Mecânica Estatística - Soluções de Exercícios

Jorge Augusto Salgado Salhani

April 2018

1 Exercício 1

1.1 Determinar a distribuição de probabilidade e os momentos correspondentes à função característica $g(k) = a + bcos(k)$, onde $a + b = 1$

Dada a relação entre função característica e densidade de probabilidade expressas como transformadas de Fourier, temos

$$\mathcal{F}[\rho(x)] = g(k) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x) e^{ikx} dx, \tag{1}$$

$$\mathcal{F}^{-1}[g(k)] = \rho(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} g(k) e^{-ikx} dk. \tag{2}$$

Portanto, dispondo da função característica dada por

$$g(k) = a + b\cos k, \quad \text{tal que} \quad a + b = 1, \tag{3}$$

sua densidade de probabilidade é dada pela relação

$$\rho(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \big[a + b\cos k\big] e^{-ikx} dk \implies \tag{4}$$

$$\rho(x) = \frac{1}{2\pi} \left[a \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikx} dk \right] + \frac{1}{2\pi} \left[b \int_{-\infty}^{\infty} \cos k e^{-ikx} dk \right] \implies \tag{5}$$

$$\rho(x) = a\delta(x) + \frac{1}{2\pi} \left[\frac{b}{2} \int_{-\infty}^{\infty} (e^{ik} + e^{-ik}) e^{-ikx} dk \right] \implies \tag{6}$$

$$\rho(x) = a\delta(x) + \frac{1}{2\pi}\left[\frac{b}{2}\int_{-\infty}^{\infty}[e^{-ik(x-1)} + e^{-ik(x+1)}]dk\right] \implies \tag{7}$$

$$\rho(x) = a\delta(x) + \frac{b}{2}\big[\delta(x-1) + \delta(x+1)\big], \tag{8}$$

que representa a densidade de probabilidade da função característica dada. Agora, tomando que os seus momentos são dados por

$$\mu_n = \langle x^n \rangle = \int x^n \rho(x) dx, \tag{9}$$

então temos que

$$\mu_n = \int x^n \Big[a\delta(x) + \frac{b}{2}\big[\delta(x-1) + \delta(x+1)\big]\Big] dx \tag{10}$$

$$\mu_n = a\int x^n \delta(x) dx + \frac{b}{2}\left[\int x^n \delta(x-1) + \int x^n \delta(x+1)\right] dx, \tag{11}$$

Usando que a integral da função $\delta(x-t)$ é dada por

$$\int \delta(x-t) f(x) dx = f(t), \tag{12}$$

então temos que

$$\mu_n = \frac{b}{2}\big[1^n + (-1)^n\big] \implies \tag{13}$$

$$\mu_n = \begin{cases} b, & \text{se n par;} \\ 0, & \text{se n ímpar.} \end{cases} \tag{14}$$

2 Exercício 2

2.1 Determine a função característica da distribuição de Poisson. Mostre que todos os cumulantes são iguais.

Sendo a densidade de probabilidade para a distribuição de Poisson dada por

$$\rho(x) = e^{-\lambda}\frac{\lambda^x}{x!}, \tag{15}$$

e pela definição de função característica

$$G(k) = \langle e^{ikx} \rangle = \int e^{ikx}\rho(x)dx, \tag{16}$$

então, temos que

$$G(k) = e^{-\lambda}\int e^{ikx}\frac{\lambda^x x!}{d}x = e^{-\lambda}\int \frac{\left[e^{ik}\lambda\right]^x}{x!}dx. \tag{17}$$

Como temos a definição de exponencial e^x dada por

$$e^{\alpha} = \int_{-\infty}^{\infty}\frac{(\alpha)^x}{x!}dx, \tag{18}$$

então, a função característica pode ser reescrita na forma

$$G(k) = e^{-\lambda}\left[e^{e^{ik}\lambda}\right] = e^{\lambda(e^{ik}-1)}, \tag{19}$$

representando a função característica da distribuição de Poisson. Sabendo que, em termos dos cumulantes, a função característica $G(k)$ é definida na forma

$$\ln G(k) = \sum_{n=1}^{\infty}\frac{(ik^n)}{n!}\kappa_n, \tag{20}$$

onde κ_n representa cada um dos n-ésimos cumulantes, então temos que

$$\ln G(k) = \lambda(e^{ik}-1) = \sum_{n=1}^{\infty}\frac{(ik^n)}{n!}\kappa_n. \tag{21}$$

Como em termos de expansão discreta a exponencial pode ser expressa na forma

$$e^{\alpha} = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{\alpha^n}{n!} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty}\frac{\alpha^n}{n!} \implies \tag{22}$$

$$e^{\alpha} - 1 = \sum_{n=1}^{\infty}\frac{\alpha^n}{n!}, \tag{23}$$

finalmente temos que

$$\lambda \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(ik)^n}{n!} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(ik)^n}{n!} \kappa_n, \tag{24}$$

onde concluímos que

$$\kappa_n = \lambda, \tag{25}$$

onde independe de n e, portanto todo cumulante é igual a λ.

3 Exercício 3

3.1 Determinar a distribuição de probabilidade $P_N(m)$ para o caminhante aleatório descrito por variáveis aleatórias $\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_N$ que apresentam valores $-1, 0, +1$, com probabilidades $P(\sigma_j = \pm 1) = q/2$ e $P(\sigma_j = 0) = p$ tais que $q = 1 - p$, com m posição do andante após N espaços temporais. Calcular a probabilidade para N grande.

Como m representa a posição onde se encontra o andante, podemos escrevê-la como $m = \sigma_1 + \ldots + \sigma_N = \sum_j \sigma_j$. Sendo a equação característica associada à variável m expressa por

$$\langle e^{ikm} \rangle = \langle e^{ik \sum_j \sigma_j} \rangle = \langle e^{ik\sigma_1} \ldots e^{ik\sigma_N} \rangle \tag{26}$$

Por toda variável σ_j ser independente,

$$\langle e^{ikm} \rangle = \langle e^{ik\sigma_1} \rangle \langle e^{ik\sigma_2} \rangle \ldots \langle e^{ik\sigma_N} \rangle. \tag{27}$$

Já por serem igualmente distribuídas,

$$\langle e^{ikm} \rangle = \prod_{k=1}^{N} \langle e^{ik\sigma_1} \rangle = \langle e^{ik\sigma_1} \rangle^N \tag{28}$$

Como a variável σ_1 pode assumir os valores $-1, 0, 1$, então a função característica associada à probabilidade $P(m)$ é

$$G(k) = \langle e^{ikm} \rangle = \langle e^{ik\sigma_1} \rangle^N = \left[\sum_{\sigma_1 = -1,0,1} e^{ik\sigma_1} \right]^N = \left[\frac{q}{2} e^{ik} + \frac{q}{2} e^{-ik} + p \right]^N \tag{29}$$

Caso N grande, como as variáveis são independentes e igualmente distribuídas, caso existam a média, a, e variância, b da distribuição de probabilidades, a mesma é dada por

$$P_N(m) = \frac{1}{\sqrt{2\pi b}} \exp\left\{ -\frac{(m - Na)^2}{2b} \right\}. \tag{30}$$

Como os momentos mu_n são dados pela equação

$$\mu_n = i^n \frac{d^n G(k)}{dk^n} \bigg|_{k=0}, \tag{31}$$

temos que , para $G(k) = \big[q \cos k + p \big]^N$,

$$\mu_1 = iN \big[q \cos k + p \big]^{N-1} \big[-q \sin k \big]_{k=0} = 0; \tag{32}$$

$$\mu_2 = i^2 \Big[(N-1) N q^2 \sin^2 k \big[q \cos k + p \big]^{N-2} - Nq \cos k \big[q \cos k + p \big]^{N-1} \Big]_{k=0} = Nq = N(1-p). \tag{33}$$

Como $\mu_1 = 0$, a variância é dada por μ_2, portanto $a = 0$ e $b = N(1-p)$, resultando na distribuição

$$P_N(m) = \frac{1}{\sqrt{2\pi N(1-p)}} \exp\left\{ -\frac{m^2}{2N(1-p)} \right\} \tag{34}$$

para N grande.

Para o caso geral, no entanto, temos que determinar a distribuição $P_N(m)$ sem o uso do teorema central do limite. Então, separando o trinômio dado pela função característica em binômio composto pelos termos $a = q/2(e^{ik} + e^{-ik})$ e $b = p$, podemos reescrever em forma binomial como

$$G(k) = \langle e^{ikm} \rangle = \sum_{l=0}^{N} \binom{N}{l} a^l b^{N-l} = \sum_{l=0}^{N} \binom{N}{l} \frac{q^l}{2^l} \big[e^{ik} + e^{-ik} \big]^l p^{N-l} \tag{35}$$

$$= \sum_{l=0}^{N} \binom{N}{l} \frac{q^l}{2^l} \big[e^{ik} \big(1 + e^{-2ik} \big) \big]^l p^{N-l} \tag{36}$$

$$= \sum_{l=0}^{N} \binom{N}{l} \frac{q^l}{2^l} e^{ikl} \big(1 + e^{-2ik} \big)^l p^{N-l} \tag{37}$$

Sendo que a relação entre parênteses pode ser expressa como

$$\left(1+e^{-2ik}\right)^l = \sum_{n=0}^{l} \binom{l}{n} e^{-2nik} 1^{l-n} = \sum_{n=0}^{l} \binom{l}{n} e^{-2nik}, \tag{38}$$

então

$$G(k) = \sum_{l=0}^{N} \binom{N}{l} \frac{q^l}{2^l} e^{ikl} p^{N-l} \sum_{n=0}^{l} \binom{l}{n} e^{-2nik} \tag{39}$$

$$= \sum_{l=0}^{N} \binom{N}{l} \frac{q^l}{2^l} p^{N-l} \sum_{n=0}^{l} \binom{l}{n} e^{ik(l-2n)} \tag{40}$$

Definindo $m = l - 2n$ e, portanto, $l = m + 2n$, os limites da segunda somatória tomam forma de $n = 0 \to n = l$ para $l = m \to l = -m$. Logo

$$G(k) = \sum_{l=0}^{N} \binom{N}{l} \frac{q^l}{2^l} p^{N-l} \sum_{l=m}^{-m} \binom{l}{n} e^{ikm} = \sum_{l=0}^{N} \binom{N}{l} \frac{q^l}{2^l} p^{N-l} \sum_{l=-m}^{m} \binom{l}{\frac{l-m}{2}} e^{ikm}. \tag{41}$$

O que indica a equação para distribuição de probabilidade $P_N(m)$ dada por

$$P_N(m) = \sum_{l=0}^{N} \binom{N}{l} \frac{q^l}{2^l} p^{N-l} \sum_{l=-m}^{m} \binom{l}{\frac{l-m}{2}}. \tag{42}$$

4 Exercício 4

4.1 Determinar a distribuição de probabilidade $P_N(x)$, para N grande, para o caminhante aleatório descrito pelas variáveis aleatórias $\sigma_1, \ldots \sigma_j \ldots, \sigma_N$, tal que $x = h(\sigma_1 + \ldots + \sigma_N)$, que tomam valores $\sigma_j = \pm 1$, com probabilidades $P(\sigma_j = +1) = p$ e $P(\sigma_j = -1) = q$ se j é ímpar, e com probabilidades $P(\sigma_j = +1) = q$ e $P(\sigma_j = -1) = p$ caso j seja par

Considerando a função característica associada a este problema, temos

$$G(k) = \langle e^{ikx} \rangle = \langle e^{ikh \sum_j \sigma_j} \rangle = \langle e^{ikh\sigma_1} \ldots e^{ikh\sigma_N} \rangle. \tag{43}$$

Por serem variáveis independentes, reescrevemos

$$G(k) = \langle e^{ikh\sigma_1}\rangle \dots \langle e^{ikh\sigma_N}\rangle = \left[\sum_{\sigma_1=\pm 1} e^{ikh\sigma_1} P(\sigma_1)\right] \dots \left[\sum_{\sigma_N=\pm 1} e^{ikh\sigma_N} P(\sigma_N)\right]. \tag{44}$$

Como a probabilidade de cada variável independente σ_j é dependente da paridade de j, abrindo alguns termos da expressão anterior, temos

$$G(k) = \left[\sum_{\sigma_1=\pm 1} e^{ikh\sigma_1} P(\sigma_1)\right]\left[\sum_{\sigma_2=\pm 1} e^{ikh\sigma_2} P(\sigma_2)\right] \dots \tag{45}$$

$$\dots \left[\sum_{\sigma_{N-1}=\pm 1} e^{ikh\sigma_{N-1}} P(\sigma_{N-1})\right]\left[\sum_{\sigma_N=\pm 1} e^{ikh\sigma_N} P(\sigma_N)\right]. \tag{46}$$

Para o primeiro termo (ímpar), podemos escrevê-lo da forma

$$\sum_{\sigma_1=\pm 1} e^{ikh\sigma_1} P(\sigma_1) = \left[pe^{ikh} + qe^{-ikh}\right]. \tag{47}$$

Já, para o segundo termo (par), temos

$$\sum_{\sigma_2=\pm 1} e^{ikh\sigma_2} P(\sigma_2) = \left[qe^{ikh} + pe^{-ikh}\right]. \tag{48}$$

Logo, se N é par existem $N/2$ termos pares e $N/2$ termos ímpares e $G(k)$ toma forma

$$G(k) = \left[pe^{ikh} + qe^{-ikh}\right]^{N/2}\left[qe^{ikh} + pe^{-ikh}\right]^{N/2} \tag{49}$$

Como, pelo teorema central do limite, caso existam $a \equiv \langle\sigma_i\rangle$ e $b \equiv \langle\langle\sigma_i\rangle^2 - \langle\sigma_i^2\rangle\rangle$ média e variância, respectivamente, então a distribuição de probabilidade pode ser escrita na forma

$$P_N(l) = \frac{1}{\sqrt{2\pi b}} \exp\left\{-\frac{(l-Na)^2}{2b}\right\}. \tag{50}$$

Para o cálculo das médias, podemos usar da mesma relação do exercício anterior, onde

$$\mu_n = i^n \frac{d^n}{dk^n} G(k)\bigg|_{k=0}. \tag{51}$$

Assim, usando que

$$G(k) = \left[pqe^{2ikh} + p^2 + q^2 + pqe^{-2ikh}\right]^{N/2} = \left[2pq\cos(2kh) + p^2 + q^2\right]^{N/2}\Big|_{k=0}, \tag{52}$$

temos que

$$\mu_1 = -i2hNpq\sin(2kh)\left[2pq\cos(2kh) + p^2 + q^2\right]^{N/2-1}\Big|_{k=0} = 0; \tag{53}$$

e

$$\mu_2 = 4h^2Npq\left[2pq + p^2 + q^2\right]^{N/2-1} = 4h^2Npq(p+q)^2 = 4h^2Npq. \tag{54}$$

Assim temos $a = 0$ e $b = 4h^2Npq$. Portanto, para N par grande,

$$P_N(l) = \frac{1}{\sqrt{8\pi Nh^2pq}}\exp\left\{-\frac{l^2}{8Nh^2pq}\right\}. \tag{55}$$

Caso N seja ímpar, podemos separar o primeiro termo ($j = 1$) dos demais e voltar à contabilização de $N-1$ elementos separados meio a meio em pares e ímpares. Logo $G(k)$ tem forma

$$G(k) = \left[pe^{ikh} + qe^{-ikh}\right]\left[pe^{ikh} + qe^{-ikh}\right]^{(N-1)/2}\left[qe^{ikh} + pe^{-ikh}\right]^{(N-1)/2} \tag{56}$$

Através das mesmas hipóteses lançadas para o caso N par, para N ímpar e grande, temos as relações para a e b dadas através da função característica. Como

$$G(K) = \left[pe^{ikh} + qe^{-ikh}\right]\left[pqe^{2ikh} + p^2 + q^2 + pqe^{-2ikh}\right]^{(N-1)/2} \tag{57}$$

$$= \left[pe^{ikh} + qe^{-ikh}\right]\left[2pq\cos(2kh) + p^2 + q^2\right]^{(N-1)/2}, \tag{58}$$

então, para μ_1 ,

$$\mu_1 = -h(p-q); \tag{59}$$

e, para μ_2,

$$\mu_2 = h^2\left[2pq(2N+1) + p^2 + q^2\right] = h^2\left[4Npq + 2pq + p^2 + q^2\right] \tag{60}$$

$$= 4Npqh^2 + h^2. \tag{61}$$

Como $b = \mu_2 - \mu_1^2 = \mu_2 - a$, então $b = h^2(4Npq + 1)$ e, portanto, a distribuição para N ímpar e grande é dada por

$$P_N(l) = \frac{1}{\sqrt{2\pi N h^2(4Npq+1)}} \exp\left\{ -\frac{(l + h(p-q))^2}{2Nh^2(4Npq+1)} \right\} \tag{62}$$

5 Exercício 5

5.1 Encontrar os valores de $\langle x^2 \rangle$,$\langle xv \rangle$, $\langle v^2 \rangle$ para o movimento Browniano.

Sendo as equações que descrevem o movimento dadas por

$$\frac{d}{dt}\langle x^2 \rangle = 2\langle xv \rangle; \tag{63}$$
$$\frac{d}{dt}\langle xv \rangle = \langle v^2 \rangle - \gamma\langle xv \rangle; \tag{64}$$
$$\frac{d}{dt}\langle v^2 \rangle = -2\gamma\langle v^2 \rangle + \Gamma. \tag{65}$$

Para facilitar a notação, escrevemos $\langle x^2 \rangle = A$,$\langle xv \rangle = B$, $\langle v^2 \rangle = C$. Assim temos

$$\frac{dA}{dt} = A' = 2B; \tag{66}$$
$$\frac{dB}{dt} = B' = C - \gamma B; \tag{67}$$
$$\frac{dC}{dt} = C' = -2\gamma C + \Gamma. \tag{68}$$

Notamos que a equação para C é desacoplada das demais, portanto podemos resolvê-la normalmente. Assim

$$\ln\left[\frac{-2\gamma C(t) + \Gamma}{-2\gamma C(0) + \Gamma}\right] = -2\gamma t \implies \frac{-2\gamma C(t) + \Gamma}{-2\gamma C(0) + \Gamma} = e^{-2\gamma t}, \tag{69}$$

$$-2\gamma C(t) + \Gamma = e^{-2\gamma t}\big[-2\gamma C(0) + \Gamma\big] \tag{70}$$

Então

$$C(t) = \frac{\Gamma}{2\gamma} - \frac{e^{-2\gamma t}}{2\gamma}\big[-2\gamma C(0) + \Gamma\big] = \frac{\Gamma}{2\gamma}\big[1 - e^{-2\gamma t}\big] + C(0)e^{-2\gamma t} \tag{71}$$

Com C(0) condição inicial para $C = \langle v^2 \rangle$. Como $v(0) = v_0$, então sua média é seu próprio valor e, assim, $\langle v^2(0) \rangle = v_0^2$. Logo

$$C(t) = \frac{\Gamma}{2\gamma}\left[1 - e^{-2\gamma t}\right] + v_0^2 e^{-2\gamma t} \tag{72}$$

Com este resultado, temos a equação em B

$$B' = \frac{\Gamma}{2\gamma}\left[1 - e^{-2\gamma t}\right] + v_0^2 e^{-2\gamma t} - \gamma B \implies B' + \gamma B = \frac{\Gamma}{2\gamma}\left[1 - e^{-2\gamma t}\right] + v_0^2 e^{-2\gamma t}, \tag{73}$$

$$B' + \gamma B = \frac{\Gamma}{2\gamma} + e^{-2\gamma t}\left[v_0^2 - \frac{\Gamma}{2\gamma}\right] \tag{74}$$

Para resolver em $B(t)$, podemos supor que apresenta solução particular $B(t) = u(t)e^{-\gamma t}$. então aplicando na equação diferencial acima, temos

$$u'(t)e^{-\gamma t} - \gamma u(t)e^{-\gamma t} + \gamma u(t)e^{-\gamma t} = \frac{\Gamma}{2\gamma} + e^{-2\gamma t}\left[v_0^2 - \frac{\Gamma}{2\gamma}\right] \implies \tag{75}$$

$$u'(t) = e^{\gamma t}\frac{\Gamma}{2\gamma} + e^{-\gamma t}\left[v_0^2 - \frac{\Gamma}{2\gamma}\right] \tag{76}$$

$$u(t) = u(0) + e^{\gamma t}\frac{\Gamma}{2\gamma^2} - \frac{1}{\gamma}e^{-\gamma t}\left[v_0^2 - \frac{\Gamma}{2\gamma}\right] - \frac{\Gamma}{2\gamma^2} + \frac{1}{\gamma}\left[v_0^2 - \frac{\Gamma}{2\gamma}\right]. \tag{77}$$

Como $B(0) = u(0)$ é condição inicial, então $u(0) = x_0 v_0$. Logo

$$B(t) = \left[x_0 v_0 + + e^{\gamma t}\frac{\Gamma}{2\gamma^2} - \frac{1}{\gamma}e^{-\gamma t}\left[v_0^2 - \frac{\Gamma}{2\gamma}\right] - \frac{\Gamma}{2\gamma^2} + \frac{1}{\gamma}\left[v_0^2 - \frac{\Gamma}{2\gamma}\right]\right]e^{-\gamma t} \tag{78}$$

$$= \left[x_0 v_0 + \frac{v_0^2}{\gamma} - \frac{\Gamma}{\gamma^2}\right]e^{-\gamma t} + \frac{\Gamma}{2\gamma} - \frac{1}{\gamma}e^{-2\gamma t}\left[v_0^2 - \frac{\Gamma}{2\gamma}\right] \tag{79}$$

Por fim, temos a equação diferencial para $A(t)$ dada por

$$A' = 2\left[x_0 v_0 + \frac{v_0^2}{\gamma} - \frac{\Gamma}{\gamma^2}\right]e^{-\gamma t} + \frac{\Gamma}{\gamma} - \frac{2}{\gamma}e^{-2\gamma t}\left[v_0^2 - \frac{\Gamma}{2\gamma}\right], \tag{80}$$

que pode ser resolvida por simples integração de ambos os lados da equação acima. Logo

$$A(t) = A(0) - \frac{2}{\gamma}\left[x_0 v_0 + \frac{v_0^2}{\gamma} - \frac{\Gamma}{\gamma^2}\right]e^{-\gamma t} + \frac{\Gamma}{\gamma}t + \frac{1}{\gamma^2}e^{-2\gamma t}\left[v_0^2 - \frac{\Gamma}{2\gamma}\right] \tag{81}$$

$$+ \frac{2}{\gamma}\left[x_0 v_0 + \frac{v_0^2}{\gamma} - \frac{\Gamma}{\gamma^2}\right] - \frac{1}{\gamma^2}\left[v_0^2 - \frac{\Gamma}{2\gamma}\right]. \tag{82}$$

Para a condição inicial $A(0) = x_0^2$, temos

$$A(t) = x_0^2 + \frac{2}{\gamma}\left[x_0 v_0 + \frac{v_0^2}{\gamma} - \frac{\Gamma}{\gamma^2}\right]\left[1 - e^{-\gamma t}\right] + \frac{\Gamma}{\gamma}t + \frac{1}{\gamma^2}\left[v_0^2 - \frac{\Gamma}{2\gamma}\right]\left[e^{-2\gamma t} - 1\right]. \tag{83}$$

Agrupando, temos

$$\langle x^2\rangle = x_0^2 + \frac{2}{\gamma}\left[x_0 v_0 + \frac{v_0^2}{\gamma} - \frac{\Gamma}{\gamma^2}\right]\left[1 - e^{-\gamma t}\right] + \frac{\Gamma}{\gamma}t + \frac{1}{\gamma^2}\left[v_0^2 - \frac{\Gamma}{2\gamma}\right]\left[e^{-2\gamma t} - 1\right]; \tag{84}$$

$$\langle xv\rangle = \left[x_0 v_0 + \frac{v_0^2}{\gamma} - \frac{\Gamma}{\gamma^2}\right]e^{-\gamma t} + \frac{\Gamma}{2\gamma} - \frac{1}{\gamma}e^{-2\gamma t}\left[v_0^2 - \frac{\Gamma}{2\gamma}\right]; \tag{85}$$

$$\langle v^2\rangle = \frac{\Gamma}{2\gamma}\left[1 - e^{-2\gamma t}\right] + v_0^2 e^{-2\gamma t} \tag{86}$$

6 Exercício 6

6.1 Resolver as equações de Langevin para uma partícula em movimento Browniano sob ação de força elástica.

Sendo as equações que descrevem o movimento dadas por

$$\frac{d}{dt}\langle x^2\rangle = 2\langle xv\rangle; \tag{87}$$

$$\frac{d}{dt}\langle xv\rangle = \langle v^2\rangle - k\langle x^2\rangle - \gamma\langle xv\rangle; \tag{88}$$

$$\frac{d}{dt}\langle v^2\rangle = -2k\langle xv\rangle - 2\gamma\langle v^2\rangle + \Gamma. \tag{89}$$

Para facilitar a notação, escrevemos $\langle x^2\rangle = A$,$\langle xv\rangle = B$, $\langle v^2\rangle = C$. Assim temos

$$\frac{dA}{dt} = 2B; \tag{90}$$
$$\frac{dB}{dt} = C - kA - \gamma B; \tag{91}$$
$$\frac{dC}{dt} = -2kB - 2\gamma C + \Gamma. \tag{92}$$

O sistema acima pode ser expresso, para pequenas oscilações em torno do equilíbrio, através da solução matricial linear via jacobiano. Neste caso, temos que

$$\begin{bmatrix} A' \\ B' \\ C' \end{bmatrix} = \mathbf{J} \begin{bmatrix} A \\ B \\ C \end{bmatrix}$$

tal que a matriz **J** representa a jacobiana associada ao sistema, onde

$$\mathbf{J} = \begin{bmatrix} A'_A & A'_B & A'_C \\ B'_A & B'_B & B'_C \\ C'_A & C'_B & C'_C \end{bmatrix}$$

Assim, temos que

$$\begin{bmatrix} A' \\ B' \\ C' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 2 & 0 \\ -k & -\gamma & 1 \\ 0 & -2k & -2\gamma \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A \\ B \\ C \end{bmatrix}$$

A princípio seria possível determinar uma solução para o sistema **X'** = **JX** na forma

$$\mathbf{X}(t) = \mathbf{X}_0 e^{\mathbf{J}t}, \tag{93}$$

onde **X** e **X'** são as matrizes dadas pelas quantidades descritoras do sistema e suas respectivas derivadas.

Porém, dado que os componentes desta equação são matrizes, precisamos determinar valores λ_i (autovalores) associados ao sistema de modo que seja possível a escrita

$$\mathbf{J}\mathbf{Y} = \lambda_i \mathbf{Y}, \tag{94}$$

sendo **Y** autofunções de **J**.

As autofunções de $\mathbf{J}$ são tais que $\det \mathbf{J} - \mathbf{I}\lambda_i = 0$. Assim

$$\det \begin{bmatrix} -\lambda_i & 2 & 0 \\ -k & -\gamma - \lambda_i & 1 \\ 0 & -2k & -2\gamma - \lambda_i \end{bmatrix} = 0.$$

que resulta no polinômio característico

$$-\lambda_i\Big[\big(-\gamma-\lambda_i\big)\big(-2-\lambda_i\big)+2k\Big]+2\Big[k\big(-2\gamma-\lambda_i\big)\Big]=0 \implies \tag{95}$$

$$-\lambda_i\big[2\gamma+\gamma\lambda_i+2\lambda_i+\lambda_i^2+2k\big]-4k\gamma-2k\lambda_i=0 \implies \tag{96}$$

$$-\lambda_i(2\gamma+4k)-\lambda_i^2(\gamma+2)-\lambda_i^3-4k\gamma=0 \tag{97}$$

para $\lambda_i = -\gamma$,

$$\gamma(2\gamma+4k)-\gamma(\gamma+2)+\gamma^3-4k\gamma=0 \implies 2\gamma^2+4k\gamma-\gamma^2-2\gamma+\gamma^3-4k\gamma=0, \tag{98}$$

logo $\lambda_0 = -\gamma$ é um do autovalores de $\mathbf{J}$.

Como o polinômio característico pode ser escrito na forma paramétrica

$$(\lambda_i+\gamma)(a\lambda_i^2+b\lambda_i+c) = a\lambda_i^3+b\lambda_i^2+c\lambda_i+\gamma a\lambda_i^2+\gamma b\lambda_i+c\gamma \tag{99}$$

$$= a\lambda_i^3+\lambda_i^2(b+a\gamma)+\lambda_i(c+\gamma b)+c\gamma \tag{100}$$

comparando com o polinômio característico completo, temos que $a=-1$, $b=-2$ e $c=-4k$, de modo que podemos determinar os outros dois autovalores λ_i através da equação

$$-\lambda_i^2-2\lambda_i-4k=0, \tag{101}$$

cujas raízes são

$$\lambda_1 = -1+\sqrt{1-4k} \tag{102}$$

$$\lambda_2 = -1-\sqrt{1-4k}. \tag{103}$$

Agora podemos escrever o sistema na forma

$$\begin{bmatrix} 0 & 2 & 0 \\ -k & -\gamma & 1 \\ 0 & -2k & -2\gamma \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \lambda_0 \\ \lambda_1 \\ \lambda_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}$$

E, portanto,

$$\begin{bmatrix} 2b \\ -ka - \gamma b + c \\ -2kb - 2\gamma c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \lambda_0 a \\ \lambda_1 b \\ \lambda_2 c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\gamma a \\ -1 + b\sqrt{1-4k} \\ -1 + c\sqrt{1-4k} \end{bmatrix}$$

que nos retorna as relações para b e c, em termos de a tais que

$$b = -\frac{a\gamma}{2}; \tag{104}$$

$$c = \frac{k\gamma a + 1}{\sqrt{1-4k} + 2\gamma}, \tag{105}$$

$$a = \frac{1}{Z}\left[1 + \frac{1}{\sqrt{1-4k} + 2\gamma}\right], \tag{106}$$

com Z dado por

$$Z = -k + \frac{\gamma^2}{2} + \frac{k\gamma}{\sqrt{1-4k} + 2\gamma} + \frac{\gamma}{2}\sqrt{1-4k}. \tag{107}$$

Agora temos a relação

$$\mathbf{Y}(t) = \mathbf{Y}_0 e^{\lambda_i t}, \tag{108}$$

onde as soluções para cada um dos temos do sistema dinâmico (A, B ,C) são dadas pela combinação linear das autofunções

$$A(t) = ae^{-\gamma t} + be^{-(1-\sqrt{1-4k})t} + ce^{-(1+\sqrt{1-4k})t}; \tag{109}$$

$$B(t) = ae^{-\gamma t} + be^{-(1-\sqrt{1-4k})t} + ce^{-(1+\sqrt{1-4k})t}; \tag{110}$$

$$C(t) = ae^{-\gamma t} + be^{-(1-\sqrt{1-4k})t} + ce^{-(1+\sqrt{1-4k})t} \tag{111}$$

7 Exercício 7

7.1 Mostre explicitamente que no regime estacionário a seguinte equação se anula para forças conservativas, isto é, quando o estado estacionário é um estado de equilíbrio.

Equação objetivada para análise:

$$\Phi = \sum_i \left[\frac{2}{\Gamma_i} \langle f_i^2 \rangle + \langle f_{ii} \rangle \right]. \tag{112}$$

Como a equação supramencionada é obtida partindo da existência de uma distribuição de probabilidade $P(x,t)$ e da existência de uma nova função denominada entropia descrita por

$$S(t) = -\int P(x,t) \ln \big[P(x,t)\big] dx_1 dx_2 \dots dx_N, \tag{113}$$

precisamos entender como esta equação é desenvolvida.

Partindo da equação de Fokker-Planck

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x,t) = -\frac{\partial}{\partial x} \big[f(x)P(x,t)\big] + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x,t), \tag{114}$$

podemos assumir que, em um conjunto de N variáveis x_i (com $i = 1, 2, 3 \dots$ análogas a objetos em um dado sistema) independentes, a equação apresenta forma dada por

$$\frac{\partial}{\partial t} P = -\sum_{i=1}^{N} \frac{\partial}{\partial x_i} \big[f_i P\big] + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \Gamma_i \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} P. \tag{115}$$

Em termos de uma corrente de probabilidade definida por

$$J_i = f_i P - \frac{\Gamma_i}{2} \frac{\partial}{\partial x_i} P, \tag{116}$$

temos que a equação de Fokker-Planck pode ser reescrita na forma

$$\frac{\partial}{\partial t} P = -\sum_{i=1}^{N} \frac{\partial}{\partial x_i} J_i. \tag{117}$$

Assim, partindo da definição de entropia $S(t)$, temos que

$$\frac{dS}{dt} = -\int \left[\frac{\partial}{\partial t} P \ln P + \frac{\partial}{\partial t} P \right] dx, \tag{118}$$

onde $dx = dx_1 dx_2 \dots dx_N$. Por condição de contorno para os limites no infinito, o segundo termo se anula e, portanto

$$\frac{dS}{dt} = \int \frac{\partial}{\partial t} P \ln P dx. \tag{119}$$

Usando a expressão obtida para a derivada parcial no tempo de P, temos

$$\begin{aligned}
\frac{dS}{dt} &= \sum_{i=1}^{N} \int \ln P \frac{\partial}{\partial x_i} J_i dx & (120)\\
&= \sum_{i=1}^{N} \left[\Big[\ln P J_i \Big]_{-\infty}^{\infty} - \int J_i \frac{\partial}{\partial x_i} \big[\ln P \big] \right] & (121)\\
&= -\sum_{i=1}^{N} \int J_i \frac{\partial}{\partial x_i} \big[\ln P \big] dx = -\sum_{i=1}^{N} \int J_i \frac{1}{P} \frac{\partial}{\partial x_i} P dx & (122)\\
&= -\sum_{i=1}^{N} \int J_i \frac{1}{P} \left[\frac{2}{\Gamma_i} \big[f_i P - J_i \big] \right] dx & (123)
\end{aligned}$$

Portanto, temos que

$$\frac{dS}{dt} = -\sum_{i=1}^{N} \frac{2}{\Gamma_i} \int f_i J_i dx + \sum_{i=1}^{N} \frac{2}{\Gamma_i} \int \frac{J_i^2}{P} dx = -\Phi + \Pi, \tag{124}$$

onde se define Π taxa de produção de entropia e Φ fluxo de entropia

$$\Pi = \sum_{i=1}^{N} \frac{2}{\Gamma_i} \int \frac{J_i^2}{P} dx, \tag{125}$$

$$\Phi = \sum_{i=1}^{N} \frac{2}{\Gamma_i} \int f_i J_i dx. \tag{126}$$

Como a expressão para Φ pode ser reescrita na forma

$$\begin{aligned}
\int f_i J_i dx &= \int f_i \left[f_i P - \frac{\Gamma_i}{2} \frac{\partial}{\partial x_i} P \right] dx = \int f_i^2 P dx - \frac{\Gamma_i}{2} \int f_i \frac{\partial}{\partial x_i} P dx & (127)\\
&= \int f_i^2 P dx - \frac{\Gamma_i}{2} \left[\Big[f_i P \Big]_{-\infty}^{\infty} - \int P \frac{\partial}{\partial x_i} f_i dx \right] = \int f_i^2 P dx + \frac{\Gamma_i}{2} \int P \frac{\partial}{\partial x_i} f_i dx. & (128)
\end{aligned}$$

Pela definição de média dada por

$$\langle g(x) \rangle = \int P_g g(x) dx, \tag{129}$$

onde P_g representa a distribuição de probabilidade associada à função $g(x)$, então

$$\Phi = \sum_{i=1}^{N} \left[\frac{2}{\Gamma_i} \langle f_i^2 \rangle + \langle f_{ii} \rangle \right], \tag{130}$$

onde $f_{ii} = (\partial/\partial x_i) f_i$, como apresentado no enunciado.

Agora, entendendo a relação que tal função apresenta com a entropia $S(t)$, temos que para o estado estacionário é válido que a probabilidade P independe do tempo e, portanto, sua derivada temporal é nula. Assim

$$0 = \frac{\partial}{\partial t} P = -\sum_{i=1}^{N} \frac{\partial}{\partial x_i} J_i, \tag{131}$$

que implica na igualdade

$$\frac{dS}{dt} = \int \frac{\partial}{\partial t} P \ln P dx = 0. \tag{132}$$

Portanto, a variação de entropia é nula e, então, é válido que

$$\Pi = \Phi. \tag{133}$$

Por fim, precisamos analisar a condição de reversibilidade microscópica. Como no regime estacionário a variação temporal de P é nula, então vale que

$$\frac{\partial}{\partial t} P = 0 = -\sum_{i=1}^{N} \frac{\partial}{\partial x_i} J_i, \tag{134}$$

o que podemos interpretar que a corrente de probabilidade J_i é constante ou nula neste regime. Caso $J_i = C$ constante, teríamos um regime estacionário porém microscopicamente irreversível, uma vez que as partículas teriam probabilidade espacialmente variante. Então, ao considerar o estado de reversibilidade microscópica, $J_i = 0$ e, portanto $\Phi = \Pi = 0$, como objetivávamos, uma vez que

$$\Phi = \sum_{i=1}^{N} \frac{2}{\Gamma_i} \int f_i J_i dx_i. \tag{135}$$

8 Exercício 8

8.1 Considerando um sistema de muitas partículas em que $x = (x_1, x_2, \dots, x_N)$ é o conjunto das posições e $v = (v_1, v_2, \dots, v_N)$ o conjunto das velocidades. Admitindo a equação de Kramers de várias variáveis, o regime estacionário e forças conservativas, encontre a expressão para a distribuição de equilíbrio, discutindo a condição de reversibilidade microscópica.

Sendo a equação de Kramers dada por

$$\frac{\partial}{\partial t}P = -\frac{\partial}{\partial x}\big[vP\big] - \frac{\partial}{\partial v}\big[(f-\gamma v)P\big] + \frac{\Gamma}{2}\frac{\partial^2}{\partial v^2}P, \tag{136}$$

para múltiplas variáveis temos

$$\frac{\partial}{\partial t}P = \sum_{i=1}^{N}\left[-\frac{\partial}{\partial x_i}v_iP - \frac{\partial}{\partial v_i}\big[(f_i-\gamma v_i)P\big] + \frac{\Gamma_i}{2}\frac{\partial^2}{\partial v_i^2}P\right]. \tag{137}$$

Para que tenhamos formulação em termos da corrente de probabilidade J_l similar à forma

$$\frac{\partial}{\partial t}P = -\sum_{l=1}^{N}\frac{\partial}{\partial x_l}J_l, \tag{138}$$

então, definimos J_i^x e J_i^v correntes de probabilidade relacionadas a posição e velocidade, respectivamente dadas por

$$J_i^x = v_iP; \tag{139}$$

$$J_i^v = (f_i-\gamma v_i)P - \frac{\Gamma_i}{2}\frac{\partial}{\partial v_i}P, \tag{140}$$

de modo que a equação de Kramers para múltiplas variáveis tenha a forma dada por

$$\frac{\partial}{\partial t}P = -\sum_{i=1}^{N}\left[\frac{\partial}{\partial x_i}J_i^x - \frac{\partial}{\partial v_i}J_i^v\right]. \tag{141}$$

Como, para uma variável, temos válida a relação

$$\Gamma = \frac{2\gamma k_BT}{m}, \tag{142}$$

então podemos afirmar que a discretização da quantidade Γ_i está ligada com a discretização da temperatura de cada uma das partículas. Assumindo, então, um sistema de partículas termalizadas (todas com mesma temperatura), então $\Gamma_i = \Gamma$ torna-se constante.

Também admitindo o regime estacionário, temos válido que

$$\frac{\partial}{\partial t} P = 0, \tag{143}$$

já que não há variação temporal na densidade de probabilidade e, assim,

$$\sum_{i=1}^{N} \left[\frac{\partial}{\partial x_i} J_i^x - \frac{\partial}{\partial v_i} J_i^v \right] = 0. \tag{144}$$

Como são válidas as propriedades

$$J_i^x(x_i, v_i) = v_i P \implies \tag{145}$$

$$J_i^x(x_i, -v_i) = -J_i^x(x_i, v_i); \tag{146}$$

$$J_i^v(x_i, v_i) = f_i P - \gamma v_i P - \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial}{\partial v_i} P \implies \tag{147}$$

$$J_i^v(x_i, -v_i) = J_i^v(x_i, v_i) \tag{148}$$

Como a função $J_i^x(x_i, v_i)$ é ímpar em v_i, então P deve ser par em v. Logo $P(x, -v) = P(x, v)$. Vale notar aqui que esta representa a condição de reversibilidade microscópica, uma vez que a (im)paridade de J_i^x em v_i sugere

$$\int J_i^x(x, v) dv_i = 0. \tag{149}$$

Tal expressão condiciona as partículas a apresentarem corrente de probabilidade progressiva (caso $v_i > 0$) igual à corrente de probabilidade regressiva (caso $v_i < 0$) em um dado intervalo de velocidade.

Assim, para J_i^v temos

$$J_i^v(x_i, -v_i) - J_i^v(x_i, v_i) = 0, \tag{150}$$

e, então

$$[f_i + \gamma v_i] P + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial}{\partial v_i} P - \left[[f_i - \gamma v_i] P - \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial}{\partial v_i} P \right] = 0 \implies \tag{151}$$

$$2\gamma v_i P + \Gamma \frac{\partial}{\partial v_i} P = 0 \implies \tag{152}$$

$$\gamma v_i P + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial}{\partial v_i} P = 0, \tag{153}$$

o que nos leva a afirmar que $J_i^v(x_i, v_i) = f_i P$. Para cada $i = 1, 2, \ldots, N$ temos uma solução expressa por

$$P(x_i, v_i) = Q(x_i) e^{-\gamma v_i^2/\Gamma} \tag{154}$$

Aplicando tal resultado para as correntes de probabilidade, temos

$$\frac{\partial}{\partial x_i} J_i^x - \frac{\partial}{\partial v_i} J_i^v = 0 \implies \frac{\partial}{\partial x_i}(v_i)P + \frac{\partial}{\partial x_i}(P)v_i - \frac{\partial}{\partial x_i}(Pf_i) = 0, \tag{155}$$

Logo, como v_i e x_i são variáveis independentes,

$$v_i \frac{\partial}{\partial x_i} P - \frac{\partial}{\partial v_i}(Pf_i) = 0. \tag{156}$$

Aplicando a solução proposta para $P(x, v)$, temos que

$$v_i \frac{\partial}{\partial x_i} P + \frac{\partial}{\partial v_i}(f_i P) = 0, \tag{157}$$

e, em termos de $Q(x)_i$,

$$\frac{\partial Q}{\partial x_i} - \frac{2\gamma}{\Gamma} f_i Q(x_i) = 0, \tag{158}$$

cuja solução apresenta forma

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \ln Q(x_i) = \frac{2\gamma}{\Gamma} f_i. \tag{159}$$

Como a função f_i apresenta propriedade

$$\frac{\partial}{\partial x_i} f_j = \frac{\partial}{\partial x_j} f_i, \tag{160}$$

o rotacional de $f(x_i)$ é nulo e, portanto, f_i apresenta comportamento de força conservativa, a qual pode, então ser expressa em termos de um potencial $V(x)$ dado pela relação

$$f_i(x) = -\frac{\partial}{\partial x_i} V(x). \tag{161}$$

Portanto

$$Q(x_i) = \frac{1}{Z} e^{-2\gamma V(x)\Gamma} \implies \tag{162}$$

$$P(x, v) = \frac{1}{Z} \exp\left\{ -\frac{2\gamma}{\Gamma} \left[V(x) + \frac{1}{2} \sum_i v_i^2 \right] \right\} \tag{163}$$

9 Exercício 9

9.1 Os elementos não nulos de uma matriz estocástica T, correspondentes a uma cadeia de Markov entre três estados $n = 1, 2, 3$, são dados por$\mathbf{T}(2,1) = 1$, $\mathbf{T}(3,2) = 1$, $\mathbf{T}(1,3) = p$, $\mathbf{T}(2,3) = q = 1 - p$. Determinar a probabilidade $P_l(n)$ para qualquer instante l para uma condição inicial qualquer.

Sendo a matriz estocástica dada por

$$\mathbf{T} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & p \\ 1 & 0 & q \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix},$$

como queremos obter um escalar representante desta matriz, precisamos determinar seus autovalores e autovetores. Assim, definindo λ_i e ϕ_i autovalores e autovetores, respectivamente, da matriz $\mathbf{T}$, temos que λ_i são tais que obedecem relação

$$\det \begin{bmatrix} -\lambda_i & 0 & p \\ 1 & -\lambda_i & q \\ 0 & 1 & -\lambda_i \end{bmatrix} = 0,$$

e Φ_i são tais que obedecem a relação

$$\mathbf{T}\Phi_i = \lambda_i \Phi_i, \tag{164}$$

representada matricialmente na forma

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & p \\ 1 & 0 & q \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} = \lambda_i \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}.$$

Para os autovalores, temos as seguintes relações

$$\lambda_1 = 1; \tag{165}$$

$$\lambda_2 = \frac{1}{2}\big[-1 + \sqrt{1-4p}\big]; \tag{166}$$

$$\lambda_3 = \frac{1}{2}\big[-1 - \sqrt{1-4p}\big]. \tag{167}$$

Já a representação para os autovetores pode ser reescrita multiplicando as matrizes, o que nos deixa com a relação

$$\begin{bmatrix} pc \\ a + qc \\ b \end{bmatrix} = \lambda_i \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}.$$

Assim, obtemos as relações (em termos de a)

$$c = \frac{a\lambda_i}{p}; \tag{168}$$

$$b = \frac{a\lambda_i^2}{p}. \tag{169}$$

Portanto os autovetores apresentam forma

$$\Phi_i = \begin{bmatrix} a \\ \frac{\lambda_i^2 a}{p} \\ \frac{a\lambda_i}{p} \end{bmatrix}.$$

ou, também

$$\Phi_i = \frac{a}{p}\begin{bmatrix} p \\ \lambda_i^2 \\ \lambda_i \end{bmatrix}.$$

Como a matriz de transição $\mathbf{T}$ representa a evolução de um dado estado inicial $\mathbf{P}_0$ e é descrita na forma

$$T^l = \sum_j \lambda_j^l \Phi_j \Phi_j', \tag{170}$$

onde Φ_j representa o autovetor em matriz coluna e, Φ_j', o autovetor em matriz linha (i.e, $\Phi_j' = \Phi_j^T$, onde o super-índice T denota matriz transposta), precisamos determinar tal autofunção. Assim, temos

$$\begin{bmatrix} a' & b' & c' \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & 0 & p \\ 1 & 0 & q \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} = \lambda_i \begin{bmatrix} a' & b' & c' \end{bmatrix}.$$

Desta forma, temos o conjunto de equações

$$b' = \lambda_i a'; \tag{171}$$

$$c' = \lambda_i b'; \tag{172}$$

$$a'p + b'q = \lambda_i c'. \tag{173}$$

Mantendo os termos em função da variável a', temos

$$b' = \lambda_i a'; \tag{174}$$

$$c' = \lambda_i^2 a'. \tag{175}$$

Logo tais autovetores Φ' são dados pela matriz

$$\Phi' = a' \begin{bmatrix} 1 & \lambda_i & \lambda_i^2 \end{bmatrix}$$

Como os autovetores são ortonormais, então vale que

$$\Phi_i \Phi_k' = \delta_i k \tag{176}$$

e, portanto,

$$\sum_i \Phi_i \Phi_i' = \mathbf{I}. \implies \tag{177}$$

$$\Phi_i \Phi_i' = 1. \tag{178}$$

Logo, temos que

$$\Phi_i \Phi_i' = \frac{a}{p} \begin{bmatrix} p \\ \lambda_i^2 \\ \lambda_i \end{bmatrix} a' \begin{bmatrix} 1 & \lambda_i & \lambda_i^2 \end{bmatrix} = 1 \implies$$

$$\Phi_i \Phi_i' = \frac{a'a}{p} \begin{bmatrix} p \\ \lambda_i^2 \\ \lambda_i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & \lambda_i & \lambda_i^2 \end{bmatrix} = 1 \implies$$

$$\Phi\Phi' = \frac{a'a}{p} \left[p + 2\lambda_i^3 \right] = 1. \tag{179}$$

Logo, para as variáveis a e a', temos a relação de normalização

$$a'a = \frac{p}{p + 2\lambda_i^3}. \tag{180}$$

Partindo de uma dada distribuição inicial P_1 (considerando a presença de três estados dados por $j = 1, 2, 3$), a distribuição após l passos temporais pode ser obtida através da relação

$$P_l = T^l P_1, \tag{181}$$

onde T^l representa a matriz de transição.

Sabendo que a matriz de transição para um instante l é dada por

$$T^l = \sum_j \lambda_j^l \Phi_j \Phi_j', \tag{182}$$

então, temos que

$$P_l = \sum_j \lambda_j^l \Phi_j \Phi_j' P_1 = \lambda_1 \Phi_1 \Phi_1' P_1 + \sum_{j \neq 1} \lambda_j^l \Phi_j \Phi_j' P_1, \tag{183}$$

notando que a ordem das operações matriciais importa. Aplicando as matrizes Φ_j e Φ_j' determinadas anteriormente, temos

$$P_l = \lambda_1 \frac{a'a}{p} \begin{bmatrix} p \\ \lambda_1^2 \\ \lambda_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & \lambda_1 & \lambda_1^2 \end{bmatrix} \mathbf{P}_1 + \sum_{j \neq 1}^{3} \lambda_j^l \frac{a'a}{p} \begin{bmatrix} p \\ \lambda_j^2 \\ \lambda_j \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & \lambda_j & \lambda_j^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} P_1^{(1)} \\ P_1^{(2)} \\ P_1^{(3)} \end{bmatrix}.$$

Aplicando a condição de normalização para as variáveis a e a', assim como $\lambda_1 = 1$ e que é válida a relação de que a soma de todos os elementos de uma determinada coluna da matriz probabilidade, ou seja,

$$\sum_y \mathbf{P}_{xy} = 1, \tag{184}$$

temos a relação

$$P_l = \frac{1}{p+2} \begin{bmatrix} p \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} P_1^{(1)} \\ P_1^{(2)} \\ P_1^{(3)} \end{bmatrix} + \sum_{j \neq 1}^{3} \lambda_j^l \frac{1}{(p + 2\lambda_j^l)} \begin{bmatrix} p \\ \lambda_j^2 \\ \lambda_j \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & \lambda_j & \lambda_j^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} P_1^{(1)} \\ P_1^{(2)} \\ P_1^{(3)} \end{bmatrix},$$

que pode ser reduzida, finalmente, em

$$P_l = \frac{1}{p+2} \begin{bmatrix} p \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} + \sum_{j \neq 1}^{3} \lambda_j^l \frac{1}{(p + 2\lambda_j^l)} \begin{bmatrix} p \\ \lambda_j^2 \\ \lambda_j \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & \lambda_j & \lambda_j^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} P_1^{(1)} \\ P_1^{(2)} \\ P_1^{(3)} \end{bmatrix},$$

10 Exercício 10

10.1 Considerando que a distribuição de probabilidade P_n respeita uma equação mestra e que existem vínculos para a entropia e energia média para essa dinâmica, encontre a relação entre a função H de Boltzmann e a energia livre do sistema. Interprete. (Dica: seção 7.10 do livro texto.)

Partindo da equação mestra dada por

$$\frac{\partial}{\partial t}P(n,t) = \sum_{m\neq n}\Big[W(n,m)P(m,t) - W(m,n)P(n,t)\Big] \tag{185}$$

e assumindo a existência de uma função $H(t)$ tal que

$$S(P_n(t)|P_n^e) = H(t) = \sum_n P_n(t)\ln\left[\frac{P_n(t)}{P_n^e}\right], \tag{186}$$

capaz de representar a entropia de uma configuração com probabilidade $P_n(t)$ dada a probabilidade P_n^e de ocorrência do estado estacionário, podemos descrever a relação entre $H(t)$ e a energia livre F do sistema. Como, por hipótese, temos a energia média e a entropia do sistema (termodinâmico), então

$$U(t) = \langle E_n\rangle = \sum_n E_n P_n(t); \tag{187}$$

$$S(t) = -k_B\sum_n P_n(t)\ln P_n(t). \tag{188}$$

Sendo a variação temporal da energia

$$\frac{d}{dt}U(t) = \sum_n E_n\frac{d}{dt}P_n(t) = \sum_{n,m}E_n\Big[W_{nm}P_m(t) - W_{mn}P_n(t)\Big] \tag{189}$$

$$= \sum_{n,m}\Big[E_nW_{nm}P_m(t) - E_nW_{mn}P_n(t)\Big] = \sum_{n,m}\Big[E_nW_{nm}P_m(t) - E_mW_{nm}P_m(t)\Big] \tag{190}$$

$$= \sum_{n,m}\big[E_n - E_m\big]W_{nm}P_m(t) = -\Phi. \tag{191}$$

A nova quantidade definida Φ representa o fluxo de energia que sai do ambiente (ao redor do sistema) e entra no sistema considerado. Isto ocorre devido às considerações de conservação de energia, uma vez que a energia interna $U(t)$ somente sofre alteração caso exista um fluxo Φ do sistema para o ambiente, que deve ser igual ao fluxo de energia do ambiente para o sistema (a menos de um sinal).

Para a variação temporal da entropia, temos

$$\frac{d}{dt}S(t) = -k_B\sum_n\left[\frac{d}{dt}\big(P_n(t)\big)\ln P_n(t) + \frac{d}{dt}P_n(t)\right] = -k_B\left[\sum_n\frac{d}{dt}\big(P_n(t)\big)\ln P_n(t) + \frac{d}{dt}\sum_n P_n(t)\right] \tag{192}$$

Como $\sum_n P_n(t) = 1$, sua variação temporal é nula e, portanto,

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}S(t) &= -k_B \sum_{n,m} \frac{d}{dt}\big(P_n(t)\big) \ln P_n(t) = -k_B \sum_{n,m} \ln P_n(t) \Big[W_{nm}P_m(t) - W_{mn}P_n(t)\Big] &(193)\\
&= -k_B \sum_{n,m} \Big[W_{nm}P_m(t) \ln P_n(t) - W_{mn}P_n(t) \ln P_n(t)\Big] &(194)\\
&= -k_B \sum_{n,m} \Big[W_{nm}P_m(t) \ln P_n(t) - W_{nm}P_m(t) \ln P_m(t)\Big] &(195)\\
&= -k_B \sum_{n,m} W_{nm}P_m(t) \ln \left[\frac{P_n(t)}{P_m(t)}\right] &(196)
\end{aligned}$$

$$\frac{d}{dt}S(t) = -k_B \sum_{n,m} W_{nm}P_m(t) \ln P_n(t) + k_B \sum_{n,m} W_{nm}P_m(t) \ln P_m(t) \tag{197}$$

Como o comportamento da taxa de produção de entropia Π deve presentar caráter positivo ou nulo assim como deve apresentar comportamento assintótico em zero quando no equilíbrio termodinâmico do sistema, podemos assumir que

$$\Pi = k_B \sum_{n,m} W_{mn}P_n \ln \left[\frac{W_{mn}P_n}{W_{nm}P_m}\right], \tag{198}$$

ao expandir este resultado temos que

$$\begin{aligned}
\Pi &= k_B \sum_{n,m} W_{mn}P_n \ln \big[W_{mn}P_n\big] - W_{mn}P_n \ln \big[W_{nm}P_m\big] &(199)\\
&= k_B \sum_{n,m} W_{mn}P_n \ln W_{mn} + W_{mn}P_n \ln P_n - W_{mn}P_n \ln W_{nm} - W_{mn}P_n \ln P_m. &(200)
\end{aligned}$$

Comparando com a expressão para a variação de entropia, temos que

$$\Phi = k_B \sum_{n,m} \big[W_{mn}P_n - W_{nm}P_m\big] \ln \left[\frac{W_{mn}}{W_{nm}}\right], \tag{201}$$

de modo a construir a relação

$$\frac{d}{dt}S(t) = \Pi - \Phi. \tag{202}$$

As novas quantidade Π e Φ representam a taxa de produção de entropia e fluxo de entropia do sistema para o ambiente (por análise similar ao caso da energia, a entropia transferida do ambiente ao sistema deve ser igual à entropia transferida do ambiente ao sistema, a menos de um sinal).

Para as condições de equilíbrio termodinâmico, por exemplo, temos a reversibilidade microscópica descrita pela igualdade

$$W_{mn}P_n = W_{nm}P_m, \tag{203}$$

que nos revela que a probabilidade de transição de um estado n para um estado m é igual à probabilidade de transição de um estado m para um estado n. Com isso, decorre que $\Pi = 0$ e, também, que $\Phi = 0$. Portanto, neste regime, variação da grandeza $S(t)$ definida como entropia é nula.

Para o caso de um sistema em contato com um reservatório térmico à temperatura T, temos a taxa probabilidade de transição dada por

$$W_{nm} = A_{nm}e^{-[E_n - E_m]/2k_BT}. \tag{204}$$

Como a constante de normalização é igual, independente da ordem de transição, então $A_{nm} = A_{mn}$ e, portanto,

$$\frac{W_{nm}}{W_{mn}} = e^{-[E_n - E_m]/2k_BT}. \tag{205}$$

Definindo o fluxo de energia para o estado estacionário dado como

$$\Phi_e = \sum_{mn} \big[E_n - E_m\big] W_{nm}P_n, \tag{206}$$

temos

$$\Phi = \frac{1}{T}\sum_{nm} W_{mn}P_n\big[E_n - E_m\big] = \frac{1}{T}\Phi_e. \tag{207}$$

Logo, podemos expressar a relação $\Pi - \Phi$ como

$$\frac{d}{dt}S(t) + \Phi = \Pi \implies \frac{d}{dt}S(t)\frac{1}{T}\Phi_e = \Pi, \tag{208}$$

Assim, temos que

$$T\frac{d}{dt}S(t) - \frac{d}{dt}U(t) = T\Pi \implies \frac{d}{dt}U(t) - T\frac{d}{dt}S(t) = -T\Pi. \tag{209}$$

Definindo, por fim, energia livre, na forma

$$F = U - TS, \tag{210}$$

temos que

$$\frac{d}{dt}F(t) = -T\Pi. \tag{211}$$

Como podemos reescrever a função $H(t)$ definida anteriormente na forma

$$H(t) = \sum_n \big[P_n \ln P_n - P_n \ln P_n^e\big], \tag{212}$$

e como sistemas em estado estacionário no equilíbrio termodinâmico apresentam distribuição de probabilidade dada por

$$P_n^e = \frac{1}{Z}e^{-E_N/k_BT}, \tag{213}$$

então

$$H(t) = \sum_n \big[P_n \ln P_n + \frac{1}{k_BT}P_nE_n + \ln Z\big], \tag{214}$$

nos levando a concluir que

$$H(t) = -\frac{S(t)}{k_B} + \frac{U(t)}{k_BT} + \ln Z = \frac{F}{k_BT} - \frac{F_0}{k_BT}, \tag{215}$$

onde $F_0 = -k_BT \ln Z$ representa a energia livre de equilíbrio e a relação existente entre a função de Boltzmann $H(t)$ e a energia livre $F(t)$ é dada por

$$H(t) = \frac{\big[F(t) - F_0\big]}{k_BT}. \tag{216}$$

Podemos entender essa função como uma quantificação do modo em que a energia interna de um dado sistema variou em um determinado tempo, uma vez que $F(t)$ apresenta relação direta com a energia interna e (em forma de redução) com a quantidade $S(t)$, definida como entropia.

O balanço presente na variação de energia livre ($= -T\Pi$) representa a diferença de energia entre a transição de estado $n \to m$ e a transição $m \to n$, como pode ser observado na equação para $\Pi \propto \ln W_{mn}P_n/W_{nm}P_m$

nos processos dinâmicos estocásticos que aqui foram tratados. Esta equação apresenta limitante inferior caso $W_{mn}P_n = W_{nm}P_m$, representando a invariância energética entre as duas taxas de transição de probabilidade e, portanto, chegando no limite de reversibilidade microscópica assumido em equilíbrios termodinâmicos.