode ser estendido ao modelo definido em três dimensões, visto que na rede cúbica a interação entre os spins é ainda mais intensa. Porém, apesar de tal previsão, não se obteve até hoje um resultado exato para essa temperatura, talvez pela complexidade do formalismo utilizado por Onsager.

3.2 Modelo de Glauber

A Hamiltoniana (3.1.1) não carrega em si nenhuma relação temporal, de maneira que o modelo de Ising é estático em sua natureza. Esse resultado não deve surpreender já que os spins da rede estão em equilíbrio com um reservatório térmico a temperatura T .

Com o intuito de compreender a evolução temporal do modelo de Ising, Glauber [6] propõe, em 1963, uma tentativa de descrever, a partir de um processo markoviano contínuo no tempo, o comportamento dos spins de uma rede repleta de sítios aos quais atribui-se uma variável estocástica $\sigma_i (i = 1, 2, \dots, N) = \pm 1$. A mudança no valor dessa variável é probabilística e se deve tanto pela influência do banho térmico, ao qual o sistema está em contato, quanto aos primeiros vizinhos desse i -ésimo sítio. Assim, ela é denominada probabilidade de inversão $w_i(\sigma)$, de forma que sua ação sobre uma certa configuração espacial $\sigma = (\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_i, \dots, \sigma_N)$ resulta em uma outra dada por $\sigma^i = (\sigma_1, \sigma_2, \dots, -\sigma_i, \dots, \sigma_N)$, de maneira que apenas um único sítio é atualizado de cada vez.

Isso ainda não é suficiente para se ter certeza que o modelo de Glauber descreve o modelo de Ising, que por ser de equilíbrio certamente satisfaz o balanceamento detalhado. Assim, no estado estacionário de equilíbrio, a forma da taxa $w_i(\sigma)$ deve ser aquela que conduz ao resultado abaixo.

$$\frac{P(\sigma^i)}{P(\sigma)} = \frac{w_i(\sigma)}{w_i(\sigma^i)}. \quad (3.2.1)$$

Utilizando a distribuição de probabilidades de Boltzmann (3.1.2), tem-se

$$\frac{P(\sigma^i)}{P(\sigma)} = \frac{w_i(\sigma)}{w_i(\sigma^i)} = \frac{e^{-\beta H(\sigma^i)}}{e^{-\beta H(\sigma)}}$$

$$= \frac{\exp\left[-\beta\sigma_i\left(\sum_{\delta}\sigma_{i+\delta}\right)\right]}{\exp\left[\beta\sigma_i\left(\sum_{\delta}\sigma_{i+\delta}\right)\right]} = \frac{\frac{1}{2}\left\{1 - \tanh\left[\beta\sigma_i\left(\sum_{\delta}\sigma_{i+\delta}\right)\right]\right\}}{\frac{1}{2}\left\{1 + \tanh\left[\beta\sigma_i\left(\sum_{\delta}\sigma_{i+\delta}\right)\right]\right\}}. \quad (3.2.2)$$

em que $\sum_{\delta}\sigma_{i+\delta}$ é a soma sobre as variáveis estocásticas associadas aos primeiros vizinhos do sítio i . Não há unicidade na forma de $w_i(\sigma)$, existindo diferentes exemplos que conduzem ao mesmo resultado acima [38]. Assim, opta-se pela forma mais simples

$$w_i(\sigma) = \frac{\alpha}{2} \left\{ 1 - \sigma_i \tanh \left[\beta \left(\sum_{\delta} \sigma_{i+\delta} \right) \right] \right\} \quad (3.2.3)$$

onde α é um parâmetro que define a escala temporal, o qual será tomado daqui por diante como igual a 1. Como essa dinâmica refere-se à inversão de um único sítio, ela será regida pela equação mestra (2.5.5).

Além disso, a dinâmica (3.2.3) apresenta uma simetria de maneira que ela não se modifica se houver uma inversão de sinal de todos os spins da rede, ou seja: $w_i(\sigma) = w_i(-\sigma)$. Isso significa que o modelo possui simetria de inversão. Essa característica do modelo de Glauber é de grande importância, pois modelos com a mesma simetria apresentam o mesmo comportamento nas proximidades da temperatura crítica desde que ambos estejam definidos na mesma dimensão. Tal fato deve-se ao princípio da universalidade do comportamento crítico.

Para a completa descrição do modelo é necessário conhecer a expectativa para um único sítio $P(\sigma_i, t)$, para um par de sítios vizinhos $P(\sigma_i, \sigma_j, t)$, para três sítios vizinhos $P(\sigma_i, \sigma_j, \sigma_k, t)$, etc. As probabilidades de um e dois sítios podem ser escritas como

$$P(\sigma_i) = \frac{1 + \sigma_i \langle \sigma_i \rangle}{2}, \quad (3.2.4)$$

e

$$P(\sigma_i, \sigma_j) = \frac{1 + \sigma_i \langle \sigma_i \rangle + \sigma_j \langle \sigma_j \rangle + \sigma_i \sigma_j \langle \sigma_i \sigma_j \rangle}{4}. \quad (3.2.5)$$

Vamos admitir que os sítios compõem uma rede formada por duas subredes interpenetrantes 1 e 2 de maneira que $\langle \sigma_i \rangle = m_1$, $\langle \sigma_j \rangle = m_2$ e $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = r$, onde m_1 e m_2 são as magnetizações nas subredes 1 e 2 respectivamente, e r é a correlação de pares. Dessa forma,

$$P(\sigma_i) = \frac{1 + m_1 \sigma_i}{2}, \quad (3.2.6)$$

$$P(\sigma_i, \sigma_j) = \frac{1 + m_1 \sigma_i + m_2 \sigma_j + r \sigma_i \sigma_j}{4}. \quad (3.2.7)$$

A divisão da rede em duas subredes permite estudar os diferentes estados estacionários possíveis. Os estados paramagnéticos, por exemplo, ocorrem quanto $m_1 = m_2 = 0$; diferentemente, os estados ferromagnéticos se dão quando $m_1 = m_2 \neq 0$ e $m_1 + m_2 \neq 0$. Para os estados antiferromagnéticos temos $m_1 = -m_2 \neq 0$, entretanto $m_1 + m_2 = 0$.

3.3 Dinâmicas de Glauber competitivas

A dinâmica (3.2.3) foi construída satisfazendo o balanceamento detalhado. Entretanto, é possível obter uma probabilidade de inversão $w_i(\sigma)$ que não satisfaça a reversibilidade microscópica. Com isso, não teremos mais um estado de equilíbrio e dessa maneira estará presente no sistema uma corrente de probabilidade não nula da configuração σ^i para a σ dada por

$$K(\sigma, \sigma^i) = w_i(\sigma^i)P(\sigma^i, t) - w_i(\sigma)P(\sigma, t). \quad (3.3.1)$$

Um exemplo de probabilidade de transição que produz a corrente acima, e que será a responsável pelos futuros resultados, é aquela formada por duas dinâmicas de Glauber competitivas a diferentes temperaturas T_A e T_B [7].

$$w_i(\sigma) = \frac{p}{2} \left\{ 1 - \sigma_i \tanh \left[\beta_A \left(\sum_{\delta} \sigma_{i+\delta} \right) \right] \right\} + \frac{q}{2} \left\{ 1 - \sigma_i \tanh \left[\beta_B \left(\sum_{\delta} \sigma_{i+\delta} \right) \right] \right\}. \quad (3.3.2)$$

com $p + q = 1$ e $0 \leq p \leq 1$.

Evidentemente, os limites $p = 0$, $p = 1$ ou $T_A = T_B$ recaem no caso de equilíbrio já considerado, onde nenhuma corrente de probabilidade é observada no estado estacionário. A partir dessa taxa, um sítio i estará em contato com os dois reservatórios, além de sofrer a ação dos primeiros vizinhos. O poder de ação de um determinado reservatório depende não somente de sua temperatura, mas também dos valores de $q(p)$. É importante dizer que com a taxa de inversão acima, o modelo de Glauber não descreverá mais o modelo de Ising, pois esse último está em contato com um único reservatório. Entretanto, há ainda uma simetria de inversão em (3.3.2), de maneira que este modelo terá comportamento crítico similar ao modelo de Ising quando definidos na mesma dimensão.

3.4 Modelo do votante majoritário

No modelo de spins com interação de primeiros vizinhos e sujeito a duas dinâmicas de Glauber (descrito pela probabilidade de transição (3.2.2)), há um caso particular de interesse que ocorre quando $\beta_A \rightarrow \infty$ e $\beta_B \rightarrow -\infty$. Tais limites levam a uma probabilidade de inversão dada por

$$w_i(\sigma) = \frac{1}{2} \left[1 - (1 - 2q) \sigma_i s \left(\sum_{\delta} \sigma_{i+\delta} \right) \right], \quad (3.4.1)$$

onde $s \left(\sum_{\delta} \sigma_{i+\delta} \right)$ é uma função que vale 1, -1 ou 0 caso o sinal da soma dos valores das variáveis $\sigma_{i+\delta}$ associadas aos primeiros vizinhos do sítio i seja positivo, negativo ou nulo respectivamente. A dinâmica (3.4.1) define o modelo do votante majoritário [39], [40], no qual cada sítio da rede representa um indivíduo que toma o mesmo sinal da maioria dos seus primeiros vizinhos com probabilidade p , e o sinal contrário com probabilidade $q = 1 - p$. Nesse limite de temperatura o sistema recebe um fluxo de energia do reservatório B enquanto está em contato com o reservatório A a uma temperatura nula. Os estados ferromagnéticos ocorrem quando o fluxo de energia for pouco intenso; entretanto, quando o fluxo de energia for alto, os estados antiferromagnéticos são os estados estacionários. Esse modelo também apresenta transição de fase e sua simetria continua sendo a de inversão. Notemos ainda que para $q = \frac{1}{2}$ a taxa (3.4.1) é constante e igual a $w_i(\sigma) = \frac{1}{2}$, de maneira que o balanceamento detalhado será satisfeito.

Capítulo 4

4. Produção de entropia

4.1 Produção de entropia devida a Prigogine

A partir da década de 50 do século passado, sistemas dinâmicos passaram a ser estudados pela Mecânica Estatística, onde muitos desses foram motivados pela utilização dos recém criados computadores. Inicialmente a atenção se dava aos sistemas em equilíbrio termodinâmico, cuja formulação teórica é bem fundamentada. Entretanto, estados estacionários de não equilíbrio passaram a ter mais destaque no momento em que sistemas biológicos tornaram-se alvo de pesquisa.

Um ser vivo em geral representa um sistema aberto, visto que troca matéria e energia com o meio externo. Sua alta organização molecular sugere um baixo valor em sua entropia, o que seria pouco provável pela probabilidade de Boltzmann. Assim, sistemas biológicos são abertos e seus estados estacionários serão de não equilíbrio.

De acordo com a segunda lei da termodinâmica, a entropia de um sistema isolado sempre aumenta num processo irreversível tal como em uma expansão livre ou numa condução de calor. No interior dos sistemas abertos também se encontram processos que ocorrem em uma única direção (difusão de partículas, por exemplo).

Além disso, a entropia desses sistemas é também alterada por suas trocas de informações com o meio externo. Essas duas contribuições para a entropia total foi inicialmente proposta por Prigogine [8] em 1945. Se chamarmos a variação total de entropia dS , em um intervalo curto de tempo, devido a processos internos e externos, temos:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \Pi - \Phi. \quad (4.1.1)$$

Ao termo Π dá-se o nome de produção de entropia, cujo sinal é sempre positivo ou nula. Por outro lado, Φ pode assumir qualquer sinal.

Diferenças de temperatura e de potencial químico entre os meios internos e externos de uma célula, por exemplo, são chamados de forças termodinâmicas [41]. Essas são proporcionais a afinidade química $A(\sigma, \sigma')$, onde σ e σ' representam dois estados visitados pelo sistema. Além disso, tais forças são responsáveis pelos fluxos de energia e matéria $K(\sigma, \sigma')$. A produção de entropia é então assim definida.

$$\Pi = \frac{1}{2} \sum_{\sigma' (\neq \sigma)} K(\sigma, \sigma') A(\sigma, \sigma'). \quad (4.1.2)$$

A dependência de K com suas variáveis termodinâmicas não é necessariamente linear. Bem pelo contrário, somente nas proximidades do equilíbrio é que termos quadráticos ou de ordem superior em K podem ser desprezados. Nesse limite temos uma mínima produção de entropia.

4.2 Critério de estabilidade de Glansdorff-Prigogine

Em 1976, J. Schnakenberg aplicou a expressão acima em modelos estocásticos descritos pela equação mestra [42]. O fluxo K corresponde a corrente de probabilidade (2.3.1) e a força, à afinidade abaixo

$$A(\sigma, \sigma') = \ln \left[\frac{W(\sigma, \sigma')P(\sigma', t)}{W(\sigma', \sigma)P(\sigma, t)} \right]. \quad (4.2.1)$$

A produção de entropia será então

$$\Pi = \frac{1}{2} \sum_{\sigma' (\neq \sigma)} [W(\sigma, \sigma')P(\sigma', t) - W(\sigma', \sigma)P(\sigma, t)] \ln \left[\frac{W(\sigma, \sigma')P(\sigma', t)}{W(\sigma', \sigma)P(\sigma, t)} \right]. \quad (4.2.2)$$

A validade da expressão acima é ratificada a partir de dois resultados importantes. O primeiro deles refere-se à positividade da produção de entropia. Isso é facilmente observado, já que se

$$W(\sigma, \sigma')P(\sigma', t) - W(\sigma', \sigma)P(\sigma, t) > 0 \rightarrow \ln \left[\frac{W(\sigma, \sigma')P(\sigma', t)}{W(\sigma', \sigma)P(\sigma, t)} \right] > 0, \quad (4.2.3)$$

ou

$$W(\sigma, \sigma')P(\sigma', t) - W(\sigma', \sigma)P(\sigma, t) < 0 \rightarrow \ln \left[\frac{W(\sigma, \sigma')P(\sigma', t)}{W(\sigma', \sigma)P(\sigma, t)} \right] < 0, \quad (4.2.4)$$

teremos sempre

$$\Pi > 0, \quad (4.2.5)$$

A segunda razão para a validade de (4.2.2), é devida a Glansdorff e Prigogine cujo teorema diz que um sistema termodinâmico será estável se a derivada de segunda ordem de sua produção de entropia for positiva. Ou seja

$$\delta^2 \Pi = \frac{1}{2} \sum_i \delta K(\sigma, \sigma') \delta A(\sigma, \sigma') \geq 0. \quad (4.2.6)$$

Na expressão acima

$$\delta K(\sigma, \sigma') = W(\sigma, \sigma') \delta P(\sigma') - W(\sigma', \sigma) \delta P(\sigma), \quad (4.2.7)$$

e

$$\delta A(\sigma, \sigma') = \frac{\delta P(\sigma')}{\bar{P}(\sigma')} - \frac{\delta P(\sigma)}{\bar{P}(\sigma)}, \quad (4.2.8)$$

onde

$$\delta P(\sigma) = P(\sigma) - \bar{P}(\sigma). \quad (4.2.9)$$

é a flutuação da probabilidade no estado estacionário de equilíbrio.

Para mostrarmos que o resultado (4.2.5) é válido, vamos diferenciar a equação mestra para obtermos

$$\frac{d}{dt} \delta P(\sigma) = \sum_{\sigma' (\neq \sigma)} \delta K(\sigma, \sigma'). \quad (4.2.10)$$

Substituindo (4.2.7) e (4.2.8) em (4.2.6) temos

$$\begin{aligned} \delta^2 \Pi &= \frac{1}{2} \sum_{\sigma' (\neq \sigma)} \delta K(\sigma, \sigma') \left(\frac{\delta P(\sigma')}{\bar{P}(\sigma')} - \frac{\delta P(\sigma)}{\bar{P}(\sigma)} \right) \\ &= - \sum_{\sigma} \frac{\delta P(\sigma)}{\bar{P}(\sigma)} \sum_{\sigma'} \delta K(\sigma, \sigma') = - \sum_{\sigma} \frac{\delta P(\sigma)}{\bar{P}(\sigma)} \frac{d}{dt} \delta P(\sigma) \\ &= \frac{d}{dt} \left\{ - \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \frac{1}{\bar{P}(\sigma)} [\delta P(\sigma)]^2 \right\} \geq 0. \end{aligned} \quad (4.2.11)$$

Demonstrado o resultado (4.2.6), podemos agora facilmente separar a expressão (4.2.2) em duas partes.

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma' (\neq \sigma)} [W(\sigma, \sigma') P(\sigma', t) - W(\sigma', \sigma) P(\sigma, t)] \ln \left[\frac{P(\sigma', t)}{P(\sigma, t)} \right] \quad (4.2.12)$$

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{\sigma' (\neq \sigma)} [W(\sigma, \sigma') P(\sigma', t) - W(\sigma', \sigma) P(\sigma, t)] \ln \left[\frac{W(\sigma, \sigma')}{W(\sigma', \sigma)} \right] \quad (4.2.13)$$

Na primeira delas temos a variação da entropia total do sistema e no segundo caso o fluxo de entropia.

4.3 Produção de entropia para uma dinâmica de um único sítio

Vamos deduzir as expressões para Φ e Π para o caso em que $W(\sigma, \sigma')$ corresponde a uma dinâmica de um único sítio (2.5.1). Para tanto, iniciamos estendendo a definição da entropia de Boltzmann-Gibbs para uma situação de não equilíbrio

$$S(t) = - \sum_{\sigma} P(\sigma, t) \log P(\sigma, t). \quad (4.3.1)$$

num sistema unidades onde a constante de Boltzmann é igual a 1. Derivando-a no tempo obtemos

$$\frac{dS(t)}{dt} = - \sum_{\sigma} \ln P(\sigma, t) \frac{dP(\sigma, t)}{dt} - \sum_{\sigma} P(\sigma, t) \frac{d \ln P(\sigma, t)}{dt}. \quad (4.3.2)$$

O segundo termo do lado direito de (4.3.2) se anula pois

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma} P(\sigma, t) \frac{d}{dt} \ln P(\sigma, t) &= \sum_{\sigma} P(\sigma, t) \frac{1}{P(\sigma, t)} \frac{d}{dt} P(\sigma, t) \\ \sum_{\sigma} \frac{d}{dt} P(\sigma, t) &= \frac{d}{dt} \sum_{\sigma} P(\sigma, t) = \frac{d}{dt} 1 = 0. \end{aligned} \quad (4.3.3)$$

Utilizando a equação mestra (2.5.5), temos

$$\frac{dS(t)}{dt} = - \sum_{\sigma} \sum_i \ln P(\sigma, t) K(\sigma, \sigma^i), \quad (4.3.4)$$

onde $K(\sigma, \sigma^i)$ é dado por (3.3.1).

Agora, fazendo o seguinte artifício

$$\frac{dS(t)}{dt} = - \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_i \ln P(\sigma, t) K(\sigma, \sigma^i) - \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_i \ln P(\sigma, t) K(\sigma, \sigma^i), \quad (4.3.5)$$

e usando que (apêndice B)

$$\sum_{\sigma} \ln P(\sigma, t) K(\sigma, \sigma^i) = - \sum_{\sigma} \ln P(\sigma^i, t) K(\sigma, \sigma^i), \quad (4.3.6)$$

temos

$$\frac{dS(t)}{dt} = -\frac{1}{2} \sum_i \sum_{\sigma} \ln P(\sigma, t) K(\sigma, \sigma^i) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\sigma} \ln P(\sigma^i, t) K(\sigma, \sigma^i), \quad (4.3.7)$$

portanto

$$\frac{dS(t)}{dt} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\sigma} \ln \frac{P(\sigma^i, t)}{P(\sigma, t)} K(\sigma, \sigma^i). \quad (4.3.8)$$

Adicionando a equação (4.3.8) o seguinte termo nulo

$$\frac{1}{2} \sum_i \sum_{\sigma} \ln \frac{w_i(\sigma^i)}{w_i(\sigma)} K(\sigma, \sigma^i) - \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\sigma} \ln \frac{w_i(\sigma^i)}{w_i(\sigma)} K(\sigma, \sigma^i), \quad (4.3.9)$$

temos

$$\begin{aligned} \frac{dS(t)}{dt} = & \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\sigma} \ln \frac{P(\sigma^i, t)}{P(\sigma, t)} K(\sigma, \sigma^i) + \\ & + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\sigma} \ln \frac{w_i(\sigma^i)}{w_i(\sigma)} K(\sigma, \sigma^i) - \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\sigma} \ln \frac{w_i(\sigma^i)}{w_i(\sigma)} K(\sigma, \sigma^i), \end{aligned} \quad (4.3.10)$$

portanto

$$\frac{dS(t)}{dt} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\sigma} \ln \frac{w_i(\sigma^i) P(\sigma^i, t)}{w_i(\sigma) P(\sigma, t)} K(\sigma, \sigma^i) - \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\sigma} \ln \frac{w_i(\sigma^i)}{w_i(\sigma)} K(\sigma, \sigma^i). \quad (4.3.11)$$

Comparando esse resultado com (4.1.1) temos

$$\Pi = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\sigma} \ln \frac{w_i(\sigma^i) P(\sigma^i, t)}{w_i(\sigma) P(\sigma, t)} [w_i(\sigma^i) P(\sigma^i, t) - w_i(\sigma) P(\sigma, t)] \quad (4.3.12)$$

e

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\sigma} \ln \frac{w_i(\sigma^i)}{w_i(\sigma)} [w_i(\sigma^i) P(\sigma^i, t) - w_i(\sigma) P(\sigma, t)]. \quad (4.3.13)$$

Para o cálculo de Π utilizaremos o fluxo de entropia Φ , visto que no estado estacionário $\Pi = \Phi$. Entretanto, a expressão (4.3.13) não é adequada dependendo das técnicas utilizadas para a solução do problema. No caso, a aproximação de campo médio e principalmente as simulações de Monte Carlo requerem uma expressão mais simples para Φ . Para isso façamos

$$\Phi = \frac{1}{2} \left\{ \sum_i \sum_{\sigma} w_i(\sigma^i) P(\sigma^i, t) \ln \frac{w_i(\sigma^i)}{w_i(\sigma)} - \sum_i \sum_{\sigma} w_i(\sigma) P(\sigma, t) \ln \frac{w_i(\sigma^i)}{w_i(\sigma)} \right\}. \quad (4.3.14)$$

Usando o fato de que

$$\sum_{\sigma} f(\sigma^i) g(\sigma) = \sum_{\sigma} f(\sigma) g(\sigma^i), \quad (4.3.15)$$

é valido para qualquer função, podemos escrever

$$\sum_i \sum_{\sigma} w_i(\sigma^i) P(\sigma^i, t) \ln \frac{w_i(\sigma^i)}{w_i(\sigma)} = \sum_i \sum_{\sigma} w_i(\sigma) P(\sigma, t) \ln \frac{w_i(\sigma)}{w_i(\sigma^i)}, \quad (4.3.16)$$

com isso a equação (4.3.14) se torna

$$\begin{aligned} \Phi &= \frac{1}{2} \left\{ \sum_i \sum_{\sigma} w_i(\sigma) P(\sigma, t) \ln \frac{w_i(\sigma)}{w_i(\sigma^i)} + \sum_i \sum_{\sigma} w_i(\sigma) P(\sigma, t) \ln \frac{w_i(\sigma)}{w_i(\sigma^i)} \right\} \\ &= \sum_i \sum_{\sigma} w_i(\sigma) P(\sigma, t) \ln \frac{w_i(\sigma)}{w_i(\sigma^i)} \rightarrow \\ \Phi &= \sum_i \left\langle w_i(\sigma) \ln \frac{w_i(\sigma)}{w_i(\sigma^i)} \right\rangle. \end{aligned} \quad (4.3.17)$$

Então finalmente obtemos a expressão para o fluxo de entropia no regime estacionário. Será a partir dessa expressão (que é equivalente a expressão (4.3.12)) que a produção de entropia será avaliada tanto em aproximações de campo médio, quanto em simulações de MC.

É importante frisar que a forma do fluxo de entropia não é única [43], pois ela depende da dinâmica a qual o sistema está sujeito. Assim, outras definições podem ser encontradas em outros modelos estocásticos como o modelo de contato com mutação ou aqueles que obedecem à equação de Fokker-Planck [44], [45], [46].

Capítulo 5

5. Métodos

Em inúmeros modelos da mecânica estatística não se tem uma solução fechada. Isso pode ocorrer tanto pela falta de uma ferramenta matemática eficiente ou até mesmo pela simples insolubilidade do problema. Por essa razão, alguns métodos aproximativos são utilizados visando compreender melhor o modelo em estudo. Esses métodos raramente conduzem à solução exata, mas são capazes de prever resultados importantes. Exemplos são os estudos da transição de fase entre líquido e gás, feitos por van der Waals, e o desaparecimento da magnetização espontânea de uma amostra de um ferromagneto a altas temperaturas realizado por P. Weiss. Ambos os casos são expressão de uma mesma teoria de campo médio.

Em contrapartida aos métodos aproximativos tem-se a busca por resultados tão precisos quanto possíveis sem a utilização de expressões analíticas complexas, mas sim por meio de resultados numéricos. Isso é possível através de técnicas computacionais, sendo as simulações de Monte Carlo uma delas. Entretanto, essas simulações são obtidas para um sistema de tamanho finito. Assim, o limite termodinâmico só pode ser obtido a partir da teoria de escala finita, a qual permite extrapolar os resultados obtidos para redes de tamanho infinito.

A teoria de campo médio e as simulações de Monte Carlo são duas ferramentas importantes que permitem em conjunto estudar modelos estatísticos e extrair informações destes. Mas em alguns casos uma técnica é mais adequada que a outra. Um exemplo disso seria a escolha entre uma aproximação de campo médio frente a uma simulação com alto o custo computacional. Em outros casos torna-se interessante fazer uma comparação entre as duas técnicas. Nessa situação os resultados numéricos têm mais aceitabilidade que os aproximados. De qualquer forma, tanto as aproximações de campo médio quanto as simulações de Monte Carlo são utilizadas no momento em que não se consegue obter com facilidade uma fórmula explícita para a solução do problema.

5.1 Aproximação de campo médio

Na tentativa de solucionar um sistema interagente de difícil tratamento, cuja Hamiltoniana e energia livre são respectivamente H e F , pode-se optar por modelá-lo, tornando-o mais simples e obrigatoriamente solúvel. Nessa mudança haverá alteração nos valores da hamiltoniana e na energia livre, que passarão a ser H_0 e F_0 , respectivamente. Assim, a imprecisão no resultado obtido será tanto maior quanto menos adequado for o modelo adotado. Além disso, seria necessário um parâmetro capaz de corrigir o modelo escolhido de maneira que as discrepâncias entre este e o original sejam reduzidas.

Uma forma de otimizar a escolha de um modelo consiste em utilizar um resultado da teoria de perturbação da mecânica estatística, que corrige, em primeira

ordem, o potencial de Helmholtz do modelo escolhido. Tal procedimento pode ser realizado considerando a desigualdade de Bogoliubov

$$F \leq \Psi = F_0 + \langle H - H_0 \rangle_0, \quad (5.1.1)$$

onde

$$\langle H - H_0 \rangle_0 = \frac{(H - H_0)e^{-\beta H_0}}{\sum_{H_0} e^{-\beta H_0}}. \quad (5.1.2)$$

A teoria de campo médio atribui a energia livre F o valor mínimo de Ψ em relação a um parâmetro λ , relacionado com a hamiltoniana de tentativa H_0 , ou seja

$$F = \min_{\lambda} \{\Psi\}. \quad (5.1.3)$$

Aplicações desse resultado podem ser vistas em [10], [47] e [48].

Em paralelo aos resultados de campo médio, há a teoria de Landau [49], na qual a energia livre é expandida numa série de potências do parâmetro de ordem do sistema que guardam uma relação de simetria com esse. Por exemplo, no modelo de Ising não há distinção no valor da magnetização se todos os spins forem invertidos. Assim, sua energia livre só poderá ter termos pares da magnetização, que é o parâmetro de ordem.

A teoria de Landau unifica dois resultados importantes da teoria de campo médio que tratam de transições de fases: a teoria de van der Waals para a transição líquido-gás e a teoria magnética de Pierre Weiss. Nesse último exemplo, tem-se uma rede formada por spins cuja interação com os demais é trocada pela ação de um campo magnético médio proporcional ao resto da rede. Os spins são, nesse modelo, descorrelacionados.

É necessário não esquecer que algumas aproximações de campo médio não admitem flutuações no sistema, devido sua correção em primeira ordem. Assim, se houver uma correlação entre os spins de um sistema magnético, por exemplo, a teoria de campo médio poderá falhar consideravelmente. A teoria de Landau sofre a mesma restrição. A aproximação de campo médio será tão melhor quanto maior for o número de primeiros vizinhos ou o alcance da interação na rede, correspondendo a solução exata quando essas duas condições tornam-se infinitas.

Dessa forma, não podemos enxergar a teoria de campo médio como ineficaz, pois enquanto a complexidade de um sistema aumenta juntamente com a dimensão ao qual ele está definido, nesse mesmo limite a teoria de campo médio reproduz resultados mais confiáveis.

Aproximação de campo médio de Weiss

A aproximação que faremos aqui para o modelo de spins está dentro do contexto da chamada aproximação de campo médio por Weiss em 1907 [50].

Consideremos que um spin central sofre a ação de um campo médio criado pelo restante da rede. Para mostrar a fragilidade dessa aproximação, vamos considerar o modelo de spins de Ising sujeito a uma dinâmica de Glauber com probabilidade de inversão dada por (3.3.2). Utilizando a equação (2.5.14) podemos escrever a equação para a variação temporal do valor médio $\langle \sigma_i \rangle$

$$\frac{d\langle \sigma_i \rangle}{dt} = -\langle \sigma_i \rangle + \left\langle \tanh \left[\beta \left(\sum_{\delta} \sigma_{i+\delta} \right) \right] \right\rangle. \quad (5.1.4)$$

As flutuações são desprezadas através da seguinte troca

$$\left\langle \tanh \left[\beta \left(\sum_{\delta} \sigma_{i+\delta} \right) \right] \right\rangle \approx \tanh \left[\beta \left\langle \sum_{\delta} \sigma_{i+\delta} \right\rangle \right]. \quad (5.1.5)$$

Supondo ainda uma invariância translacional no parâmetro de ordem, de maneira que o seu valor não dependerá da sua localização na rede, podemos fazer $\langle \sigma_i \rangle = m$. Assim, no estado estacionário teremos

$$m = \tanh(\beta z m). \quad (5.1.6)$$

Nessa expressão, z é o número de primeiros vizinhos de um dado sítio. Numa cadeia linear e numa rede quadrada teremos respectivamente $z = 2$ e $z = 4$. A solução da equação transcendental acima é feita graficamente pela intersecção das funções $f(m) = m$ e $g(m) = \tanh(\beta z m)$.

Figura 5. A intersecção entre $f(m)$ e $g(m)$ só ocorre para $T < T_C$, pois nesse limite o sistema se encontra no estado ferromagnético. Por outro lado, o estado paramagnético ocorre quando $T > T_C$, pois nesse caso a intersecção se dá em $m = 0$.

Só há solução não trivial ($m \neq 0$) se houver intersecção entre as duas curvas $f(m)$ e $g(m)$. O limite para esse encontro das curvas é obtido igualando a derivada de cada uma das funções quando $m \rightarrow 0$. Nesse caso, de $g(m)$ pode ser aproximada por

$$g(m) \approx \beta z m. \quad (5.1.7)$$

Assim, nesse limite

$$\frac{df(m)}{dm} = \frac{dg(m)}{dm} \rightarrow \beta z = 1 \therefore T_c = z. \quad (5.1.8)$$

Na tabela 1 há uma comparação entre o resultado (5.1.8) e os valores exatos (e/ou obtidos por simulações de Monte Carlo) para o modelo de Ising definido em diferentes redes.

Tabela 1. Temperatura crítica do modelo de Ising (num sistema de unidade onde $\frac{J}{k_B} = 1$)

Número z de primeiros vizinhos (número de coordenação da rede)	Temperatura crítica (obtida a partir da aproximação de campo médio simples)	Temperatura crítica do modelo de Ising (valor exato e / ou obtido por simulações de Monte Carlo)
$z = 2$ (cadeia linear)	2	0 (cadeia linear)
$z = 4$ (rede quadrada)	4	2,269 (rede quadrada) ^(a)
$z = 6$ (rede cúbica)	6	4,511 (rede cúbica) ^(b)

$$(a) \quad \frac{k_B T_c}{J} = \frac{2}{\ln(1 + \sqrt{2})}, \text{ Eq. (3.1.3) [37]}$$

$$(b) \quad \frac{J}{k_B T_c} = 0,2216595 \pm 0,0000026 \text{ [51]}$$

A partir da tabela 1, vemos que os valores da temperatura crítica se aproximam do resultado exato com o aumento da dimensão do sistema. Entretanto, a aproximação erra consideravelmente em sugerir que há uma transição de fase quando $z = 2$, pois ela prevê uma temperatura crítica não nula. Além disso, para o modelo definido em duas dimensões, tal aproximação fornece um valor muito acima do exato, encontrado por Onsager (3.1.3). Isso ocorre pelo simples fato de se desprezar as flutuações espaciais, o que só pode ser feito quando não há correlação entre esses spins.

Entretanto, no ponto crítico as correlações divergem e por essa razão qualquer aproximação de campo médio apresentará discrepâncias com relação aos resultados exatos nas proximidades da temperatura crítica.

Seria interessante então usarmos uma aproximação um pouco mais sofisticada, que levasse em conta algumas correlações. Um exemplo seria a chamada aproximação de pares. Mas antes de apresentá-la, vamos obter o comportamento da magnetização nas proximidades do ponto crítico ainda usando a aproximação de campo médio de Weiss. O resultado que será obtido evidentemente não corresponderá a um valor exato. Entretanto ele não será diferente do que seria obtido pela aproximação de pares, pois essa última também despreza parte das correlações entre os spins. Para tanto, vamos expandir a energia livre em potências do parâmetro de ordem m . Como há uma simetria na magnetização, podemos escrever

$$F = F_0 + am^2 + bm^4. \quad (5.1.9)$$

Termos de ordem maiores podem ser desprezados, pois isso não irá alterar o comportamento de m . Se $a=0$, a energia livre será mínima apenas no estado paramagnético ($m=0$). Por outro lado, se $a < 0$, há dois mínimos em F , correspondendo a duas magnetizações $+m_0$ e $-m_0$ possíveis. Assim, o coeficiente a está relacionado com a temperatura crítica através de

$$a = \bar{a} \varepsilon \quad (5.1.10)$$

onde

$$\varepsilon = \frac{T - T_c}{T}. \quad (5.1.11)$$

Procurando o mínimo de F em relação a m , temos

$$\frac{dF}{dm} = 2\bar{a}\varepsilon m + 4bm^3 = 0 \rightarrow m = \sqrt{\frac{2\bar{a}(-\varepsilon)}{4b}}. \quad (5.1.12)$$

Como a magnetização é não nula quando $T < T_c$, então $\varepsilon < 0$. Assim, é necessário que $b > 0$. Resumidamente, o comportamento da magnetização nas proximidades do ponto crítico é

$$m \sim (-\varepsilon)^\beta \quad (5.1.13)$$

em que $\beta = 1/2$ é o expoente crítico associado à magnetização. Há outros expoentes críticos associados a outras grandezas. Entre esses, o expoente crítico γ associado à susceptibilidade magnética χ .

$$\chi \sim \varepsilon^{-\gamma}. \quad (5.1.14)$$

A susceptibilidade é dada por,

$$\chi = \left(\frac{\partial m}{\partial H} \right)_T. \quad (5.1.15)$$

Para obter uma expressão para χ é necessário adicionar um termo relativo à interação do sistema de spins com um campo externo H na energia livre (5.1.9),

$$F = F_0 - Hm + am^2 + bm^4. \quad (5.1.16)$$

Assim, mais uma vez encontramos no ponto de mínimo temos

$$\frac{dF}{dm} = -H + 2\bar{a}\epsilon m + 4bm^3 = 0 \rightarrow H = 2\bar{a}m\epsilon + 4bm^3. \quad (5.1.17)$$

Portanto,

$$\chi = \left(\frac{\partial m}{\partial H} \right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial H}{\partial m} \right)_T} = [(2\bar{a} - 12b)\epsilon]^{-1}. \quad (5.1.18)$$

A partir das equações (5.1.14) e (5.1.18) podemos verificar que na aproximação de campo médio a susceptibilidade do sistema de spins diverge no ponto crítico de acordo com $\chi \sim \epsilon^{-\gamma}$ e $\gamma = 1$.

Aos expoentes $\beta = 1/2$ e $\gamma = 1$ dão-se o nome de expoentes clássicos e eles só são válidos enquanto a teoria de campo médio for suficiente para modelar o sistema, o que só ocorre quando a dimensão deste for alta. Assim, para uma rede quadrada os expoentes serão outros. Para determiná-los serão necessárias as simulações de Monte Carlo juntamente com a teoria de escala finita.

Aproximação de campo médio por pares

Na aproximação de pares, como o próprio nome diz, se aceita apenas a correlação entre dois sítios. Isto é, as correlações de três ou mais sítios são escritas em termos das correlações de dois sítios e de um sítio. Para o caso de uma cadeia linear podemos considerar o “cluster”, mostrado na figura abaixo, constituído por um sítio central 0, no estado σ_0 , rodeado pelos sítios vizinhos 1 e 2, nos estados σ_1 e σ_2 , respectivamente, de maneira que uma configuração desse “cluster” é denotada por $\sigma = (\sigma_0, \sigma_1, \sigma_2)$.

A probabilidade associada é dada por [52]

$$P(\sigma_0, \sigma_1, \sigma_2) = \frac{p(\sigma_0, \sigma_1)p(\sigma_0, \sigma_2)}{p(\sigma_0)}. \quad (5.1.19)$$

As oito configurações possíveis para σ juntamente com as respectivas probabilidades, listadas na tabela 2 (Apêndice C), que serão utilizadas na próxima secção.

Para uma rede quadrada regular podemos analisar a probabilidade de um “cluster” constituído por um sítio central 0 no estado σ_0 , rodeado pelos sítios vizinhos 1, 2, 3 e 4 nos estados $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ e σ_4 , como ilustrado na figura abaixo.

A probabilidade associada à configuração $\sigma = (\sigma_0, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4)$ desse “cluster” é dada por,

$$P(\sigma_0, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4) = \frac{p(\sigma_0, \sigma_1)p(\sigma_0, \sigma_2)p(\sigma_0, \sigma_3)p(\sigma_0, \sigma_4)}{p(\sigma_0)^3}, \quad (5.1.20)$$

em que $P(\sigma_0)$ e $P(\sigma_0, \sigma_i)$, com $i = 1, 2, 3, 4$, são dados pelas equações (3.2.6) e (3.2.7) respectivamente. Como exemplo, mostramos a configuração abaixo.

Lembrando que essa rede é formada por duas sub-redes interpenetrantes, de magnetizações m_1 e m_2 , a probabilidade é

$$P(\sigma) = 6 \left(\frac{1 + m_1 - m_2 - r}{4} \right)^2 \left(\frac{1 + m_1 + m_2 + r}{4} \right)^2 \left(\frac{2}{1 + m_1} \right)^3. \quad (5.1.21)$$

Há dez configurações possíveis, que podem ser vistas na tabela 3 com suas respectivas probabilidades. Com elas, é possível obter a magnetização no estado estacionário usando as equações (2.5.14) e (3.3.2). Assim

$$\begin{aligned}\frac{d\langle\sigma_i\rangle}{dt} &= -2\langle\sigma_i w_i(\sigma)\rangle \\ &= -\langle\sigma_i\rangle + \left\langle p \tanh\left[\beta_A\left(\sum_{\delta}\sigma_{i+\delta}\right)\right] + q \tanh\left[\beta_B\left(\sum_{\delta}\sigma_{i+\delta}\right)\right] \right\rangle.\end{aligned}\quad (5.1.22)$$

Supondo $\langle\sigma_i\rangle = m$ para qualquer sítio da rede, teremos no estado estacionário

$$m = \left\langle p \tanh\left[\beta_A\left(\sum_{\delta}\sigma_{i+\delta}\right)\right] + q \tanh\left[\beta_B\left(\sum_{\delta}\sigma_{i+\delta}\right)\right] \right\rangle. \quad (5.1.23)$$

Com as probabilidades da tabela 3 (Apêndice D), encontramos

$$\begin{aligned}m &= (P_1 + P_2 - P_9 - P_{10})[p \tanh(4\beta_A) + q \tanh(4\beta_B)] + \\ &+ (P_3 + P_4 - P_7 - P_8)[p \tanh(2\beta_A) + q \tanh(2\beta_B)].\end{aligned}\quad (5.1.24)$$

A correlação de pares também pode ser encontrada da mesma forma. Para isso, partimos da equação (2.5.15). Assim,

$$\begin{aligned}\frac{d\langle\sigma_i\sigma_j\rangle}{dt} &= -2\langle\sigma_i\sigma_j w_i(\sigma)\rangle - 2\langle\sigma_i\sigma_j w_j(\sigma)\rangle \\ &= -\langle\sigma_i\sigma_j\rangle + \\ &+ \left\langle \sigma_j \left\{ p \tanh\left[\beta_A\left(\sum_{\delta}\sigma_{i+\delta}\right)\right] + q \tanh\left[\beta_B\left(\sum_{\delta}\sigma_{i+\delta}\right)\right] \right\} \right\rangle + \\ &+ \left\langle \sigma_i \left\{ p \tanh\left[\beta_A\left(\sum_{\delta}\sigma_{j+\delta}\right)\right] + q \tanh\left[\beta_B\left(\sum_{\delta}\sigma_{j+\delta}\right)\right] \right\} \right\rangle.\end{aligned}\quad (5.1.25)$$

Mais uma vez, supondo uma invariância translacional no valor da correlação de pares de maneira que para qualquer sítio vizinho tenha-se $\langle\sigma_i\sigma_j\rangle = r$, obtemos no estado estacionário

$$r = (P_1 + P_2 + P_9 + P_{10})[p \tanh(4\beta_A) + q \tanh(4\beta_B)] +$$

$$+ (P_3 + P_4 + P_7 + P_8) \frac{[p \tanh(2\beta_A) + q \tanh(2\beta_B)]}{2}. \quad (5.1.26)$$

5.2 Simulações de Monte Carlo (MC)

As simulações computacionais surgiram evidentemente com a invenção dos computadores. Aliás, estes foram criados exatamente para estudar sistemas de partículas interagentes, dentre os quais se destacavam os processos estocásticos. Na década de 40, alguns cálculos iniciais permitiram obter resultados sobre a difusão de nêutrons em reações nucleares. Mas foi na década seguinte que se apresentou um método bastante eficiente para as análises numéricas: as simulações de Monte Carlo. Nessa técnica, com o uso de um gerador de números aleatórios, o sistema passa pelo seu espaço de configurações, que compõem um ensemble canônico. Assim, a média de uma dada função f é obtida a partir da probabilidade

$$\langle f \rangle = \frac{1}{Q} \sum_{\sigma} f_{\sigma} \exp(-\beta E(\sigma)) \quad (5.2.1)$$

com

$$Q = \sum_{\sigma} \exp(-\beta E(\sigma)). \quad (5.2.2)$$

A expressão acima sugere que o sistema passe por todos os estados σ sem haver preferência por alguns destes, e então a grandeza f é pesada pelo fator de (Boltzmann) com energia $E(\sigma)$. Dessa forma, muitas configurações com pouca probabilidade de ocorrência seriam levadas em conta na somatória, o que poderia tornar o método ineficiente ou até mesmo inviável. Assim, em vez das configurações serem geradas com probabilidade uniforme e em seguida utilizar o fator de Boltzmann para ponderar o resultado, a equação (5.2.1) é mais bem avaliada gerando-se configurações com probabilidade dada pela distribuição de Boltzmann e pesadas uniformemente. Conseqüentemente, as configurações mais prováveis aparecerão mais vezes.

Um método que descreve essa rotina é o chamado algoritmo de Metropolis [53], [54]. Nele, as configurações menos energéticas são privilegiadas em detrimento das menos estáveis. Matematicamente, o sistema passa do estado inicial σ para outro σ' com probabilidade $p(\sigma', \sigma)$ dada por

$$p(\sigma', \sigma) = 1 \quad \text{se} \quad E(\sigma') \leq E(\sigma). \quad (5.2.3)$$

ou

$$p(\sigma', \sigma) = \exp[-\beta(E(\sigma') - E(\sigma))] \quad \text{se} \quad E(\sigma') \geq E(\sigma). \quad (5.2.4)$$

A correlação entre essas duas configurações sucessivas deve ser a mínima possível para que o método de MC seja eficiente. Assim, após o processo se repetir n vezes, a média passa a ser estimada como

$$\langle f \rangle = \frac{\sum_{\sigma} f(\sigma)}{n}. \quad (5.2.5)$$

Na expressão (5.2.4) não há a presença da função (5.2.2). Isso poderia ser um desperdício, pois a função de partição contém todas as informações do sistema. Entretanto, seu cálculo pode ser bastante trabalhoso ou até mesmo impossível. Assim, no algoritmo de Metropolis a função de partição é eliminada, pois se trabalha com a razão de probabilidades. Isso é um benefício com fins práticos nas simulações de Monte Carlo para o modelo de Ising [11]. Se a diferença de energia for alta em (5.2.4), é provável que o sistema rejeite o estado σ' permanecendo no estado σ . Na média (5.2.5) acima, esse último estado deve ser recontado. Assim, se o sistema permanecer por muitas etapas numa dada configuração, esta será levada em conta na estimativa da média tantas vezes quanto o número de etapas.

O algoritmo de Metropolis não é a única alternativa para encontrar os estados estacionários de um sistema. No caso do modelo de Ising, pode-se utilizar a dinâmica de Glauber (3.2.3) em vez da prescrição dada por (5.2.3) e (5.2.4). Para tanto, um sítio da rede é escolhido aleatoriamente e em seguida é calculado o valor de $w_i(\sigma)$ dado por (3.2.3). Em seguida, gera-se um número aleatório ε entre 0 e 1. O sinal do sítio i é alterado apenas se $\varepsilon < w_i(\sigma)$. No caso de um modelo sujeito a duas dinâmicas de Glauber competitivas, pode-se utilizar a taxa de transição dada por (3.3.2)

Na seção 6.2 as simulações de Monte Carlo serão obtidas para o modelo sujeito a duas dinâmicas de Glauber competitivas utilizando a taxa de transição dada por (3.3.2).

5.3 Teoria de escala finita

Conforme foi mostrado através da teoria de Landau, nas proximidades do ponto crítico a magnetização se comporta como

$$m \sim |\varepsilon|^\beta, \quad (5.3.1)$$

em que β é o expoente crítico associado à magnetização e $\varepsilon = (T - T_c)/T_c$ é o desvio na temperatura com relação a temperatura crítica. Porém, essa magnetização é uma grandeza macroscópica, de maneira que ela se refere a um sistema infinito. Por outro lado, as simulações de Monte Carlo são sempre obtidas para um tamanho L finito

de uma rede de spins, de forma que o limite termodinâmico é inatingível. Assim, nas simulações computacionais a magnetização não se anula na temperatura de Curie, mas apresenta um valor tão próximo de zero quanto maior for o tamanho do sistema. Dessa forma, os resultados numéricos precisam de uma ferramenta que possa extrapolar os valores de seus resultados para o limite termodinâmico.

Para tanto, admite-se que no ponto crítico uma relação de escala é obedecida pela magnetização $m = \langle x \rangle$, através da distribuição de probabilidades associada a x [12], [55]:

$$P_L(x) = L^{\frac{\beta}{\nu}} \bar{P} \left(L^{\frac{1}{\nu}} |\varepsilon|, L^{\frac{\beta}{\nu}} x \right). \quad (5.3.2)$$

Caso a transição no sistema não seja induzida pela temperatura e sim por outro parâmetro q , ε pode ser reescrita como

$$\varepsilon = \frac{q - q_c}{q}. \quad (5.3.3)$$

O expoente ν é o expoente crítico associado ao comprimento de correlação ξ . Para o sistema infinito, ou seja, no limite termodinâmico $L \rightarrow \infty$, o comprimento de correlação ξ diverge no ponto crítico e seu comportamento assintótico é dado por,

$$\xi \sim |\varepsilon|^{-\nu}. \quad (5.3.4)$$

Além disso, nas proximidades do ponto crítico o tamanho linear do sistema L se escala com o comprimento de correlação ξ . Dessa forma, $\bar{P}$ é independente de L , além de ser contínua e analítica na origem.

A partir de (5.3.2), podemos obter as relações de escala para os momentos $m_n(L)$ da distribuição, pois,

$$\begin{aligned} m_n(L) &= \langle x^n \rangle = \int x^n P_L(x) dx \\ &= L^{\frac{\beta}{\nu}} \int x^n \bar{P} \left(L^{\frac{1}{\nu}} |\varepsilon|, L^{\frac{\beta}{\nu}} x \right) dx. \end{aligned} \quad (5.3.5)$$

Fazendo a substituição $y = L^{\frac{\beta}{\nu}} x$, temos

$$m_n(L) = L^{\frac{-n\beta}{\nu}} \bar{m}_n \left(\varepsilon L^{\frac{1}{\nu}} \right) \quad (5.3.6)$$

onde

$$\overline{m}_n\left(\varepsilon L^{\frac{1}{\nu}}\right)=\int y^n \overline{P}\left(L^{\frac{1}{\nu}}|\varepsilon|, y\right) dy, \quad (5.3.7)$$

é uma função universal.

A partir do resultado acima, podemos escrever relações de escala para a magnetização e para a susceptibilidade como

$$m(L)=L^{\frac{-\beta}{\nu}} \overline{m}\left(\varepsilon L^{\frac{1}{\nu}}\right) \quad (5.3.8)$$

$$\chi(L)=L^{\frac{\gamma}{\nu}} \overline{\chi}\left(\varepsilon L^{\frac{1}{\nu}}\right). \quad (5.3.9)$$

em que $\overline{\chi}(x)$ e $\overline{m}(x)$ são funções universais e γ é o expoente crítico associado à susceptibilidade χ conforme definido em (5.1.14).

Os expoentes críticos β e γ podem ser obtidos calculando o logaritmo de cada lado das equações (5.3.8) e (5.3.9), respectivamente. Por exemplo, a partir da equação (5.3.8) podemos obter para $\varepsilon = 0$

$$\ln[m(L)]=\ln[m^*]-\frac{\beta}{\nu}\ln(L) \quad (m^* = \overline{m}(0)) \quad (5.3.10)$$

que é uma reta cujo coeficiente angular é β/ν . Não se pode esquecer que as relações acima só podem ser observadas no ponto crítico. Portanto, é necessário que este seja conhecido. Para tanto, utiliza-se o cumulante de Binder

$$U(L)=1-\frac{m(L)_4}{3[m(L)_2]^2}. \quad (5.3.11)$$

Substituindo (5.3.6) na expressão acima, encontramos

$$U^*=1-\frac{m_4^*}{3[m_2^*]^2}. \quad (5.3.12)$$

Assim, o cumulante apresenta um valor universal U^* no ponto crítico independente do tamanho L do sistema.

Utilizaremos as relações de escala finita definidas nessa seção para obter os expoentes críticos e analisar os estados estacionários de não-equilíbrio e as transições de fase de não-equilíbrio que ocorrem no nosso modelo irreversível

descrito na seção 3.3. Portanto, vamos partir do pressuposto de que as transições de fase de não-equilíbrio que ocorrem entre estados estacionários de não-equilíbrio desse modelo são caracterizadas por um comprimento de correlação que diverge no ponto crítico de acordo com a Eq. (5.3.4) e que isso nos permite assumir a expressão (5.3.2) e as relações de escala finita definidas nessa seção.

5.4 Comportamento crítico do fluxo de entropia

Na seção anterior, admitimos que tanto a magnetização quanto a susceptibilidade têm um comportamento assintótico bem definido e que obedecem no ponto crítico leis de escala. Da mesma forma, vamos partir da hipótese de que nas proximidades do ponto crítico o fluxo de entropia Φ , que no regime estacionário se iguala a produção de entropia Π , se comporta como

$$\Phi = \Phi_C + A_{\pm} |p - p_C|^{\zeta}. \quad (5.4.1)$$

em que p é um parâmetro de controle que induz a transição no sistema, p_C é o valor de p no ponto crítico e A é uma constante. Vamos admitir também que no ponto crítico o fluxo de entropia tem um valor limitado Φ_C e que sua derivada em função de p se comporte como

$$\frac{d\Phi}{dp} \sim |p - p_C|^{\zeta-1}, \quad (5.4.2)$$

Agora, há a possibilidade da derivada acima divergir no ponto crítico, bastando para isso que $\zeta \leq 1$.

Para uma função $f(\varepsilon) = \varepsilon^{\lambda}$, onde ε é dado por (5.3.3), o expoente crítico λ , quando existe, é

$$\lambda = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln f(\varepsilon)}{\ln \varepsilon}. \quad (5.4.3)$$

Assim, o expoente crítico de $d\Phi/dp$ será $\lambda = \zeta - 1$. Um caso particular se dá quando a divergência da função é logarítmica, a qual ocorre quando $\lambda = 0$. Se esse for o comportamento associado a $d\Phi/dp$ então as simulações de Monte Carlo devem permitir concluir que $\zeta \approx 1$.

No capítulo 6 apresentamos nossas simulações de Monte Carlo e análises do comportamento crítico do fluxo de entropia Φ , e, conseqüentemente, da produção de entropia estacionária.

Capítulo 6

6. Resultados

6.1 Aproximação de pares

Cadeia linear

O nosso modelo de spins sujeito a duas dinâmicas de Glauber é totalmente solúvel quando definido em uma dimensão, não sendo necessária nenhuma aproximação para avaliar a magnetização no estado estacionário. Para tanto, seja o “cluster” abaixo, composto por um sítio central 0 e seus primeiros vizinhos nos estados σ_1 e σ_2 , de maneira que $\sigma = (\sigma_0, \sigma_1, \sigma_2)$.

De acordo com a equação (3.3.2)

$$w_0(\sigma) = \frac{p}{2} \{1 - \sigma_0 \tanh[\beta_A(\sigma_1 + \sigma_2)]\} + \frac{q}{2} \{1 - \sigma_0 \tanh[\beta_B(\sigma_1 + \sigma_2)]\}. \quad (6.1.1)$$

Sabendo que $\sigma_0 = \pm 1$, podemos escrever

$$\tanh[\beta_{A(B)}(\sigma_1 + \sigma_2)] = \left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \right) \tanh(2\beta_{A(B)}), \quad (6.1.2)$$

com isso,

$$w_0(\sigma) = \frac{p}{2} \left[1 - \sigma_0 \left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \right) \tanh(2\beta_A) \right] + \frac{q}{2} \left[1 - \sigma_0 \left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \right) \tanh(2\beta_B) \right]. \quad (6.1.3)$$

A magnetização é avaliada aplicando a expressão acima na equação (2.5.14). Assim,

$$\frac{d\langle \sigma_0 \rangle}{dt} = -\langle \sigma_0 \rangle + \left(\frac{\langle \sigma_1 \rangle + \langle \sigma_2 \rangle}{2} \right) p \tanh(2\beta_A) + \left(\frac{\langle \sigma_1 \rangle + \langle \sigma_2 \rangle}{2} \right) q \tanh(2\beta_B). \quad (6.1.4)$$

Lembrando que $\langle \sigma_0 \rangle = m_1$ e $\langle \sigma_1 \rangle = \langle \sigma_2 \rangle = m_2$, vamos procurar soluções do tipo $m_1 = m_2 = 0$ (estado paramagnético), $m_1 = m_2 \neq 0$ (estado ferromagnético) e

$m_1 = -m_2 \neq 0$ (estado antiferromagnético). Para o caso ferromagnético fazamos $m_1 = m_2 = m$. Então no estado estacionário

$$m = m \underbrace{[p \tanh(2\beta_A) + q \tanh(2\beta_B)]}_{\gamma}. \quad (6.1.5)$$

Caso $\gamma \neq 1$, então $m = 0$, o que corresponde ao estado paramagnético. Entretanto, se $\gamma = 1$, então $m = 1$. Vamos analisar esse último caso com cuidado, para isso fazamos $\gamma = 1$, $y = \tanh(2\beta_A)$ e $x = \tanh(2\beta_B)$ na equação (6.1.5) para obtermos,

$$y = \frac{1}{1-q} - \left(\frac{q}{1-q} \right) x, \quad (6.1.6)$$

com $q \neq 1$ e $0 \leq (x, y) \leq 1$.

Na figura 6 mostramos y como função de x , definido na equação (6.1.6), para alguns valores de q , inclusive uma extrapolação para o caso $q = 1$.

Figura 6. Para qualquer valor de q , só há intersecção entre a reta $y = \frac{1}{1-q} - \left(\frac{q}{1-q} \right) x$

e a região $0 \leq (x, y) \leq 1$ (vide texto) no ponto $x = y = 1$, que corresponde a $T_A = T_B = 0$.

A região (x, y) é definida pelo quadrado de lado 1, e as curvas só passam pelo seu vértice $y = x = 1$, que corresponde a $T_A = T_B = 0$. Ou seja, no modelo definido em uma dimensão só há estado ferromagnético se ambas as temperaturas T_A e T_B forem

nulas. Esse resultado já é bem conhecido para $p = 0$, correspondente ao modelo de Ising sujeito a uma única dinâmica de Glauber.

O estado antiferromagnético se dá fazendo $m_1 = -m_2 = m$. Assim teremos

$$m = -m\gamma. \quad (6.1.7)$$

Haverá solução não nula se $\gamma = -1$, o que corresponde a $\beta_A = \beta_B = -\infty$.

Mais uma vez, o par de temperaturas corresponde a um limite assintótico. Dessa forma, não é possível obter um estado ordenado quando se tem uma cadeia linear de spins com interação de primeiros vizinhos. O estado estacionário será sempre paramagnético. Isso ocorre exatamente pelo fato da interação entre os spins ser de curto alcance, de maneira que ela não é capaz de ordenar o sistema e vencer a agitação térmica provocada pelos reservatórios, aos quais o sistema está em contato. Assim, basta que uma temperatura do par T_A e T_B seja não nula para que o estado seja desordenado. Dessa forma, podemos concluir que esse modelo não exhibe transição de fase quando definido em uma dimensão. Caso a interação entre os spins fosse de longo alcance seria possível ordenar o sistema quando este estivesse a temperaturas baixas, de maneira que uma transição de fase seria observada [56][57]. Resolvida a equação (2.5.14), partiremos para a (2.5.15), que trata da correlação de pares. Façamos a correlação entre σ_0 e σ_2

$$\frac{d\langle\sigma_0\sigma_2\rangle}{dt} = -2\langle\sigma_0\sigma_2w_0(\sigma)\rangle - 2\langle\sigma_0\sigma_2w_2(\sigma)\rangle. \quad (6.1.8)$$

A dinâmica $w_2(\sigma)$, de forma análoga a dada na equação (3.3.2), envolve a soma sobre os primeiros vizinhos de σ_2 , o que obriga-nos a usar um “cluster” maior que o inicial. Por outro lado, a simetria do modelo permite-nos escrever essa soma como se fosse sobre o sítio σ_0 . Assim,

$$\frac{d\langle\sigma_0\sigma_2\rangle}{dt} = -2\langle\sigma_0\sigma_2\rangle + \langle 1 + \sigma_1\sigma_2 \rangle \gamma. \quad (6.1.9)$$

No estado estacionário

$$r = (1 + \langle\sigma_1\sigma_2\rangle) \frac{\gamma}{2}. \quad (6.1.10)$$

O cálculo da média $\langle\sigma_1\sigma_2\rangle$ requer o conhecimento de $P(\sigma_0, \sigma_1, \sigma_2)$. Para tal, utilizaremos a aproximação de pares. Sabendo que o modelo apresenta um estado paramagnético, temos $m_1 = m_2 = 0$ nas equações (3.2.6) e (3.2.7)

$$p(\sigma_0) = \frac{1}{2} \quad (6.1.11)$$

$$p(\sigma_0, \sigma_{1(2)}) = \frac{1 + r\sigma_0, \sigma_{1(2)}}{4}. \quad (6.1.12)$$

Usando as probabilidades das 8 configurações da tabela 2, temos

$$\begin{aligned} \langle \sigma_1, \sigma_2 \rangle &= 4 \left(\frac{1+r}{4} \right)^2 + 4 \left(\frac{1-r}{4} \right)^2 - 8 \left(\frac{1+r}{4} \right) \left(\frac{1-r}{4} \right) \Rightarrow \\ \langle \sigma_1, \sigma_2 \rangle &= r^2. \end{aligned} \quad (6.1.13)$$

Substituindo a equação (6.1.13) na equação (6.1.10) obtemos

$$r = \frac{1}{\gamma} \left(1 - \sqrt{1 - \gamma^2} \right). \quad (6.1.14)$$

Figura 7. Correlação de pares r em função de γ para o modelo sujeito a duas dinâmicas de Glauber definido em uma dimensão. Para $\gamma = 1$ temos o estado ferromagnético no qual os spins estão altamente correlacionados.

De acordo com a figura 7, os spins estão altamente correlacionados no limite $\gamma \rightarrow 1$. Além disso, a derivada cresce continuamente até divergir no ponto $\gamma = 1$. Como não há transição de fase, essa derivada não apresenta uma descontinuidade. Apesar de dois reservatórios a temperaturas quaisquer estarem em contato com o modelo, nele não se observa estado de não equilíbrio. A prova disso está no

anulamento da corrente de probabilidade (3.3.1). Para tanto, vamos calcular a produção de entropia dada por (4.3.18) utilizando a aproximação de pares. Observamos inicialmente que na tabela 2 há apenas quatro configurações relevantes para esse cálculo, que são as duas primeiras e as duas últimas; nas demais o logaritmo se anulará devido $w_i(\sigma) = w_i(\sigma^i)$. Façamos primeiramente o cálculo de Φ para as duas primeiras configurações.

$$\begin{aligned}
& P_1 w_0(\sigma) \ln \frac{w_0(\sigma)}{w_0(\sigma^0)} + P_2 w_0(\sigma) \ln \frac{w_0(\sigma^0)}{w_0(\sigma)} \\
&= [P_1 w_0(\sigma) - P_2 w_0(\sigma)] \ln \frac{w_0(\sigma)}{w_0(\sigma^0)} \\
&= \left[\left(\frac{1+r}{4} \right)^2 (1-\gamma) - \left(\frac{1-r}{4} \right)^2 (1+\gamma) \right] \ln \frac{w_0(\sigma)}{w_0(\sigma^0)} \\
&= \left\{ \left(\frac{1+r}{4} \right)^2 - \left(\frac{1-r}{4} \right)^2 - \frac{1}{4} \underbrace{[(1+r)^2 + (1-r)^2]}_{r \text{ por (6.1.14)}} \frac{\gamma}{4} \right\} \ln \frac{w_0(\sigma)}{w_0(\sigma^0)} \\
&= 0
\end{aligned} \tag{6.1.15}$$

No segundo par de configurações temos

$$\begin{aligned}
& P_8 w_0(\sigma) \ln \frac{w_0(\sigma)}{w_0(\sigma^0)} + P_7 w_0(\sigma) \ln \frac{w_0(\sigma^0)}{w_0(\sigma)} \\
&= [P_8 w_0(\sigma) - P_7 w_0(\sigma)] \ln \frac{w_0(\sigma)}{w_0(\sigma^0)} \\
&= \left[\left(\frac{1+r}{4} \right)^2 (1-\gamma) - \left(\frac{1-r}{4} \right)^2 (1+\gamma) \right] \ln \frac{w_0(\sigma)}{w_0(\sigma^0)} \\
&= \left\{ \left(\frac{1+r}{4} \right)^2 - \left(\frac{1-r}{4} \right)^2 - \frac{1}{4} \underbrace{[(1+r)^2 + (1-r)^2]}_{r \text{ por (6.1.14)}} \frac{\gamma}{4} \right\} \ln \frac{w_0(\sigma)}{w_0(\sigma^0)} \\
&= 0
\end{aligned} \tag{6.1.16}$$

Assim, a produção de entropia é nula para o modelo definido em uma dimensão. Com base nesse resultado, deve ser possível fazer uma composição entre as duas temperaturas T_A e T_B de maneira que resultasse em uma única temperatura $T = 1/\beta$. Isso é obtido substituindo $\gamma = p \tanh(2\beta_A) + q \tanh(2\beta_B)$ na equação (6.1.3). Dessa forma, encontramos

$$w_0(\sigma) = \frac{1}{2} \left[1 - \left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \right) \sigma_0 \gamma \right] = \frac{1}{2} \left[1 - \left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \right) \sigma_0 \tanh(2\beta) \right]. \quad (6.1.17)$$

Agora fica claro entender o porquê do valor nulo do fluxo de entropia, pois nesse caso o sistema se comporta como se estivesse em contato com um único reservatório.

Rede quadrada

Na rede quadrada, cada sítio terá quatro primeiros vizinhos, o que impedirá de usarmos uma expressão semelhante a (6.1.2). Diferentemente do modelo definido em uma dimensão, temos a existência de estados estacionários de não-equilíbrio ferromagnéticos ($m_1 = m_2 = m \neq 0$) e antiferromagnéticos ($m_1 = -m_2 = m \neq 0$) além dos estados paramagnéticos ($m_1 = m_2 = 0$). Para o cálculo da magnetização m e da correlação de pares r será utilizada as expressões (5.1.24) e (5.1.26) juntamente com as probabilidades das configurações da tabela 3. Entretanto, para encontrarmos a linha de transição entre esses estados é necessário estudar a estabilidade dessas duas equações. Essa análise é feita em [7] e como resultado temos uma linha de transição dada por

$$p[17 \tanh(4\beta_A) + 20 \tanh(2\beta_A)] + q[17 \tanh(4\beta_B) + 20 \tanh(2\beta_B)] = \pm 27, \quad (6.1.18)$$

onde o sinal negativo corresponde às soluções antiferromagnéticas. Na expressão acima, um $q_{\text{crítico}}$ é encontrado a partir de um par de temperaturas fixas T_A e T_B .

As equações (5.1.24) e (5.1.26) estão acopladas, porém estas podem ser resolvidas graficamente procurando soluções conjuntas para m_1 , m_2 e r ; além disso, a equação (4.3.18) juntamente com os dados da tabela 3 permite calcular a produção de entropia para os estados estacionários de não-equilíbrio do modelo.

A partir da equação (6.1.18), constrói-se diagramas de fases. Para $T_B = 1$, o estado ferromagnético ocorre quando $T_A < 2/\ln 2$ para qualquer valor de q . Caso T_A divirja, esse estado ordenado só será possível para $q > 0,744$ (figura 8). Caso $T_A = 5$, há a passagem do estado paramagnético para o ferromagnético no ponto crítico $q_c = 0,467$ (figura 9). A correlação de pares aumenta abruptamente nas proximidades do ponto crítico (figura 10). Isso ocorre, pois o comprimento de correlação – distância dentro da qual os sítios estão muito correlacionados – diverge no ponto crítico. Na figura 11 temos o comportamento do fluxo de entropia. Observa-se que

essa grandeza é sempre positiva com exceção nos extremos $q = 0$ e $q = 1$, no qual ela se anula. Além disso, conforme a figura 12, há uma divergência na sua derivada exatamente nas proximidades do ponto crítico. Esses resultados estão em total acordo com o esperado. De fato o fluxo de entropia deve ser nula nesses pontos, pois apenas uma dinâmica de Glauber persiste no sistema, caracterizando um estado estacionário de equilíbrio em que conseqüentemente o balanceamento detalhado é satisfeito. Assim, não haverá fluxo de energia para caracterizar um estado de não equilíbrio. Além disso, nas proximidades do ponto crítico a transição de fase é assinalada por uma descontinuidade de primeira ordem na função Φ .

Tomando o limite $T_B \rightarrow \infty$, o diagrama de fase (figura 13) torna-se bastante diferente do anterior. Agora, se $T_A > 2/\ln 2$ o estado será necessariamente paramagnético. Caso $q > 0,271$, o estado será desordenada mesmo para $T_A = 0$. O estado ferromagnético ocorre numa região bem mais limitada, pois o reservatório B tenta desordenar os spins da rede pelo fato de estar a uma temperatura infinita. Da figura 14 a 25 observamos os mesmos comportamentos já citados acima, com a diferença que o sistema está caminhando do estado ordenado para o desordenado. Por outro lado, quando $T_A = 3$ (figuras 26 e 27) não se observa mais a magnetização espontânea e nem mesmo um comportamento crítico do fluxo de entropia. O mesmo pode ser quando $T_A = 4$ (figuras 28 e 29). Isso se dá, pois nesses limites não há mais transição de fase.

Finalmente, fazendo $\beta_B \rightarrow -\infty$, podemos observar no diagrama de fase da figura 30 o estado antiferromagnético. Ele é sempre alcançado se $q > 0,865$. Se, além disso, tivermos $T_A = 0$, estaremos no limite do modelo do votante majoritário. Nele também se observa a singularidade do fluxo de entropia no ponto crítico assim como o seu anulamento em $q = 0$ e $q = 1/2$, onde o balanceamento detalhado é satisfeito (Figura 31 a 34). É interessante observar se as funções acima também apresentaram o mesmo comportamento se elas estiverem em função da temperatura de um dos reservatórios, por exemplo, T_A . Para um T_B e q fixo, teremos uma temperatura T_A crítica. Na figura 13, há uma transição de fase no ponto $q = 0,146$ e $T_A = 2$ quando $T_B \rightarrow \infty$. As figuras 35 e 36 mostram com mais detalhes essa evolução. Nas figuras 37 e 39 tem-se $T_B \rightarrow \infty$, de maneira que a produção de entropia se anula no limite de altas temperaturas do reservatório A. Por outro lado, quando o reservatório A estiver a baixas temperaturas, a produção será estritamente positiva. No ponto crítico mais uma vez se observa uma singularidade no seu comportamento (figuras 38 e 40).

Apesar da aproximação de pares ser capaz de fornecer os resultados acima, ela o faz qualitativamente. Os valores dos parâmetros nos pontos críticos, tal como a temperatura de transição de fase, são superestimados por essa teoria. Evidentemente, essa aproximação é bem melhor que aquela feita por P. Weiss. Entretanto, nas proximidades do ponto crítico a aproximação de pares ainda fornece os chamados expoentes críticos clássicos. Isso nos limita a fazer conclusões mais profundas sobre o sistema quando este estiver sofrendo uma transição de fase. Para tanto, é necessário recorrermos às simulações computacionais.

Figura 8. Diagrama de fase obtido a partir da aproximação de pares quando $T_B = 1$. Os estados ferromagnéticos e paramagnéticos são representados por F e P respectivamente. Para $T_A = 5$, a transição de fase ocorre no ponto crítico $q_C = 0,467$.

Figura 9. Resultados obtidos a partir da aproximação de pares para a magnetização de uma das subredes (vide texto) como função de q quando $T_A = 5$ e $T_B = 1$. No ponto crítico $q_C = 0,467$ temos a transição de fase de não-equilíbrio para-ferromagnética.

Figura 10. Resultados obtidos a partir da aproximação de pares para a correlação de pares r em função de q quando $T_A = 5$ e $T_B = 1$. Para esse conjunto de parâmetros ocorre uma descontinuidade na primeira derivada no ponto crítico $q_C = 0,467$.

Figura 11. Resultados obtidos a partir da aproximação de pares. O fluxo de entropia Φ como função de q para $T_A = 5$ e $T_B = 1$ apresenta uma descontinuidade na primeira derivada no ponto crítico $q_C = 0,467$.

Figura 12. Resultados obtidos a partir da aproximação de pares. A derivada do fluxo de entropia em função de q para $T_A = 5$ e $T_B = 1$ é descontínua no ponto crítico $q_C = 0,467$.

Figura 13. Diagrama de fase obtido a partir da aproximação de pares quando $T_B \rightarrow \infty$. Os estados ferromagnéticos e paramagnéticos são representados por F e P respectivamente. Para $T_A = 0$, a transição de fase ocorre no ponto crítico $q_C = 0,271$.

Figura 14. Resultados obtidos a partir da aproximação de pares para a magnetização de uma das subredes (vide texto) como função de q quando $T_A = 0$ e $T_B \rightarrow \infty$. No ponto crítico $q_C = 0,271$ temos a transição ferro-paramagnético.

Figura 15. Resultados obtidos a partir da aproximação de pares. A correlação de pares r em função de q para $T_A = 0$ e $T_B \rightarrow \infty$ apresenta uma descontinuidade na primeira derivada no ponto crítico $q_C = 0,271$.

Figura 16. Resultados obtidos a partir da aproximação de pares. O fluxo de entropia Φ como função de q para $T_A = 0$ e $T_B \rightarrow \infty$ apresenta uma descontinuidade na primeira derivada no ponto crítico $q_C = 0,271$.

Figura 17. Resultados obtidos a partir da aproximação de pares. A derivada do fluxo de entropia com relação a q para $T_A = 0$ e $T_B \rightarrow \infty$ é descontínua no ponto crítico $q_C = 0,271$.

Figura 18. Resultados obtidos a partir da aproximação de pares para a magnetização de uma das subredes (vide texto) como função de q quando $T_A = 1$ e $T_B \rightarrow \infty$. No ponto crítico $q_C = 0,255$ temos a transição de fase cinética ferro-paramagnético.

Figura 19. Resultados obtidos a partir da aproximação de pares. A correlação de pares r em função de q para $T_A = 1$ e $T_B \rightarrow \infty$ apresenta uma descontinuidade na primeira derivada no ponto crítico $q_C = 0,255$.

Figura 20. Resultados obtidos a partir da aproximação de pares. O fluxo de entropia Φ como função de q para $T_A = 1$ e $T_B \rightarrow \infty$ apresenta uma descontinuidade na primeira derivada no ponto crítico $q_C = 0,255$.

Figura 21. Resultados obtidos a partir da aproximação de pares. A derivada do fluxo de entropia em função de q para $T_A = 1$ e $T_B \rightarrow \infty$ é descontínua no ponto crítico $q_C = 0,255$.

Figura 22. Resultados obtidos a partir da aproximação de pares para a magnetização de uma das subredes (vide texto) como função de q quando $T_A = 2$ e $T_B \rightarrow \infty$. No ponto crítico $q_c = 0,146$ temos a transição de fase cinética ferro-paramagnético.

Figura 23. Resultados obtidos a partir da aproximação de pares. A correlação de pares r em função de q quando $T_A = 2$ e $T_B \rightarrow \infty$ apresenta uma descontinuidade na primeira derivada no ponto crítico $q_c = 0,146$.

Figura 24. Resultados obtidos a partir da aproximação de pares. O fluxo de entropia Φ como função de q para $T_A = 2$ e $T_B \rightarrow \infty$ apresenta uma descontinuidade na primeira derivada no ponto crítico $q_C = 0,146$.

Figura 25. Resultados obtidos a partir da aproximação de pares. A derivada da produção de entropia em função de q para $T_A = 2$ e $T_B \rightarrow \infty$ é descontínua no ponto crítico $q = 0,146$.

Figura 26. Resultados obtidos a partir da aproximação de pares. A correlação de pares r para $T_A = 3$ e $T_B \rightarrow \infty$ não apresenta descontinuidade na primeira derivada pois $T_A > T_{\text{CRÍTICA}} = 2,88$.

Figura 27. Resultados obtidos a partir da aproximação de pares para o fluxo de entropia Φ quando $T_A = 3$ e $T_B \rightarrow \infty$. Nessa condição temos $T_A > T_{\text{CRÍTICA}} = 2,88$ e conseqüentemente não há transição de fase. Dessa forma, a função não apresenta descontinuidade em sua derivada.

Figura 28. Resultados obtidos a partir da aproximação de pares para a correlação de pares r quando $T_A = 4$ e $T_B \rightarrow \infty$.

Figura 29. Resultados obtidos a partir da aproximação de pares para o fluxo de entropia Φ quando $T_A = 4$ e $T_B \rightarrow \infty$. Não há descontinuidade na derivada da função, visto que não ocorre transição de fase.

Figura 30. Diagrama de fase obtido a partir da aproximação de pares quando $\beta_B \rightarrow -\infty$. Os estados ferromagnéticos, paramagnéticos e antiferromagnéticos são representados por F, P e A respectivamente. Para $T_A = 0$, temos o limite do modelo do votante majoritário cujos pontos críticos são $q_C = 0,135$ e $q_C = 0,865$.

Figura 31. Resultados obtidos a partir da aproximação de pares para a magnetização de uma das subredes (vide texto) como função de q quando $\beta_A \rightarrow \infty$ e $\beta_B \rightarrow -\infty$. Os estados ferromagnéticos ocorrem abaixo de $q_C = 0,135$.

Figura 32. Resultados obtidos a partir da aproximação de pares. A correlação de pares r em função de q para $\beta_A \rightarrow \infty$ e $\beta_B \rightarrow -\infty$ apresenta uma descontinuidade na primeira derivada no ponto crítico $q_C = 0,135$. Esse é o limite do modelo do votante majoritário.

Figura 33. Resultados obtidos a partir da aproximação de pares. O fluxo de entropia Φ como função de q para $\beta_A \rightarrow \infty$ e $\beta_B \rightarrow -\infty$ apresenta uma descontinuidade na primeira derivada no ponto crítico $q_C = 0,135$.

Figura 34. Resultados obtidos a partir da aproximação de pares. A derivada do fluxo de entropia com relação à q para $\beta_A \rightarrow \infty$ e $\beta_B \rightarrow -\infty$ é descontínua no ponto crítico $q_C = 0,135$.

Figura 35. Magnetização em função de T_A obtida a partir de aproximações de pares no limite $T_B \rightarrow \infty$ quando $q = 0,146$. Na temperatura crítica $T_A = 2,0$ há uma transição de fase entre o estado ferromagnético e paramagnético.

Figura 36. No limite $T_B \rightarrow \infty$, a aproximação de pares prevê uma divergência na primeira derivada da correlação de pares r na temperatura crítica $T_A = 2,0$ quando $q = 0,146$. Esse comportamento anômalo ocorre porque no ponto crítico os spins estão altamente correlacionados.

Figura 37. Resultados obtidos a partir de aproximações de pares para o fluxo de entropia Φ em função de T_A quando $q = 0,146$ e $T_B \rightarrow \infty$. No ponto crítico $T_A = 2,0$ há uma mudança descontínua na derivada da função.

Figura 38. A partir de aproximações de pares, a variação do fluxo de entropia em função da temperatura é descontínua no ponto crítico $T_A = 2,0$ quando $q = 0,146$ e $T_B \rightarrow \infty$. Essa divergência ocorre porque os spins tornam-se altamente correlacionados no ponto crítico.

Figura 39. Resultados obtidos a partir de aproximações de pares para o fluxo de entropia Φ em função de T_A quando $q = 0,27$ e $T_B \rightarrow \infty$. No ponto crítico $T_A = 0,5$ há uma mudança descontínua na derivada da função.

Figura 40. Resultados obtidos a partir de aproximações de pares para a derivada do fluxo de entropia Φ em função de T_A quando $q = 0,27$ e $T_B \rightarrow \infty$. No ponto crítico $T_A = 0,5$ há uma mudança descontínua na derivada da função.

6.2 Resultados de Monte Carlo

As simulações de MC constituem-se como uma grande ferramenta da mecânica estatística, pois os resultados numéricos possuem relevância frente aos aproximados. Essas foram feitas como se segue. Escolhia-se aleatoriamente a cada intervalo de tempo discreto um spin i em uma rede de tamanho L contendo $N = L \times L$ spins. Em seguida gerava-se um número aleatório ε que era comparado com a probabilidade de transição $w_i(\sigma)$ dada por (3.3.2), de maneira que o sinal do spin era invertido caso $\varepsilon < w_i(\sigma)$. O processo descrito foi repetido reiteradas vezes até que o sistema atinja o estado estacionário. Em média, descartavam-se os primeiros 10^6 passos de MC (um passo de Monte Carlo equivale a N iterações). Após essa etapa, para vários tamanhos de redes L , médias de grandezas, tais como a magnetização m por sítio, a susceptibilidade χ , o quarto cumulante U (também chamado de cumulante de Binder) e o fluxo de entropia Φ (que no estado estacionário se iguala a produção de entropia Π), foram determinados como função de $q (= 1 - p)$ e de T_A para alguns limites de T_B .

Semelhantemente aos resultados da seção anterior, os diagramas de fase apresentam os estados ferromagnéticos e paramagnéticos quando T_B está no intervalo $[0, \infty)$. Entretanto, as temperaturas de transição de fase entre esses dois estados apresentam valores um pouco menores do que aqueles estimados pela aproximação de campo de pares. Num caso particular, quando $q = 0$, a aproximação

de pares fornece $T_A = 2,885$, enquanto que os resultados numéricos dão $T_A = 2,265(5)$, concordando com o valor obtido pela solução exata $T_C \approx 2,269$ conforme (3.1.3). Observando os diagramas de fase das figuras 41 – 44, é possível que haja ainda uma transição de fase para $q > 0$, dependendo do limite tomado por T_B . Entretanto, essa transição não ocorre mais em $T_A = T_C$. Quando $T_B < T_C$ (figuras 41 e 42), temos uma temperatura de transição $T_A > T_C$. Por outro lado, se $T_B > T_C$ (figuras 43 e 44), ocorre $T_A < T_C$. Na figura 41, na qual $T_B = 0$, o estado é sempre ferromagnético se $q > 0,85$ para qualquer limite em T_A . Com o aumento na temperatura do reservatório B, este valor em q , para o qual o estado seja sempre ordenado, vai se aproximando da unidade chegando a $q = 1$ quando $T_B = T_C$. Para altas temperaturas em T_B o estado paramagnético é preponderante no diagrama de fase, tornando-se o único estado possível acima de $q = 0,1500(5)$ no limite $T_B \rightarrow \infty$ (figura 44).

Figura 41. Diagrama de fase obtido a partir de simulações de MC quando $T_B = 0$. As siglas F e P significam respectivamente os estados ferromagnéticos e paramagnéticos. Para $q = 0$ a transição de fase ocorre quando $T_A = 2,265(5)$.

Figura 42. Diagrama de fase obtido a partir de simulações de MC quando $T_B = 2,2$.

Figura 43. Diagrama de fase obtido a partir de simulações de MC quando $T_B = 2,3$.

Figura 44. Diagrama de fase obtido a partir de simulações de MC no limite $T_B \rightarrow \infty$. As siglas F e P significam respectivamente os estados ferromagnéticos e paramagnéticos. Quando $T_A = 0$, a transição de fase ocorre em $q = 0,1500(5)$.

Ainda nesse limite, a magnetização por sítio m varia com o parâmetro q . Na figura 45, essa grandeza decai tão mais acentuadamente quanto maior for o tamanho L da rede. A susceptibilidade χ , por outro lado, apresenta um máximo, mas que também cresce com o aumento da rede (figura 46). Nos dois casos, há um comportamento que se torna assintótico quando $L \rightarrow \infty$. Nesse limite termodinâmico a magnetização torna-se nula e a susceptibilidade diverge exatamente quando são avaliados num ponto crítico q_C . Não é possível estimar com precisão esse ponto crítico a partir de m e de χ , mesmo fazendo simulações com rede extremamente grandes. Pois há uma limitação física no computador. Além disso, o tempo para aquisição de um ponto seria muito longo. Assim, para que esse ponto crítico seja encontrado, utilizamos o resultado (5.3.12), o qual mostra que o cumulante de Binder $U_L(q)$ possui um valor universal U^* , que independe do tamanho da rede. Na figura 47, a intersecção das curvas de diferentes tamanhos L mostra $U^* = 0,615(5)$. Nela, estimamos o ponto crítico em $q_C = 0,1500(5)$. Ao contrário do cumulante de Binder, a magnetização e a susceptibilidade não apresentam valores universais no ponto crítico. Bem pelo contrário, pois nesse ponto o valor dessas grandezas guarda uma relação de escala com o tamanho do sistema através de expoentes críticos, conforme (5.3.8) e (5.3.9). No modelo de Ising de equilíbrio em duas dimensões tem-se $\nu = 1$. Utilizamos esse resultado para o nosso modelo uma vez que a dinâmica (3.3.2) apresenta simetria de inversão. Assim, nas figuras 48 e 49, encontramos, para a magnetização e susceptibilidade respectivamente, $\beta = 0,124(1)$ e $\gamma = 1,76(1)$, os quais estão de acordo com os valores esperados $\beta = 0,125$ e $\gamma = 1,75$. Esses expoentes mostram que

apesar do modelo estudado ser de não equilíbrio ele continua pertencendo a classe de universalidade de Ising. [58].

Como vimos, nas proximidades do ponto crítico o sistema tende a um comportamento assintótico quando o tamanho do sistema aumenta. Isso significa que num pequeno intervalo do parâmetro q haverá uma grande variação das grandezas acima, o que produz uma incerteza nos valores destes. Essa incerteza cresce não apenas com o aumento do tamanho da rede, mas também com a diminuição da acurácia do valor q_c . Portanto, é imprescindível uma maior precisão no valor do ponto crítico quando se trabalha com redes maiores. Por essa razão, os valores dos expoentes críticos acima apresentam uma incerteza.

Finalmente, o fluxo de entropia é apresentado na figura 50 para $T_B \rightarrow \infty$. Em todo o intervalo, Φ é estritamente positivo com exceção nos pontos $q = 0$ e $q = 1$, nos quais se anula. De fato, esse anulamento é previsto, pois nesses valores extremos de q o sistema está em contato com apenas um reservatório, o que implica num estado de equilíbrio. Além disso, nas proximidades do ponto crítico temos também um comportamento que parece se tornar assintótico no limite termodinâmico. De fato, o máximo da derivada dessa função em relação ao parâmetro q parece divergir quando $L \rightarrow \infty$ (figura 51). A figura 52 sugere que essa divergência seja logarítmica com o tamanho da rede L . Assim, o expoente crítico associado é $\zeta \approx 1$.

Figura 45. Magnetização m versus q obtida a partir de simulações de MC no limite $T_B \rightarrow \infty$ e $T_A = 0$. Com o aumento do tamanho da rede L , a magnetização decai mais rapidamente nas proximidades do ponto crítico $q_c = 0,1500(5)$.

Figura 46. Susceptibilidade χ versus q obtida a partir de simulações de MC no limite $T_B \rightarrow \infty$ e $T_A = 0$. O valor máximo da susceptibilidade apresenta um máximo que é tão mais acentuado e ocorre tão mais próximo ao ponto crítico $q_C = 0,1500(5)$ quanto maior for o tamanho da rede L .

Figura 47. Cumulante de Binder U versus q obtido a partir de simulações de MC no limite $T_B \rightarrow \infty$ e $T_A = 0$. Independente do tamanho L da rede, o cumulante de Binder apresenta o valor universal $U^* = 0,615(5)$ exatamente no ponto crítico $q_C = 0,1500(5)$. É a partir do cruzamento dessas curvas que se determina o ponto crítico q_C de transição de fase.

Figura 48. O logaritmo da magnetização m^* no ponto crítico carrega uma relação linear com o logaritmo do tamanho L da rede, cujo módulo do coeficiente angular é o expoente crítico $\beta = 0,124(1)$. Esse valor está de acordo com o previsto $\beta = 0,125$.

Figura 49. O logaritmo da susceptibilidade χ^* no ponto crítico carrega uma relação linear com o logaritmo do tamanho L da rede. O coeficiente angular da respectiva reta é o expoente crítico $\gamma = 0,176(1)$. Esse valor está de acordo com o previsto $\gamma = 0,175$.

Figura 50. O fluxo de entropia Φ versus q obtido a partir de simulações de Monte Carlo no limite $T_B \rightarrow \infty$ e $T_A = 0$. Nas proximidades do ponto crítico $q_c = 0,1500(5)$ a função parece divergir sua derivada com o aumento do tamanho L da rede.

Figura 51. Derivada do fluxo de entropia Φ versus q obtida a partir da figura 50. A função parece divergir no ponto crítico com o aumento do tamanho L da rede.

Figura 52. O máximo valor da derivada de Φ em função de q parece crescer com o logaritmo do tamanho L da rede. Essa divergência é do tipo logarítmica e o expoente crítico associado é $\zeta \approx 1$.

Estudamos as mesmas grandezas acima agora como função de T_A para um valor fixo para q quando $T_B = 1$. No diagrama de fase da figura 53, a transição de fase ocorre em $T_A = 3,300(5)$ quando $q = 0,50$. A magnetização, a susceptibilidade e o cumulante apresentam o mesmo comportamento já descrito anteriormente (figura 54, 55 e 56). O fluxo de entropia, por outro lado, se anula somente quando $T_A = 1$, pois nesse limite o sistema se encontra no estado de equilíbrio. Para outras temperaturas do reservatório A, o fluxo será sempre positivo, visto que $T_A \neq T_B$ e $q \neq 0$ (figura 57). Novamente, há um comportamento singular dessa função nas proximidades do ponto crítico (figura 58), cujo expoente crítico é novamente $\zeta \approx 1$ (figura 59).

Passando agora para o limite $\beta_B \rightarrow -\infty$, observamos a presença do estado antiferromagnético (figura 60) quando $q \geq 0,9250(5)$. Esse limite em T_B pode se interpretado como estando o sistema em contato com o reservatório A a uma temperatura variável T_A (desde zero até infinito) e recebendo fluxo de energia de um outro reservatório B. Como a interação na rede é ferromagnética, visto que $J = 1$ em (3.1.1), o estado antiferromagnético só ocorre quando esse fluxo de energia for alto.

Figura 53. Diagrama de fase obtido a partir de simulações de MC no limite $T_B = 1$. A linha pontilhada representa a passagem do estado ferromagnético para o paramagnético quando $q = 0,50$ cuja temperatura de transição é $T_A = 3,300(5)$.

Figura 54. Magnetização m versus T_A obtida a partir de simulações de MC no limite $T_B = 1$ quando $q = 0,50$. No limite $L \rightarrow \infty$ a magnetização parece se anular na temperatura crítica $T_A = 3,300(5)$.

Figura 55. Susceptibilidade χ versus T_A obtida a partir de simulações de MC no limite $T_B = 1$ quando $q = 0,50$. No limite $L \rightarrow \infty$ a susceptibilidade parece divergir na temperatura crítica $T_A = 3,300(5)$.

Figura 56. Cumulante de Binder U versus T_A obtido a partir de simulações de MC no limite $T_B = 1$ para vários tamanhos L de rede quando $q = 0,50$. A partir da intersecção das curvas encontramos a temperatura crítica $T_A = 3,300(5)$.

Figura 57. Produção de entropia Φ versus temperatura T_A obtida a partir de simulações de MC para $T_B = 1$ quando $q = 0,50$. No limite $L \rightarrow \infty$ a função parece apresentar uma descontinuidade em sua primeira derivada no ponto crítico $T_A = 3,300(5)$.

Figura 58. Derivada do fluxo entropia Φ em função da temperatura T_A obtida a partir da figura 57. A função parece divergir no ponto crítico $T_A = 3,300(5)$ com o aumento do tamanho da rede L .

Figura 59. O máximo valor da derivada de Φ em função de T_A parece crescer com o logaritmo do tamanho L da rede de maneira que divergência será do tipo logarítmica e o expoente crítico associado é $\zeta \approx 1$.

Figura 60. Diagrama de fase obtido a partir de simulações de MC no limite $\beta_B \rightarrow -\infty$. Quando $T_A = 0$, a transição para o estado paramagnético e antiferromagnético ocorre respectivamente nos pontos $q_C = 0,0750(5)$ e $q_C = 0,9250(5)$.

Fazendo os limites $T_A = 0$ e $T_B \rightarrow -\infty$, temos o modelo do votante majoritário. Os resultados das figuras 61 – 66 já são conhecidos e estão de acordo com os apresentados em [9].

Figura 61. Magnetização m versus q obtida a partir de simulações de MC para o modelo do votante majoritário. No limite $L \rightarrow \infty$ a magnetização parece se anular no ponto crítico $q = 0,0750(5)$.

Figura 62. Susceptibilidade χ versus q obtida a partir de simulações de MC para o modelo do votante majoritário. No limite $L \rightarrow \infty$ a susceptibilidade parece divergir no ponto crítico $q_c = 0,0750(5)$.

Figura 63. Cumulante de Binder U versus q obtido a partir de simulações de MC para o modelo do votante majoritário. A partir da intersecção das curvas encontramos $q_c = 0,0750(5)$.

Figura 64. Produção de entropia Φ versus T_A obtida a partir de simulações de MC para o modelo do votante majoritário.

Figura 65. Derivada da produção entropia Φ em função de q obtida a partir da figura 64. A função parece divergir no ponto crítico com o aumento do tamanho da rede L .

Figura 66. O máximo valor da derivada de Φ em função de q parece crescer com o logaritmo do tamanho L da rede. Essa divergência é do tipo logarítmica e o expoente crítico associado é $\zeta \approx 1$.

Capítulo 7

7. Conclusão

Estudamos um modelo markoviano de spins com interação de primeiros vizinhos sujeitos a duas dinâmicas de Glauber, as quais simulam o contato do sistema com dois banhos térmicos a temperaturas diferentes. Caso um dos reservatórios deixe de atuar sobre o sistema, ou quando ambos estiverem com a mesma temperatura, teremos um estado estacionário de equilíbrio correspondente ao modelo de Ising. Nesse caso, o balanceamento detalhado é satisfeito e como consequência não há corrente de probabilidade no estado estacionário. Além disso, nesse regime é possível construir uma hamiltoniana que está diretamente relacionada com a probabilidade estacionária do espaço das configurações do sistema. A existência dessa hamiltoniana implica que no estado estacionário uma variação sofrida pelo sistema não depende do caminho traçado por esse, mas tão somente do estado inicial e final.

Se por outro lado houver diferença na temperatura entre os dois reservatórios, o estado estacionário será de não-equilíbrio. Assim, o balanceamento detalhado deixa de ser satisfeito para dar lugar a uma corrente de probabilidade não nula. Essa corrente caracteriza um fluxo de energia pelo qual o sistema é atravessado. Por conta disso, não temos mais uma hamiltoniana que forneça alguma lei de conservação. A falta desse operador produz uma função ação que revela a perda de simetria nos trajetos do sistema pelo seu espaço de configurações durante o estado estacionário, de maneira que as mudanças sofridas por este dependem do caminho percorrido, e não apenas do estado inicial e final.

Uma das maiores consequências da falta de reversibilidade microscópica é a existência da produção de entropia, cuja característica primordial é ser estritamente positiva e estável no estado estacionário de não-equilíbrio. Sua definição, por outro lado, ainda não é única, sendo dependente do modelo em questão. No nosso caso, (sistema descrito pela equação mestra), ela se relaciona com o fluxo oriundo da corrente de probabilidade não nula e da função ação, as quais juntas representam a existência de uma irreversibilidade no sistema. O fluxo de entropia, que representa a variação da entropia do sistema devido a processos com o meio externo (troca de calor, por exemplo), não possui as mesmas restrições de positividade da produção de entropia. Entretanto, aquela se torna igual a esta no estado estacionário.

Para avaliar o fluxo de entropia e as transições de fases sofridas pelo modelo, técnicas de aproximação foram utilizadas. A mais rudimentar delas, a de campo médio simples, mostrou-se inadequada, pois ela sugere uma transição de fase no modelo de Ising de equilíbrio estando esse em qualquer dimensão. Nesse tipo de interação todas as correlações são desprezadas, o que justifica a falha no resultado. A aproximação de pares, por outro lado, é capaz de resolver o modelo sujeito a duas dinâmicas de Glauber, e a solução pode ser obtida analiticamente. A interação entre os primeiros vizinhos da cadeia linear não é capaz de vencer a agitação térmica

provocada pelos dois reservatórios. Nesse caso em especial, o sistema se comporta como se estivesse em contato com um único reservatório, cuja temperatura é uma composição das temperaturas dos reservatórios originais. Assim, há balanceamento detalhado e como consequência o fluxo de entropia é identicamente nulo.

Na rede quadrada, a aproximação de pares foi capaz de prever transições de fases cinéticas entre estados ferromagnéticos, paramagnéticos e antiferromagnéticos, assim como o comportamento crítico da magnetização, da correlação entre dois sítios vizinhos na rede e do fluxo de entropia nas proximidades do ponto crítico. Entretanto, nesse tipo de aproximação apenas as correlações de um sítio e de dois sítios são consideradas. Portanto, não é possível estudar os detalhes do comportamento crítico da produção de entropia. Resumindo, a aproximação de pares dá uma descrição qualitativa do comportamento do sistema. Tal descrição é, até certo ponto, bastante rica, principalmente quando o modelo estudado encontra-se insolúvel ou de difícil tratamento, mas jamais será completa.

As simulações de Monte Carlo foram capazes de estimar com maior precisão as temperaturas de transições nos diagramas de fases. Além disso, pudemos estudar com mais detalhes o comportamento de algumas grandezas como a magnetização, a susceptibilidade e o cumulante de Binder. Notamos um comportamento assintótico dessas nas proximidades do ponto crítico no limite termodinâmico. Com auxílio da teoria de escala finita, calculamos os expoentes críticos. Como estes estão em pleno acordo com os associados ao modelo de Ising de equilíbrio, constatamos que esse modelo pertence à classe de Ising, apesar de exibir estados estacionários de não equilíbrio. Isso ocorre porque a dinâmica que atua no sistema possui a mesma simetria de inversão do modelo de Ising de equilíbrio. Como vimos também, o modelo do votante majoritário nada mais é do que um caso particular do nosso modelo de spins interagentes sujeito a duas dinâmicas de Glauber a diferentes temperaturas. Qualitativamente, o comportamento da magnetização, assim como da susceptibilidade, é o mesmo em todos os limites estudados. O cumulante de Binder, por outro lado, apresenta um mesmo valor U^* no ponto crítico independente de estar em função do parâmetro q ou da temperatura T_A . Além disso, esse valor de U^* é igual ao valor assumido por U no ponto crítico do modelo de Ising de equilíbrio definido numa rede quadrada e com condições de contorno periódicas.

Finalmente, o fluxo de entropia surge como personagem principal desse estado de não-equilíbrio. Além disso, quando há uma transição de fase, seu comportamento sofre uma abrupta mudança. Mais precisamente, sua derivada diverge no ponto crítico se o limite termodinâmico for atingido. Assim, a relação entre a máxima derivada do fluxo de entropia e o tamanho da rede sugere uma divergência logarítmica cujo expoente crítico vale $\zeta \approx 1$. Esse resultado foi observado em todos os limites aos quais o modelo foi estudado.

Apêndice A

$$\begin{aligned}
\sum_{\sigma} f(\sigma^i) g(\sigma) &= \sum_{\sigma} f(\sigma_1, \sigma_2, \dots, -\sigma_i, \dots, \sigma_N) g(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_i, \dots, \sigma_N) \\
&= \sum_{\sigma'} f(\sigma'_1, \sigma'_2, \dots, \sigma'_i, \dots, \sigma'_N) g(\sigma'_1, \sigma'_2, \dots, -\sigma'_i, \dots, \sigma'_N) \\
&= \sum_{\sigma} f(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_i, \dots, \sigma_N) g(\sigma_1, \sigma_2, \dots, -\sigma_i, \dots, \sigma_N) \\
&= \sum_{\sigma} f(\sigma) g(\sigma^i) \\
\therefore \sum_{\sigma} f(\sigma^i) g(\sigma) &= \sum_{\sigma} f(\sigma) g(\sigma^i)
\end{aligned} \tag{A.1}$$

Apêndice B

Primeiro

$$\begin{aligned}
F_i(\sigma, t) &= w_i(\sigma^i) P(\sigma^i, t) - w_i(\sigma) P(\sigma, t) \rightarrow \\
F_i(\sigma^i, t) &= w_i(\sigma) P(\sigma, t) - w_i(\sigma^i) P(\sigma^i, t) \rightarrow \\
F_i(\sigma, t) &= -F_i(\sigma^i, t)
\end{aligned} \tag{B.1}$$

Segundo

$$\begin{aligned}
\sum_{\sigma} f(\sigma^i) &= \sum_{\sigma} f(\sigma_1, \sigma_2, \dots, -\sigma_i, \dots, \sigma_N) \\
&= \sum_{\sigma'} f(\sigma'_1, \sigma'_2, \dots, \sigma'_i, \dots, \sigma'_N) = \sum_{\sigma'} f(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_i, \dots, \sigma_N) \\
\sum_{\sigma} f(\sigma^i) &= \sum_{\sigma} f(\sigma)
\end{aligned} \tag{B.2}$$

Logo

$$\sum_{\sigma} \ln P(\sigma, t) F_i(\sigma, t) = \sum_{\sigma} \ln P(\sigma^i, t) F_i(\sigma^i, t) = - \sum_{\sigma} \ln P(\sigma^i, t) F_i(\sigma, t) \tag{B.3}$$

Apêndice C

Tabela 2. As oito configurações possíveis para $\sigma = (\sigma_0, \sigma_1, \sigma_2)$.

$$P_1(\sigma) = \frac{P(++)^2}{P(+)} = \left(\frac{1+m_1+m_2+r}{4} \right)^2 \left(\frac{2}{1+m_1} \right)$$

$$w_0(\sigma) = \frac{p}{2} [1 - \tanh(2\beta_A)] + \frac{q}{2} [1 - \tanh(2\beta_B)]$$

$$P_2(\sigma) = \frac{P(-+)^2}{P(-)} = \left(\frac{1-m_1+m_2-r}{4} \right)^2 \left(\frac{2}{1-m_1} \right)$$

$$w_0(\sigma) = \frac{p}{2} [1 + \tanh(2\beta_A)] + \frac{q}{2} [1 + \tanh(2\beta_B)]$$

$$P_3(\sigma) = \frac{P(+-)P(++)}{P(+)} = \left(\frac{1+m_1-m_2-r}{4} \right) \left(\frac{1+m_1+m_2+r}{4} \right) \left(\frac{2}{1+m_1} \right)$$

$$w_0(\sigma) = \frac{1}{2}$$

$$P_4(\sigma) = \frac{P(--)P(+-)}{P(-)} = \left(\frac{1-m_1-m_2+r}{4} \right) \left(\frac{1+m_1-m_2-r}{4} \right) \left(\frac{2}{1-m_1} \right)$$

$$w_0(\sigma) = \frac{1}{2}$$

Tabela 2. As oito configurações possíveis para $\sigma = (\sigma_0, \sigma_1, \sigma_2)$.

$$P_5(\sigma) = \frac{P(++)P(+ -)}{P(+)} = \left(\frac{1 + m_1 + m_2 + r}{4} \right) \left(\frac{1 + m_1 - m_2 - r}{4} \right) \left(\frac{2}{1 + m_1} \right)$$

$$w_0(\sigma) = \frac{1}{2}$$

$$P_6(\sigma) = \frac{P(-+)P(--)}{P(-)} = \left(\frac{1 - m_1 + m_2 - r}{4} \right) \left(\frac{1 - m_1 - m_2 + r}{4} \right) \left(\frac{2}{1 - m_1} \right)$$

$$w_0(\sigma) = \frac{1}{2}$$

$$P_7(\sigma) = \frac{P(+ -)^2}{P(+)} = \left(\frac{1 + m_1 - m_2 - r}{4} \right)^2 \left(\frac{2}{1 + m_1} \right)$$

$$w_0(\sigma) = \frac{p}{2} [1 + \tanh(2\beta_A)] + \frac{q}{2} [1 + \tanh(2\beta_B)]$$

$$P_8(\sigma) = \frac{P(--)^2}{P(-)} = \left(\frac{1 - m_1 - m_2 + r}{4} \right)^2 \left(\frac{2}{1 - m_1} \right)$$

$$w_0(\sigma) = \frac{p}{2} [1 - \tanh(2\beta_A)] + \frac{q}{2} [1 - \tanh(2\beta_B)]$$

Apêndice D

Tabela 3. As dez configurações possíveis para $\sigma = (\sigma_0, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4)$.

$$P_1(\sigma) = \frac{P(++)^4}{P(+)^3} = \left(\frac{1 + m_1 + m_2 + r}{4} \right)^4 \left(\frac{2}{1 + m_1} \right)^3$$

$$P_2(\sigma) = \frac{P(+ -)^4}{P(-)^3} = \left(\frac{1 - m_1 + m_2 - r}{4} \right)^4 \left(\frac{2}{1 - m_1} \right)^3$$

$$P_3(\sigma) = \frac{4P(+ -)P(++)^3}{P(+)^3} = 4 \left(\frac{1 + m_1 - m_2 - r}{4} \right) \left(\frac{1 + m_1 + m_2 + r}{4} \right)^3 \left(\frac{2}{1 + m_1} \right)^3$$

Tabela 3. As dez configurações possíveis para $\sigma = (\sigma_0, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4)$.

$$P_4(\sigma) = \frac{4P(-)P(+-)^3}{P(-)^3} = 4 \left(\frac{1-m_1-m_2+r}{4} \right) \left(\frac{1+m_1-m_2-r}{4} \right)^3 \left(\frac{2}{1-m_1} \right)^3$$

$$P_5(\sigma) = \frac{6P(+-)^2 P(++)^3}{P(+)^3} = 6 \left(\frac{1+m_1-m_2-r}{4} \right)^2 \left(\frac{1+m_1+m_2+r}{4} \right)^2 \left(\frac{2}{1+m_1} \right)^3$$

$$P_6(\sigma) = \frac{6P(-)^2 P(-+)^2}{P(-)^3} = 6 \left(\frac{1-m_1-m_2+r}{4} \right)^2 \left(\frac{1-m_1+m_2-r}{4} \right)^2 \left(\frac{2}{1-m_1} \right)^3$$

Tabela 3. As dez configurações possíveis para $\sigma = (\sigma_0, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4)$.

$$P_7(\sigma) = \frac{4P(+ -)^3 P(+ +)}{P(+)^3} = 4 \left(\frac{1 + m_1 - m_2 - r}{4} \right)^3 \left(\frac{1 + m_1 + m_2 + r}{4} \right) \left(\frac{2}{1 - m_1} \right)^3$$

$$P_8(\sigma) = \frac{4P(- -)^3 P(- +)}{P(-)^3} = 4 \left(\frac{1 - m_1 - m_2 + r}{4} \right)^3 \left(\frac{1 - m_1 + m_2 - r}{4} \right) \left(\frac{2}{1 - m_1} \right)^3$$

$$P_9(\sigma) = \frac{P(+ -)^4}{P(+)^3} = \left(\frac{1 + m_1 - m_2 - r}{4} \right)^4 \left(\frac{2}{1 + m_1} \right)^3$$

Tabela 3. As dez configurações possíveis para $\sigma = (\sigma_0, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4)$.

$$P_{10}(\sigma) = \frac{P(-)^4}{P(-)^3} = \left(\frac{1 - m_1 - m_2 + r}{4} \right)^4 \left(\frac{2}{1 - m_1} \right)^3$$

Referências bibliograficas

- [1] Y. Demirel, *Nonequilibrium thermodynamics*, Elsevier, Amsterdam, 2002.
- [2] R. P. Rastogi, *Introduction to nonequilibrium physical chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 2008.
- [3] J. Sienkiewicz and J. A. Holyst, Phys. Rev. E **80**, 036103 (2009).
- [4] T. Tomé e M. J. de Oliveira, *Dinâmica estocástica e irreversibilidade*, Edusp, São Paulo, 2001.
- [5] E. Ising, Z. Phys. **31**, 253 (1925).
- [6] R. J. Glauber, J. Math. Phys. **4**, 294 (1963).
- [7] T. Tomé, M. J. de Oliveira and M. A. Santos, J. Phys. A. **24**, 3677 (1991).
- [8] G. Nicolis and I. Prigogine, *Self-organization in nonequilibrium systems*, Wiley, New York, 1979.
- [9] L. Crochik and T. Tomé, Phys. Rev. E **72**, 057103 (2005).
- [10] J. M. Yeomans, *Statistical mechanics of phase transitions*, Oxford University Press, Oxford, 1992.
- [11] D. P. Landau and K. Binder, *A guide to Monte Carlo simulations in statistical physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 2002.
- [12] V. Privman, *Finite-size scaling and numerical simulation of statistical systems*, World Scientific, Singapore, 1990.
- [13] N. G. van Kampen, *Stochastic processes in physics and chemistry*, North-Holland, Amsterdam, 1981.
- [14] J. Honerkamp, *Stochastic dynamical systems*, Wiley, New York, 1994.
- [15] J. E. Gentle, *Random number generation and Monte Carlo methods*, Springer, New York, 2003.
- [16] F. Spitzer, *Principles of random walk*, Springer, New York, 2001.
- [17] P. Billingsley, *Convergence of probability measures*, Wiley, New York, 1999.
- [18] B. A. Berg, *Markov chain Monte Carlo simulation and their statistical analysis*, World Scientific, Singapore, 2004.
- [19] W. S. Kendall, F. Liang, J. S. Wang, *Markov chain Monte Carlo*, World Scientific, Singapore, 2005.
- [20] R. B. Bapat and T. E. S. Raghavan, *Nonnegative matrices and applications*, Cambridge University Press, Cambridge, 1997.
- [21] O. C. Ibe, *Markov processes for stochastic modeling*, Elsevier, Amsterdam, 2007.
- [22] O. Perron, *Zur Theorie der Matrices*, Math. Ann. **64**, 248 (1907).
- [23] F.G. Frobenius, *Über Matrizen aus nicht negativen Elementen*, Sitzungsber Preuss. Akad. Wiss., Berlin 456 (1912).
- [24] M. J. Klein, Phys. Rev. **97**, 1446 (1955).
- [25] E. Seneta, *Non negative matrices and Markov chains*, Springer, New York, 2006.
- [26] J. S. Thomsen, Phys. Rev. **91**, 1263 (1953).
- [27] P. A. M. Dirac, *The principle of quantum mechanics*, Oxford University Press, Oxford, 1930.

- [28] F. P. Kelly, *Reversibility and stochastic networks*, Wiley, New York, 1979.
- [29] J. L. Lebowitz and H. Spohn, J. Stat. Phys. **95**, 333 (1999).
- [30] R. K. P. Zia and B. Schmittmann, J. Stat. Mech. P07012 (2007).
- [31] S. G. Brush, Rev. Mod. Phys. **39**, 883 (1967).
- [32] T. D. Lee and C. N. Yang, Phys. Rev. **87**, 410 (1952).
- [33] R. Peierls, Proc. Cambridge Phil. Soc. **32**, 477 (1936).
- [34] A. Lurio, Phys. Rev. **136**, A376 (1964).
- [35] J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys. **6**, 70 (1938).
- [36] H. A. Kramers and G. H. Wannier, Phys. Rev. **60**, 252 (1941).
- [37] L. Onsager, Phys. Rev. **65**, 117 (1944).
- [38] V. Privman, *Nonequilibrium statistical mechanics in one dimensional*, Cambridge University Press, Cambridge, 1997.
- [39] M. J. Oliveira, J. Stat. Phys. **66**, 273 (1992).
- [40] T. M. Liggett, *Interacting particles systems*, Springer, New York, 1985.
- [41] D. Jou, *Introduccion a la termodinámica de procesos biológicos*, Institut d'Estudis Catalans, Barcelona, 1985.
- [42] J. Schnakenberg, Rev. Mod. Phys. **48**, 571 (1976).
- [43] G. Gallavotti, Chaos **14**, 680 (2004).
- [44] T. Tomé, Braz. J. Phys. **36**, 1285 (2006).
- [45] G. Szabó, T. Tomé and I. Borsos, Phys. Rev. E **82**, 011105 (2010).
- [46] T. Tomé and M. J. de Oliveira, Phys. Rev. E **82**, 021120 (2010).
- [47] H. B. Callen, *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*, Wiley, New York, 1985.
- [48] S. R. A. Salinas, *Introdução à física estatística*, Edusp, São Paulo, 2005.
- [49] M. Fujimoto, *The physics of structural phase transitions*, Springer, New York, 2003.
- [50] P. Weiss, J. Phys. **6**, 667 (1907).
- [51] A. M. Ferrenberg and D. P. Landau, Phys. Rev. B **44**, 5081 (1991).
- [52] H. Mamada and F. Takano, J. Phys. Soc. Jpn. **25**, 675 (1968).
- [53] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, J. Chem. Phys. **21**, 1087 (1953).
- [54] M. J. de Oliveira, Int. J. Mod. Phys. B **10**, 1313 (1996).
- [55] K. Binder, Z. Phys. B **43**, 119 (1981).
- [56] F. J. Dyson, Commun. Math. Phys. **12**, 212 (1969).
- [57] J. Fröhlich and T. Spencer, Commun. Math. Phys. **84**, 87 (1982).
- [58] G. Grinstein, C. Jayaprakash and Yu He, Phys. Rev. Let. **55**, 2527 (1985).