Quinta série de exercícios
problema adicional - modelo da urna de Ehrenfest
Tópicos de Mecânica Estatística - Transições de Fases - 2020

> "The Ehrenfest model is an example of a "Markov process"....given the present, the future is independent of the past history..."
>
> (Mark Kac e J. Logan, Fluctuations, 1979, ...)

5 - s1 - A análise do "modelo da urna" de Ehrenfest proporciona uma excelente ilustração da presença das flutuações estatísticas, do papel dos grandes números, e da "seta do tempo" (enfim, do significado estatístico da segunda lei da termodinâmica). A "equação estocástica" associada ao modelo da urna é linear (e exatamente solúvel). Há muitos trabalhos sobre esse modelo e suas variantes, com destaque para a solução pioneira de Mark Kac de 1947. Leiam pelo menos a seção introdutória de um artigo relativamente recente de Godrèche e Luck em J. Phys.: Condens. Matter **14**, 1601-1615 (2002), que contém diversas referências a trabalhos anteriores.

Na versão original do modelo da urna consideram-se duas caixas, N bolas numeradas, e uma espécie de roleta para gerar N números aleatórios. Inicialmente, há N_1 bolas na urna 1, e $N_2 = N - N_1$ bolas na urna 2. Em cada intervalo de tempo Δt, sorteia-se um número aleatório entre 1 e N, mudando a posição (localização nas urnas) da bola correspondente. É possível fazer simulações numéricas, com um bom gerador de números aleatórios, para desenhar gráficos de N_1 (número de bolas na urna 1) em função do tempo t (devidamente discretizado em intervalos iguais Δt), a partir de uma situação inicial em que $N_1 = N$ (todas as bolas estão na urna 1), por exemplo. O que se poderia dizer sobre as flutuações do valor de N_1? O que aconteceria para tempos muito grandes (no limite $t \to \infty$)?

(a) Vamos fazer uma simulação um pouco mais simples, talvez mais realista sob o ponto de vista físico. Em cada instante de tempo t, escolham um número aleatório r, no intervalo unitário $0 \leq r < 1$. Se $r \leq N_1/N$, retirem uma partícula da urna 1 e coloquem na urna 2; isto é, façam $N_1 \to N_1 - 1$ e $N_2 \to N_2 + 1$. Caso contrário (isto é, se $r \geq N_1/N$), retirem uma partícula da urna 2 e coloquem na urna 1; isto é, façam $N_1 \to N_1 + 1$ e $N_2 \to N_2 - 1$. Completada essa operação, considerem o tempo seguinte, $t + \Delta t$, e repitam novamente o mesmo tipo de processo. Façam simulações com o valor inicial $N_1 = N$ para dois valores de N,

$$(i)\, N = 20; \qquad (ii)\, N = 200.$$

O que vocês podem dizer a respeito das flutuações do valor de N_1? Façam gráficos de N_1 contra o tempo t, com uma escolha conveniente de escalas a fim de enfatizar a "rota para o equilíbrio" e verificar o que acontece com as flutuações no limite $t \to \infty$. Vejam, por exemplo, o artigo de Ambegaokar e Clerk, "Entropy and time", Am. J. Phys. **67**, 1068-1073 (1999).

(b) Supondo que $P(N_1, t)$ seja a probabilidade de encontrar N_1 bolas na urna 1 no instante de tempo t, mostrem que é "probabilisticamente razoável" escrever a equação de evolução temporal

$$P(N_1, t + \Delta t) = P(N_1 - 1, t)\, W_1 + P(N_1 + 1, t)\, W_2,$$

em que W_1 e W_2 são "taxas de transição". Quais são as "expressões razoáveis" de W_1 e W_2? Por que? Ou seja, qual a hipótese envolvida nessa formulação?

(c) Mostrem que a distribuição binomial,

$$P_N(N_1) = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{N_1!\,(N - N_1)!},$$

é uma solução dessa equação de evolução temporal na "situação de equilíbrio" (isto é, para $t \to \infty$). Obtenham expressões para os valores médios (ou esperados), $\langle N_1 \rangle$ e $\langle (N_1 - \langle N_1 \rangle) \rangle$, e para o desvio quadrático médio (ou variância), $\sigma^2 = \left\langle (N_1 - \langle N_1 \rangle)^2 \right\rangle$, na situação de equilíbrio (depois de um tempo muito grande). No limite $N \to \infty$, temos

$$\frac{\sigma}{\langle N_1 \rangle} = \frac{\sqrt{\left\langle (N_1 - \langle N_1 \rangle)^2 \right\rangle}}{\langle N_1 \rangle} \to \frac{1}{\sqrt{N}},$$

que é a expressão da lei $\sqrt{N}$.

(b) Utilizem a "equação estocástica" desse problema para obter uma expressão para a evolução temporal do valor esperado (valor médio) de N_1,

$$\langle N_1 \rangle_t = \sum_{N_1} N_1 P(N_1, t).$$

Comparem a forma de $\langle N_1 \rangle_t$ com os gráficos de N_1 contra o tempo t obtidos através das simulações do item (a).