PROVA 1: MECÂNICA ESTATÍSTICA A

Paulo José - 9283890

21 de Maio de 2019

EXERCÍCIO 1

A função característica é definida como uma transformada de Fourier da função densidade de probabilidade, sendo assim, para uma função característica aplicando uma transformada inversa de Fourier obtemos a densidade de probabilidade,

$$f(x) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikx} f(k) dk \quad . \tag{1}$$

Usando a função do enunciado,

$$g(k) = (a + bcos(k)), \tag{2}$$

a transformada inversa,

$$\begin{gathered} f(x) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} (a + bcos(k))dk = \\ \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikx} a dk + \frac{b}{4\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikx}\left(e^{ik} + e^{-ik}\right) dk = \quad , \\ a\delta(x) + \frac{b}{4\pi}\left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ik(x-1)} dk + \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ik(x+1)} dk\right) \end{gathered} \tag{3}$$

toma, então a forma:

$$f(x) = a\delta(x) + \frac{b}{2}\left(\delta(x-1) + \delta(x+1)\right) \quad . \tag{4}$$

Comparando essa expressão final com a equação que leva uma distribuição discreta para uma densidade,

$$f(x) = \sum_l p_l \delta(x - x_l) \quad , \tag{5}$$

obtêm-se a forma discreta da função de probabilidade:

$$\begin{aligned} p_l &= a, \quad l = 0 \quad , \\ p_l &= b/2, \quad l = 1 \quad , \\ p_l &= b/2, \quad l = -1 \quad . \end{aligned} \tag{6}$$

Os momentos são calculados usando a função característica pela fórmula:

$$\mu_n = i^n \frac{dg(k)}{dk}\Big|_{k=0} \quad . \tag{7}$$

Calculando os primeiros momentos,

$$\begin{aligned} \frac{d(a+b\cos(k))}{dk} &= -b\sin(k) \quad ,\mu_1 = -b\sin(k)|_{k=0} = 0. \\ \frac{d(-b\sin(k))}{dk} &= -b\cos(k) \quad ,\mu_2 = -(i)^2 b\cos(k)|_{k=0} = b. \end{aligned} \tag{8}$$

Nota-se que existe uma periodicidade nos momentos, os ímpares serão sempre **zero** e os pares serão sempre b. Sobre os momentos pares, temos a recorrência,

$$\mu_{n=par} = (i)^n b \frac{d^n \cos(k)}{dk} = (i)^n (-1)^{n+1} b\cos(k)|_{k=0} = b. \tag{9}$$

Uma pequena observação a ser feita é que foi usado a definição da delta pela normalização de Fourier,

$$\delta(x-a) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ik(x-a)} dk \quad . \tag{10}$$

Exercício 2

A função de probabilidade de um processo de Poisson é discreta e dada pela lei,

$$p_l = \frac{e^{-\lambda}\lambda^l}{l!}, \quad l = \in \mathcal{N}. \tag{11}$$

O objetivo aqui é encontrar uma expressão para os cumulantes e para isso irei recorrer para a função característica. Antes de usar a transformada de Fourier é necessário escrever p_l como uma densidade de probabilidade,

$$\begin{aligned} f(x) &= \sum_l p_l \delta(x-l) \quad , \\ f(x) &= \sum_l \frac{e^{-\lambda}\lambda^l \delta(x-l)}{l!} \quad . \end{aligned} \tag{12}$$

Assim a função característica vem naturalmente,

$$
\begin{aligned}
g(k) &= \int e^{ikx} \sum_l \frac{e^{-\lambda}\lambda^l \delta(x-l)}{l!} dx \\
g(k) &= \sum_l \frac{e^{-\lambda}\lambda^l e^{ikl}}{l!} \quad .
\end{aligned}
\tag{13}
$$

A exponencial em λ sai para fora da soma e fatorando o expoente l, obtemos a expressão:

$$
g(k) = e^{-\lambda} \sum_l \frac{(\lambda^l e^{ik})^l}{l!} = e^{-\lambda} e^{\lambda e^{ik}} = e^{\lambda(e^{ik}-1)} \quad . \tag{14}
$$

A função geradora de cumulantes é a expansão do ln da função característica,

$$
\ln g(k) = \sum n = 1 \frac{(ik)^n \kappa_n}{n!}, \tag{15}
$$

e aplicando para a função característica encontrada,

$$
\ln g(k) = \lambda(e^{ik}-1) = \lambda \sum_{n=1} \frac{1}{n!} \frac{d^n e^{ik}}{dk}\Big|_{k=0} = \lambda \sum_{n=1} \frac{(ik)^n}{n!} \quad . \tag{16}
$$

Comparado a expansão da função característica com a função geradora de cumulantes concluí-se que todos os cumulantes são iguais e assumem o valor de λ.

$$
\kappa_n = \lambda, \quad n = 1, 2, 3, \cdots \tag{17}
$$

EXERCÍCIO 3

O nosso problema se resume em um *bêbado* unidimensional que anda para direita com probabilidade $q/2$, para esquerda com probabilidade $q/2$ e, como está muito bêbado, fica parada com probabilidade p. Pela normalização, $p + q = 1$. A função de probabilidade desse problema é então,

$$
\begin{aligned}
p_l &= p, \quad l = 0, \\
p_l &= \frac{q}{2}, \quad l = 0, \\
p_l &= \frac{q}{2}, \quad l = 0.
\end{aligned}
\tag{18}
$$

No contínuo a densidade de probabilidade é dada pela fórmula,

$$f(x) = \sum_l p_l \delta(x-l) \quad , \tag{19}$$

e combinada com a definição de função característica, obtemos:

$$g(k) = \sum_l p_l e^{ikl} = pe^{-ik0} + \frac{q}{2}e^{ik} + \frac{q}{2}e^{-ik} \quad , \tag{20}$$

Prosseguindo, defina a variável aleatória que é a soma de variáveis,

$$m = \sum_i \sigma_i \quad , \tag{21}$$

onde σ_i são os ensaios, passos, do *bêbado*. Temos que a função característica de uma soma de variáveis aleatórias uniformes e identicamente distribuídas é dada por:

$$g_m(k) = \prod_{i=1}^{N} g(k) = g(k)^N \quad , \tag{22}$$

que nesse caso assume a forma:

$$g_m(k) = (p + \frac{q}{2}e^{ik} + \frac{q}{2}^e - ik)^N, \tag{23}$$

que expandindo em trinômio de Newton, obtemos:

$$g_m(k) = \sum_{l=0}^{N}\sum_{\omega=0}^{l} \frac{N!}{(N-l)!(l-\omega)!\omega!} p^{N-l} \left(\frac{q}{2}e^{ik}\right)^{l-\omega} \left(\frac{q}{2}e^{-ik}\right)^{\omega} \quad , \tag{24}$$

organizando os termos de forma que haja apenas uma exponencial para que seja aplicada a função inversa de fourier,

$$g_m(k) = \sum_{l=0}^{N}\sum_{\omega=0}^{l} \frac{N!}{(N-l)!(l-\omega)!\omega!} p^{N-l} \left(\frac{q}{2}\right)^{l} e^{ik(l-2\omega)} \quad . \tag{25}$$

Agora é necessário fazer uma manipulação nas variáveis do somatório para que ela concorde com o argumento da exponencial. É natural escolher a nova variável como a do argumento da exponencial, assim defina:

$$m = l - 2\omega \quad , \tag{26}$$

e com isso troca-se a variável do primeiro somatório por m. Com isso deve-se analisar os limites da nova variável. O valor máxima que m pode tomar é quando $\omega = 0$ e quando $l = N$ e assim o limite superior de m é N. O limite inferior é quando $l = N$ e quando $\omega = l = N$, então $m = -N$. A variação de m não é unitária, pois para um l fixo, por exemplo $l = 10$ e $\omega = 0$, o próximo passo é $l = 10$ e $\omega = 1$, então, m foi de 10 para $10-2 = 8$. Com isso se conclui que m varia de dois em dois. O somatório em ω também sobre modificações e para avaliar considere o expoente de p. Esse expoente deve sempre estar entre os limites:

$$0 \leq N - m - 2\omega \leq N \quad , \tag{27}$$

dessa forma se $m = -N$ então ω deve ser igual a zero e caso $m = N$ então ω deve ser igual a N.

Reescrevendo os somatórios substituindo $l = m + 2\omega$,

$$g_m(k) = \sum_{m=-N}^{N} \sum_{\omega=0}^{N} \frac{N!}{(N-m-2\omega)!(m+\omega)!\omega!} p^{N-m-2\omega} \left(\frac{q}{2}\right)^{m+\omega} e^{ikm} \quad , \tag{28}$$

conseguimos calcular a distribuição de probabilidades,

$$P_N(m) = \sum_{\omega=0}^{N} \frac{N!}{(N-m-2\omega)!(m+\omega)!\omega!} p^{N-m-2\omega} \left(\frac{q}{2}\right)^{m+\omega} . \tag{29}$$

Esse resultado nos fala e seguinte, para cada distância m percorrida temos que levar em conta as possibilidade tanto do bêbado ficar parado quando as possibilidades do bêbado ir e voltar.

Como as variáveis aleatórias são uniformes e identicamente distribuídas com os momentos bem definidos podemos utilizar a lei dos grandes números para encontrar a distribuição de probabilidade para $N > 1$. Sabemos que a distribuição nesse limite deve ter a forma,

$$P_m(N) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\kappa_2}} \exp\left[-\frac{(m-\kappa_1)^2}{2\kappa_2}\right] \quad , \tag{30}$$

onde κ_1 e κ_2 são o primeiro e segundo cumulantes e eles se relacional com o primeiro segundo momento da seguinte forma,

$$\kappa_1 = \mu_1, \quad \kappa_2 = \mu_2 - \mu_1^2 \quad . \tag{31}$$

Como os momentos são mais fáceis de calcular vou calcula-los a partir da função característica. O primeiro momento:

$$\begin{aligned} \frac{d(p+q\cos(k))^N}{dk} &= N(p+q\cos(k))^{N-1}(-q\sin(k)) \\ \mu_1 = i\frac{idg(k)}{dk}\Big|_{k=0} &= 0. \end{aligned} \tag{32}$$

Aqui foi usado a definição dos cossenos por meio de exponenciais complexas. O segundo momento é então calculado:

$$\begin{aligned} i^2\frac{d^2g(k)}{dk^2} &= N(N-1)(p+q\cos(k))^{N-2}(-q\sin(k))^2 + \\ & N(p+q\cos(k)^{N-1}(-q\cos(k)) \\ & \mu_2 = Nq, \end{aligned} \tag{33}$$

onde o cosseno vai a um e $p+q=1$. Com isso escrevemos a distribuição de probabilidade,

$$P_m(N) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Nq}}\exp\left[-\frac{m^2}{2Nq}\right] \tag{34}$$

EXERCÍCIO 4

Neste problema temos um *bêbado* unidimensional que está muito, mais muito bêbado, que ficou coxo. Devido a esse problema seus passos são dados com funções de probabilidade diferentes dependendo se ele está no passo par ou no ímpar. Para o passo par ele tem a função de probabilidade,

$$\begin{aligned} p_l = p, \quad l = 1, \\ p_l = q, \quad l = -1, \end{aligned} \tag{35}$$

e para o passo ímpar ele tem a função de probabilidade dada por:

$$\begin{aligned} p_l = q, \quad l = 1, \\ p_l = p, \quad l = -1, \end{aligned} \tag{36}$$

com função características,

$$\begin{aligned} g_p(k) = (p^{ik} + qe^{-ik}) \quad , \\ g_p(k) = (q^{ik} + pe^{-ik}) \quad . \end{aligned} \tag{37}$$

Para encontrar a distância percorrida por esse bêbado considere a variável aleatória,

$$m = \sum_i \sigma_i \quad , \tag{38}$$

onde o σ_i é ensaio, passo, do bêbado no tempo i. Como temos que os valores de $sigma_i$ mudam conforme a paridade do intervalo de tempo, é natural separar a soma em duas, uma que percorre sobre intervalos pares e a outra sobre intervalos ímpares,

$$m = \sum_{i,par} \sigma_i + \sum_{j,ímpar} \sigma_j \quad . \tag{39}$$

A função característica de m deverá ser dividida em dois casos um caso com o número de passos fixo em um número par e o outro caso num número ímpar. Isso ficará mais claro no desenvolvimento da matemática. Considere a função característica de m para um caso par,

$$g_{N,par}(k) = \prod_{i=0}^{N} g(k) = g_p(k)^{N/2} g_i(k)^{N/2}, \tag{40}$$

onde foram dados $N/2$ passos em intervalos pares e $N/2$ em intervalos ímpares. Como os expoentes são iguais podemos multiplica-los,

$$g_{N,par}(k) = (p^2 + q^2 + pq(e^{ik} + e^{-ik})^{N/2} = (p^2 + q^2 + 2pq\cos(k))^{N/2} \quad . \tag{41}$$

A semelhança com o problema 3 nos leva interpretação que este problema é análogo ao problema de um bêbado que ficar parado com probabilidade $p^2 + q^2$ e anda pra direita ou esquerda com probabilidade pq. Continuando, como o interesse é encontrar a distribuição para N grande vale usar do teorema do limite central e escrever a distribuição de probabilidades da forma,

$$P_N(m) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\kappa_2}} \exp\left(-\frac{(m-\kappa_1)^2}{2\kappa_2}\right), \tag{42}$$

então, calculando os momentos,

$$\begin{aligned} \frac{d(p2 + q^2 + 2qp\cos(2k))^{N/2}}{dk} &= \frac{N}{2}\left(p2 + q^2 + 2qp\cos(2k)\right)^{N/2-1}\left(-4pq\sin(2k)\right) \\ \mu_1 = i\frac{idg(k)}{dk}\Big|_{k=0} &= 0. \end{aligned} \tag{43}$$

$$i^2\frac{d^2g(k)}{dk^2} = \frac{N}{2}\left(\frac{N}{2}-1)(p^2+q^2+2pq\cos(2k)\right)^{\frac{N}{2}-2}\left(-4p^2q^2\sin(2k)\right)^2 + \\ +\left(p^2+q^2+2pq\cos(2k)\right)^{\frac{N}{2}}(-4pq\cos(2k)) \\ \mu_2 = 4Npq. \tag{44}$$

Com isso escreve-se a distribuição de probabilidade para o caso par,

$$P_{N,par}(m) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Npq}}\exp\left(-\frac{(m)^2}{4Npq}\right). \tag{45}$$

Para N ímpar a função característica possui termo a mais, pois tem um intervalo de tempo ímpar que não pode ser dividido no $N/2$,

$$g_{N,ímpar}(k) = (qe^{ik}+pe^{-ik})(p^2+q^2+2pq\cos(k))^{N/2} \quad . \tag{46}$$

O cálculo do primeiro momento,

$$\frac{d(p2+q^2+2qp\cos(2k))^{N/2}(qe^{ik}+pe^{-ik})}{dk} = \\ = \frac{N}{2}\left(p2+q^2+2qp\cos(2k)\right)^{N/2-1}\left(-4pq\sin(2k)\right)(qe^{ik}+pe^{-ik}) - \\ -(p^2+q^2+2qp\cos(2k))^{N/2}(iqe^{ik}-ipe^{-ik}) \\ \mu_1 = i\frac{idg(k)}{dk}\bigg|_{k=0} = i*(iq-ip) = p-q. \tag{47}$$

O segundo momento é trabalhoso e por isso, observe os termos que serão derivados. Na primeira parcela o primeiro termo sera derivado e aparecerá outro seno que vai zerar tudo, o segundo termo vai aparecer um cosseno e o terceiro o seno mata. Na segunda parcela a derivada do primeiro termo gera o seno que mata a parcela e a derivada do segundo termo muda o sinal. Dessa forma,

$$\frac{d^2g_{impar}(k)}{dk^2} = \frac{N}{2}\left(p2+q^2+2qp\cos(2k)\right)^{N/2-1}\left(-8pq\cos(2k)\right)(qe^{ik}+pe^{-ik}) + \\ +(p^2+q^2+2qp\cos(2k))^{N/2}(iqe^{ik}-ipe^{-ik}) \\ \mu_2 = \frac{i^2d^2g(k)}{dk}\bigg|_{k=0} = 4Npq-(p-q). \tag{48}$$

Com isso calcula-se o segundo cumulante,

$$\kappa_2 = \mu_2 - \mu_1 = 4Npq - q + p - (p-q)^2 = 4Npq - q + p - (p-q)^2 \quad , \tag{49}$$

Mas como N é grande os termos de p e q sozinhos são desprezíveis, então, para o caso de número de passos ímpares temos:

$$P_{N,par}(m) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Npq}} \exp\left(-\frac{(m-(p-q))^2}{4Npq}\right) \quad . \tag{50}$$

Exercício 5

Para simplificar notação defina:

$$< x^2 >\equiv x, \quad < v^2 >\equiv v, \quad < xv >\equiv z. \tag{51}$$

Temos o sistema de equações diferenciais ordinárias de primeira ordem,

$$x' = 2z \tag{52}$$

$$z' = v - \gamma z \tag{53}$$

$$v' = -2\gamma v + \Gamma \tag{54}$$

A equação 54 está desacoplada, portanto ela será a primeira. Primeiro analisando a parte homogênea

$$\begin{aligned} \frac{dv}{dt} &= -2\gamma v \\ \frac{dv}{v} &= d\ln v = -2\gamma dt \\ v &= Ae^{-2\gamma t} + B \quad . \end{aligned} \tag{55}$$

Substituindo essa solução na edo original,

$$\begin{aligned} -2\lambda Ae^{-2\gamma t} = -2\lambda(Ae^{-2\gamma t} + B) + \Gamma \rightarrow \\ \rightarrow B = \frac{\Gamma}{2\gamma} \end{aligned} \tag{56}$$

Na condição inicial em que $v(0) = v_0^2$, temos,

$$\begin{aligned} v(0) = v_0^2 = A + \frac{\Gamma}{2\gamma} \rightarrow \\ \rightarrow A = v_0^2 - \frac{\Gamma}{2\gamma} \quad . \end{aligned} \tag{57}$$

Usando essa solução pode-se resolver a equação 53, que substituindo v toma a forma:

$$z' = Ae^{-2\gamma t} + B - \gamma z. \tag{58}$$

onde A e B são as constantes provenientes das solução de v, indicadas na equações 56 e 57. Um equação diferencial de primeira ordem não homogênea pode ser separada como a solução homogênea mais uma particular,

$$y = y_h + y_p \quad , \tag{59}$$

A homogênea é calculada,

$$\begin{aligned} z_h' &= -\gamma z \\ z_h(t) &= Ce^{-\gamma t} \quad . \end{aligned} \tag{60}$$

A argumentação usada para encontrar a função particular parte de que a função que quebra a homogeneidade da EDO é a exponencial, e dessa forma, a solução particular precisa ser combinação linear da parte não homogênea e a única função que possui essa propriedade é a própria exponencial. Então,

$$z = z_h = z_p = Ce^{-\gamma t} + De^{-2\gamma t} + E, \tag{61}$$

que substituindo na EDO,

$$\begin{aligned} -\gamma Ce^{-\gamma t} - 2\gamma De^{-2\gamma t} = Ae^{-2\gamma t} + B - \gamma\left(Ce^{-\gamma t} + De^{-2\gamma t} + E\right) \\ \rightarrow -\gamma De^{-2\gamma t} = Ae^{-2\gamma t} + B + \gamma E \\ \rightarrow D = \frac{-A}{\gamma}, \quad E = \frac{-\Gamma}{2\gamma^2} \quad . \end{aligned} \tag{62}$$

Calculando a constante C avaliando z em $t = 0$,

$$z(0) = x_0 v_0 = C - \frac{v_0^2}{\gamma} + \frac{\Gamma}{2\gamma^2} - \frac{\Gamma}{2\gamma^2} \rightarrow C = x_0 v_0 + \frac{v_0^2}{\gamma} \tag{63}$$

A última EDO é encontrada substituindo z na equação 52,

$$x' = 2\left(Ce^{-\gamma t} + De^{-2\gamma t} + E\right) \quad , \tag{64}$$

multiplicando tudo por dt e integrando,

$$x(t) = 2\left(\frac{C}{-\gamma}e^{-\gamma t} + \frac{D}{-2\gamma} + Et + F\right) \tag{65}$$

Avaliando no limite $t = 0$,

$$\begin{aligned} x(0) = x_0^2 = \frac{2}{-2\gamma}\left(x_0 v_0 + \frac{v_0^2}{\gamma}\right) + \frac{2}{\gamma}\left(v_0^2 - \frac{\Gamma}{2\gamma}\right)\frac{1}{2\gamma} + E \\ x_0^2 = -\frac{-2x_0 v_0}{\gamma} - \frac{\Gamma}{2\gamma^3} + E \\ E = x_0^2 + \frac{2x_0 v_0}{\gamma} + \frac{\Gamma}{2\gamma^3} \end{aligned} \tag{66}$$

Resumindo, as soluções são:

$$x = \frac{-2}{\gamma}\left(x_0 v_0 + \frac{v_0^2}{\gamma}\right)e^{-\gamma t} + \frac{1}{\gamma^2}\left(v_0^2 - \frac{\Gamma}{2\gamma}\right)e^{-2\gamma t} - \frac{-\Gamma t}{\gamma^2} + x_0^2 + \frac{2x_0 v_0}{\gamma} + \frac{\Gamma}{2\gamma^3} \tag{67}$$

$$z = \left(x_0 v_0 + \frac{v_0^2}{\gamma}\right)e^{-\gamma t} - \frac{1}{\gamma}\left(v_0^2 - \frac{\Gamma}{2\gamma}\right)e^{-2\gamma t} - \frac{\Gamma}{2\gamma} \tag{68}$$

$$v = \left(v_0^2 - \frac{\Gamma}{2\gamma}\right)e^{-2\gamma t} + \frac{\Gamma}{2\gamma} \tag{69}$$

$$\tag{70}$$

EXERCÍCIO 7

Por definição, uma força conservativa pode ser escrita em termos do gradiente de um potencial escalar,

$$f_i(x) = -\frac{dV(x)}{dx_i} \quad . \tag{71}$$

A média de uma função é calculada através da medida,

$$< f >= \int_{-infty}^{\infty} f(x)P(x)dx, \tag{72}$$

onde $P(x)$ é densidade de probabilidade sobre qual a média é calculada. Dito isso, devemos mostrar que,

$$\frac{2}{\Gamma_i} < f_i^2 >= - < \frac{df_i}{dx} > \tag{73}$$

A corrente densidade de probabilidade é definida a partir da equação de Fokker-Planck como:

$$J = f_i P - \frac{\Gamma}{2}\frac{dP}{dx_i} \quad , \tag{74}$$

no caso estacionário e com reversibilidade microscópica essa correte se anula e assim a força f_i é escrita em termos da densidade de probabilidade,

$$f_i = \frac{\Gamma}{2P}\frac{dP}{dx_i} = \frac{\Gamma}{2}\frac{d\ln P}{dx_i} \quad . \tag{75}$$

Escrevendo integral que representa o primeiro termo do fluxo entrópico no sistema,

$$\frac{2}{\Gamma} = \int f_i^2(x)P(x)dx \quad , \tag{76}$$

escrevendo a força ao quadrado,

$$f_i^2(x) = \left(\frac{-dV(x)}{dx_i}\right) f_i(x) \quad , \tag{77}$$

que substituída na integral resulta em:

$$\frac{2}{\Gamma}\int \left(\frac{-dV(x)}{dx_i}\right) f_i(x)P(x)dx \quad , \tag{78}$$

Escrevendo a parcela f_i como na equação 75,

$$\frac{2}{\Gamma}\int \left(\frac{-dV(x)}{dx_i}\right)\frac{\Gamma}{2}\frac{d\ln P}{dx_i}P(x)dx \quad , \tag{79}$$

que integrando por partes,

$$< \frac{df(x)}{dx_i} >= \frac{\Gamma}{2}\left[\frac{-\partial V}{\partial x_i}P\Big|_a^b - \int \frac{\partial^2 V}{\partial x_i^2}P(x)dx\right] \quad , \tag{80}$$

e como as probabilidades devem se anular nos intervalos a média da derivada da força é dada pela equação,

$$< \frac{df(x)}{dx_i} >= -\frac{\Gamma}{2} < f_i^2 > \quad , \tag{81}$$

de onde concluímos que o fluxo entrópico no equilíbrio com reversibilidade microscópica dado por:

$$\Phi = \sum_i \left(\frac{2}{\Gamma} < f_i^2 > + < \frac{df_i}{dx_i} >\right) = 0 \tag{82}$$

para todos os termos da soma.

EXERCÍCIO 8

A equação de Kramers é uma generalização da equação de Fokker-Planck para duas variáveis, incluindo as velocidades. Admitindo um número n de partículas as equações de Kramers tomam a forma:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\sum_i \frac{\partial J_i^x}{\partial x_i} - \sum_i \frac{\partial J_i^v}{\partial v_i}. \tag{83}$$

onde agora temos a corrente da probabilidade dependendo de duas variáveis posição e velocidade. Temos que a componente da velocidade da corrente de probabilidade é dada por:

$$J_i^v = (f_i - \gamma v_i)P - \frac{\Gamma_i}{2}\frac{\partial P}{\partial v_i} \quad , \tag{84}$$

e que a parte espacial é dada por:

$$J_i^x = v_i P \quad . \tag{85}$$

Como o objetivo é analisar a distribuição de probabilidade no equilíbrio, considere :

$$\begin{gathered} \frac{\partial P}{\partial t} = 0 \rightarrow \\ \rightarrow \sum_i \frac{dJ_i^v}{dv_i} = -\sum_i \frac{dJ_i^x}{dx_i} \rightarrow \frac{dJ_i^v}{dv_i} = -\frac{dJ_i^x}{dx_i} \quad . \end{gathered} \tag{86}$$

A corrente espacial de J me a corrente de probabilidade que passa numa posição x com velocidade v, então é natural quando se muda o sentido da velocidade da corrente a parte espacial, que mede a corrente na posição mude o sentido e isso é verificado pela equação 85, assim:

$$J_i^x = v_i P(x) \rightarrow J_i^{x,-v} = -J_i^x(x,v) \quad . \tag{87}$$

Sobre a componente da velocidade, a probabilidade não varia no tempo, então

$$\frac{\partial J_i^x}{\partial x_i} + \frac{\partial J_i^v}{\partial v_i} = 0 \quad , \tag{88}$$

e que no equilíbrio a corrente de probabilidade total é zero,

$$\frac{\partial J_i^x}{\partial x_i} = -\frac{\partial J_i^v}{\partial v_i} \quad . \tag{89}$$

com isso se trocarmos o sinal da velocidade:

$$\frac{J_i^v(x,-v)}{\partial v_i} = \frac{J_i^x(x,-v)}{\partial x_i} = \frac{J_i^x(x,v)}{\partial x_i} = -\frac{J_i^v(x,v)}{\partial v_i} \quad , \tag{90}$$

portanto a componente da velocidade da corrente de probabilidade é par em relação a velocidade. Usando isso na equação 84, temos:

$$J_i^v(x,-v) = (f_i + \gamma v_i)P(x,v) + \frac{\Gamma}{2}\frac{\partial P}{\partial v_i} = (f_i - \gamma v_i)P(x,v) - \frac{\Gamma}{2}\frac{\partial P}{\partial v_i)} = J_i^v(x,v) \tag{91}$$

dessa forma concluí-se que:

$$\gamma v_i P(x,v) + \frac{\Gamma}{2}\frac{\partial P}{\partial v_i)} = 0 \quad . \tag{92}$$

Como a probabilidade deve ter a mesma paridade de J e $J(x)$ é calculado integrando a componente espacial para todas as velocidades,

$$J(x) = \int J^x(x,v)dv \quad , \tag{93}$$

como J^x é impar, então $J(x)$ é par e assim, $P(x,v)$ é par.

Dito isso, como o objetivo é encontrar a distribuição de probabilidade no equilíbrio então podemos reescrever a equação 92 como:

$$\gamma v_i = -\frac{\Gamma}{2P} = -\frac{\Gamma}{2}\frac{\partial \ln P}{dv_i} \quad , \tag{94}$$

integrando e exponenciando obtém-se:

$$P(x,v_i) = A(x)\exp\left(-\frac{\gamma v_i^2}{2\Gamma}\right) \tag{95}$$

que para um conjunto de n variáveis toma a forma:

$$P(x,v) = A(x)\exp\left(-\frac{\sum_i \gamma v_i^2}{2\Gamma}\right) \tag{96}$$

onde vou denotar a parte espacial como $P(v)$. Para encontrar a função de $A(x)$ primeiro note que a paridade de J_i^v impõe que $J_i^v = Pf_i$ e usando a definição de J_i^x na equação de Kramers,

$$vi\frac{\partial P}{\partial x_i} + \frac{\partial f_i P}{\partial v_i} = 0 \tag{97}$$

substituindo P,

$$P(v)\frac{dA(x)}{d_x i} + A(x)\frac{(-2f_i\gamma v_i)}{2\Gamma}P(v) = 0 \tag{98}$$

Assim, dividindo tudo por $A(x)$,

$$\frac{dA(x)}{Adx_i} = \frac{d\ln A(x)}{dx_i} = \frac{f_i 2\gamma}{\gamma} \quad , \tag{99}$$

se $f_i = (-\partial V/\partial x_i)$, então:

$$A(x) \propto \exp\left(-\frac{2\gamma}{\Gamma}V(x)\right) \tag{100}$$

Por fim a função total de probabilidade é escrita:

$$P(x,v) = \frac{1}{Z}\exp\left[\frac{-2\gamma}{\Gamma}\left(V(x) + \frac{1}{2}\sum_i v_i^2\right)\right] \tag{101}$$

e usando a conexão com a termodinâmica do parâmetro da força aleatória,

$$\Gamma = 2\gamma K_b T/m \tag{102}$$

onde K_b é a constante de Boltzman e T é a temperatura, encontramos a distribuição:

$$P(x,v) = \frac{1}{Z}\exp\left[\frac{-1}{K_b T}\left(U(x) + \frac{m}{2}\sum_i v_i^2\right)\right] \tag{103}$$

O que é muito doido. Outro resultado que lembro de ter obtido usando teoria cinética dos gases, porém com esse formalismo é mais elegante, acredito eu. Lembro de ter aplicado essa equação para um potencial gravitacional e obtido a lei das pressões.

O papel da reversibilidade microscópica que permite encontrarmos as distribuição bem feitas e fechadas dessa forma é que temos uma corrente de probabilidade total que impõe a paridade par na componente da velocidade, além disso, esse regime impõe uma ausência de dissipação, ou seja, ele só ocorre se f for conservativa. Com f sendo conservativa podemos escreve-la em termos de um potencial e a parte espacial de P pode ser integrada.

EXERCÍCIO 9

A matriz de transição do problema é dada por:

$$T_{m,n} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & p \\ 1 & 0 & q \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \tag{104}$$

Para calcular os autovalores considere o determinante

$$det\left[\begin{pmatrix} -\lambda & 0 & p \\ 1 & -\lambda & q \\ 0 & 1 & -\lambda \end{pmatrix}\right] = 0 \tag{105}$$

de onde obtém o polinômio característico,

$$-\lambda^3 + q\lambda + p = 0 \tag{106}$$

Como T possui as propriedades de uma matriz estocástica ela deve ter uma autovalor igual a um, testando:

$$-1 + 1q + p = -1 + (1) = 0 \quad . \tag{107}$$

Com isso, sabe-se que o traço e o determinante da matriz são invariantes por mudança de base, então na base dos autovalores temos:

$$1 + \lambda_2 + \lambda_3 = 0 \quad , \tag{108}$$

$$\lambda_2\lambda_3 = p \quad . \tag{109}$$

Isolando a equação da soma e substituindo na multiplicação,

$$\lambda_3^2 + \lambda_3 + p = 0 \quad , \tag{110}$$

que resolvendo por Baskara,

$$\lambda_3 = \frac{-1 \pm \sqrt{1-4p}}{2}, \tag{111}$$

substituindo λ_3 na equação 87 encontramos λ_2,

$$\lambda_2 = -1 - \lambda_3 = -1\frac{1 \mp \sqrt{1-4p}}{2} = \frac{-1 \mp \sqrt{1-4p}}{2} \quad . \tag{112}$$

Usando os autovalores pode-se escrever a matriz estocástica T na base diagonal,

$$T_{m,n} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & p \\ 0 & \frac{-1+\sqrt{1-4p}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{-1-\sqrt{1-4p}}{2} \end{pmatrix} \quad , \tag{113}$$

Dessa forma, dado uma probabilidade inicial na base diagonal a matriz coluna de probabilidade na iteração l, na base diagonal, é dada por:

$$\begin{pmatrix} P_l(0) \\ P_l(1) \\ P_l(2) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1^l & 0 & 0 \\ 0 & \left[\frac{-1+\sqrt{1-4p}}{2}\right]^l & q \\ 0 & & \left[\frac{-1-\sqrt{1-4p}}{2}\right]^l \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_0(0) \\ P_0(1) \\ P_0(2) \end{pmatrix} \tag{114}$$

E como para passar para a base canônica o WolframAlpha nos fornece a matriz mudança de base,

$$S = \begin{pmatrix} p & 0.5(\sqrt{1-4p}-1) & 0.5(-\sqrt{1-4p}-1) \\ 1 & 0.5(-\sqrt{1-4p}-1) & 0.5(\sqrt{1-4p}-1) \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \tag{115}$$

e sua inversa:

$$S^{-1} = \begin{pmatrix} 1/(p+2) & 1/(p+2) & 1/(p+2) \\ \frac{\frac{3}{\sqrt{1-4p}}-1}{2(p+2)} & -\frac{2p+\sqrt{1-4p}+1}{2\sqrt{1-4p}(2+p)} & \frac{\frac{-p}{\sqrt{1-4p}}+p+\frac{1}{\sqrt{1-4p}}+1}{2p+4} \\ -\frac{\frac{3}{\sqrt{1-4p}}-1}{2(p+2)} & \frac{2p+\sqrt{1-4p}+1}{2\sqrt{1-4p}(2+p)} & \frac{\frac{p}{\sqrt{1-4p}}+p-\frac{1}{\sqrt{1-4p}}+1}{2p+4} \end{pmatrix} \tag{116}$$

Assim temos a solução na base canônica:

$$P_l = ST^lS^{-1}P \quad , \tag{117}$$

onde T^l está na base diagonal e os vetores colunas estão na base canônica

EXERCÍCIO 10

A função H de Boltzman,

$$H(t) = \sum_n P_n(t) \ln \frac{P_n(t)}{P_n^e} \tag{118}$$

é uma função temporal da estatística do sistema que relaciona o transiente com o estacionário. Dada sua estrutura matemática podemos escreve-la,

$$H(t) = \sum_n P_n(t) \ln P_n(t) - \sum_n P_n(t) \ln P_n^e \quad . \tag{119}$$

A entropia de Boltzman pode ser relacionada com o primeiro termo dessa função,

$$H = \frac{-S(t)}{K_b} - \sum_n P_n(t) \ln P_n^e \quad . \tag{120}$$

Para estudar então H é necessário entender o comportamento da entropia do sistema. Sendo assim considere a variação temporal de S,

$$\frac{dS}{dt} = k \sum_n \frac{dP}{dt} \ln P + K \sum \frac{dP}{dt} = k \sum_n \frac{dP}{dt} \ln P \quad , \tag{121}$$

onde o segundo termo pode ter a deriva tirada da soma, a soma é constante pois a probabilidade é normalizada então como a derivada de uma constante é zero esse termo é zero. Prosseguindo, da equação mestra,

$$\frac{dP_n}{dt} = \sum_m \left[W_{nm} P_m - W_{mn} P_m \right] \quad , \tag{122}$$

substituí-se a derivada temporal na variação da entropia,

$$\frac{dS}{dt} = k \sum_n \sum_m \ln P_n \left[W_{nm} P_m - W_{mn} P_m \right] \quad . \tag{123}$$

Separando a soma,

$$\frac{dS}{dt} = k \sum_n \sum_m \ln P_n W_{nm} P_m - k \sum_n \sum_m \ln P_n W_{mn} P_m \quad , \tag{124}$$

trocando os índices da segunda soma e reagrupando, obtemos,

$$\frac{dS}{dt} = -k \sum_n \sum_m W_{nm} P_m \ln \frac{P_n}{P_m} \quad . \tag{125}$$

Porém a variação temporal da entropia pode ser escrita como menos um fluxo entrópico no sistema, Φ, mais a produção entrópica do sistema, Π,

$$\frac{dS}{dt} = \Pi - \Phi \quad . \tag{126}$$

Voltando para a equação 125, some e divida no ln os elementos de matriz, W_{mn}/W_{nm},

$$\frac{dS}{dt} = -k\sum_n\sum_m W_{nm}P_m \ln\frac{P_n W_{mn}/W_{nm}}{P_m W_{mn}/W_{nm}} \quad , \tag{127}$$

usando a propriedade do ln separamos as duas equações,

$$\frac{dS}{dt} = -k\sum_n\sum_m W_{nm}P_m \ln\frac{PnW_{nm}}{P_m W_{nm}} + k\sum_n\sum_m W_{nm}P_m \ln\frac{W_{mn}}{W_{nm}} \quad , \tag{128}$$

que atribuímos cada termo desse a uma grandeza:

$$\Pi = -k\sum_n\sum_m W_{nm}P_m \ln\frac{PnW_{nm}}{P_m W_{nm}} \quad , \tag{129}$$

$$\Phi = k\sum_n\sum_m W_{nm}P_m \ln\frac{W_{mn}}{W_{nm}} \quad . \tag{130}$$

Com esse resultados escritos vamos analisar a cara da energia do sistema. A energia do sistema em função do tempo,

$$U(t) = \sum_n E_n P_n(t) \quad , \tag{131}$$

possui variação temporal igual a:

$$\frac{dU(t)}{dt} = \sum_n E_n \frac{dP_n(t)}{dt} \quad , \tag{132}$$

e utilizando o mesmo resultado da equação mestra que foi usado para entropia para a variação temporal da probabilidade,

$$\frac{dU(t)}{dt} = \sum_n\sum_m E_n\left[W_{nm}P_m - W_{mn}P_m\right] \quad , \tag{133}$$

e fazendo o truque de separar as somas e trocar o índice, obtemos por fim:

$$\frac{dU(t)}{dt} = \sum_n\sum_m (E_n - E_m)W_{nm}P_m \quad . \tag{134}$$

Quando o sistema está em contato com um reservatório térmico, os elementos da matriz de transição são dados por:

$$W_{nm} = A_{nm}e^{-(E_n-E_m)/2kT}, \tag{135}$$

e assim a razão da taxa de transição do estado n para o m pela taxa do estado m para o n é dada por:

$$\frac{W_{nm}}{W_{mn}} = e^{-(E_n - E_m)/KT} \tag{136}$$

que quando substituído no fluxo de entropia,

$$\begin{aligned} \Phi = k\sum_n\sum_m W_{nm}P_m \ln\frac{W_{mn}}{W_{nm}} = \Phi = K\sum_n\sum_m W_{nm}P_m \ln e^{-(E_n-E_m)/KT} = \\ = \frac{1}{T}\sum_n\sum_m W_{mn}P_n(E_n - E_m) = \frac{1}{T}\frac{dU(t)}{dt} \end{aligned} \tag{137}$$

Usando esse resultado podemos substituí-lo na variação da entropia,

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} = \Pi - \frac{1}{T}\frac{dU}{dt} \rightarrow \\ \rightarrow \frac{dU}{dt} + \frac{TdS}{dt} = T\Pi \quad . \end{aligned} \tag{138}$$

Esse resultado mostra que a produção entrópica do sistema é dada pela variação da energia mais a variação da entropia vezes a temperatura. Dessa forma definimos a produção entrópica como a variação de um potência gerador,

$$\frac{dF}{dt} = -T\Pi \quad , \tag{139}$$

onde F é definido com a energia livre de Helmholtz. Num sistema em equilíbrio as probabilidades tendem ao estado estacionário e então elas são expressas em termos da função de partição canônica, Z,

$$P_n^e = \frac{1}{Z}e^{-E_n/KT} \quad , \tag{140}$$

Por fim substituindo esses resultados na função H, obtemos:

$$\begin{aligned} H(t) = \sum_n P_n(t)\ln P_n(t) - \sum_n P_n \ln\frac{1}{Z}e^{-E_n/KT} = \\ = \sum_n P_n(t)\ln P_n(t)\frac{1}{KT}\sum_n P_n E_n + \ln Z = \\ = \frac{-S}{K} + \frac{U}{KT} + \ln Z \quad . \end{aligned} \tag{141}$$

Comparando a função H com a derivada dF/dt, percebemos que elas são relacionadas da seguinte forma:

$$H = -\frac{S}{K} + \frac{U}{KT} = \frac{F}{KT} - \frac{F_0}{KT} \quad . \tag{142}$$

e então a energia livre no equilíbrio é dada por:

$$F_0 = -KT \ln Z \quad , \tag{143}$$

que é nada mais nada menos que a função de partição do sistema.

Alguns pontes a serem discutidos sobre esse resultado. O primeiro e o menos importante é que essa matemática não me era muito conhecida a um tempo atrás e então quando fazia o algorítimo de metropolis para o modelo de Ising não entendi muito bem o que estava acontecendo estatisticamente. O segundo ponto é que a energia livre tem uma interpretação puramente matemática quando se fala apenas de termodinâmica que é a transformada de legendre da energia com respeito a entropia. Porém essa formalização via mecânica estatística mostra que esse gerador termodinâmico possui um sentido físico bem definido que se diz respeito a produção entrópica do sistema. Isso é como a derivada desse potencial está relacionada com a produção entrópica, quando ela é zero a produção entrópica é zero. Outro ponto a ser notado que é a entropia no equilíbrio é máxima porém constante, dessa forma como a derivada da função partição está relacionada com o negativo da produção entrópica, a energia livre de Helmholzt sempre decresce.