

DA MECÂNICA QUÂNTICA

AS EQUAÇÕES DE LANG

Olavo Leopoldino da

As Equações de Langevin da Mecânica Quântica

Olavo Leopoldino da Silva Filho

22 de julho de 2017

Sumário

1	Teoria da Probabilidade	1
1.1	Variáveis Aleatórias	1
1.1.1	Caso Multidimensional	7
1.1.2	Densidade de Probabilidade Condicional	9
1.1.3	Função Característica	9
1.2	A Função Densidade de Probabilidade Gaussiana	10
1.3	O Teorema do Limite Central	11
1.4	Processos Aleatórios ou Estocásticos	13
1.5	Teorema de Wiener-Khinchine	16
2	Equação de Langevin	17
2.1	Espaço de Fase	17
2.2	Ensembles	18
2.3	Cálculo de Médias Estatísticas	20
2.4	Distribuição de Maxwell das Velocidades	20
2.5	Equação de Liouville	22
2.6	Além da Equação de Liouville	24
2.7	Sistemas Estocásticos: extensões da equação de Liouville	26
2.7.1	O Tratamento de Einstein	27
2.7.2	Derivação da Equação de Klein-Kramers	30
2.7.3	Derivação da Equação de Fokker-Planck	33
2.8	O Tratamento de Langevin	37
2.8.1	Derivação da FDP Diretamente da Equação de Langevin	41
2.8.2	Obtenção de Valores Médios	44
3	Quantização	47
3.1	O Método da Função Característica	47
3.2	O Método da Entropia	47
3.3	O Método Estocástico	47
3.4	Conexões com o Teorema do Limite Central	47
3.5	A Equação de Langevin Quântica	47
4	Mecânica Quântica via Equações de Langevin	49
4.1	Método de Solução	49
4.2	Aplicações	49

Lista de Figuras

2.1	Representação esquemática da função de transição $\phi(\Delta, \tau)$	28
-----	---	----

Lista de Tabelas

Capítulo 1

Teoria da Probabilidade

1.1 Variáveis Aleatórias

Considere Ω um conjunto cujos elementos representam todos os possíveis resultados de um determinado experimento aleatório.

Exemplo 1.1. Assim, se o experimento é o rolar de um dado, temos que:

$$\Omega = \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}; \quad (1.1)$$

se o experimento é o jogo de par ou ímpar, temos que:

$$\Omega = \{par, impar\}. \quad (1.2)$$

Definição 1.1. (Espaço Amostral e Evento) O conjunto Ω contendo todas as possíveis saídas de um experimento aleatório é chamado de *espaço amostral*. Um *evento* A é um subconjunto do espaço amostral, ou seja, $A \subset \Omega$.

Com essa definição de espaço amostral e evento, podemos agora formalizar nossas intuições relacionadas à probabilidade de se obter um determinado resultado em um experimento aleatório.

Definição 1.2. (Probabilidade) Dado um evento $A \subset \Omega$ de um espaço amostral Ω , a *probabilidade* $P(A)$ é uma função de A no intervalo $[0, 1] \subset \mathbb{R}$, ou seja,

$$P: A \subset \Omega \rightarrow [0, 1], \quad (1.3)$$

tal que $P(\Omega) = 1$.

Experimentos aleatórios têm associado a eles a noção de variável aleatória. Mas, ao contrário das variáveis usuais da matemática, uma variável aleatória é, de fato uma função, como definido a seguir.

Definição 1.3. (Variável Aleatória) Uma *variável aleatória* $\xi : \Omega \rightarrow \mathbb{R}$ associada a um experimento aleatório é uma função que tem por domínio o espaço amostral do experimento e por imagem o conjunto dos números reais^a. A variável aleatória $\xi(\zeta)$ de uma sequência de experimentos aleatórios retorna um valor numérico que representa a quantidade de resultados $\zeta \in \Omega$ que são obtidos no experimento.

^aRigorosamente, não é necessário que se defina a variável aleatória em termos de uma imagem associada aos números reais, mas para nossos interesses, o conjunto dos reais é suficiente.

Uma variável aleatória não retorna uma probabilidade. A probabilidade de um conjunto de resultados é dada pela função P com a qual o espaço amostral Ω está equipado.

Exemplo 1.2. Assim, em *um* lançamento de uma moeda (o experimento), cujo espaço amostral é $\Omega = \{cara, coroa\}$, podemos ter a variável aleatória ξ representando o número de vezes que obtemos o resultado $\zeta = coroa$. O espaço amostral Ω , neste exemplo, está equipado com uma função probabilidade que fornece $P(cara) = \frac{1}{2}$ e $P(coroa) = \frac{1}{2}$.

Nesse caso, podemos definir uma função ξ tal que

$$\xi(\zeta) = \begin{cases} 1 & \text{se } \zeta = coroa \\ 0 & \text{se } \zeta = cara \end{cases} \quad (1.4)$$

Da definição de variável aleatória como representando o número de resultados obtidos em uma sucessão de experimentos idênticos, podemos definir a função de distribuição de uma variável aleatória.

Definição 1.4. (Função de Distribuição Cumulativa de Variável Aleatória) Seja uma variável aleatória ξ associada a um espaço amostral Ω equipado com uma função probabilidade P . A função de distribuição cumulativa F_ξ de ξ é dada por $F_\xi(x)$, em que x é o valor realmente assumido pela variável aleatória. Podemos escrever essa função em termos da função de probabilidade P na forma

$$F_\xi(x) = P(\xi \leq x). \quad (1.5)$$

Muitas vezes $F_\xi(x)$ é dita, simplesmente, *Função de Distribuição* da variável aleatória ξ , sem menção ao caráter cumulativo (o que pode causar confusão).

Poder-se-ia perguntar qual a razão de se definir a função de probabilidade na forma cumulativa. Essa razão ficará evidente quando distinguirmos entre variáveis aleatórias discretas e contínuas, mais adiante.

Exemplo 1.3. No exemplo anterior, temos que

$$F_{\xi}(x) = \begin{cases} \frac{1}{2} & \text{se } x = 1 \\ \frac{1}{2} & \text{se } x = 0 \end{cases}, \quad (1.6)$$

representando a função distribuição de se ter, em um lance da moeda, uma coroa ou zero coroa.

Exemplo 1.4. Um exemplo um pouco menos óbvio é o seguinte: suponha que temos um dado. Então o *espaço amostral* é representado pelo conjunto discreto $\Omega = \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$, e *não* o conjunto de 1 até 12, pois, de fato, cada lançamento do dado pode apresentar apenas esses números em Ω . O número que pode sair de um lançamento é $\zeta \in \Omega$ nas definições anteriores.

Vamos considerar que temos interesse no experimento de lançar o dado *duas vezes*. Considere que a variável aleatória ξ é a soma S dos números nos dois lançamentos. Nesse caso, ζ_1 representa a saída no primeiro lançamento e ζ_2 representa a saída no segundo lançamento. Nossa variável aleatória é dada pela *função*

$$\xi(\zeta_1, \zeta_2) = \zeta_1 + \zeta_2, \quad (1.7)$$

que toma dois elementos em Ω e leva na soma deles.

Evidentemente, ξ é uma variável aleatória cuja distribuição é descrita pela *função massa de probabilidade* da seguinte maneira ($p(\xi = n)$ é a probabilidade de a variável aleatória assumir o valor n):

1. $p(\xi = 2)$: é igual a uma única situação (1 em cada lance). Como as probabilidades são independentes, temos que obter um 1 e, em seguida, obter outro 1. Assim, a probabilidade é igual a $1/6 \times 1/6 = 1/36$;
2. $p(\xi = 3)$: é igual a duas possibilidades - 1 no primeiro lance e 2 no segundo lance, ou 2 primeiro e 1 depois, que representamos por $(1, 2)$, $(2, 1)$. São 2 possibilidades. Assim, temos $1/36 + 1/36 = 2/36$;
3. $p(\xi = 4)$: ocorrências $(1, 3)$, $(2, 2)$, $(3, 1)$ de modo que temos probabilidade igual a $3/36$;
4. $p(\xi = 5)$: ocorrências $(1, 4)$, $(2, 3)$, $(3, 2)$, $(4, 1)$ de modo que temos probabilidade igual a $4/36$;
5. $p(\xi = 6)$: ocorrências $(1, 5)$, $(2, 4)$, $(3, 3)$, $(4, 2)$, $(5, 1)$ de modo que temos a probabilidade igual a $5/36$;

6. $p(\xi = 7)$: ocorrências $(1, 6), (2, 5), (3, 4), (4, 3), (5, 2), (6, 1)$ de modo que temos a probabilidade igual a $6/36$;
7. $p(\xi = 8)$: ocorrências $(2, 6), (3, 5), (4, 4), (5, 3), (6, 2)$ de modo que temos $p(\xi = 8) = 5/36$;
8. $p(\xi = 9)$: ocorrências: $(3, 6), (4, 5), (5, 4), (6, 3)$ de modo que temos $p(\xi = 9) = 4/36$;
9. $p(\xi = 10)$: ocorrências $(4, 6), (5, 5), (6, 4)$ de modo que temos $p(\xi = 10) = 3/36$;
10. $p(\xi = 11)$: ocorrências $(5, 6), (6, 5)$ de modo que temos $p(\xi = 11) = 2/36$;
11. $p(\xi = 12)$: ocorrências $(6, 6)$ de modo que temos $p(\xi = 12) = 1/36$.

Note que, matematicamente, a *função massa de probabilidade* acima pode ser escrita como

$$p_{\xi}(x) = \frac{\min(x-1, 13-x)}{36}, \quad (1.8)$$

em que $x \in \{2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12\}$. Nessa equação, ξ representa a função associada às saídas do experimento (que é lançar o dado *duas* vezes), enquanto que x representa um resultado associado à realização concreta do experimento, ou seja, um valor no conjunto já mencionado.

De fato, se testarmos essa equação, teremos que

$$p_{\xi}(2) = \frac{\min(1, 12)}{36} = \frac{1}{36}; p_{\xi}(3) = \frac{\min(2, 11)}{36} = \frac{2}{36} \dots \quad (1.9)$$

É importante perceber que não tem como se definir, de modo abstrato e universal, uma função para uma variável aleatória sem definir que variável é essa e qual o problema específico; essa é a razão para fazer a função de probabilidade $F_{\xi}(x)$ se fazer acompanhar pela variável aleatória ξ , uma vez que será ela que irá definir a distribuição de probabilidade especificamente para o problema a partir das probabilidades com que o espaço amostral Ω está equipado.

Variáveis aleatórias podem ser discretas ou contínuas.

Definição 1.5. (Variáveis Aleatórias Discretas ou Contínuas) Uma variável aleatória é dita *discreta* se o seu conjunto imagem é enumerável (finito ou não). Por outro lado, uma variável aleatória é dita *contínua* se seu conjunto imagem é infinito não enumerável (Reais).

Neste ponto, podemos compreender a razão de termos definido $F_{\xi}(x)$ em termos de uma probabilidade *cumulativa* $P(\xi \leq x)$, em que x é um valor qualquer (a variável da função). Isso se deve ao fato de que, se ξ for uma variável aleatória contínua, então $P(\xi = x)$ será necessariamente zero. De fato, para variáveis aleatórias contínuas, devemos associar as probabilidades subjacentes a *intervalos*. Isso pode ser facilmente feito com uma definição cumulativa; De

fato, se desejamos uma probabilidade de se encontrar a variável aleatória no intervalo $[y, x]$ (y e x números dados), então basta fazer $P(\xi \leq x) - P(\xi \leq y)$ para se obter o resultado.

Exemplo 1.5. Em um experimento, uma pessoa pode ser selecionada ao acaso. Uma variável aleatória possível é a altura da pessoa. Assim, a variável aleatória representa, matematicamente, a função que toma uma pessoa e a leva à sua altura. Associada a essa variável aleatória há uma distribuição de probabilidade que permite que encontremos a altura em um intervalo qualquer de valores, como, por exemplo, entre 180cm e 200cm. Neste caso particular, a variável aleatória é contínua. No caso de lançamentos de uma moeda (ou de um dado), a variável aleatória que representa o número de vezes que ocorre o evento “coroa” ou “cara” é uma variável aleatória discreta.

Quando a variável aleatória é discreta, chamamos sua função distribuição de *função massa de probabilidade* (*probability mass function*). Se a variável aleatória é contínua, chamamos sua função distribuição de *função densidade de probabilidade* (*probability density function*).

Assim, se uma variável aleatória é contínua, então podemos escrever, de acordo com a equação 1.5, a função de distribuição

$$F_{\xi}(x) = \int_{-\infty}^x f_{\xi}(x') dx', \quad (1.10)$$

em que $f_{\xi}(x') dx'$ mede a probabilidade de *um valor observado* da variável aleatória estar no intervalo $[x', x' + dx']$ e f_{ξ} é a função densidade de probabilidade da variável aleatória. Note que

$$f_{\xi}(x') dx' = P(x' < \xi < x' + dx'), \quad (1.11)$$

se usarmos a equação 1.5. A função probabilidade de se ter a variável ξ no intervalo $[a, b]$ fica sendo, portanto, igual a

$$P(\xi \leq b) - P(\xi \leq a) = \int_{-\infty}^b f_{\xi}(x) dx - \int_{-\infty}^a f_{\xi}(x) dx = \int_a^b f_{\xi}(x) dx \quad (1.12)$$

Por outro lado, se uma variável aleatória é discreta, então podemos escrever, novamente de acordo com a equação 1.5,

$$F_{\xi}(A) = \sum_{x \in A} p_{\xi}(x), \quad (1.13)$$

em que $p_{\xi}(x)$ é a função massa de probabilidade de cada evento *observado* individual x de A .

Em ambas as definições anteriores fizemos questão de especificar a palavra *observado*. De fato, essa é uma distinção importante que se faz entre a variável aleatória propriamente dita e suas *realizações*, ou seja, o valor que assume em um experimento concreto. Essa distinção nem sempre é feita explicitamente nos textos de Física.

De modo análogo, os valores médios de uma variável aleatória podem ser expressos como:

Definição 1.6. (Média de Variável Aleatória) Definimos a *média* de uma variável aleatória ξ como sendo

$$\langle \xi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x f_{\xi}(x') dx', \quad (1.14)$$

se a variável aleatória for contínua e

$$\langle \xi \rangle = \sum_j x_j p_{\xi}(x_j), \quad (1.15)$$

se a variável aleatória for discreta. Uma variável aleatória para a qual se tem $\langle \xi \rangle = 0$ é dita *centrada*.

De fato, para qualquer função $g(\xi)$ da variável aleatória ξ , temos que valem as médias

$$\langle g(\xi) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} g(x) f_{\xi}(x') dx', \quad (1.16)$$

se a variável aleatória for contínua, ou

$$\langle g(\xi) \rangle = \sum_j g(x_j) p_{\xi}(x_j), \quad (1.17)$$

se a variável aleatória for discreta.

Exemplo 1.6. Note que o cálculo da função de distribuição de uma variável aleatória ξ contínua relativo a realizações com valores no intervalo $[x_1, x_2]$ é dado simplesmente por

$$\begin{aligned} F_{\xi}(x_1 < x < x_2) &= \int_{-\infty}^{x_2} f_{\xi}(x') dx' - \int_{-\infty}^{x_1} f_{\xi}(x') dx' \\ &= \int_{x_1}^{x_2} f_{\xi}(x') dx' \end{aligned} \quad (1.18)$$

Outro descritor importante estatisticamente é a variância.

Definição 1.7. (Variância e Desvio Quadrático Médio de Variável Aleatória) A *variância* $\sigma^2(\xi)$ de uma variável aleatória é definida como a média

$$\sigma^2(\xi) = \langle (\xi - \langle \xi \rangle)^2 \rangle. \quad (1.19)$$

O *desvio quadrático médio* da variável aleatória é a raiz quadrada da variância, ou seja, $\sigma(\xi)$. A variância é uma medida do quanto a variável aleatória se dispersa com relação à sua média; assim, é um descritor da *flutuação* desta variável aleatória.

Um conceito correlato à variância é aquele da *covariância*.

Definição 1.8. (Covariância) Dadas duas variáveis aleatórias ξ_1 e ξ_2 , uma medida de como a dispersão de uma dessas variáveis afeta a dispersão da outra é dada pela *covariância* entre elas, representada por

$$Cov(\xi_1, \xi_2) = \langle (\xi_1 - \langle \xi_1 \rangle)(\xi_2 - \langle \xi_2 \rangle) \rangle = \langle \xi_1 \xi_2 \rangle - \langle \xi_1 \rangle \langle \xi_2 \rangle, \quad (1.20)$$

de modo que $Cov(\xi_1, \xi_2)$ é uma medida do quanto as duas variáveis aleatórias estão relacionadas.

Se a covariância mede o quanto o afastamento da média de uma variável aleatória influencia no afastamento da média de outra variável aleatória, é intuitivo que a magnitude dos afastamentos da média de cada uma das variáveis pode influenciar o resultado. Assim, faz-se interessante definir um coeficiente que mede o referido afastamento de maneira a se poder comparar tal influência para pares de variáveis aleatórias com diferentes desvios quadráticos médios. Para tanto, temos que “remover” o efeito dos afastamentos da média absolutos de cada uma das variáveis aleatórias. O coeficiente que faz isso é o coeficiente de correlação.

Definição 1.9. (Coeficiente de Correlação) O *coeficiente de correlação* entre duas variáveis aleatórias ξ_1 e ξ_2 é dado por

$$\rho = \frac{Cov(\xi_1, \xi_2)}{\sigma(\xi_1)\sigma(\xi_2)}, \quad (1.21)$$

e mede o grau de dependência entre ξ_1 e ξ_2 .

1.1.1 Caso Multidimensional

Vamos considerar agora o caso em que temos N variáveis aleatórias e queremos caracterizá-las a partir das suas funções densidade de probabilidade (vamos assumir o caso contínuo apenas, o discreto é similar). Vamos assumir, sem perda de generalidade, que $N = 2$. Seguindo a definição 1.11, podemos definir:

Definição 1.10. (Densidade de Probabilidade Conjunta de Variáveis Aleatórias) Dadas duas variáveis aleatórias ξ_1 e ξ_2 , definimos sua *função probabilidade conjunta* como sendo

$$F_{\xi_1, \xi_2}(x, y) = P(\xi_1 < x, \xi_2 < y) = \int_{-\infty}^x \int_{-\infty}^y f_{\xi_1, \xi_2}(x', y') dx' dy', \quad (1.22)$$

em que $f_{\xi_1, \xi_2}(x', y')$ é a *densidade de probabilidade conjunta* de tal modo que

$$f_{\xi_1, \xi_2}(x', y') dx' dy' = P(x' < \xi_1 < x' + dx', y' < \xi_2 < y' + dy'). \quad (1.23)$$

Evidentemente,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f_{\xi_1, \xi_2}(x', y') dx' dy' = 1, \quad (1.24)$$

e, também, se $F_{\xi_1, \xi_2}(x, y)$ é diferenciável,

$$f_{\xi_1, \xi_2}(x, y) = \frac{\partial^2 F_{\xi_1, \xi_2}(x, y)}{\partial x \partial y}. \quad (1.25)$$

Dada uma função probabilidade conjunta nas variáveis aleatórias ξ_1 e ξ_2 , é possível obter a função de probabilidade em uma dessas variáveis apenas integrando-se a probabilidade conjunta em todo o espaço amostral ξ_2 . Essa função de probabilidade é dita a função de probabilidade *margial* em ξ_1 .

Definição 1.11. (Função de Probabilidade Marginal) Dada a função de probabilidade conjunta $F_{\xi_1, \xi_2}(x, y)$, definimos a *função de probabilidade marginal* $F_\xi(x)$ como

$$\begin{aligned} F_\xi(x) &= P(\xi_1 < x, \xi_2 < \infty) = \int_{-\infty}^x \int_{-\infty}^{\infty} f_{\xi_1, \xi_2}(x', y') dx' dy' \\ &= \int_{-\infty}^x f_{\xi_1}(x') dx'. \end{aligned} \quad (1.26)$$

Consequentemente,

$$f_{\xi_1}(x) = \frac{\partial F_{\xi_1}(x)}{\partial x} = \int_{-\infty}^{\infty} f_{\xi_1, \xi_2}(x, y') dy' \quad (1.27)$$

As médias de funções $g(\xi_1, \xi_2)$ podem ser generalizadas para

$$\langle g(\xi_1, \xi_2) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} g(x', y') f_{\xi_1, \xi_2}(x', y') dx' dy', \quad (1.28)$$

de modo que $\langle \xi_1 + \xi_2 \rangle = \langle \xi_1 \rangle + \langle \xi_2 \rangle$.

Definição 1.12. (Variáveis Aleatórias Independentes) Dadas ξ_1 e ξ_2 duas variáveis aleatórias, dizemos serem *independentes* se for possível escrever sua densidade de probabilidade conjunta na forma

$$f_{\xi_1, \xi_2}(x', y') = h_{\xi_1}(x) g_{\xi_2}(y), \quad (1.29)$$

em que $h_{\xi_1}(x)$ e $g_{\xi_2}(y)$ são as densidades de probabilidade marginais nas variáveis aleatórias ξ_1 e ξ_2 , respectivamente.

Exemplo 1.7. Temos que duas variáveis aleatórias independentes apresentam coeficiente de correlação nulo. De fato, se as variáveis são independentes, então é fácil mostrar que

$$\langle \xi_1 \xi_2 \rangle = \langle \xi_1 \rangle \langle \xi_2 \rangle. \quad (1.30)$$

Este resultado, levado na expressão do coeficiente de correlação 1.21 (ou na expressão da covariância 1.20) resulta em um valor nulo.

1.1.2 Densidade de Probabilidade Condicional

Muitas vezes é interessante saber em que medida o fato de se ter a ocorrência de uma ou mais variáveis aleatórias influenciará a ocorrência de outra variável aleatória. Expressamos esse conceito através da noção de densidade de probabilidade condicional.

Definição 1.13. (Densidade de Probabilidade Condicional) Dizemos que a função $P(\xi_n|\xi_{n-1}, \dots, \xi_1)$ denota a densidade de probabilidade condicional de ξ_n ocorrer, dado que ξ_{n-1}, \dots, ξ_1 ocorreram.

Assim, é intuitivo que devemos ter

$$P(\xi_n|\xi_{n-1}, \dots, \xi_1) = \frac{P(\xi_n, \xi_{n-1}, \dots, \xi_1)}{P(\xi_{n-1}, \dots, \xi_1)}, \quad (1.31)$$

que, no caso bidimensional, reduz-se à expressão mais visualizável

$$P(\xi_2|\xi_1)P(\xi_1) = P(\xi_2, \xi_1). \quad (1.32)$$

Desta última equação fica evidente que, para variáveis aleatórias independentes, devemos ter

$$P(\xi_n|\xi_{n-1}, \dots, \xi_1) = P(\xi_n), \quad (1.33)$$

como esperado.

1.1.3 Função Característica

Ao invés de trabalhar com a função densidade de probabilidade, é possível trabalhar também com sua transformada de Fourier. De fato, há situações em que o uso da transformada de Fourier da função densidade de probabilidade pode tornar os cálculos subjacentes muito mais simples. Em outros casos, pode mesmo ser que a adoção dessa transformada de Fourier apresente vantagens teóricas que não seriam facilmente percebidas em uma abordagem que adotasse apenas a função densidade de probabilidade.

Definição 1.14. (Função Característica) Dada uma função densidade de probabilidade $f_\xi(x)$, definimos a *função característica* associada a ela como

$$Z_\xi(u) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{iux} f_\xi(x) dx, \quad (1.34)$$

ou seja,

$$Z_\xi(u) = \langle e^{iu\xi} \rangle. \quad (1.35)$$

A função característica também é chamada de *função geradora de momentos estatísticos*. Isso se deve ao fato de que é possível obter um *momento estatístico* $\langle x^n \rangle$ qualquer diretamente a partir da função característica a partir do procedimento formal

$$\langle \xi^n \rangle = (-i)^n \lim_{u \rightarrow 0} \frac{\partial^n Z_\xi(u)}{\partial u^n} = \int_{-\infty}^{\infty} x^n f_\xi(x) dx. \quad (1.36)$$

Se temos uma função densidade de probabilidade multidimensional, então ainda podemos definir sua função característica em qualquer uma das variáveis aleatórias de que tal probabilidade depende. Assim, por exemplo, temos que

$$Z_{\xi_1, \xi_2}(x, u) = \int_{-\infty}^{\infty} f_{\xi_1, \xi_2}(x, y) e^{iuy} dy. \quad (1.37)$$

Uma propriedade importantíssima das funções características ocorre quando as variáveis aleatórias em questão são independentes. Assim, suponha que temos duas variáveis aleatórias ξ_1 e ξ_2 que são independentes. Então sabemos que a densidade de probabilidade associada a essas variáveis aleatórias pode ser escrita como o produto $f_{\xi_1, \xi_2}(x, y) = g_{\xi_1}(x)h_{\xi_2}(y)$. Da mesma maneira, temos que a exponencial (o núcleo da transformada de Fourier) pode ser escrita como $e^{iu(x+y)} = e^{iux}e^{iuy}$.

Assim, se desejarmos encontrar a função característica da variável aleatória que é a *soma* das variáveis aleatórias $\xi = \xi_1 + \xi_2$, dada por

$$\begin{aligned} Z_{\xi}(u) &= \int \int e^{iu(x+y)} f_{\xi_1, \xi_2}(x, y) dx dy \\ &= \int e^{iux} g_{\xi_1}(x) dx \int e^{iuy} h_{\xi_2}(y) dy, \\ &= Z_{\xi_1}(u) Z_{\xi_2}(u) = \langle e^{iu\xi_1} \rangle \langle e^{iu\xi_2} \rangle \end{aligned} \quad (1.38)$$

resultado que pode ser facilmente generalizado para uma combinação linear de N variáveis aleatórias na forma $\xi = \sum_{j=1}^N \alpha_j \xi_j$ para se obter

$$Z_{\xi}(u) = \prod_{j=1}^N \langle e^{iu\alpha_j \xi_j} \rangle = \prod_{j=1}^N Z_{\xi_j}(\alpha_j u). \quad (1.39)$$

Esta última propriedade é fundamental para se provar o Teorema do Limite Central, de que falaremos mais adiante.

1.2 A Função Densidade de Probabilidade Gaussiana

Dentre as infinitas densidades de probabilidade possíveis, há uma que ocupa um lugar de destaque. Trata-se da densidade de probabilidade gaussiana.

Uma das razões de sua importância ficará clara na seção seguinte, quando apresentarmos uma prova (ainda que um tanto superficial) do Teorema do Limite Central, que mostra que, sob situações bem gerais, as densidades de probabilidade dos mais diversos sistemas tenderão para densidades de probabilidade gaussianas.

A densidade de probabilidade gaussiana apresenta, ainda, algumas propriedades notáveis que a tornam teoricamente interessante.

A expressão matemática da densidade de probabilidade gaussiana é

$$f_{\xi}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp \left[-\frac{(x - \langle \mu \rangle)^2}{2\sigma^2} \right]. \quad (1.40)$$

Assim definida, a função densidade de probabilidade (FDP) gaussiana tem as seguintes propriedades (que deixamos para o leitor demonstrar)

1. $f_\xi(x) \rightarrow 0$ se $x \rightarrow \pm\infty$;
2. $\int_{-\infty}^{\infty} f_\xi(x) dx = 1$;
3. $\langle \xi \rangle = \mu$ e $Var(\xi) = \sigma^2$;
4. $f_\xi(x)$ tem um máximo em $x = \mu$;
5. Se denotarmos $f_\xi(x)$ por $N(\mu, \sigma^2)$, então teremos $f_{c\xi} = N(c\mu, c^2\sigma^2)$;
6. Se colocamos $\theta = \xi - \langle \xi \rangle$, então $f_\theta(x) = N(0, \sigma^2)$, e é chamada uma *FDP gaussiana centrada*;
7. Se colocamos $\beta = \frac{\xi - \langle \xi \rangle}{\sigma}$, então obtemos $f_\beta = N(0, 1)$, conhecida como *FDP gaussiana normal*;
8. Se $f_\xi(x)$ é FDP gaussiana $N(\mu, \sigma^2)$, então sua função característica $\phi_\xi(u) = \exp(-i u \mu - \sigma^2 u^2 / 2)$. Se $f_\xi(x)$ é FDP gaussiana *centrada*, então $\phi_\xi(u) = \exp(-\sigma^2 u^2 / 2)$. Se $f_\xi(x) = N(0, 1)$, então $\phi_\xi(u) = \exp(-u^2 / 2)$.

Também podemos calcular facilmente os momentos estatísticos da variável aleatória ξ , se tivermos uma FDP gaussiana. Assim, supondo-se que temos uma FDP gaussiana $N(\mu, \sigma^2)$, pode-se mostrar que

1. $\langle \xi^2 \rangle = \sigma^2 + \mu^2$;
2. $\langle \xi^3 \rangle = 3\mu\sigma + \mu^3$;
3. $\langle \xi^4 \rangle = 3\sigma^4 + 6\mu^2\sigma^2 + \mu^4$;
4. De modo geral, se $\mu = 0$ (FDP gaussiana centrada), então $\langle \xi^{2n} \rangle = (2n - 1)!! \langle \xi^2 \rangle^n$;
5. Se temos um conjunto de n variáveis aleatórias independentes ξ_i , cada qual associada a uma FDP gaussiana do tipo $N(\mu_i, \sigma_i^2)$, então a FDP da variável aleatória $\xi = \sum_i \alpha_i \xi_i$ será dada por

$$N\left(\sum_{i=1}^n \alpha_i \mu_i, \sum_{i=1}^n \alpha_i^2 \sigma_i^2\right), \quad (1.41)$$

de modo que a combinação linear de variáveis aleatórias gaussianas (com distribuição normal) também é uma variável aleatória gaussiana com média $\mu = \sum_{i=1}^n \alpha_i \mu_i$ e variância $\sigma^2 = \sum_{i=1}^n \alpha_i^2 \sigma_i^2$.

1.3 O Teorema do Limite Central

As FDP gaussianas adquirem especial relevância quando compreendemos seu papel no Teorema do Limite Central, um resultado de grande importância na Física Estatística.

Teorema 1.1. Considere as variáveis aleatórias ξ_k , $k = 1, \dots, n$, cada qual possuindo uma FDP *arbitrária*, não necessariamente gaussiana, não necessariamente iguais entre si. Se as variáveis aleatórias ξ_k são *independentes*, então a variável aleatória

$$\xi = \sum_{k=1}^n \xi_k / \sqrt{n} \quad (1.42)$$

tem uma FDP tão próxima de uma gaussiana quanto maior for o valor de n . Mais ainda, se as variáveis aleatórias apresentarem média zero (i.e. forem centradas), com variâncias $\langle \xi_k^2 \rangle = \sigma_k^2$ todas finitas, então ξ terá média zero e variância

$$\sigma = \sum_{k=1}^n \sigma_k^2 / n. \quad (1.43)$$

Demonstração. (simplificada) Escreva

$$\langle \xi_k^j \rangle = \theta_{k,j}, \quad j > 2. \quad (1.44)$$

Sabemos que as variáveis aleatórias ξ_k são independentes, de modo que a função característica $\phi_\xi(u)$ associada a ξ , dada em 1.42, pode ser escrita em termos das funções características $\phi_{\xi_k}(u)$, de cada ξ_k , como

$$\phi_\xi(u) = \prod_{k=1}^n \phi_{\xi_k}(u) = \prod_{k=1}^n \langle e^{i\xi_k u / \sqrt{n}} \rangle. \quad (1.45)$$

Podemos, agora, tomar o logaritmo em ambos os lados da equação anterior, expandindo a função exponencial em série de potências, para obter

$$\ln \phi_\xi(u) = \sum_{k=1}^n \ln \left[1 - \frac{\sigma_k^2 u^2}{2n} - \frac{i\theta_{k,3} u^3}{6n^{3/2}} + \frac{\theta_{k,4} u^4}{24n^2} + \dots \right]. \quad (1.46)$$

Assumindo que os momentos estatísticos $\theta_{k,j}$ são todos limitados (eles são independentes de n , evidentemente), quando se faz $n \rightarrow \infty$ e se expande a função logarítmica da direita, tem-se, neste limite, que resta em 1.46 apenas o termo

$$\ln \phi_\xi(u) = \sum_{k=1}^n \left[-\frac{\sigma_k^2 u^2}{2n} - \frac{i\theta_{k,3} u^3}{6n^{3/2}} + \frac{\theta_{k,4} u^4}{24n^2} + \dots \right]. \quad (1.47)$$

Neste último, apenas o termo com n à primeira potência no denominador sobrevive^a e ficamos com a função

$$\ln \phi_\xi(u) = -\frac{\sigma^2 u^2}{2}, \quad (1.49)$$

em que σ é dado pela expressão 1.43. Desse modo, no limite $n \rightarrow \infty$,

ficamos com a função característica para a variável aleatória ξ dada por

$$\phi_\xi(u) = e^{-\sigma^2 u^2/2}, \quad (1.50)$$

que gera uma FDP gaussiana dada por

$$f_\xi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-x^2/2\sigma^2}. \quad (1.51)$$

□

^aIsso pode ser visto da seguinte maneira: em qualquer um desses termos com J fixo, tome o maior dos $\theta_{k,J}$, por exemplo, para $k = K$, e majore a soma assumindo que todos os $\theta_{k,J}$ são iguais a ele. Assim, por exemplo, para $J = 3$ teremos o resultado

$$\sum_{k=1}^n -\frac{i\theta_{K,3}}{n^{3/2}} = -\frac{i\theta_{K,3}}{n^{1/2}}, \quad (1.48)$$

que tende para zero quando fazemos $n \rightarrow \infty$ – o mesmo acontecendo para qualquer um dos $J > 2$. Como esse termo majorava o termo que comparece na expressão, este último tem que ser zero também, no mesmo limite.

1.4 Processos Aleatórios ou Estocásticos

Suponha que uma variável aleatória dependa do parâmetro tempo, ou seja, $\xi(t)$.

Definição 1.15. (Processo Aleatório ou Estocástico) Um *processo aleatório* é uma família de variáveis aleatória na forma $\{\xi(t), t \in T\}$, em que t é algum parâmetro (usualmente o tempo) definido em um conjunto T .

Vale notar que $\xi(t)$ por ser uma variável aleatória, não pode ser considerada uma função determinística de t , de tal modo que mesmos valores de t levarão aos mesmos valores $x(t)$, que são realizações de $\xi(t)$. De fato, essa é a razão para se adotar a diferenciação entre uma variável aleatória e suas realizações. Em diferentes observações (experimentos), obtém-se diferentes realizações $x(t)$ de $\xi(t)$.

O processo aleatório é então construído da seguinte maneira:

- Tomamos o conjunto T e o subdividimos em instantes ordenados $t_1 < t_2 < t_3 < \dots < t_n$, discretizando o conjunto T que pode ser contínuo (geralmente é, se t for o tempo). Muitas vezes fazemos $t_1 = t, t_2 = t + \tau, t_3 = t + 2\tau, \dots, t_n = t + (n-1)\tau$, para algum valor τ ;
- Aproximamos $\xi(t)$ pela sequência $\xi(t_i) = \xi_i, i = 1, \dots, n$;
- Associamos aos elementos da sequência ξ_i as seguintes funções distribuições conjuntas (FDC):
 1. A ξ_1 associamos a FDC $P_1(x_1, t_1)dx_1$, que representa a probabilidade de encontrar ξ_1 com valor entre x_1 e $x_1 + dx_1$;
 2. A ξ_1, ξ_2 associamos a FDC $P_2(x_1, t_1, x_2, t_2)dx_1dx_2$, que representa a probabilidade de encontrar ξ_1 com valor entre x_1 e $x_1 + dx_1$ e ξ_2 com valor entre x_2 e $x_2 + dx_2$;

3. De modo geral, a ξ_1, \dots, ξ_n associamos a FDC

$$P_n(x_1, t_1, \dots, x_n, t_n) dx_1 \cdots dx_n, \quad (1.52)$$

que representa a probabilidade de encontrar ξ_j com valor entre x_j e $x_j + dx_j$, para $j = 1, 2, \dots, n$.

Exemplo 1.8. Um exemplo, neste ponto, pode ajudar a fixar as ideias. Para tanto, considere as equações de Langevin, principal foco deste texto. Falaremos mais aprofundadamente das equações de Langevin no próximo capítulo. Aqui, simplesmente as enunciaremos explicando cada um de seus termos. Tais equações são dadas por

$$\begin{aligned} \frac{d\pi}{dt} &= -\gamma\pi - \frac{dV(\xi)}{d\xi} + F(t) \\ \frac{d\xi}{dt} &= \frac{\pi}{m} \end{aligned}, \quad (1.53)$$

que é uma equação que apresenta um termo aleatório $F(t)$. Evidentemente, se este termo é uma variável aleatória, também o são π e ξ e, de fato, por isso os escrevemos como variáveis gregas (ao invés dos usuais p e x).

A equação 1.53 é basicamente um sistema newtoniano em que, na equação de força, comparecem dois termos: um termo flutuativo, dado pela variável aleatória $F(t)$ e um termo dissipativo, dado pela expressão $-\gamma\pi$. A ideia geral é que os termos flutuativos e dissipativos causem mudanças nas equações de Newton, fazendo com que suas trajetórias determinísticas se tornem estocásticas.

Assim, se formos obter uma *realização* do sistema estocástico 1.53, devemos inicialmente *discretizar* a equação 1.53. Isso pode ser facilmente feito lembrando que a derivada é dada por

$$\frac{dp}{dt} = \frac{p(t+\tau) - p(t)}{\tau} = -\gamma p(t) - \frac{dV(x(\tau))}{dx} + F(t), \quad (1.54)$$

que pode ser escrita, com as convenções já adotadas no texto, na forma

$$\begin{aligned} p_{n+1} &= (1 - \gamma\tau)p_n + \frac{dV(x_n)}{dx_n}\tau + \zeta_n\tau \\ x_{n+1} &= x_n + \frac{p_n}{m}\tau \end{aligned}, \quad (1.55)$$

juntamente com a equação de definição da velocidade.

Com isso passamos das variáveis aleatórias contínuas para as aproximações discretas. Podemos então estabelecer a condição inicial como sendo um ponto $(p(t_0), x(t_0)) = (p_0, x_0)$ e “rodar” a equação 1.55 para obter a sequência de uma realização dada por $(x_0, p_0), (x_1, p_1), \dots, (x_n, p_n)$, em que variamos o tempo na forma

$t = n\tau$.

Assim, o conjunto T referido no texto é simplesmente $T = N\tau$, em que N é o número de pontos totais que desejamos considerar na trajetória. Esta trajetória (aleatória) será uma realização particular do sistema 1.55.

Temos um espaço (x, p) , chamado *espaço de fase*, como veremos no próximo capítulo, e uma equação que irá ocupar este espaço com pontos vindos da equação 1.55. Podemos dividir esse espaço em pequenas “caixas” (regiões com as quinas nos pontos $[(x_k, p_k), (x_k + \Delta x_k, p_k + \Delta p_k)]$) de modo a cobrir todo o espaço de fases. À medida que “rodamos” a equação 1.55, os pontos vão se acumulando mais em algumas dessas caixas, e menos em outras, indicando as probabilidades de o sistema ocupar essas regiões, o que nada mais é do que a probabilidade $P(x_n, p_n, n\tau)\Delta x_n \Delta p_n$ de o sistema ocupar a caixa n .

Do que já foi dito, verifica-se existirem duas maneiras de determinar as densidades P_n :

1. Pode-se deixar *um único* sistema percorrendo sua trajetória aleatória por um tempo T bastante grande (comparado com τ no exemplo anterior) e proceder da maneira já indicada no exemplo. Esta é uma análise de sistema individual e as médias assim realizadas são chamadas *médias temporais*;
2. Pode-se criar várias condições iniciais (idênticas ou não) e fazer cada um desses sistemas propagar no tempo, até um tempo T suficientemente grande, de modo a tomar, em cada um desses sistemas, em T , o valor da realização (x_n, p_n) , em que agora n varre cada um dos diferentes experimentos (trajetórias aleatórias) obtidas das diferentes realizações. Esse conjunto de sistemas idênticos é chamado de *ensemble*. As médias tomadas sobre esse sistema, na forma apresentada, são ditas *médias de ensemble*.

Médias temporais e médias de ensemble não precisam, necessariamente, dar o mesmo valor. Para alguns sistemas ditos estacionários, os valores destas médias de fato coincidem. A coincidência dessas duas maneiras de se calcular médias é a chamada *hipótese ergódica*, que terá importantes consequências na sequência de nossas considerações nesta obra.

Em função do comportamento das densidades P_n classificamos o sistema aleatório em consideração. Assim,

- Se as densidades P_n conjuntas definidas em um intervalo $[t, t + n\tau]$ dependem apenas de $n\tau$, o comprimento do intervalo, e não no valor do instante t , dizemos que o sistema é *estacionário*;
- Se as variáveis aleatórias ξ_k que se sucedem são todas independentes, então o processo aleatório é chamado de *puramente aleatório*;
- Se o processo aleatório puder ser caracterizado apenas pela densidade $P_2(x_1, t_1, x_2, t_2)$, então este processo aleatório é chamado *markoviano*. Em termos de probabilidades condicionais, um processo markoviano é aquele em que a probabilidade de uma variável aleatória ξ_n em t_n de estar entre x_n e $x_n + dx_n$ depende apenas de ξ_n em t_n e de ξ_{n-1} em t_{n-1} .

1.5 Teorema de Wiener-Khinchine

1.6.6 pg. 84

Capítulo 2

Equação de Langevin

O nosso principal interesse neste capítulo reside em compreender os aspectos mais fundamentais ligados à equação de Langevin. Muito do que será dito se baseará nos conceitos sobre probabilidade que foram desenvolvidos no capítulo anterior.

Entretanto, para além daquelas noções sobre probabilidade, faz-se necessário introduzir também os elementos fundamentais da Física que estejam relacionados a sistemas dinâmicos, do tipo que interessa em uma Física Newtoniana, mas agora reformulada, muito ao sabor do capítulo anterior, para incorporar sistemas cujas variáveis não se comportem deterministicamente, mas sim de forma estocástica ou aleatória.

2.1 Espaço de Fase

Considere um sistema mecânico com um grau de liberdade (e.g. um pêndulo simples, um bloco que desliza em uma direção). Sabemos que podemos especificar completamente o estado desse sistema se fornecermos, em qualquer instante, sua posição e velocidade. De maneira equivalente, conhecemos o estado de um sistema com um grau de liberdade se soubermos, em cada instante, sua posição e seu momentum $(x(t), p(t))$.

Assim, é natural que escolhamos essas variáveis para determinar um espaço matemático cujos pontos descrevem precisamente o estado completo de um sistema em cada instante.

Definição 2.1. (Espaço de Fase) Chamamos *espaço de fase* àquele espaço que, para um sistema com 3 graus de liberdade, consiste nas 6 dimensões dadas por (\vec{q}, \vec{p}) , em que \vec{q} representa a coordenada generalizada da posição e \vec{p} representa o momentum generalizado conjugado^a a \vec{q} . Se o sistema possui N graus de liberdade, então seu espaço de fase irá conter $6N$ dimensões, dadas por $(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$.

^aEstaremos usando neste capítulo as ideias básicas da formulação hamiltoniana da Mecânica Clássica, como é o caso da noção de momentum conjugado, ou da noção de coordenada generalizada.

Com a definição anterior somos agora capazes de representar o *estado instantâneo* de um determinado sistema físico com N graus de liberdade como *um único* ponto em um espaço abstrato. Ao acompanharmos o movimento desse ponto neste espaço multidimensional, estamos, de fato, acompanhando o movimento complexo de um sistema físico que pode ser bastante complicado.

Um exemplo bastante simples disso pode ser obtido de um sistema físico tão trivial como aquele do oscilador harmônico.

Exemplo 2.1. Considere um oscilador harmônico simples. Sua função hamiltoniana, que descreve, neste caso, a energia total (constante) relativa ao movimento subjacente é dada por

$$H(p, q) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2. \quad (2.1)$$

Como a energia E é constante, ficamos com $H(q, p) = E$, que representa uma curva fechada no espaço de fase. Essa curva, de modo geral, será uma elipse, pois podemos reescrever a equação anterior como

$$\frac{p^2}{(2mE)} + \frac{x^2}{(2mE/\omega^2)} = 1, \quad (2.2)$$

que é a equação de uma elipse de eixos maior e menor dados por $\max(\sqrt{2mE}, \sqrt{2mE/\omega^2})$ e $\min(\sqrt{2mE}, \sqrt{2mE/\omega^2})$, respectivamente.

Exercício 2.1. Represente graficamente no espaço de fase o comportamento de um oscilador harmônico unidimensional amortecido, dado pela equação,

$$3 \frac{d^2 x}{dt^2} - 0,5 \frac{dx}{dt} + 4x = 0. \quad (2.3)$$

2.2 Ensembles

Note que estivemos falando até aqui de sistemas mecânicos (ou, mais geralmente, sistemas dinâmicos) determinísticos. Para tais sistemas, de fato, temos o completo conhecimento de todas as suas condições iniciais (ou em algum tempo t dado), o que garante que tenhamos todas as informações, pelo menos em princípio, em qualquer instante de tempo posterior, quando poderemos representar o sistema, ainda, como um ponto no espaço de fase. Assim, o movimento no espaço de fase é, como já vimos na seção anterior, o movimento de um ponto apenas, formando uma curva neste espaço conceitual.

Entretanto, precisamos vincular essas noções com aquelas que desenvolvemos no capítulo anterior, que se referem, evidentemente, a sistemas nos quais nos faltam algumas informações (e.g. não temos conhecimento *preciso* das condições iniciais do sistema, mas apenas um conhecimento parcial).

Assim, tais sistemas não podem mais ser representados por um ponto no espaço de fase. Entretanto, ainda queremos ser capazes de discorrer sobre tais

sistemas usando os métodos tradicionais da Física, mantendo-nos tão próximos da descrição determinística quanto possível.

Para tanto, desenvolvemos a noção de *ensemble*.

Definição 2.2. (Ensemble de Sistema Físico) Um sistema físico do qual não tenhamos informações completas em um dado instante (ou que não seja determinístico) deve ser representado por um conjunto de pontos no espaço de fase, cada qual associado a um *possível* estado deste sistema, com uma probabilidade associada à ocorrência desse estado. A esse conjunto de pontos, chamamos *ensemble* do sistema físico.

Assim, agora, ao invés de termos apenas um ponto no espaço de fase, representando o estado completo de um sistema em um dado instante, teremos uma “nuvem” de pontos, cada qual com uma probabilidade associada na forma (2 dimensões, por simplicidade) $\rho(q, p, t)dqdp$. Tal expressão informa a probabilidade de o estado do sistema estar representado por posições entre q e $q + dq$ e p e $p + dp$ no instante t .

Temos, portanto, um *volume* de pontos no espaço de fase, dado por

$$d\vec{q}_1 \dots d\vec{q}_N d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N. \quad (2.4)$$

A esse volume de pontos no espaço de fase associamos uma densidade de probabilidade

$$\rho(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N, t). \quad (2.5)$$

Já que não podemos mais falar em um único ponto como representando o sistema físico de maneira exata, devemos adotar uma outra perspectiva. Assim, passamos a chamar um dos pontos do volume no espaço de fase que representa o sistema, nos limites de nosso conhecimento parcial do mesmo, como um ponto representativo desse sistema físico.

O comportamento *estatístico* do sistema físico, portanto, passa a ser representado como um fluxo de pontos no espaço de fase, como se um pequeno volume de fluido se movesse no interior do mesmo.

Conhecer o sistema físico, ou descrevê-lo, significa agora ser capaz de acompanhar esse conjunto de pontos representativos, ou seja, o ensemble. Precisamos, portanto, para uma equação não mais para cada um dos pontos, mas sim para a função ρ .

Exercício 2.2. Considere um oscilador harmônico dado pela função hamiltoniana

$$H(q, p) = \frac{p^2}{2} + \frac{3q^2}{2}. \quad (2.6)$$

Assuma que, em determinado instante, sabemos que o sistema pode estar entre $q = 1$ e $q = 1,1$ em termos de posição e entre $p = 0,2$ e $p = 0,4$ em termos de momentum.

Faça um gráfico aproximado do comportamento desse sistema físico no espaço de fase.

Exercício 2.3. Repita o exercício anterior, com as mesmas especificações das condições iniciais, para o caso do exercício 2.1.

2.3 Cálculo de Médias Estatísticas

Uma vez que tenhamos a densidade de probabilidades associada a um determinado sistema físico, em uma determinada condição de contorno, podemos obter facilmente outros descritores estatísticos médios a partir de uma simples integração (que, por sua vez, nem sempre é simples).

De fato, seguindo as prescrições que foram desenvolvidas no capítulo anterior, escrevemos a média de uma função g dos momenta $\vec{p}_1 \dots, \vec{p}_N$ e das posições $\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N$ como sendo

$$\langle g(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N, \vec{p}_1 \dots, \vec{p}_N) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} g(\vec{q}_1, \dots, \vec{p}_N) \rho(\vec{q}_1, \dots, \vec{p}_N) d\Omega, \quad (2.7)$$

em que $d\Omega = d\vec{q}_1 \dots d\vec{q}_N d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N$ representa o elemento de volume no espaço de fase para um sistema com N graus de liberdade.

Exemplo 2.2. Considere que, para um sistema com um grau de liberdade, temos uma função densidade de probabilidade dada por

$$\rho(x, y, z, p_x, p_y, p_z) = \frac{\exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}\right) \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right)}{(2\pi mkT)^{3/2}}. \quad (2.8)$$

Calcule o valor médio de p_x , p_y e z . Como ficaria o cálculo do valor médio de x ou y (sugestão: pense em termos de normalização da função densidade de probabilidade)?

2.4 Distribuição de Maxwell das Velocidades

Um exemplo de uma função densidade de probabilidade que se pode obter a partir de considerações bastante gerais é a densidade de probabilidade das velocidades, derivada por Maxwell.

Ao considerar um gás, Maxwell se perguntou como deveriam estar distribuídas as velocidades das moléculas em seu interior em função da temperatura. Maxwell, então, iniciou sua análise com uma probabilidade do tipo $F(u, v, w) du dv dw$, em que u, v e w representam as componentes da velocidade de uma molécula nas direções x, y e z , respectivamente.

Assumiu, primeiramente, que deveria haver independência estatística entre as velocidades (considerando que há independência linear do ponto de vista vetorial), de modo que deveria ser possível escrever

$$F(u, v, w) du dv dw = f_u(u) du f_v(v) dv f_w(w) dw. \quad (2.9)$$

A partir do fato de que as direções não devem influenciar a forma das densidades,

escreveu $f_u = f_v = f_w = f$, de modo que ficou com

$$F(u, v, w) du dv dw = f(u) du f(v) dv f(w) dw. \quad (2.10)$$

Acontece que as direções são arbitrárias (e, de fato, escolhidas por quem faz a análise). Assim, a densidade de probabilidade não deveria depender das diferentes direções isoladamente, mas sim da distância $u^2 + v^2 + w^2$. Assim,

$$F(u, v, w) = \phi(u^2 + v^2 + w^2) = f(u)f(v)f(w), \quad (2.11)$$

cujas solução implica que

$$\phi(u^2 + v^2 + w^2) = C^3 e^{-A(u^2 + v^2 + w^2)}, \quad f(\xi) = C e^{-A\xi^2}, \quad (2.12)$$

em que ξ pode ser qualquer uma das velocidades u, v ou w . Como uma densidade de probabilidade deve ser tal que a probabilidade de se obter qualquer resultado é igual a um, devemos ter

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} C^3 e^{-A(u^2 + v^2 + w^2)} du dv dw = 1. \quad (2.13)$$

Pelo teorema de equipartição de energia, sabemos que

$$\left\langle \frac{m(u^2 + v^2 + w^2)}{2} \right\rangle = \frac{3}{2} kT, \quad (2.14)$$

em que k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Assim, devemos ter também

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} C^3 (u^2 + v^2 + w^2) e^{-A(u^2 + v^2 + w^2)} du dv dw = \frac{3kT}{m}. \quad (2.15)$$

Exercício 2.4. Use os dois vínculos apresentados em 2.13 e 2.15 para obter que

$$A = \frac{m}{2kT}, \quad C = (2\pi mkT)^{-1/2}. \quad (2.16)$$

A densidade de probabilidades F assim obtida é chamada de *distribuição de probabilidades de Maxwell das velocidades*. Assim como pode ser escrita em termos das velocidades, é possível também escrever a densidade de probabilidades F em termos dos momenta.

Exercício 2.5. Escreva a densidade de probabilidades F em termos dos momenta. Com ela, reescreva a *probabilidade* associada a uma energia cinética $E = \frac{p_u^2 + p_v^2 + p_w^2}{2m}$, em que p_u, p_v e p_w são os momenta associados às velocidades u, v e w (atenção para a mudança de variável envolvida). Calcule, a partir de seu resultado, a flutuação na energia cinética prescrita pela distribuição de Maxwell.

Após Maxwell ter derivado a densidade de probabilidades para as velocidades (ou os momenta), Boltzmann a generalizou, considerando um sistema no qual

comparecia também forças externas. Em uma situação na qual temos tanto os momenta como um potencial do tipo $V(x, y, z)$, podemos escrever a energia total do sistema como $E(x, y, z, p_x, p_y, p_z)$ e a distribuição de Boltzmann fica dada por

$$\rho(x, y, z, p_x, p_y, p_z) = \exp\left(-\frac{E(x, y, z, p_x, p_y, p_z)}{kT}\right). \quad (2.17)$$

No exemplo 2.2 apresentamos uma densidade de probabilidade de Boltzmann para a distribuição das partículas da atmosfera em função a altitude z . De fato, neste caso, a energia das partículas pode ser escrita como

$$E(x, y, z, p_x, p_y, p_z) = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} + mgz, \quad (2.18)$$

de onde vem a densidade de probabilidade 2.8.

2.5 Equação de Liouville

Vimos, portanto, que podemos querer obter descrições matemáticas adequadas para um sistema físico do qual não temos conhecimento exato de todas as suas condições iniciais, em algum instante, ou mesmo um sistema físico que não seja determinístico. Neste caso, devemos fazer uma descrição estatística desse sistema físico.

Para obter os descritores estatísticos de determinado problema físico, ou seja, as médias estatísticas que o caracterizam, devemos saber como os seus pontos representativos (ou seja, o ensemble) se movimentam no espaço de fase. Dito de outra maneira, devemos saber como a função densidade de probabilidade varia com a posição (q, p) no espaço de fase e no tempo t .

A partir dos desenvolvimentos da formulação hamiltoniana da Mecânica Clássica, sabemos que qualquer função escrita no espaço de fase, como é o caso da densidade de probabilidade, pode ter sua derivada temporal escrita como

$$\frac{d\rho(q, p, t)}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{dq}{dt} \frac{\partial \rho}{\partial q} + \frac{dp}{dt} \frac{\partial \rho}{\partial p}, \quad (2.19)$$

que é a simples expressão da regra da cadeia. Entretanto, segundo as equações de Hamilton, temos

$$\frac{dq}{dt} = \frac{\partial H(q, p)}{\partial p}, \quad \frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H(q, p)}{\partial q}, \quad (2.20)$$

em que $H(q, p)$ é a função hamiltoniana do problema.

Dessa forma, podemos reescrever a equação de Liouville como

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial H(q, p)}{\partial p} \frac{\partial \rho}{\partial q} - \frac{\partial H(q, p)}{\partial q} \frac{\partial \rho}{\partial p}, \quad (2.21)$$

que pode ser ainda mais simplificada em termos simbólicos se atentarmos para o fato de que os *parênteses de Poisson* são definidos como

$$\{f, g\} = \frac{\partial f}{\partial q} \frac{\partial g}{\partial p} - \frac{\partial f}{\partial p} \frac{\partial g}{\partial q}, \quad (2.22)$$

de modo que ficamos, finalmente, com

$$\frac{d\rho(q, p)}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho(q, p), H(q, p)\}. \quad (2.23)$$

Definição 2.3. (Equação de Liouville) A *equação de Liouville* atesta simplesmente que a densidade de probabilidade no espaço de fase deve ser uma constante do movimento, ou seja,

$$\frac{d\rho(q, p, t)}{dt} = 0, \quad (2.24)$$

de modo que esta equação pode ser também representada por

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial H(q, p)}{\partial p} \frac{\partial \rho}{\partial q} - \frac{H(q, p)}{\partial q} \frac{\partial \rho}{\partial p} = 0. \quad (2.25)$$

Esta equação é uma equação *dinâmica* que representa a evolução *determinista* de pontos no espaço de fase. O elemento probabilístico decorre, portanto, de ausência de informação exata e exaustiva sobre o sistema físico sob consideração. Dessa maneira, as variáveis q e p que nela comparecem *não são* variáveis aleatórias. A equação 2.24 diz, simplesmente, que não há tendência dos pontos representativos de um sistema físico no espaço de fase se amotoarem em alguma região, ou se dispersarem, uma vez que a densidade de probabilidade é constante. O que pode ocorrer, entretanto, é uma mudança *na forma do volume* que contém tais pontos.

Note, entretanto, que o próprio volume não muda. Isso ocorre porque o volume no espaço de fase em um instante t é dado por (um grau de liberdade, sem perda de generalidade) $dq(t)dp(t)$, enquanto que, em um instante t_1 , ficamos com um volume $dq(t_1)dp(t_1)$. Evidentemente, podemos compreender essa mudança de um volume ao outro como uma mudança de coordenadas. Nesse caso, deveríamos ter

$$dq(t)dp(t) = J \left(\frac{q(t)p(t)}{q(t_1)p(t_1)} \right) dq(t_1)dp(t_1), \quad (2.26)$$

em que $J(*)$ é o jacobiano da transformação. Note, entretanto, que esse jacobiano será dado por

$$J \left(\frac{q(t)p(t)}{q(t_1)p(t_1)} \right) = \left| \begin{array}{cc} \frac{\partial q(t)}{\partial q(t_1)} & \frac{\partial p(t)}{\partial q(t_1)} \\ \frac{\partial q(t)}{\partial p(t_1)} & \frac{\partial p(t)}{\partial p(t_1)} \end{array} \right|. \quad (2.27)$$

Se desenvolvermos o jacobiano definido na expressão anterior, ficamos com

$$J = \frac{\partial q(t)}{\partial q(t_1)} \frac{\partial p(t)}{\partial p(t_1)} - \frac{\partial q(t)}{\partial p(t_1)} \frac{\partial p(t)}{\partial q(t_1)} \quad (2.28)$$

em que $J(*)$ é o jacobiano da transformação. Note, entretanto, que esse jacobiano será dado, em termos dos parênteses de Poisson, por $\{q(t), p(t)\}_{q(t_1), p(t_1)}$ que, como se sabe, é igual a um.

Finalmente, é fácil ver que a equação de Liouville implica, imediatamente, a

conservação da densidade de probabilidade. De fato, se integrarmos diretamente esta equação apenas na variável p , obtemos a equação

$$\frac{\partial R(x,t)^2}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(R(x,t)^2 \frac{p(x,t)}{m} \right) = 0, \quad (2.29)$$

em que

$$R(x,t)^2 = \int \rho(x,p,t) dp, \quad R(x,t)^2 p(x,t) = \int p \rho(x,p,t) dp, \quad (2.30)$$

representando, respectivamente, a densidade de probabilidade *no espaço de configuração* (a densidade marginal da $\rho(x,p,t)$) e o momentum médio também no espaço de configuração (não confundir a variável p com a função $p(x,t)$, definida sobre o espaço x).

Entretanto, como já ressaltamos, a equação de Liouville é uma equação *puramente dinâmica* relacionada com um sistema determinístico subjacente, governado pelas equações de Hamilton.

Se queremos passar para a consideração de sistemas estocásticos ou aleatórios, devemos encontrar mecanismos para “ir além” da equação de Liouville, como veremos na seção seguinte¹.

2.6 Além da Equação de Liouville

A equação de Liouville lida com um número incrivelmente grande de partículas, se estivermos tratando de um sistema macroscópico como um gás. Nesse caso, estaremos lidando com um número de partículas da ordem de 10^{23} que, evidentemente, é intratável.

Em casos assim, faz-se necessário reduzir o número de variáveis a um conjunto que possa ser tratado de forma adequada com os métodos matemáticos adequados.

Considere o caso típico de uma partícula de pólen flutuando em um coloide. Sabemos que a molécula de pólen sofre choques das moléculas do coloide e, por causa disso, realiza um movimento errático na superfície deste. Temos o que poderia parecer um sistema de uma única partícula em um líquido. Entretanto, para que possamos caracterizar o fenômeno de maneira exata, deveríamos considerar um fenômeno com uma “partícula” de pólen e aproximadamente 10^{23} moléculas que constituem o coloide.

Entretanto, parece evidente que temos, de fato, *dois subsistemas* físicos constituindo o sistema isolado do pólen + coloide. Um sistema desejamos analisar com grande precisão (pólen), enquanto que o outro não. De fato, queremos descrever com precisão o movimento do grão de pólen, mas não nos importamos em descrever o movimento exato de cada uma das moléculas que constitui o coloide. Assim, é justo dividir o sistema em dois subsistemas como fizemos e tratar um deles em detalhe e considerar o outro em termos aproximativos.

Fazer isso, entretanto, significa abrir mão do conhecimento detalhado de parte do sistema completo e, portanto, adentrar naquela situação já mencionada quando falamos sobre ensembles, em que não temos informações completas e

¹Mostraremos, em capítulos posteriores, que esse processo de “ir além” da equação de Liouville, no caso da Mecânica Quântica, é fornecido pelo próprio processo de quantização.

exaustivas sobre o sistema. Em uma tal situação, mantemos o grão de pólen como sendo nosso sistema (de uma partícula), mas consideramo-lo acoplado a um *reservatório ou banho térmico*, assim chamado por conter um conjunto de energias que não iremos caracterizar de maneira explícita, mas que é capaz de trocar energia com nosso sistema foco.

Veremos que uma equação que faz isso é precisamente a equação de Langevin.

Note-se ainda que a situação que apresentamos sobre o grão de pólen é muito mais geral na Física do que se possa supor inicialmente. Considere, por exemplo, o caso de um oscilador harmônico no qual o papel de mola é feito por um campo eletromagnético que movimenta uma carga elétrica q . Normalmente, trabalhamos com uma situação em que modelamos a força eletromagnética pela constante de mola k e atribuímos o papel de partícula à carga elétrica q . Fazemos, ao final, uma descrição dinâmica baseada nas equações de Newton (ou Hamilton).

Entretanto, pode ser que a carga q esteja associada a uma partícula de massa muito pequena. Nesse caso, a força eletromagnética, que é causada pela absorção e emissão de fótons a partir do centro de força, assim como a absorção e emissão de fótons da carga q , talvez não possa mais ser modelada do modo simples anteriormente citado, a partir de uma constante k . Talvez tenhamos que considerar em maiores detalhes essa relação de emissão e absorção de fótons, ao invés de considerar o fenômeno a partir de um valor médio. Como o processo envolve a absorção e emissão de milhões de fótons a cada intervalo pequeno de tempo, podemos considerar que as absorções e emissões não são sempre do mesmo número de fótons, indicando haver uma flutuação nesse número.

Uma abordagem como essa, vê o sistema de oscilador harmônico como consistindo de *dois subsistemas*: um contendo a carga q e outro relativo ao campo eletromagnético, agora consistindo de um número enorme de fótons cujo comportamento exato não nos interessa descrever, ou seja, consistindo no banho térmico.

Ora, visto sob essa perspectiva, o sistema do oscilador harmônico descrito se mostra estruturalmente idêntico ao sistema do pólen no coloide – e devem ser tratados a partir da mesma formulação matemática. No primeiro há a flutuação do número de choques (direção, sentido, etc.) enquanto que no segundo há a flutuação no número de fótons absorvidos menos os emitidos.

Essa identificação mostra que os fenômenos que podem ser vistos sob essa perspectiva é realmente enorme, desde que queiramos inserir em nossas considerações as *usualmente pequenas* flutuações que podem advir da relação entre o subsistema alvo e o subsistema que faz o papel de banho térmico. Essa condição, evidentemente, irá depender das características do sistema e da própria interação que existe entre ele e o subsistema.

O fato é que, com essa estratégia, *reduzimos* brutalmente o número de graus de liberdade do sistema (no caso do pólen a apenas uma partícula, ou três graus de liberdade no caso mais geral). Isso significa que devemos modificar a equação de Liouville para que esse tipo de descrição possa ser feito. É neste sentido que temos que *reduzir e, ao mesmo tempo, generalizar* a equação de Liouville.

Nesta obra iremos apresentar uma situação em que isso é feito de uma maneira formal interessante. Mostraremos um método de passagem da equação de Liouville (da Mecânica Clássica) à equação de Schrödinger (da Mecânica Quântica) e mostraremos que essa passagem faz exatamente o que descrevemos acima, levando-nos de um sistema dinâmico determinista a um sistema dinâmico

estocástico, governado precisamente pela equação de Schrödinger. Mas isso será feito em capítulos posteriores.

Agora interessa-nos estudar um mecanismo particularmente útil de se tratar sistemas estocásticos, que é o formalismo das equações de Langevin.

2.7 Sistemas Estocásticos: extensões da equação de Liouville

O histórico da equação de Langevin se inicia em 1827, com as pesquisas do Botânico Robert Brown. Brown, quando estudava a vegetação dos mares do sul, percebeu que grãos de pólen, ao serem colocados em suspensões aquosas, apresentavam um movimento oscilatório muito rápido.

Brown adotou, inicialmente, uma perspectiva vitalista, que procurou associar aquele movimento errático a algum tipo de força vital, em contraposição a um movimento simplesmente regido por princípios causais, e assumiu que tal movimento seria característico apenas de células sexuais masculinas das plantas.

Ao testar o fenômeno com outros tipos de grãos, tanto de origem orgânica, como inorgânica, em suspensão líquida, concluiu que a causa do movimento não poderia estar em nenhuma força vital, mas sim no efeito das moléculas dos grãos *de pólen*, com seu movimento irregular, e não no movimento irregular das moléculas do meio.

O trabalho de Brown não exerceu grande influência em seu tempo (Séc. XIX) de forma imediata, mas gerou alguma discussão a respeito. Entretanto, o primeiro investigador que apresentou noções próximas às que atualmente adotamos para o movimento browniano (em homenagem ao seu descobridor) foi C. Weiner, em 1867.

Note-se que, em 1867, estamos no período que deu grande relevo à Teoria Cinética dos Gases e à hipótese atomista em Física. Assim, o movimento browniano foi rapidamente incorporado àquele rol de fenômenos que estariam relevando a estrutura corpuscular profunda da matéria.

L. G. Gouy acreditava fielmente no fato de que aquele movimento irregular seria uma prova cabal da teoria atomista, associando o fenômeno ao movimento irregular e incessante de moléculas do meio. Mas ele não apresentou uma formalização do fenômeno e a pesquisa sobre esse fenômeno permaneceu amplamente qualitativa. Ainda assim, o século XIX permitiu clarificar algumas características gerais do fenômeno².

Mesmo em um nível ainda qualitativo, foi possível a Gouy afirmar que³:

1. O movimento era muito irregular, composto de translações e rotações, com trajetórias que apresentavam velocidades descontínuas;
2. Duas partículas (e.g. de pólen) apresentavam movimento independente, mesmo quando estavam tão próximas umas das outras quanto o seu diâmetro;
3. O movimento dependia do tamanho das partículas, mas não de sua densidade ou composição. Assim, quanto menores, mais ativo era o movimento;

²Maiocchi, R., BJHS, *The Case of Brownian Motion*, 1990, **23**, 257-283

³Coffey, W.T., Kalmykov, Yu P. & Waldron, J.T. *The Langevin Equation: with applications in Physics, Chemistry and Electrical Engineering*, In: *Series in Contemporary Chemical Physics*, vol 14, 2nd Edition, World Scientific Publishing Co.: Singapore (2005).

4. O movimento era tão ativo quanto menor fosse a viscosidade do fluido ou suspensão e também tinha maior atividade quanto maior fosse a temperatura do meio;
5. O movimento jamais cessava.

Em 1905, Einstein finalmente apresentou uma formalização completa para o fenômeno. Einstein explicou o movimento browniano combinando essencialmente as ideias do caminho aleatório com a distribuição de Maxwell-Boltzmann. Suas ideias são importantes para a compreensão da equação de Langevin, ainda que não tenha sido essa sua abordagem (as equações apareceram mais tarde).

Para Einstein, se uma partícula “grande” em um fluido recebe um choque devido à colisão com uma partícula do fluido (uma molécula deste), a velocidade da partícula muda, mas tal mudança depende das características do próprio fluido. Se o fluido puder ser caracterizado por uma alta viscosidade, então essa alteração da velocidade é rapidamente dissipada e o resultado do impacto será, ao final, uma mudança na posição da partícula. Assim, Einstein caracterizou o movimento Browniano como um movimento em que ocorriam pequenos saltos na posição da partícula “grande”. Foi a partir dessas considerações que Einstein pode derivar sua equação de difusão (ver seção seguinte) com a qual foi capaz de calcular os deslocamentos quadráticos médios e mostrar sua conformidade com os dados experimentais.

Para mostrar essa conformidade, Einstein escreveu as constantes que ocorrem na solução de sua equação de difusão (uma equação diferencial parcial, como veremos) em termos da temperatura e da viscosidade do fluido. Sua fórmula para o deslocamento quadrático médio da partícula, dependendo linearmente com o tempo, foi verificado experimentalmente por Perrin em 1908. Perrin, usando o resultado de Einstein, obteve um valor para o número de Avogadro que concordava de forma muito satisfatória com o valor aceito⁴.

2.7.1 O Tratamento de Einstein

A abordagem que iremos apresentar nesta seção para o problema do movimento browniano é uma das duas possibilidades mais gerais para o estudo de sistemas estocásticos. Nela busca-se encontrar a equação para uma densidade de probabilidade e os descritores estatísticos importantes, como o desvio quadrático médio, são obtidos *a posteriori*, por integrações desta densidade de probabilidade.

A equação para a densidade de probabilidade (às vezes o número de partículas ou algum conceito assemelhado) é normalmente derivada de hipóteses bem gerais sobre o fenômeno.

No presente caso do movimento browniano, Einstein utilizou os seguintes princípios

1. Os movimentos das partículas do sistema são todos independentes uns dos outros;
2. Os movimentos de uma mesma partícula em instantes de tempo suficientemente distantes um do outro não estão correlacionados.

⁴Coffey et al, 2005, pg. 7.

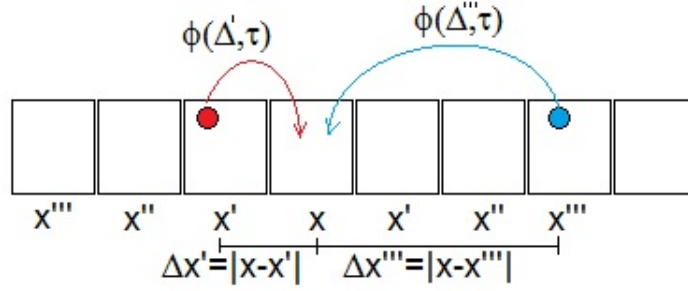


Figura 2.1: Representação esquemática da função de transição $\phi(\Delta, \tau)$.

A partir desses princípios, selecione um tempo característico τ que seja grande o suficiente para que o princípio 1 seja válido, mas que seja pequeno o suficiente para ser tratado, em certa medida, como infinitesimal.

Considere então a função $f(x, t)$ que deve fornecer a probabilidade de se encontrar uma partícula em uma região δx , no instante t . Queremos saber como essa função se comporta ao longo do tempo para sistemas que obedecem aos princípios apresentados. Basicamente, queremos comparar a função em dois “volumes” diferentes (ou seja, duas “caixas” $[x, x + \delta x]$ e $[x', x' + \delta x]$ em dois instantes t e t' , separados pelo tempo característico τ).

Assumimos a existência de uma função que fornece a probabilidade de uma partícula, estando a uma distância $\Delta x = |x - x'|$ de x , sofrer uma transição (choque, etc.) no instante τ e ir da “caixa” x' para a caixa x (claramente essa função deve depender dos valores absolutos, já que não se espera diferença se a caixa de partida está à direita ou esquerda da caixa de chegada). A situação geral está apresentada na Figura 2.1.

Dessa maneira, a função $f(x, t + \tau)$ será modificada pelos saltos de partículas dados pelo produto $f(x + \Delta, t)\phi(\Delta, \tau)$, ou seja, de partículas que estavam a uma distância Δ da posição x no instante anterior t , mas que sofreram uma transição (salto) de precisamente δ no intervalo de tempo τ (note que esta é uma representação da $f(x, t + \tau)$ em termos de uma probabilidade condicional). Evidentemente, o valor total da nova $f(x, t + \tau)$ será a soma sobre todos os pulos possíveis, ou seja,

$$f(x, t + \tau) = \int f(x + \Delta, t)\phi(\Delta, \tau)d\Delta, \quad (2.31)$$

em que a integração em Δ garante que estamos considerando todos os pulos possíveis (naturalmente, $\phi(\Delta, \tau)$ deve *decrecer* com o aumento de Δ , indicando que fica cada vez mais difícil para uma partícula, no tempo τ , sair de uma caixa muito distante e ir parar na caixa centrada em x).

Assumindo, agora, o caráter infinitesimal (do ponto de vista macroscópico) de τ , podemos expandir a função que está à esquerda de 2.31 para obter

$$f(x, t + \tau) = f(x, t) + \tau \frac{\partial f(x, t)}{\partial t} + \dots \quad (2.32)$$

Por outro lado, podemos expandir a função $f(x + \Delta, t)$ em termos da distância

Δ no integrando de 2.31 para obter

$$f(x + \Delta, t) = f(x, t) + \Delta \frac{\partial f(x, t)}{\partial x} + \frac{\Delta^2}{2} \frac{\partial^2 f(x, t)}{\partial x^2} + \dots, \quad (2.33)$$

de modo que a equação integral em 2.31 fica dada por

$$\begin{aligned} f(x, t) + \tau \frac{\partial f(x, t)}{\partial t} + \dots = & f(x, t) \int \phi(\Delta, \tau) d\Delta + \frac{\partial f(x, t)}{\partial x} \int \Delta \phi(\Delta, \tau) d\Delta \\ & + \frac{\partial^2 f(x, t)}{\partial x^2} \int \Delta^2 \phi(\Delta, \tau) d\Delta + \dots. \end{aligned} \quad (2.34)$$

Entretanto, como $\phi(\Delta, \tau) = \phi(-\Delta, \tau)$ e a soma das probabilidades de se ter um pulso de qualquer uma das caixas (somadas todas elas) deve ser um, ficamos com

$$\int \phi(\Delta, \tau) d\Delta = 1; \quad \overline{\Delta} = \int \Delta \cdot \phi(\Delta, \tau) d\Delta = 0. \quad (2.35)$$

Assim, a equação 2.34 fica dada por

$$\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = \frac{\overline{\Delta^2}}{2\tau} \frac{\partial^2 f(x, t)}{\partial x^2}; \quad (2.36)$$

Chamando $\frac{\overline{\Delta^2}}{2\tau}$ de D , uma constante, ficamos com a equação diferencial parcial

$$\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f(x, t)}{\partial x^2}, \quad (2.37)$$

que é uma equação de difusão, derivada da equação integral 2.31.

Agora, resta saber em que limite a presente derivação vale. Já que a mesma foi realizada a partir da expansão da função em termos de τ e de Δ . Usualmente os livros texto afirmam que a derivação vale para pequenos Δ , *mas isso não faz sentido!* Na derivação integramos sobre Δ , de modo que assumimos que podemos ter valores infinitamente grandes de Δ .

O que está, de fato, por trás da validade da derivação é o *Teorema do Limite Central*. De fato, devemos exigir apenas que os limites dos momentos estatísticos $\overline{\Delta^{2n}}/\tau$, com $n \geq 2$ tendam para zero à medida que fazemos τ diminuir (os ímpares serão identicamente nulos). Note que ao fazermos τ tender para zero, criamos uma soma de um número cada vez maior de variáveis estocásticas (é o mesmo, intuitivamente, de se fazer $n \rightarrow \infty$ no Teorema do Limite Central).

Se o Teorema do Limite Central vale, então a equação 2.37 vale sem aproximações. Como o Teorema do Limite Central é, ele mesmo, uma aproximação (no sentido de ser um *limite*), pode-se dizer que a equação 2.37 vale na mesma aproximação que vale o Teorema do Limite Central. É interessante notar, entretanto, que é possível mostrar que o Teorema do Limite Central já começa a valer excepcionalmente bem, de modo geral, para valores relativamente baixos de n , o que equivaleria a valores não muito baixos (no sentido de realmente infinitesimais) de τ .

Falta, agora, resolver a equação 2.37. Para tanto, vamos assumir que, no instante inicial, todas as partículas brownianas estão posicionadas em um mesmo

ponto x , ou seja,

$$f(x, 0) = \delta(x). \quad (2.38)$$

Assim, a solução de 2.37, dada a condição de contorno 2.38, fica

$$f(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt}. \quad (2.39)$$

De posse dessa solução podemos encontrar o desvio quadrático médio como sendo

$$\sqrt{x^2} = \sqrt{2Dt}, \quad (2.40)$$

indicando a dependência com \sqrt{t} , como esperado para o problema.

2.7.2 Derivação da Equação de Klein-Kramers

Neste ponto podemos apresentar um exemplo do que falamos na seção 2.6, quando dissemos que, para ir além da descrição determinístico-dinâmica de um sistema físico, devemos fazer generalizações da equação de Liouville.

Vimos na seção 2.5 que a equação de Liouville 2.24 está relacionada a elementos de volume do espaço de fase que podem sofrer distorções na sua forma, mas que não se alteram quanto ao volume propriamente.

Essa característica está associada ao caráter *conservativo* do sistema (já que a equação de Liouville está também associada ao tratamento Hamiltoniano de sistemas conservativos). Entretanto, agora gostaríamos de inserir no tratamento em questão um elemento de dissipação - que pudesse dar conta desse mecanismo, encontrado no fenômeno do movimento browniano.

Para tanto, devemos, evidentemente, generalizar a equação de Liouville. Podemos fazê-lo da seguinte maneira⁵.

Vamos considerar um elemento infinitesimal de volume no espaço de fase $\delta\mathbf{x}\delta\mathbf{p}$. O número δN de sistemas no ensemble no instante t com coordenadas entre $\mathbf{x} + \delta\mathbf{x}$ e $\mathbf{p} + \delta\mathbf{p}$ é dado por

$$\delta N = \rho(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) \delta\mathbf{x}\delta\mathbf{p}. \quad (2.41)$$

Dado que o número de sistemas no ensemble é fixo, podemos assumir uma densidade de probabilidade normalizada $\rho(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t)$ tal que

$$\int \rho(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{x}d\mathbf{p} = 1. \quad (2.42)$$

Agora, uma vez que temos dissipação, devemos assumir que, em algum instante de tempo, o número de sistemas entrando a célula do espaço de fase $[\mathbf{x} + \delta\mathbf{x}, \mathbf{p} + d\mathbf{p}]$ através de alguma das faces será diferente do número de sistemas deixando esta mesma célula do espaço de fase através de uma face oposta. Para as faces normais ao eixo x_1 localizado entre x_1 e $x_1 + \delta x_1$ a fração de sistemas entrando na célula do espaço de fase é dada por

$$\rho(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) \dot{x}_1(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) \delta x_2 \cdots \delta x_N \delta\mathbf{p} \quad (2.43)$$

enquanto que a fração de sistemas deixando esta célula do espaço de fase é

⁵Gonçalves, L. & Olavo, L.S.F., *Ann. Phys.*, **380**, 59-70 (2017).

simplesmente

$$\rho(x_1 + \delta x_1, x_2, \dots, t) \dot{x}_1(x_1 + \delta x_1, x_2, \dots, t) \delta x_2 \cdots \delta x_N \delta \mathbf{p} \approx \left(\rho(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) + \delta x_1 \frac{\partial \rho}{\partial x_1} \right) \left(\dot{x}_1(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) + \delta x_1 \frac{\partial \dot{x}_1}{\partial x_1} \right) \delta \mathbf{x} \delta \mathbf{p}. \quad (2.44)$$

Assim, a variação do número de sistemas no interior da célula do espaço de fase, relacionada ao eixo x_1 é

$$\frac{d}{dt} (\delta N)_{x_1} = - \left(\dot{x}_1 \frac{\partial \rho}{\partial x_1} + \rho \frac{\partial \dot{x}_1}{\partial x_1} \right) \delta \mathbf{x} \delta \mathbf{p}; \quad (2.45)$$

Se agora somarmos todas as contribuições de todas as direções e também sobre os momenta, obtemos a variação total, com relação ao tempo, do número de sistemas no interior da célula no espaço de fase como (convenção de Einstein assumida)

$$\frac{d}{dt} (\delta N) = - \left[\left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_i} \cdot \dot{\mathbf{x}}_i + \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \dot{\mathbf{p}}_i \right) \rho + \dot{\mathbf{x}}_i \cdot \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{x}_i} + \dot{\mathbf{p}}_i \cdot \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{p}_i} \right] \delta \mathbf{x} \delta \mathbf{p} \quad (2.46)$$

e a derivada temporal da densidade de probabilidade pode ser obtida como

$$\frac{1}{\delta \mathbf{x} \delta \mathbf{p}} d(\delta N) / dt = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\delta N}{\delta \mathbf{x} \delta \mathbf{p}} \right) = \frac{\partial \rho}{\partial t}. \quad (2.47)$$

Então, uma vez que

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \dot{\mathbf{x}} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{x}} + \dot{\mathbf{p}} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial \mathbf{p}} = \frac{d\rho}{dt}, \quad (2.48)$$

obtemos

$$\frac{d\rho(\mathbf{x}, \mathbf{p}; t)}{dt} = -\rho(\mathbf{x}, \mathbf{p}; t) \Lambda(\mathbf{x}, \mathbf{p}; t), \quad (2.49)$$

em que o *fator de compressão* é dado por

$$\Lambda(\mathbf{x}, \mathbf{p}; t) = \nabla_{\mathbf{x}} \cdot \dot{\mathbf{x}} + \nabla_{\mathbf{p}} \cdot \dot{\mathbf{p}}. \quad (2.50)$$

Esta última equação foi obtida sem fazer qualquer menção à formulação hamiltoniana da mecânica clássica. De fato, sua derivação *estende* o teorema de Liouville para situações que não podem ser representada no escopo da formulação hamiltoniana.

Note que, se o sistema for hamiltoniano, temos

$$\dot{\mathbf{x}} = \nabla_{\mathbf{p}} H; \quad \dot{\mathbf{p}} = -\nabla_{\mathbf{x}} H \quad (2.51)$$

e, portanto, $\Lambda(\mathbf{x}, \mathbf{p}; t) = 0$. Evidentemente, uma condição *suficiente* para se obter a equação de Liouville como

$$\frac{dF(\mathbf{x}, \mathbf{p}; t)}{dt} = 0, \quad (2.52)$$

é que o sistema seja hamiltoniano. Mas notamos que esta não é uma condição *necessária*. Por outro lado, se $\Lambda(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) \neq 0$, o sistema é necessariamente *não hamiltoniano*.

Assim, a equação 2.49 é uma generalização da equação de Liouville que

introduz a noção de dissipação.

Se assumirmos uma situação usual de dissipação, dada por uma força dissipativa da forma

$$K = -\nabla V(\mathbf{x}) - \beta \mathbf{p}, \quad (2.53)$$

em que $V(\mathbf{x})$ é o potencial e $-\beta \mathbf{p}$ é o termo de dissipação (dependente da velocidade), então ficamos com a equação de Liouville generalizada 2.49 dada por

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{x}} \rho - (\beta \mathbf{p} + \nabla V(\mathbf{x})) \cdot \nabla_{\mathbf{p}} \rho = -\rho (\nabla_{\mathbf{x}} \cdot \dot{\mathbf{x}} + \nabla_{\mathbf{p}} \cdot \dot{\mathbf{p}}) \quad (2.54)$$

Mas como

$$\nabla_{\mathbf{x}} \cdot \dot{\mathbf{x}} = 0; \quad (2.55)$$

e

$$\nabla_{\mathbf{p}} \cdot (-\beta \mathbf{p} - \nabla V(\mathbf{x})) = -3\beta \quad (2.56)$$

ficamos com a equação

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{x}} \rho - (\beta \mathbf{p} + \nabla V(\mathbf{x})) \cdot \nabla_{\mathbf{p}} \rho - 3\beta \rho = 0, \quad (2.57)$$

em que o fator 3 representa a dimensão do problema (se estivéssemos tratando o problema em uma dimensão, o fator seria 1).

Essa última equação pode ser escrita, de modo a explicitar o elemento dissipativo (relacionado a β) na forma

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{x}} \rho - \nabla V(\mathbf{x}) \cdot \nabla_{\mathbf{p}} \rho = \beta \nabla_{\mathbf{p}} \cdot (\mathbf{p} \rho), \quad (2.58)$$

Entretanto, até aqui introduzimos apenas o elemento de dissipação. Sabemos que o fenômeno do movimento browniano necessita também de um elemento *flutuativo* (que vai, precisamente, estabelecer a relação de flutuação-dissipação existente no fenômeno).

Se não houver um termo flutuativo, que contrabalance o termo dissipativo, a equação de Liouville leva ao chamado estado “morto”. Entretanto, podemos adotar, *como pressuposto*, que nosso estado final de equilíbrio é dado por uma distribuição de Boltzmann. Tal estado deve surgir quando os termos de dissipação e flutuação já se encontram mutuamente balanceados, ainda que dinamicamente apenas.

Numa situação assim, a densidade de probabilidades no espaço de fase é dada, como já vimos, por

$$\rho(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = N \exp \left[-\frac{\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{x}) \right)}{kT} \right], \quad (2.59)$$

em que, como sempre, k é a constante de Boltzmann e T a temperatura.

Assim,

$$\frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{x}} \rho = \frac{\mathbf{p} \cdot \nabla_{\mathbf{x}} V(\mathbf{x})}{kT}; \quad -\nabla_{\mathbf{x}} V(\mathbf{x}) \cdot \nabla_{\mathbf{p}} \rho = -\frac{\mathbf{p} \cdot \nabla_{\mathbf{x}} V(\mathbf{x})}{kT}; \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \quad (2.60)$$

e devemos ter

$$\nabla_{\mathbf{p}} \cdot \{\beta \mathbf{p} \rho + W\} = 0, \quad (2.61)$$

em que W deve ser igual a $-\mathbf{p} \rho$ para o caso particular da distribuição de Boltzmann 2.59. Uma possibilidade óbvia é

$$W = D_p \nabla^2 \rho, \quad (2.62)$$

em que D_p é uma constante pois, neste caso, o termo em 2.61 ficaria

$$\nabla_{\mathbf{p}} \cdot \{\beta \mathbf{p} \rho + D_p \nabla^2 \rho\} = 0 \quad (2.63)$$

que, para a distribuição de Boltzmann 2.59, implica em termos a anulação dada em 2.61 se colocarmos $D_p = \beta mkT$.

O termo W não foi escolhido apenas para se obter a anulação. Sabe-se que um termo assim implica em um comportamento difusivo, que é o que busca contrabalançar o elemento dissipativo.

Com essas últimas considerações, a equação de Liouville *modificada* para que introduzam os elementos de flutuação e dissipação é a *equação de Klein-Kramers* para a densidade de probabilidade no espaço de fase, dada por

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{x}} \rho - \nabla V(\mathbf{x}) \cdot \nabla_{\mathbf{p}} \rho = \beta \nabla_{\mathbf{p}} \cdot (\mathbf{p} \rho + mkT \nabla_{\mathbf{p}} \rho). \quad (2.64)$$

A equação 2.64 introduz um termo diferente de zero no lado direito da equação de Liouville. Esse termo é responsável por causar uma perturbação no fluxo do movimento dos pontos representativos, de modo a fazê-los difundir por outras trajetórias de energia - justamente a intuição associada ao processo de flutuação-dissipação. Mais ainda, a equação tem, como solução limite de equilíbrio, a densidade de probabilidade de Boltzmann.

2.7.3 Derivação da Equação de Fokker-Planck

Um segundo exemplo de equação diferencial para uma função densidade de probabilidade pode ser obtido se considerarmos a dedução da equação de Fokker-Planck.

A equação de Fokker-Planck pode ser usada como uma descrição aproximada de qualquer processo markoviano $\xi(t)$ no qual os saltos individuais são pequenos (Coffey et al, 2005, pg. 63). Trata-se de uma forma especializada da equação integral de Boltzmann e, neste sentido, deve ser sempre encarada como uma equação que provê uma descrição aproximada.

Para deduzi-la matematicamente, considere um processo aleatório $\{\xi(t) : T\}$ em que subdividimos T em uma série de instantes ordenados $t_1 < t_2 < t_3 < \dots$, em que assumimos que t_1 e a realização $\xi(t_1) = x_1$ são fixos (basicamente, partimos de uma mesma condição inicial). Como já vimos, a probabilidade condicional de que uma realização $x_2 = \xi(t_2)$ se encontre no intervalo $(x_2, x_2 + dx_2)$ dado que houve a realização $x_1 = \xi(t_1)$ é dada por $P_2(x_2, t_2 | x_1, t_1) dx_2$. Continuando com o processo, temos que a probabilidade condicional de se obter a realização $x_3 = \xi(t_3)$ no intervalo $(x_3, x_3 + dx_3)$, dado que se obteve as realizações $x_1 = \xi(t_1)$ e $x_2 = \xi(t_2)$ é $P_3(x_3, t_3 | x_2, t_2; x_1, t_1) dx_3$. Se multiplicarmos P_3 por P_2 e integramos em x_2 ficamos, evidentemente, com a probabilidade condicional

de se obter x_3, t_3 no intervalo indicado, dado que $x_1 = \xi(t_1)$ ocorreu, ou seja,

$$P_2(x_3, t_3 | x_1, y_1) = \int_{-\infty}^{\infty} P_3(x_3, t_3 | x_2, t_2; x_1, t_1) P_2(x_2, t_2 | x_1, t_1) dx_2, \quad (2.65)$$

chamada *equação de Chapman-Kolmogorov*. Essa equação é exata e decorre simplesmente da definição de probabilidade condicional.

Podemos agora introduzir o pressuposto de que a descrição se refere a um processo estocástico markoviano. Nesse caso, como vimos, teremos

$$P_3(x_3, t_3 | x_2, t_2; x_1, t_1) = P_2(x_3, t_3 | x_2, t_2), \quad (2.66)$$

uma vez que tais processos conectam realizações x_n apenas a realizações x_{n-1} .

Com isso, a equação 2.65 fica

$$P_2(x_3, t_3 | x_1, t_1) = \int_{-\infty}^{\infty} P_2(x_3, t_3 | x_2, t_2) P_2(x_2, t_2 | x_1, t_1) dx_2, \quad (2.67)$$

conhecida como a *equação integral de Smoluchowski*, ou equação de Chapman-Kolmogorov para processos markovianos. Esta é a equação fundamental que desenvolveremos para chegar à equação diferencial para a probabilidade de transição.

Vamos fazer, agora, uma pequena redefinição dos símbolos (apenas para ajustar à apresentação usual na literatura e também para tornar mais evidentes as passagens matemáticas). Para tanto, faça $P_2 = W$, $x_3 = y$, $x_2 = z$, $x_1 = x$, $t_2 = t$, $t_3 = t + \Delta t$, de modo que estamos assumindo $t_1 = 0$. A equação 2.67 fica, então,

$$W(y, t + \Delta t | x, 0) = \int_{-\infty}^{\infty} W(y, t + \Delta t | z, t) W(z, t | x, 0) dz. \quad (2.68)$$

Considere, agora, a integral

$$\int_{-\infty}^{\infty} R(y) \frac{\partial W(y, t | x, 0)}{\partial t} dy, \quad (2.69)$$

em que $R(y)$ é uma função infinitamente diferenciável que cai a zero em $\pm\infty$. Vamos reescrever essa última expressão, usando a definição de derivadas parciais, como

$$\int_{-\infty}^{\infty} R(y) \frac{\partial W(y, t | x, 0)}{\partial t} dy = \int_{-\infty}^{\infty} R(y) \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{W(y, t + \Delta t | x, 0) - W(y, t | x, 0)}{\Delta t} dy. \quad (2.70)$$

Usando 2.68 nessa última expressão, ficamos com

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} R(y) \frac{\partial W(y, t | x, 0)}{\partial t} dy &= \\ &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \left[\int_{-\infty}^{\infty} W(z, t | x, 0) \int_{-\infty}^{\infty} R(y) W(y, t + \Delta t | z, t) dy dz - \right. \\ &\quad \left. - \int_{-\infty}^{\infty} R(z) W(z, t | x, 0) dz \right] \end{aligned} \quad (2.71)$$

Podemos agora expandir $R(y)$ em série de Taylor nas vizinhanças do ponto $y = z$ para escrever

$$R(y) = R(z) + (y - z)R'(z) + (y - z)^2 R''(z)/2! + \dots, \quad (2.72)$$

de modo que podemos escrever a primeira integral do lado direito de 2.71 como

$$\int_{-\infty}^{\infty} [R(z) + (y - z)R'(z) + (y - z)^2 R''(z)/2! + \dots] W(y, t + \Delta t | z, t) dy dz, \quad (2.73)$$

que fornece

$$R(z) + R'(z) \int_{-\infty}^{\infty} (y - z) W(y, t + \Delta t | z) dy + \frac{1}{2} R''(z) \int_{-\infty}^{\infty} (y - z)^2 W(y, t + \Delta t | z) dy. \quad (2.74)$$

Chamando agora

$$a_n(z, t + \Delta t) = \int_{-\infty}^{\infty} (y - z)^n W(y, t + \Delta t | z) dy \quad (2.75)$$

e assumindo que

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{a_n(z, t + \Delta t)}{\Delta t} = 0, \quad (2.76)$$

para $n > 2$, ficamos com

$$\int_{-\infty}^{\infty} R(y) \frac{\partial W(y, t | x, 0)}{\partial t} dy = \int_{-\infty}^{\infty} W(z, t | x, 0) [D^{(1)}(z, t) R'(z) + D^{(2)}(z, t) R''(z)] dz, \quad (2.77)$$

em que

$$D^{(1)}(z, t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{a_1(z, \Delta t)}{\Delta t}; \quad D^{(2)}(z, t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{a_2(z, \Delta t)}{2\Delta t}, \quad (2.78)$$

com o termo $D^{(1)}(z, t)$ sendo chamado de coeficiente de arrasto (*drift*) e $D^{(2)}(z, t)$ sendo chamado de coeficiente de difusão.

A ideia agora é colocar todas as integrais em termos de $R(z)$ para podermos usar o fato de que $R(z)$ é arbitrária (note que no termo à esquerda podemos simplesmente trocar a variável y por z , já que se trata de uma variável muda).

Para colocar todas as integrais em termos de $R(z)$ basta fazer uma integração por partes sempre que houver uma derivada relativamente a essa função, ou seja,

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} W(z, t | x, 0) D^{(1)}(z, t) R'(z) dz &= - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial}{\partial z} [D^{(1)}(z, t) W(z, t | x, 0)] R(z) dz \\ \int_{-\infty}^{\infty} W(z, t | x, 0) D^{(2)}(z, t) R''(z) dz &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial^2}{\partial z^2} [D^{(2)}(z, t) W(z, t | x, 0)] R(z) dz \end{aligned}, \quad (2.79)$$

em que usamos o fato de que a função $R(z)$ é zero nos limites de integração e que $W(\infty, t | x, 0) = 0$.

Ficamos, finalmente, com o resultado

$$\int_{-\infty}^{\infty} R(z) \left\{ \frac{\partial W}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} [D^{(1)} W] - \frac{\partial^2}{\partial z^2} [D^{(2)} W] \right\} dz. \quad (2.80)$$

Como o resultado deve valer para qualquer função $R(z)$ com as propriedades já assinaladas, temos que o integrando deve anular-se identicamente, de onde escrevemos

$$\frac{\partial W}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z} [D^{(1)} W] + \frac{\partial^2}{\partial z^2} [D^{(2)} W], \quad (2.81)$$

que é a chamada *equação de Fokker-Planck* para um processo markoviano unidimensional.

Ficamos, entretanto, com a função de obter os coeficientes de arrasto e difusão. Tais coeficientes devem ser calculados a partir da *equação de Langevin*, que é tema da próxima seção.

A assunção de que apenas os dois primeiros momentos contribuem para o processo, de modo que podemos truncar a expansão nos a_n , para $n > 2$, está relacionada com o Teorema do Limite Central, como já assinalamos anteriormente.

Por outro lado, o fato de termos que nos referir, finalmente, à equação de Langevin para obter os coeficientes da equação de Fokker-Planck mostra que é a equação de Langevin que se coloca em um plano mais fundamental da teoria dos processos estocásticos (aqui markovianos).

Na demonstração feita, assume-se que o intervalo Δt é tão pequeno que o momentum, neste intervalo de tempo, não se altera significativamente, assim como as forças conservativas atuando na partícula browniana também não se alteram. Entretanto, ressalta-se que Δt deve ser suficientemente grande para que a força flutuativa possa assumir valores não correlacionados em t e $t + \Delta t$ (ou seja, a força flutuativa não apresenta *memória*).

A seguir passamos ao estudo das equações de Langevin como parte das análises que nos interessam neste capítulo.

Solução da Equação de Fokker-Planck

Vamos considerar a seguinte equação de Fokker-Planck, em que já apresentamos os coeficientes $D^{(1)}$ e $D^{(2)}$,

$$\frac{\partial W(v, t|v_0, 0)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial v} [\beta v W(v, t|v_0, 0)] + \frac{\beta kT}{m} \frac{\partial^2 W(v, t|v_0, 0)}{\partial v^2}. \quad (2.82)$$

Podemos resolver essa equação a partir da função característica (isso também irá permitir comparações futuras)

$$Z(y; t) = \int_{-\infty}^{\infty} W(v, t|v_0, 0) e^{-iyv} dv, \quad (2.83)$$

de modo que ficamos com os dois termos da direita da equação 2.82

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial}{\partial v} (\beta v W) e^{-iyv} dv &= -\beta u \frac{\partial Z}{\partial y}, \\ \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial^2 W}{\partial v^2} e^{-iyv} dv &= -v^2 Z \end{aligned} \quad (2.84)$$

o que transforma a equação de Fokker-Planck inicial (2.82) na equação diferencial parcial linear

$$\frac{\partial Z}{\partial t} + \beta y \frac{\partial Z}{\partial y} = -\frac{\beta kT}{m} y^2 Z. \quad (2.85)$$

Exercício 2.6. Faça todas as passagens anteriores.

Esta última equação tem, como solução,

$$Z(v; t) = \Psi(y e^{-\beta t}) e^{kT v^2 / 2m}, \quad (2.86)$$

em que Ψ é, em princípio, uma função arbitrária que deve ser ajustada às condições iniciais.

Exercício 2.7. Encontre o resultado anterior.

Note, entretanto, que a distribuição inicial de velocidades é dada por $W(v, 0|v_0, 0) = \delta(v - v_0)$, uma vez que, em todas as cópias do ensemble, a partícula browniana começa com as mesmas condições iniciais $(0, v_0)$. Mas então, a função característica nesse instante $t = 0$ fica $Z(y, 0) = \exp(-iyv_0)$.

Se colocarmos $t = 0$ em 2.86 obtemos

$$\Psi(y) = e^{-iyv_0 + kTy^2/2m}, \quad (2.87)$$

de modo que

$$Z(y; t) = \exp \left[-iyv_0 e^{-\beta t} + \frac{kTy^2}{2m} (1 - e^{-2\beta t}) \right], \quad (2.88)$$

que é a equação característica de uma variável aleatória possuindo média

$$\langle v(t) \rangle = v_0 e^{-\beta t}, \quad (2.89)$$

e variância

$$\sigma^2 = \langle [v(t) - \langle v(t) \rangle]^2 \rangle = \frac{kT}{m} (1 - e^{-2\beta t}). \quad (2.90)$$

Exercício 2.8. Mostre esses últimos dois resultados.

Assim, a função densidade de probabilidade fica

$$W(v, t|v_0, 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp \left(-\frac{(v - \langle v(t) \rangle)^2}{2\sigma^2} \right), \quad (2.91)$$

com a média e a variância dadas pelos resultados 2.89 e 2.90.

2.8 O Tratamento de Langevin

Em 1908, Paul Langevin propôs uma equação de movimento para dar conta do movimento Browniano de uma partícula. Sua equação era uma extensão da equação de Newton da Mecânica Clássica, mas contendo dois termos específicos:

1. Um termo *sistemático* relacionado com a dissipação que se esperaria vir do caráter viscoso do fluido no qual a partícula browniana está imersa, e que, em princípio, tenderia a levar esta partícula para o estado de repouso e;
2. Um termo *estocástico* relativo a uma força $F(t)$ que flutua rapidamente, relacionada aos impactos sofridos pela partícula browniana devido às moléculas do líquido circundante que, em princípio, tenderia a manter a partícula browniana em um movimento perpétuo.

Evidentemente, essas forças se relacionam a tendências opostas e sua relação cumpre papel relevante na teoria no chamado *teorema de dissipação-flutuação*. Se não houvesse a força $F(t)$, a equação de Langevin não seria nada mais do que uma equação de Newton usual, com um termo dissipativo. Entretanto, a presença da força $F(t)$, que funciona como uma variável aleatória, torna todas as variáveis da equação também aleatórias. Assim, contrariamente ao que se tem na equação de Newton, a equação de Langevin é uma equação diferencial estocástica (sobre isso falaremos mais em outro capítulo).

A equação diferencial estocástica de Langevin é dada por

$$m \frac{d^2 x(t)}{dt^2} = -\beta \frac{dx(t)}{dt} + F(t), \quad (2.92)$$

considerando-se especificamente o movimento browniano (para outros casos, é possível acrescentar uma força sistemática $f(x) = -dV(x)/dx$ à equação).

O coeficiente β dá conta, de forma fenomenológica, promediada, da dissipação produzida pelo meio e é, no contexto da teoria do movimento browniano, assumida como sendo $\beta = 6\pi\eta a$, em que η é a viscosidade do meio e a o raio da partícula browniana.

Para o caso particular do movimento browniano, fazemos as seguintes suposições:

- A força estocástica é independente de $x(t)$;
- $F(t)$ varia de maneira muito rápida, em comparação com a variação de $x(t)$. Essa suposição assume que as colisões são praticamente instantâneas, de modo que $F(t)$ não está correlacionada com nenhuma $F(t')$, se $t \neq t'$, de modo que se tem

$$\overline{F(t)F(t')} = 2\beta kT \delta(t - t'), \quad (2.93)$$

em que $\delta(*)$ é a distribuição delta de Dirac. Essa expressão arante que o fenômeno se dá *sem memória*;

- $F(t)$ é tal que sua média sobre um ensemble de sistemas igualmente preparados a partir da mesma condição inicial é igual a zero, ou seja

$$\overline{F(t)} = 0. \quad (2.94)$$

Como já dissemos anteriormente, deseja-se, com a equação de Langevin, obter os descritores *estatísticos* relacionados com o problema físico do movimento

browniano. Em particular, o interesse mais imediato seria a obtenção do comportamento da variância na variável $x(t)$ com relação ao tempo, como já foi visto quando estudamos o tratamento de Einstein para este fenômeno.

Para obter esse comportamento da variância, devemos fazer com que apareça, na equação de Langevin, termos associados a $x^2(t)$, uma vez que assumimos que $\overline{x(t)} = 0$ (não há tendenciosidade do fenômeno).

Usando-se o fato de que

$$x(t) \frac{dx(t)}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dx^2}{dt}; \quad x(t) \frac{d^2x(t)}{dt^2} = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \left(\frac{dx^2}{dt} \right), \quad (2.95)$$

temos, após multiplicar a equação de Langevin por $x(t)$, a equação

$$\frac{m}{2} \frac{d}{dt} \left(\frac{dx^2(t)}{dt} \right) - m \left(\frac{dx(t)}{dt} \right)^2 = -\frac{\beta}{2} \frac{dx^2(t)}{dt} + F(t)x(t). \quad (2.96)$$

Até esse ponto, permanecemos com uma equação estocástica. Temos que eliminar o elemento estocástico, justamente para obter médias estatísticas. Assim, promediamos a equação anterior e notamos que o termo $F(t)x(t)$ se cancela, uma vez que $\overline{F(t)x(t)} = \overline{F(t)}\overline{x(t)}$, uma vez que são independentes, e $\overline{F(t)} = 0$. Com isso, ficamos com

$$\frac{m}{2} \frac{d}{dt} \left(\overline{\frac{dx^2(t)}{dt}} \right) - m \overline{\left(\frac{dx(t)}{dt} \right)^2} = -\frac{\beta}{2} \overline{\frac{dx^2(t)}{dt}}. \quad (2.97)$$

Note-se que, ao fazermos a promediação, deixamos de ter uma equação estocástica, obviamente, e passamos a ter uma equação diferencial usual para as variáveis ali presentes. Considerando que, no equilíbrio, assumimos que o processo irá assumir uma distribuição maxwelliana e que, neste caso, a energia cinética média das partículas será dada por

$$\frac{m}{2} \overline{\left(\frac{dx(t)}{dt} \right)^2} = \frac{kT}{2}, \quad (2.98)$$

ficamos com a equação

$$\frac{m}{2} \frac{d}{dt} \left(\overline{\frac{dx^2(t)}{dt}} \right) + \frac{\beta}{2} \overline{\frac{dx^2(t)}{dt}} = kT, \quad (2.99)$$

cujas solução é

$$\overline{\frac{dx(t)^2}{dt}} = Ce^{-\beta t/m} + \frac{2kT}{\beta}, \quad (2.100)$$

em que C é uma constante de integração. Se considerarmos tempos t grandes em comparação com m/β (que é da ordem de $10^{-8}s$), encontramos, finalmente

$$\overline{\frac{dx(t)^2}{dt}} = \frac{2kT}{\beta}, \quad (2.101)$$

que fornece, uma vez que $\overline{x(t)} = 0$, o resultado

$$\overline{(\Delta x)^2} = \frac{2kT}{\beta}, \quad (2.102)$$

que é o resultado esperado.

O Teorema da Flutuação-Dissipação pode ser obtido se calcularmos

$$\int_0^\infty \overline{F(t)F(t+\tau)} d\tau = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^\infty \overline{F(t)F(t+\tau)} d\tau = \beta kT \int_{-\infty}^\infty \delta(\tau) d\tau = \beta kT, \quad (2.103)$$

de modo que

$$\beta = \frac{1}{kT} \int_0^\infty \overline{F(t)F(t+\tau)} d\tau, \quad (2.104)$$

que relaciona a força de atrito sistemática e força aleatória.

O método de Langevin, portanto, é essencialmente o seguinte:

- Reescrever a equação de Newton para uma variável aleatória descrevendo a dinâmica dos pontos representativos no espaço de fase (x, p) ;
- Promediar a equação em termos de suas realizações para obter uma equação de evolução para os observáveis estatísticos desejados.

Uma vez que se inclua na equação de Langevin um potencial, como serão os casos de interesse nesta obra, a equação de Langevin gera equações diferenciais estocásticas acopladas de forma recorrente que permitem a solução em termos essencialmente semelhantes aos que adotamos nesta seção.

Vale notar, entretanto, que todo o procedimento nos permitiu obter os descritores médios estatísticos do problema *sem* a necessidade de obter a função densidade de probabilidade do problema. Se fôssemos optar por este percurso, então teríamos que obter tal equação (como fizemos com Fokker-Planck, por exemplo), encontrar a solução desta equação, encontrar, *usando a equação de Langevin*, as constantes que comparecem nessa equação, e, com a função densidade de probabilidade, obter os momentos estatísticos médios que nos interessem.

A ideia geral desta obra é usar o método desenvolvido por Coffey et al (2005), para tratar diretamente com as equações de Langevin que resultam do tratamento de sistemas quânticos.

Finalmente, ressaltamos que a equação de Langevin parte de uma extensão das equações de Newton que, por sua vez, são a base para a equação de Liouville. Assim, a equação de Langevin, quando vista do ponto de vista de uma equação geradora de uma densidade de probabilidade, faz, precisamente, a extensão da equação de Liouville, ainda que indiretamente.

Na seção seguinte mostraremos como obter uma equação para a função densidade de probabilidade a partir diretamente da equação de Langevin, de modo a elucidar esses elementos.

2.8.1 Derivação da FDP Diretamente da Equação de Langevin

Vamos começar com uma equação de Langevin para um sistema com um grau de liberdade, escrita no espaço de fase como⁶

$$\begin{cases} \frac{dp(t)}{dt} = -\beta p(t) + \zeta(t) \\ \frac{dq(t)}{dt} = \frac{1}{m} p(t) \end{cases}, \quad (2.105)$$

em que os efeitos do banho térmico estão dados pelos termos à direita, na primeira equação, tal que

$$\langle \zeta(t) \rangle = 0; \quad \langle \zeta(t) \zeta(t') \rangle = \Gamma \delta(t - t'), \quad (2.106)$$

de modo que assumimos que não há memória no sistema.

A primeira equação em (2.105) pode ser resolvida a partir da discretização do tempo para encontrar

$$p_{n+1} = ap_n + \sqrt{\tau\Gamma}\xi_n, \quad (2.107)$$

em que $a = (1 - \gamma\tau)$ e colocamos⁷

$$\zeta(t) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{\tau\Gamma}}\xi_n, \quad (2.108)$$

tal que

$$\langle \xi_n \rangle = 0; \quad \langle \xi_n \xi_m \rangle = \delta_{n,m}. \quad (2.109)$$

Desse modo, p_n é uma variável aleatória que podemos tratar por métodos estatísticos usuais.

Iterando (2.107) encontramos

$$\begin{aligned} p_1 &= ap_0 + \sqrt{\tau\Gamma}\xi_0 \\ p_2 &= a^2p_0 + \sqrt{\tau\Gamma}[\xi_1 + a\xi_0] \\ &\vdots \\ p_{n+1} &= a^{n+1}p_0 + \sqrt{\tau\Gamma} \sum_{\ell=0}^n a^\ell \xi_{n-\ell} \end{aligned}. \quad (2.110)$$

If we put $p_0 = 0$ for simplicity, we get

$$p_n = \sum_{\ell=0}^{n-1} w_\ell, \quad (2.111)$$

where w_ℓ is the random variable

$$w_\ell = \sqrt{\tau\Gamma} a^\ell \xi_{n-\ell}. \quad (2.112)$$

⁶Cf. Tomé, T. & Oliveira, M.J., *Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade*, Edusp: São Paulo (2001) pgs. 49 - 51.

⁷Isso é necessário porque sabemos que $\delta(t - t')$ tende ao infinito como $1/dt$, de modo que $\delta(t - t')dt \rightarrow 1$. Uma vez que $t = n\tau$, τ é o nosso equivalente ao intervalo dt quando $n \rightarrow \infty$. Assim, a média $\langle \xi_n \xi_m \rangle = \delta_{n,m}$ vai em $\delta(t - t')dt$.

Assim, p_n é uma *soma de variáveis aleatórias independentes*⁸. Vamos agora definir a *função característica* de p_n como

$$Z_n(y; t) = \langle \exp(ip_n y) \rangle, \quad (2.113)$$

ou, mais explicitamente,

$$Z_n(y; t) = \int \exp(ip_n y) f(p_n; t) dp_n; \quad (2.114)$$

em que estamos supondo que todas as variáveis aleatórias p_k têm a mesma densidade de probabilidade (ainda que isso não seja necessário). Agora, a equação (2.113) pode ser escrita como

$$Z_n(y; t) = \int \exp\left(iy \sum_{\ell=0}^{n-1} w_\ell\right) \prod_{\ell=0}^{n-1} f(w_\ell; t) dw_\ell, \quad (2.115)$$

que fornece

$$Z_n(y; t) = \prod_{\ell=0}^{n-1} \langle \exp(iw_\ell y) \rangle_{w_\ell}, \quad (2.116)$$

uma vez que os w_ℓ são todos variáveis aleatórias independentes – note que as médias são agora tomadas com relação a w_ℓ e a função característica $\langle \exp(iw_\ell y) \rangle_{w_\ell}$ é tal que $\langle 1 \rangle_{w_\ell} = 1$. Notamos, ainda, que (lembrando que nossas médias são com respeito a w_ℓ apenas)

$$\langle w_\ell \rangle = a^\ell \sqrt{\tau \Gamma} \langle \xi_\ell \rangle. \quad (2.117)$$

Usando (2.109), encontramos

$$\langle w_\ell \rangle = 0. \quad (2.118)$$

Temos também

$$w_\ell^2 = \tau \Gamma a^{2\ell} \xi_\ell^2 \quad (2.119)$$

e, assim,

$$\langle w_\ell^2 \rangle = \tau a^{2\ell}, \quad (2.120)$$

onde usamos, novamente, os resultados em (2.109). Podemos, ainda, calcular

$$w_\ell^3 = \tau^{3/2} a^{3\ell} \xi_\ell^3,$$

assim como momentos de ordem mais alta.

A variância da variável aleatória w_ℓ fica

$$\langle w_\ell^2 \rangle - \langle w_\ell \rangle^2 = \tau \Gamma a^{2\ell}$$

⁸ É neste ponto que o Teorema do Limite Central e a derivação de Langevin, com essas suposições, se aproximam.

e assim⁹

$$\langle \exp(iw_\ell y) \rangle_{w_\ell} = \exp[-(\tau\Gamma a^{2\ell})y^2] \exp(-i\langle w_\ell \rangle y),$$

de modo que obtemos

$$Z_n(y; \tau) = \exp\left(-\frac{b_n y^2}{2}\right), \quad (2.121)$$

em que

$$b_n = \tau\Gamma \sum_{\ell=0}^{n-1} a^{2\ell}. \quad (2.122)$$

A expressão (2.121) implica, por inversão da transformada de Fourier que define a função característica, que

$$f(p_n; \tau) = \frac{1}{\sqrt{2\pi b_n}} \exp\left(-\frac{p_n^2}{2b_n}\right), \quad (2.123)$$

em que já incluímos o fator de normalização, já que desejamos uma densidade de probabilidade $f(p; t)$.

Agora podemos tomar o limite $\tau \rightarrow 0$, $n \rightarrow \infty$, de modo que $n\tau \rightarrow t$, para encontrar

$$f(p; t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi b}} \exp\left(-\frac{p^2}{2b}\right), \quad (2.124)$$

onde

$$b = \lim_{\tau \rightarrow 0} \tau\Gamma \sum_{\ell=0}^{n-1} a^{2\ell}. \quad (2.125)$$

Note, entretanto, que, uma vez que (usando $\tau = t/n$)

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} a^{2\ell} = \frac{1 - [(1 - \beta t/n)^n]^2}{1 - (1 - \beta\tau)^2} = \frac{1 - [(1 - \beta t/n)^n]^2}{2\beta\tau - \beta\tau^2}, \quad (2.126)$$

obtemos

$$\lim_{\tau \rightarrow 0, n \rightarrow \infty} \tau\Gamma \sum_{\ell=0}^{n-1} a^{2\ell} = \Gamma \left(\frac{1 - e^{-2\beta t}}{2\beta} \right). \quad (2.127)$$

Exercício 2.9. Mostre esses dois últimos resultados.

Assim, podemos escrever

$$b(t) = \Gamma \frac{1 - e^{-2\beta t}}{2\beta} \quad (2.128)$$

e, para tempos grandes o suficiente ($t \rightarrow \infty$),

$$b = \frac{\Gamma}{2\beta}. \quad (2.129)$$

⁹Note que estamos usando uma aproximação de segunda ordem. As razões ficarão claras mais adiante, pois mostraremos que os resultados para momentos estatísticos maiores se anulam com $\tau \rightarrow 0$.

Com esses resultados, encontramos, para as distribuições assintóticas e lembrando que $\Gamma = 2\beta kT/m^3 \Rightarrow b = kT/m^3$,

$$f(v; t) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \quad (2.130)$$

como a função densidade de probabilidade das velocidades assintótica associada às equações de Langevin (2.105), como esperado.

A distribuição geral, dependente do tempo, fica

$$f(p; t) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT(1 - \exp(-2\beta t))}} \exp\left(\frac{mv^2}{2kT(1 - \exp(-2\beta t))}\right) \quad (2.131)$$

É possível mostrar que, para os momentos de mais alta ordem, teremos sempre

$$\sum_{\ell=0}^n \langle w_{\ell}^k \rangle = 0, \quad k > 2, \quad (2.132)$$

quando fazemos $\tau \rightarrow 0$.

2.8.2 Obtenção de Valores Médios

Vamos, agora, considerar uma maneira de obter valores médios diretamente da equação de Langevin, sem a necessidade de se derivar, primeiramente, a função densidade de probabilidade a partir desta equação.

Assim, a partir da equação de Langevin

$$\dot{v}(t) = -\beta v(t) + \zeta(t), \quad (2.133)$$

em que $\zeta(t) = F(t)/m$, definimos uma nova variável $u(t) = v(t)e^{-\beta t}$ (em razão do termo dissipativo) de modo que ficamos com

$$\dot{u}(t) = e^{\beta t} \zeta(t). \quad (2.134)$$

Esta equação tem por solução

$$u(t) = u_0 + \int_0^t e^{\beta t'} \zeta(t') dt', \quad (2.135)$$

qualquer que seja a função temporal $\zeta(t)$. Assim, ficamos com

$$v(t) = v_0 e^{-\beta t} + e^{-\beta t} \int_0^t e^{\beta t'} \zeta(t') dt'. \quad (2.136)$$

E precisamos encontrar uma maneira de avaliar a integral. Ora, a equação de Langevin 2.133 é assumida equipada com as condições

$$\langle \zeta(t) \rangle = 0; \quad \langle \zeta(t) \zeta(t') \rangle = \Gamma \delta(t - t'), \quad (2.137)$$

de modo que devemos usar essas relações para proceder à análise de integrais como a que aparece em 2.136. De fato, é devido à necessidade de se usar as condições acima (que se apresentam na forma promediada) que o presente

método só é capaz de acessar os valores promediados de grandezas estatísticas de interesse.

Assim, se tomamos a média na equação 2.136, ficamos com

$$\begin{aligned}\langle v(t) \rangle &= \langle v_0 e^{-\beta t} \rangle + \left\langle e^{-\beta t} \int_0^t e^{\beta t'} \zeta(t') dt' \right\rangle = \\ &= v_0 e^{-\beta t} \langle 1 \rangle + e^{-\beta t} \int_0^t e^{\beta t'} \langle \zeta(t') \rangle dt' \\ &= v_0 e^{-\beta t},\end{aligned}\tag{2.138}$$

em que já usamos a propriedade $\langle \zeta(t) \rangle = 0$.

Assim, podemos escrever

$$v - \langle v \rangle = e^{-\beta t} \int_0^t e^{\beta t'} \zeta(t') dt',\tag{2.139}$$

de modo que ficamos com

$$(v(t) - \langle v(t) \rangle)^2 = e^{-2\beta t} \int_0^t \int_0^t \zeta(t') \zeta(t'') e^{\beta(t'+t'')} dt' dt''.\tag{2.140}$$

Usando a segunda propriedade em 2.137, ficamos com

$$\langle (v(t) - \langle v(t) \rangle)^2 \rangle = \Gamma e^{-2\beta t} \int_0^t e^{2\Gamma t'} dt',\tag{2.141}$$

de modo que, efetuando a integração, ficamos com

$$\langle v(t)^2 \rangle - \langle v(t) \rangle^2 = \frac{\Gamma}{2\beta} (1 - e^{-2\beta t}).\tag{2.142}$$

Novamente, como sabemos, da teoria cinética dos gases, que devemos ter, em casos assintóticos, $\langle \frac{m^2}{2} \rangle = \frac{kT}{2}$, concluímos que $\Gamma = \frac{2\beta kT}{m}$, o que finaliza nossos cálculos quanto à dispersão, gerando o mesmo resultado que pela abordagem anterior.

Para obter o desvio quadrático médio da partícula, lembramos que a equação de Langevin assume que $\dot{x}(t) = v(t)$, de modo que

$$x(t) = x_0 + \int_0^t v(t') dt'.\tag{2.143}$$

Substituindo-se 2.136 nesta última equação, ficamos com

$$x = x_0 + v_0 \int_0^t e^{\beta t'} dt' + \int_0^t e^{-\beta t'} \int_0^{t'} \zeta(t'') e^{\beta t''} dt'' dt'.\tag{2.144}$$

Realizando a primeira integral e invertendo a ordem das integrais do último termo, obtemos

$$x(t) = x_0 + \frac{v_0}{\beta} (1 - e^{-\beta t}) + \frac{1}{\beta} \int_0^t \zeta(t'') e^{\beta t''} \int_{t''}^t e^{-\beta t'} dt' dt'',\tag{2.145}$$

de modo que, integrando em t' , ficamos com o resultado

$$x(t) = x_0 + \frac{v_0}{\beta} (1 - e^{-\beta t}) + \frac{1}{\beta} \int_0^t \zeta(t'') (1 - e^{\beta(t''-t)}) dt''. \quad (2.146)$$

Tomando a média nesse resultado, chegamos a

$$\langle x \rangle = x_0 + \frac{v_0}{\beta} (1 - e^{-\beta t}). \quad (2.147)$$

Exercício 2.10. Obtenha o resultado anterior.

Usando as mesmas estratégias já apresentadas para se encontrar o desvio quadrático médio na velocidade, podemos encontrar

$$\langle x(t)^2 \rangle - \langle x(t) \rangle^2 = \frac{\Gamma}{\beta^2} \left\{ t - \frac{2}{\beta} (1 - e^{-\beta t}) + \frac{1}{2\beta} (1 - e^{-2\beta t}) \right\}. \quad (2.148)$$

Exercício 2.11. Obtenha este último resultado.

Devido a esses resultados, resta evidente que, para tempos muito longos, ficamos com

$$\langle x(t)^2 \rangle - \langle x(t) \rangle^2 \approx \frac{2kT}{m\beta} t, \quad (2.149)$$

ou seja, um comportamento linear com o tempo, como esperado.

No capítulo 3 iremos desenvolver o método dessa seção para situações mais complexas que a apresentada pela equação de Langevin 2.133.

Capítulo 3

Quantização

blablabla

3.1 O Método da Função Característica

blablabla

3.2 O Método da Entropia

blablabla

3.3 O Método Estocástico

blablabla

3.4 Conexões com o Teorema do Limite Central

blablabla

3.5 A Equação de Langevin Quântica

blablabla

Capítulo 4

Mecânica Quântica via Equações de Langevin

4.1 Método de Solução

blablabla

4.2 Aplicações

blablabla

