

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

**INSTITUTO DE FÍSICA**

# **Transporte Balístico**

por

**Luciano Calheiros Lapas**

Agosto 2005

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

INSTITUTO DE FÍSICA

## Transporte Balístico

por

**Luciano Calheiros Lapas**

Orientador: Professor Fernando Albuquerque de Oliveira

*Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Física da Universidade de Brasília, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.*

Agosto 2005

# Transporte Balístico

por

**Luciano Calheiros Lapas<sup>1</sup>**

Dissertação submetida ao Instituto de Física da Universidade de Brasília, como parte dos

requisitos para obtenção do título de

**Mestre em Física**

pela

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

Brasília, 29 de Julho de 2005

Comissão Examinadora:

.....  
**Professor Dr. Fernando Albuquerque de Oliveira**  
Instituto de Física da Universidade de Brasília  
Orientador

.....  
**Professor Dr. Hugo Nicolas Nazareno**  
Centro Internacional de Física da Matéria Condensada

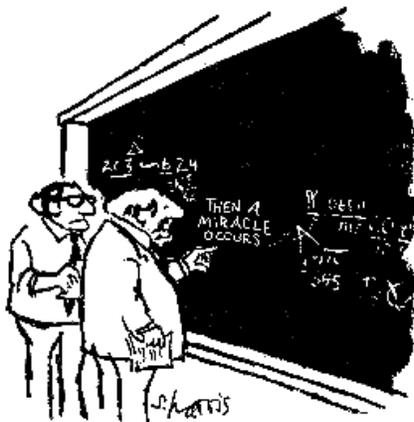
.....  
**Professor Dr. Annibal Dias Figueiredo Neto**  
Instituto de Física da Universidade de Brasília

.....  
**Professor Dr. Sebastião William da Silva**  
Coordenador da Pós-Graduação do Instituto de Física  
da Universidade de Brasília

O autor concede à Universidade de Brasília permissão para reproduzir e distribuir cópias desta dissertação em parte ou completa.

---

<sup>1</sup>Este trabalho contou com o apoio financeiro da CAPES.



"I think you should be more explicit here in step two."

## ***A FÍSICA***

*Em meio à desordem nasce a harmonia...  
Em meio à essência, um mistério voraz,  
Enigma que se manifesta em uma poesia,  
Intento de algum caminho que se perfaz.*

*Não por vanglória, apenas conhecimento...  
Sensos múltiplos que podem ser exatos,  
Tratando a natureza em um pensamento  
Eternamente enamorado com os fatos.*

*Eis a causa de toda inspiradora reflexão  
Entre idéias ou em uma simples equação,  
Imantadas de equívocos, quando ardilosas.*

*Íntegra pelos desígnios de vidas laboriosas.  
Não há política, pois nela há tudo o que fica.  
Nela encontra-se a razão, pois ela é a física.*

por Luciano Calheiros Lapas

---

*A fronte precipitium, a tergo lupi.*

A l urea deste trabalho   dedicada àquela que sempre esteve presente, mesmo que ausente, e ofereceu a luz necessária   prosecus o de um caminho que aqui transpõe mais uma estada, minha mãe – Maria do Carmo Calheiros – querida e eternamente adorada.

# Agradecimentos

À Natureza, que me permitiu estudar um ponto de sua infinitude.

Àquele que foi muito mais que um paciente orientador, professor Fernando A. Oliveira, a quem tenho como um pai deveras atencioso.

Aos amigos de confraria: Adriano A. Batista, André L. N. Oliveira, Cássia C. Donato, Guilherme R. Rezende, João B. Diniz, Mendeli H. Vainstein, Rafael Morgado e Rodrigo Vaz, minha família nesta cidade. Especialmente ao Grande Ismael V. L. Costa, que foi um irmão e mestre na realização deste trabalho.

Às minhas irmãs, Eliaine e Luciane, e minhas amadas sobrinhas, Deyse e Dezhirê, que sempre me apoiaram e foram assaz sensíveis ao me ampararem – constantemente – em seus caminhos. Ao meu pai, Sérgio Lapas, a quem devo muito nesta vida e nas próximas também, à sua esposa Rose Braga e meu irmãozinho Henrique B. Lapas.

À Luciana C. Bruschi, amor desta e de outras vidas, inspiração à conclusão deste trabalho e à minha alma. "*Te amo sin saber cómo, ni cuándo, ni de dónde, te amo directamente sin problemas ni orgullo: así te amo porque no sé amar de otra manera (Pablo Neruda)*".

Ao meu filho adotivo, Cérbero C. Lapas, por todo carinho, companhia e discussões necessárias ao desenvolvimento desta dissertação.

À Letícia Helena, a quem sou eternamente grato por todo zelo nesses anos árduos.

Aos grandes amigos que, desde a graduação, sejam nos momentos alegres ou difíceis, nos momentos de angústia ou de superação, estiveram solícitos: Alberto Rios Júnior, Anderson C. Rael, Bárbara B. D. Rodrigues, Erich H. Nitto, João H. C. Souza, Nanderson S. Pereira, Pedro I. Odon e Tito L. G. Bezerra. Também aos velhos e novos amigos: Clean Orben, Érica M. Silva, Fábio M. S. Lima, Geraldo G. Azevedo, João A. Cardeal, Jonathas A. Campos, Leonardo A. Ferreira, Luiz F. Roncaratti Júnior, Marcelo Parisi, Nelson F. Cho, Ronni G. G. Amorim e Vinícius C. Araújo ( $\sqrt{2}$ ).

À Luciana A. Lima, amiga que surgiu das fronteiras do acaso e que me trouxe o sentido da vida.

*In memoria* a Antoine C. Illohan, que está entre as estrelas a me guiar e ao meu amor.

Aos professores e funcionários do Instituto de Física por toda consideração, diligência e ensinamentos. Em especial: Annibal D. Figueiredo Neto, Célia R. B. Rosário, Hugo N. Nazareno, Maria A. G. S. Pajanian, Maria M. Souza (Salette), Olavo L. Silva Filho, Otil Lara, Paulo S. S. Caldas, Vijayendra K. Garg e Viktor Dodonov.

A todos do CIFMC, pelo auxílio e amizade, principalmente à Ângela Kesselring, Ione Praxedes e ao Sr. José Dalvino, aos quais tenho a maior admiração e apreço... quisera que todos no mundo fossem iguais a eles.

Aos demais amigos e colegas os quais minha memória teima em deixar apenas em meu coração, e que a ausência nominal neste trabalho não ressalta a verdadeira importância que tiveram em minha vida.

E finalmente à CAPES, por todo apoio prestado nesta labuta.

# Resumo

Neste trabalho estudamos o transporte balístico descrito pela equação de Langevin generalizada. A partir de seu comportamento assintótico mostramos que a condição de *mixing* é violada, implicando na violação da hipótese ergódica e do teorema de flutuação-dissipação. Desses resultados demonstramos que o transporte balístico não viola a segunda lei da termodinâmica, i.e., a entropia cresce, porém não atinge um máximo. Também demonstramos que o processo de gaussianização da função distribuição de probabilidade de fato depende das condições iniciais e concluimos que o sistema balístico pode evoluir para um processo não-gaussiano, ampliando o conceito do teorema central do limite, de modo a impor uma relaxação em uma de suas condições, visto que o transporte balístico é fortemente correlacionado.

# Abstract

In this work we study the ballistic transport described by the generalized Langevin equation. Starting from the asymptotic behavior of the ballistic transport we show that the mixing condition is violated, implying in the violation of the ergodic hypothesis and of the fluctuation-dissipation theorem. From this result we demonstrate that the ballistic transport does not violate the second law of thermodynamics, i.e., the entropy grows, however it does not reach a maximum. We also demonstrate that Gaussianization process of the probability distribution function indeed depends on its initial value, and we conclude that the ballistic system can evolve to a non-Gaussian process, enlarging the concept of the central limit theorem, so as to impose a relaxation in one of its conditions, forasmuch the ballistic transport is strongly correlated.

# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>ii</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Primeiros Conceitos</b>	<b>5</b>
2.1 Introdução . . . . .	5
2.2 Processos Markovianos e Equações Estocásticas . . . . .	5
2.3 Hipótese Ergódica e Condição de Mixing . . . . .	11
2.4 Teorema Central do Limite . . . . .	14
<b>3 Aspectos Iniciais do Movimento Browniano</b>	<b>18</b>
3.1 Introdução . . . . .	18
3.2 Movimento Browniano . . . . .	19
3.3 Equação de Langevin e o Teorema de Flutuação-Dissipação . . . . .	24
<b>4 Aspectos Gerais do Movimento Browniano</b>	<b>29</b>
4.1 Introdução . . . . .	29
4.2 Equação de Langevin e o Teorema de Flutuação-Dissipação Generalizados . . . . .	30
4.3 <b>Difusão e Regimes Difusivos</b> . . . . .	34
4.3.1 Regimes Difusivos e a Correlação da Velocidade . . . . .	35
4.3.2 Regimes Difusivos e a Função Memória . . . . .	35
4.3.3 Classes dos Sistemas Superdifusivos . . . . .	37
<b>5 Transporte Balístico da Matéria</b>	<b>40</b>
5.1 Introdução . . . . .	40
5.2 Violação de Mixing, Ergodicidade e Teorema de Flutuação-Dissipação . . . . .	42
5.3 Consistência da Segunda Lei da Termodinâmica . . . . .	45
5.4 Não-Gaussianização . . . . .	49
<b>6 Conclusão</b>	<b>57</b>
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>63</b>

# Lista de Figuras

- 5.1 Solução numérica para  $J = \langle A(t) \rangle$  em função de  $t$ . Onde  $\langle A(0) \rangle = 3$ ,  $\gamma = 1$ ,  $\omega_1 = 1$  e  $\omega_2 = 4$ . As unidades aqui utilizadas são arbitrárias. . . . . 51
- 5.2 Solução numérica para  $\eta(t)$  em função de  $t$ , considerando inicialmente uma função de distribuição de Laplace com  $\eta(0) = 1$ . . . . . 55

# Capítulo 1

## Introdução

A difusão, *a priori*, é um processo espontâneo de transporte de matéria, calor, momentum etc. através de um determinado sistema. A exemplo disso, podemos citar o transporte de proteínas através da membrana celular, sendo que em alguns casos não há a necessidade de um canal especial de propagação (transporte simples). No pulmão dos mamíferos, um processo de difusão ocorre nos alvéolos: devido à diferença de pressão parcial na membrana capilar-alveolar, o oxigênio difunde para dentro da corrente sanguínea, enquanto que o gás carbônico difunde para fora. Assim, os processos de difusão estão presentes em diversos mecanismos da natureza, desde da flexibilidade do macarrão no cozimento ao movimento aleatório de portadores de carga (p.ex., elétrons) na ausência de campo elétrico em um condutor. De fato, a difusão é um tipo de fenômeno de transporte (outros tipos são: convecção e radiação), que pode ser modelado quantitativamente pela equação de difusão, sendo que suas soluções possuem diferentes denominações, dependendo apenas da situação física. A exemplo disto, a difusão bi-molecular é regida pela primeira lei de Fick<sup>1</sup> [1], a difusão térmica pela lei de Fourier (em ambos os casos con-

---

<sup>1</sup>As leis de Fick são baseadas em equações de difusão usualmente utilizadas em modelamento de processos de transporte de biopolímeros, dopagem em semicondutores etc.

---

siderando um estado estável<sup>2</sup>) e a difusão de elétrons em um campo elétrico é essencialmente descrita pela lei de Ohm. Então, um fluxo (de átomos, energia, elétrons etc.) é igual à propriedade física (difusividade, condutividade térmica, condutividade elétrica etc.) multiplicada por um gradiente (gradiente de concentração, gradiente térmico, gradiente elétrico etc.). Além disso, geralmente a equação de difusão é temporalmente dependente (i.e., aplicada a situações de estados não-estáveis).

Um caso bastante interessante, que trata da difusão em meios viscosos, é a teoria do movimento browniano; que desde os trabalhos de Einstein-Sutherland [2][3] vem se consolidando em diversos campos de pesquisa (na matemática, economia, química, biologia e física, principalmente). É importante lembrar que os trabalhos de Einstein-Sutherland tratam apenas de um tipo de difusão denominada normal. A partir da década de 50, com o estudo da difusão de pequenas moléculas em polímeros [4], observou-se um estado anômalo. Dentro dessa difusão anômala, novos regimes foram observados e melhor caracterizados nas últimas décadas[5]-[7]. Dentre esses regimes há o superdifusivo balístico (**transporte balístico**), que foi observado primeiramente por Stanley *et al* [8], tal que o deslocamento quadrático médio – no equilíbrio termodinâmico – evolui com o tempo ao quadrado, i.e.,  $\langle x^2(t \rightarrow \infty) \rangle \sim t^2$ . É nesse regime que os propósitos desta dissertação se estabelecem.

Podemos encontrar na literatura diversos estudos relevantes no sentido de complementar os fundamentos da mecânica estatística fora do equilíbrio e, a partir desses estudos, descrever as principais características do transporte balístico. A exemplo tem-se os trabalhos sobre a violação do teorema de flutuação-dissipação [9][10] em sistemas físicos onde processos de envelhecimento tornam inválida a invariância temporal [11][12]; os efeitos da função memória em sistemas estocásticos [13]; a predição do regime difusivo a partir da memória [13]-[15]; a

---

<sup>2</sup>Estado estável aqui significa que a concentração de uma certa grandeza física é invariante no tempo.

análise de expoentes dinâmicos; a conjectura de espaço-temporal [16]-[18] e a hierarquia entre *mixing*, ergodicidade e o teorema de flutuação-dissipação para sistemas complexos [19]. De fato, aqui estaremos fazendo uso constante desses trabalhos.

Um dos principais aspectos da superdifusão balística é que ela se encontra na fronteira entre os processos brownianos e os processos ativados [9][10][19], de modo que a verificação da validade e aplicabilidade de algumas leis, hipóteses, teoremas etc. são imprescindível ao desenvolvimento da teoria sobre o transporte balístico. Nesse sentido, vamos apresentar um estudo puramente analítico dos fundamentos inerentes ao transporte balístico, permitindo uma melhor compreensão dos mecanismos desse regime difusivo. Eventualmente vamos lançar mão de cálculos numéricos com o intuito de verificar as predições analíticas. Vamos mostrar que o transporte balístico, além de violar a hipótese de *mixing*, a ergodicidade e o teorema de flutuação-dissipação (que já é corrente na literatura [19]). Desses resultados demonstraremos que o transporte balístico não viola a segunda lei da termodinâmica, i.e., a entropia cresce, porém não atingindo um máximo – o que pode ser associado à formação de padrão. Também demonstraremos que o processo de gaussianização da função distribuição de probabilidade depende das condições iniciais, com isso o sistema balístico pode evoluir para um processo não-gaussiano, o que efetivamente amplia o conceito do teorema central do limite, de modo a impor uma relaxação em uma de suas condições (independência das variáveis), visto que o transporte balístico é fortemente correlacionado.

Posto isto, organizaremos os capítulos ulteriores da seguinte forma:

**Segundo Capítulo:** apresentaremos algumas definições pertinentes ao entendimento de alguns conhecimentos subseqüentes: processos markovianos, equações estocásticas de evolução, média sobre ensemble, média temporal, hipótese ergódica, condição de *mixing* e teorema central do limite .

---

**Terceiro Capítulo:** faremos uma exposição do processo histórico da teoria do movimento browniano, levando em conta os trabalhos de Einstein-Sutherland. Além disso, apresentaremos a equação de Langevin normal e, a partir dela, demonstraremos uma das primeiras versões para o teorema de flutuação-dissipação.

**Quarto Capítulo:** faremos um estudo sobre os aspectos gerais do movimento browniano. Apresentaremos uma discussão sobre a obtenção da constante de difusão e dos regimes difusivos, relacionando-os à função memória e à correlação das velocidades, que é obtida a partir de uma equação de Langevin generalizada. Antes disso, através dessa equação, demonstraremos o teorema de flutuação-dissipação generalizado. Finalmente discutiremos as classes dos sistemas superdifusivos (dentre essas a balística).

**Quinto Capítulo:** apresentaremos um estudo sobre o transporte balístico, analisando as violações da hipótese de *mixing*, da hipótese ergódica e do teorema de flutuação-dissipação. Além disso demonstraremos que a segunda lei da termodinâmica é assegurada, estabelecendo uma conexão com a densidade espectral do ruído e a entropia. Finalmente, demonstraremos sob quais condições as distribuições de velocidades para os transportes balísticos são não-gaussianas e, conseqüentemente, a relação desse efeito com o teorema central do limite.

**Sexto Capítulo:** apresentaremos as principais conclusões trabalho.

---

## Capítulo 2

# Primeiros Conceitos

### 2.1 Introdução

Este capítulo tem o intuito de apresentar e esclarecer alguns conceitos que serão amplamente utilizados no decorrer deste trabalho. Primeiramente, estaremos estabelecendo os conceitos de processos markovianos e equações estocásticas de evolução, que serão úteis quando analisarmos a teoria do movimento browniano (capítulo 3). Em seguida faremos uma breve introdução de média sobre ensemble, média temporal e correlação de variáveis, estabelecendo uma conexão entre a hipótese ergódica e a condição de *mixing* (necessários ao desenvolvimento de todos os capítulos). Finalmente, faremos uma demonstração do teorema central do limite, verificando as condições necessárias à sua aplicação (importantes para uma melhor compreensão do capítulo 5).

### 2.2 Processos Markovianos e Equações Estocásticas

Seja  $A$  a variável a qual estamos interessados (p.ex., a posição ou a velocidade de uma partícula). Caso  $A$  seja uma quantidade determinística, obedecendo uma lei dinâmica,

então podemos descrevê-la como sendo uma função do tempo  $t$ , i.e.,  $f_A = f_A(t)$  terá valores temporalmente bem definidos. De outra forma, podemos considerar a variável  $A$  como sendo aleatória, conseqüentemente sua representação não será feita através de uma função, ou seja, a variável aleatória  $A$  assumirá em um dado instante um valor dentro de uma faixa de variação<sup>1</sup>. P.ex., suponha um experimento em que inicialmente ( $t_0$ ) uma dada partícula esteja em  $A(t_0) = A_0$  e que assuma um certo valor  $A_1$  em um instante  $t_1$ . Se esse experimento for realizado diversas vezes, com as mesmas condições iniciais, a variável  $A_1$  assumirá valores distintos, que estão associados a uma certa probabilidade. De fato, isto caracteriza um processo estocástico, que é um processo aleatório mensurável que evolui no tempo de maneira probabilística; em contraparte ao determinístico, que sempre produz os mesmos valores a partir de uma mesma condição inicial. Caso venhamos a assumir que a variável estocástica  $A$  seja contínua, então seu valor estará associado à uma densidade de probabilidade  $\rho(A; t)$ . Conseqüentemente, a probabilidade de encontrarmos o valor de  $A$  em um instante  $t$  em um intervalo infinitesimal  $(A, A + dA)$  será igual a  $\rho(A; t) dA$ . É importante esclarecer que o fato de conhecer  $\rho(A; t)$  não é suficiente, em geral, para caracterizar completamente o processo de evolução.

Considere uma seqüência ordenada de tempos:  $t_0 \leq \dots \leq t_{n-1} \leq t_n$  e seja

$$\rho(A_n; t_n | A_{n-1}; t_{n-1} | \dots | A_0; t_0) \quad (2.1)$$

a *densidade de probabilidade conjunta*, i.e., a densidade de probabilidade de encontrar simultaneamente o valor de  $A_n$  no instante  $t_n$ ,  $A_{n-1}$  no instante  $t_{n-1}$  etc. Obviamente, essa densidade de probabilidade conjunta não pode ser deduzida a partir do mero conhecimento de  $\rho(A; t)$  porque existe uma *correlação* entre o que acontece nos instantes  $t_1, t_2$  etc.

Agora, vamos considerar um processo *markoviano*, que é um processo estocástico

---

<sup>1</sup>Eventualmente estaremos representando a variável aleatória com índices subscritos, i.e.  $A(t_j) = A_j$  com  $j \geq 0$ .

cujas probabilidades de eventos futuros dependem apenas dos eventos recentes. De modo geral, seja a  $n$ -ésima ordem da *probabilidade de transição*  $w_n(A_n; t_n | A_{n-1}; t_{n-1} | \dots | A_0; t_0)$ , definida como a *densidade de probabilidade condicional* da variável estocástica  $A(t_j)$  assumir o valor  $A_n$  no instante  $t_n$ , tal que  $A(t_j)$  adquira os valores  $A_{n-1}, A_{n-2}, \dots, A_0$  nos respectivos instantes  $t_{n-1}, t_{n-2}, \dots, t_0$ , com  $t_0 < \dots < t_{n-1} < t_n$ . Então, um processo markoviano é definido tal que

$$w_n(A_n; t_n | A_{n-1}; t_{n-1} | \dots | A_0; t_0) = w_n(A_n; t_n | A_{n-1}; t_{n-1}), \quad n \geq 1. \quad (2.2)$$

a probabilidade de transição de um valor  $A_{n-1}$  em  $t_{n-1}$  para um valor  $A_n$  em  $t_n$  dependa (além de  $A_n; t_n$ ) somente do valor de  $A(t_{n-1})$  e não da história prévia do sistema.

Com isso,

$$\rho_n(A_n; t_n | A_{n-1}; t_{n-1}) = w_n(A_n; t_n | A_{n-1}; t_{n-1}) \rho(A_{n-1}; t_{n-1}),$$

a densidade de probabilidade conjunta de encontrar  $A_{n-1}$  em  $t_{n-1}$  e  $A_n$  em  $t_n$  é igual à densidade de probabilidade de encontrar  $A_{n-1}$  em  $t_{n-1}$  multiplicada pela probabilidade de uma transição de  $A_{n-1}$  em  $t_{n-1}$  para  $A_n$  em  $t_n$ .

Geralmente, a probabilidade de transição para um sistema markoviano obedece a seguinte relação:

$$w_n(A_{n+1}; t_{n+1} | A_{n-1}; t_{n-1}) = \int dA_n w_n(A_{n+1}; t_{n+1} | A_n; t_n) w_n(A_n; t_n | A_{n-1}; t_{n-1}). \quad (2.3)$$

Esta equação integral fundamental é chamada de equação de Chapman-Kolmogorov e pode ser utilizada como uma definição alternativa de um processo markoviano. Ela prediz que a probabilidade de transição de  $A_{n-1}$  em  $t_{n-1}$  para  $A_{n+1}$  em  $t_{n+1}$  pode ser obtida pelo produto da probabilidade de transição de  $A_{n-1}$  (em  $t_{n-1}$ ) para algum valor  $A_n$  (em um instante intermediário  $t_n$ ) e a probabilidade de transição deste valor para o valor final  $A_{n+1}$  (em  $t_{n+1}$ ), somando sobre todos os valores intermediários possíveis de  $A_n$ . A equação de Chapman-Kolmogorov pode

ser desenvolvida para três ou mais passos, de modo a generalizar as *cadeias de Markov*<sup>2</sup> para instantes futuros arbitrários  $n + m$  multiplicando as probabilidades de transição e integrando  $m$  vezes.

Note que uma condição natural para o processo markoviano é

$$w_n(A_n; t_{n-1} | A_{n-1}; t_{n-1}) = \delta(A_n - A_{n-1}). \quad (2.4)$$

Assumindo que a probabilidade de transição  $w_n$  de um estado  $A_{n-1}$  para um outro estado  $A_n$  (diferente de  $A_{n-1}$ ) em um pequeno intervalo de tempo  $\Delta t$ , tal que  $\Delta t = t_n - t_{n-1}$ , possa ser escrito como

$$w_n(A_n; t_{n-1} + \Delta t | A_{n-1}; t_{n-1}) = c_n \delta(A_n - A_{n-1}) + \Delta t W_{t_{n-1}}(A_n | A_{n-1}), \quad (2.5)$$

onde  $W_t(A_n | A_{n-1})$  é a probabilidade de transição por unidade de tempo<sup>3</sup>. O primeiro termo do lado direito de (2.5) representa a probabilidade de uma variável aleatória permanecer em  $A_{n-1}$  durante um intervalo  $\Delta t$ , onde  $c_n$  é determinado pela condição de normalização

$$c_n = 1 - \Delta t \int dA_n W_{t_{n-1}}(A_n | A_{n-1}).$$

Fazendo  $A_{n+1} = A$ ,  $t_{n+1} = t + \Delta t$ ,  $A_n = A'$  e  $t_n = t$  em (2.3), lançando mão de (2.4) e (2.5), no limite de  $\Delta t \rightarrow 0$ , obtemos

$$\begin{aligned} \partial_t w_n(A; t | A_{n-1}; t_{n-1}) &= -w_n(A; t | A_{n-1}; t_{n-1}) \int dA' W_t(A' | A) w_n \\ &+ \int dA' W_t(A | A') w_n(A'; t | A_{n-1}; t_{n-1}). \end{aligned} \quad (2.6)$$

<sup>2</sup>Uma cadeia de Markov é um processo markoviano que envolve transições em tempos discretos (eventualmente contínuos) entre valores discretos de uma variável estocástica;

<sup>3</sup> $W_t$  é uma função temporalmente independente além de par centrada em  $A_n - A_{n-1}$ . Isso significa que as probabilidades de uma transição de  $A_n$  para  $A_{n-1}$  ou de  $A_{n-1}$  para  $A_n$  são iguais. No equilíbrio, isso caracteriza o balanço detalhado, condição necessária à descrição de um sistema com os pesos de Boltzmann, tal que o equilíbrio em um dado sistema seja tanto macroscópico quanto microscópico.

Multiplicando ambos os lados pela densidade de probabilidade  $\rho(A_{n-1}; t_{n-1})$ , chegamos a

$$\partial_t \rho(A, t) = \int dA' [W_t(A|A') \rho(A'; t) - W_t(A'|A) \rho(A; t)], \quad (2.7)$$

que é a *equação mestra para processos markovianos*.

Esses resultados são gerais e podem ser particularizados para três classes de processos markovianos: *a)* tempo discreto e estado discreto (cadeia de Markov); *b)* tempo contínuo e estado discreto e *c)* tempo contínuo e estado contínuo. No entanto, aqui não entraremos em mais detalhes, sendo que uma discussão mais ampla pode ser encontrada na referência [20].

Um processo markoviano é dito estacionário (ou de *estado estável*) quando a probabilidade de transição  $w_n(A_n; t + \Delta t | A_{n-1}; t)$  depende apenas do intervalo  $\Delta t$  de transição e não do instante  $t$ . Ou seja,

$$w_n(A_n; t + \Delta t | A_{n-1}; t) = w(A_n | A_{n-1}; \Delta t).$$

Efetivamente, a predição de um processo ser estacionário, i.e., com uma distribuição de probabilidade estacionária, depende apenas das propriedades do processo.

Agora, com  $w(\dots | \dots) = w_n(\dots | \dots)$ , vamos obter uma equação de evolução de  $w$  para algumas condições. Assumindo que  $M(x)$  é uma função regular arbitrária de  $x$  (podemos imaginar que  $x = A$ , por questão de simplicidade). Considere a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} & \int dx M(x) \frac{\partial w(x|y; \tau)}{\partial \tau} \\ &= \lim_{\Delta \tau \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta \tau} \int dx M(x) [w(x|y; \tau + \Delta \tau) - w(x|y; \tau)] \\ &= \lim_{\Delta \tau \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta \tau} \int dx \left[ \int dz w(x|z; \Delta \tau) w(z|y; \tau) - w(x|y; \tau) \right], \end{aligned}$$

sendo que no último passo utilizamos a equação (2.3). Agora, vamos trocar a ordem de integração e expandir  $M(x)$  na série de Taylor em torno de  $x = z$ ; o termo de ordem zero se

cancela com o último termo do integrando e nos deixa com

$$\begin{aligned} & \int dx M(x) \frac{\partial w(x|y; \tau)}{\partial \tau} \\ = & \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta\tau} \left\{ \int dz \frac{\partial M(z)}{\partial z} w(z|y; \tau) \int dx (x-z) w(x|z; \Delta\tau) \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \int dz \frac{\partial^2 M(z)}{\partial z^2} w(z|y; \tau) \int dy (x-z)^2 w(x|z; \Delta\tau) + \dots \right\}. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Assumindo que

$$\begin{aligned} \int dx (x-z) w(x|z; \Delta\tau) & \equiv \langle \Delta z \rangle = F(z) \Delta\tau + O[(\Delta\tau)^2], \\ \int dy (x-z)^2 w(x|z; \Delta\tau) & \equiv \langle (\Delta z)^2 \rangle = D(z) \Delta\tau + O[(\Delta\tau)^2], \\ \int dy (x-z)^n w(x|z; \Delta\tau) & = O[(\Delta\tau)^2], \quad n \geq 3. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Essas médias são chamadas de *momentos transitórios*, podendo ser generalizados com um resultado final mais complicado. Assim, tomando o limite em (2.8) para  $\Delta\tau \rightarrow 0$ , obtemos explicitamente:

$$\begin{aligned} & \int dx M(x) \frac{\partial w(x|y; \tau)}{\partial \tau} \\ = & \int dz w(z|y; \tau) \left\{ \frac{\partial M(z)}{\partial z} F(z) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 M(z)}{\partial z^2} D(z) \right\}, \end{aligned}$$

que integrando por partes e agrupando os termos, nos leva a

$$\int dx M(x) \left\{ \frac{\partial w(x|y; \tau)}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial x} [F(x) w(x|y; \tau)] - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} [D(x) w(x|y; \tau)] \right\} = 0.$$

Como esta expressão deve ser nula, para qualquer função  $M(x)$ , então os termos dentro das chaves devem ser nulos, de modo que

$$\frac{\partial \rho(x; t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ -F(x) + \frac{1}{2} D(x) \frac{\partial}{\partial x} \right] \rho(x; t), \quad (2.10)$$

aqui adotamos o mesmo procedimento utilizado na passagem de (2.6) para (2.7). Esta expressão é conhecida como *equação de Fokker-Planck* no espaço de  $x$ . Note que o primeiro termo do lado direito descreve uma diminuição na velocidade de evolução da densidade de probabilidade, esse

termo geralmente é denominado por fricção dinâmica. Observe ainda que tanto (2.7) quanto (2.10) são equações de evolução lineares para a densidade de probabilidade de uma variável estocástica. Ademais, ambas descrevem um processo irreversível de acesso ao equilíbrio.

Introduzindo as seguintes quantidades em (2.9):

$$\langle (\Delta z)^2 \rangle = 2D(z) \Delta\tau \quad (2.11)$$

e

$$\langle \Delta z \rangle = \left[ -F(z) + \frac{dD(z)}{dx} \right] \Delta\tau,$$

obtemos a seguinte *equação de evolução*:

$$\frac{\partial \rho(x; t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ F(x) + D(x) \frac{\partial}{\partial x} \right] \rho(x; t),$$

que para  $F(x) = 0$  e  $D(x) = D$  (constante no equilíbrio) nos conduz à famosa *equação de difusão* (macroscópica):

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho(x, t)}{\partial x^2}. \quad (2.12)$$

Esta equação diferencial parcial parabólica descreve a evolução de uma certa densidade de probabilidade inicial para um perfil de equilíbrio (em que a forma depende das condições iniciais), correspondendo a um típico comportamento de irreversibilidade; como pode ser visto pela falta de invariância desse processo sobre a inversão temporal ( $t \rightarrow -t$ ).

## 2.3 Hipótese Ergódica e Condição de Mixing

Um sistema físico fechado e isolado é aquele que deve ter uma descrição microscópica em termos de uma equação de Hamilton (ou de Schrödinger, p.ex.), tal que nenhuma troca de matéria com ambiente circundante ocorra; assim sendo o conjunto de variáveis é fixo. Além disso, nenhuma força externa temporalmente dependente deve atuar sobre o sistema, de modo

que a energia seja uma constante do movimento e, então, a trajetória no espaço de fase seja limitada por uma simples "camada" de energia. O sistema, entretanto, tem que ser supostamente finito no sentido de que a medida sobre cada camada de energia exista. De acordo com a mecânica estatística no equilíbrio, um sistema terá (para um dado valor de energia) uma distribuição de equilíbrio (ensemble microcanônico) que pode ser obtida apenas das considerações do espaço de fase. Assim, quando houver constantes adicionais do movimento a camada de energia será decomposta em subcamadas, cada qual correspondente aos valores fixados por essas constantes, de modo que não seja possível transições entre uma subcamada e outra. Com isso a hipótese ergódica prediz que, uma vez estando um sistema em certa subcamada, seu movimento no espaço de fase esta restrito a essa camada, e a toda ela; desde que todas as constantes do movimento sejam levadas em conta quando se define as subcamadas.

De outra maneira, considerando a evolução de uma variável estocástica dinâmica  $A = A(t)$  o ensemble médio  $\langle G(A) \rangle$ , de uma função  $G(A)$  qualquer, é definido como

$$\langle G(A) \rangle = \int_{\Omega} G(A) \exp\left(-\frac{E(A)}{k_B T}\right) d\Omega, \quad (2.13)$$

onde  $E(A)$  é a energia inerente à variável estocástica  $A$  e a integral é tomada sobre todos os estados acessíveis do espaço de fase  $\Omega$ , ou ainda

$$\langle G(A) \rangle = \int G(A) P(A) dA, \quad (2.14)$$

onde  $P(A)$  é a função distribuição de probabilidade (FDP) de  $A$  em um instante  $t$ . Além disso, a função correlação é definida como

$$C_A(t - t') = \langle A(t) A(t') \rangle. \quad (2.15)$$

De modo geral, a função correlação temporal permite um método consiso para expressar o quão duas propriedades (no caso, a mesma propriedade) de um sistema estão relacionadas mutuamente em um certo período de tempo.

Podemos ainda definir a média temporal da função  $G[A(t)]$  como

$$\overline{G[A(t)]} = \frac{1}{\epsilon} \int_{-\epsilon/2}^{\epsilon/2} G[A(t+t')] dt'. \quad (2.16)$$

para um tempo  $\epsilon \gg \tau^*$ , com  $\tau^*$  sendo intervalo de tempo muito pequeno. Neste caso, a hipótese ergódica prediz que

$$\overline{G[A(t \rightarrow \infty)]} = \langle G[A(t \rightarrow \infty)] \rangle = \langle G[A] \rangle_{eq}, \quad (2.17)$$

ou seja, dado um tempo suficientemente grande, o sistema atingirá todos os estados acessíveis e, assim, a média temporal será igual à média sobre o ensemble, correspondendo à uma média no equilíbrio termodinâmico. Neste caso, basta analisar  $\tau^*$  como sendo o tempo de relaxação.

A exemplo disso, podemos considerar que  $G[A(t)] = A^2(t)$ . Então,

$$\overline{A^2(t \rightarrow \infty)} = \langle A^2(t \rightarrow \infty) \rangle = \langle A^2 \rangle_{eq}, \quad (2.18)$$

se considerarmos  $A(t)$  como sendo  $A(t) = mv(t)$ , onde  $v(t)$  é a velocidade de uma certa partícula de massa  $m$  em um instante  $t$ , podemos associar a velocidade quadrática média no equilíbrio termodinâmico ao teorema da equipartição de energia, assim

$$\langle A^2 \rangle_{eq} = mk_B T,$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura.

Já a condição de *mixing* de um sistema físico pode ser definida como sendo

$$\lim_{t \rightarrow \infty} R(t) = 0, \quad (2.19)$$

onde a quantidade normalizada  $R(t)$  é definida por

$$R(t) = \frac{C_A(t)}{C_A(0)} = \frac{\langle A(t) A(0) \rangle}{\langle A^2(0) \rangle} \quad (2.20)$$

A condição de *mixing* nos diz que, após um tempo  $t \gg \tau^*$ , não devemos esperar que  $A(t)$  se "lembre" de sua condição inicial  $A(0)$ .

## 2.4 Teorema Central do Limite

O teorema central do limite (TCL) possui importância fundamental na física, visto que ele prediz que uma certa função distribuição de probabilidade (FDP) inicial qualquer evolui para o equilíbrio em um perfil gaussiano (distribuição normal). No entanto, é importante saber em que condições o TCL é assegurado. Nesse sentido, vamos demonstrar o TCL e enfatizar essas condições, que serão de grande interesse no desenvolvimento deste trabalho.

Suponha que  $a = a_1 + \dots + a_n$  seja uma variável estocástica definida em um experimento e que este seja realizado  $n$  vezes de forma independente. Então, podemos definir as variáveis estocásticas desse experimento tal que

$$a_j(t_1 \dots t_j \dots t_N) = a(t_j), \quad j = 1, \dots, n. \quad (2.21)$$

Segue disso que a FDP  $P(a_j)$  de  $a_j$  é igual à  $P(a)$  de  $a$ . Assim, se o experimento é realizado  $n$  vezes, as variáveis aleatórias  $a_j$  definidas como em (2.21) são independentes e possuem a mesma FDP. A estas variáveis estocásticas dá-se o nome de *independentes e identicamente distribuídas*.

Sendo as medidas independentes, então podemos escrever  $a_j$  como sendo

$$a_j = \check{a} + \zeta_j,$$

onde as componentes do ruído  $\zeta_j$  são variáveis aleatórias independentes com média zero (desprezando os erros sistemáticos) e variância  $\sigma^2$  finita. Isso nos leva à *média amostral*

$$A_n = \frac{a_1 + \dots + a_n}{n} \quad (2.22)$$

sendo  $A_n$  uma variável estocástica de média  $\check{a}$  e variância  $\sigma_{A_n}^2 = \sigma^2/n$ . Se  $n$  for suficientemente grande tal que  $\sigma_{A_n}^2 \ll n\check{a}^2$ , então o valor de  $A_n(t)$  da média amostral  $A_n$  em uma única realização do experimento (consistindo em  $n$  medidas independentes) é uma estimativa satisfatória

de um valor  $\check{a}$ . Com isso, podemos associar  $n$  a  $t$ , tal que  $n \rightarrow \infty$  ( $n$  muito grande) implique em  $t \rightarrow \infty$  ( $t \gg \tau^*$ ). Daí, podemos escrever  $A_n(t)$  simplesmente como  $A = A(t)$ . É importante ressaltar que a média amostral não é necessariamente igual à média sobre o ensemble.

Considere a função característica  $\Phi_A(f)$  definida como sendo a transformada de Fourier da distribuição de probabilidade:

$$\begin{aligned}\Phi_A(f) &= \langle e^{ifA} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dA e^{i2\pi f A} P(A) \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(i2\pi f)^k}{k!} \int_{-\infty}^{\infty} A^k P(A) dA \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(i2\pi f)^k}{k!} \langle A^k \rangle,\end{aligned}\tag{2.23}$$

tal que

$$\begin{aligned}\langle A^k \rangle &= \langle n^{-k} (a_1 + \dots + a_n)^k \rangle \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} n^{-k} (a_1 + \dots + a_n)^k P(a_1) \dots P(a_n) da_1 \dots da_n.\end{aligned}\tag{2.24}$$

Sendo as variáveis estocásticas  $a_1, \dots, a_n$  independentes e identicamente distribuídas, substituindo (2.24) em (2.23), temos que

$$\begin{aligned}\Phi(k) &= \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \left[ \frac{i2\pi f (a_1 + \dots + a_n)}{n} \right]^k \frac{1}{k!} P(a_1) \dots P(a_n) da_1 \dots da_n \\ &= \left[ \int_{-\infty}^{\infty} e^{i2\pi f a/n} P(a) da \right]^n \\ &= \left[ \int_{-\infty}^{\infty} \left( 1 + \frac{i2\pi f \check{a}}{n} - \frac{(2\pi f)^2 \check{a}^2}{2n^2} + \dots \right) P(\check{a}) d\check{a} \right]^n \\ &= \left[ 1 + \frac{i2\pi f}{n} \langle \check{a} \rangle - \frac{(2\pi f)^2}{2n^2} \langle \check{a}^2 \rangle + O(n^{-3}) \right]^n \\ &= \exp \left\{ n \ln \left[ 1 + \frac{i2\pi f}{n} \langle \check{a} \rangle - \frac{(2\pi f)^2}{2n^2} \langle \check{a}^2 \rangle + O(n^{-3}) \right] \right\}.\end{aligned}\tag{2.25}$$

Agora, fazendo a expansão para  $\ln(1+x)$

$$\ln(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{3}x^3 + \dots,$$

então

$$\begin{aligned}
\Phi(k) &\approx \exp \left\{ n \left[ \frac{if}{n} \langle \check{a} \rangle - \frac{f^2}{2n^2} \langle \check{a}^2 \rangle + \frac{f^2}{2n^2} \langle \check{a} \rangle^2 + O(n^{-3}) \right] \right\} \\
&= \exp \left[ if \langle \check{a} \rangle - \frac{f^2}{2n} \left( \langle \check{a}^2 \rangle - \langle \check{a} \rangle^2 \right) + O(n^{-3}) \right] \\
&\approx \exp \left[ if \langle \check{a} \rangle - \frac{f^2}{2n} \sigma_{\check{a}}^2 \right].
\end{aligned} \tag{2.26}$$

Tomando a transformada inversa de Fourier em (2.26), obtemos a distribuição de probabilidade de  $a$ :

$$P(a) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ i2\pi (\check{a} - \langle \check{a} \rangle) f - \frac{(2\pi)^2 \sigma_{\check{a}}^2}{2n} f^2 \right] df \tag{2.27}$$

$$= \sqrt{\frac{\pi}{\frac{(2\pi)^2 \sigma_{\check{a}}^2}{2n}}} \exp \left[ -\frac{[2\pi (\check{a} - \langle \check{a} \rangle)]^2}{4 \frac{(2\pi)^2 \sigma_{\check{a}}^2}{2n}} \right] \tag{2.28}$$

$$= \frac{\sqrt{n}}{\sqrt{2\pi \sigma_{\check{a}}^2}} \exp \left[ -\frac{(\check{a} - \langle \check{a} \rangle)^2 n}{2\sigma_{\check{a}}^2} \right] \tag{2.29}$$

Sendo que na passagem de (2.27) para (2.28) lançamos mão da seguinte relação

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{iaf - bf^2} df = \sqrt{\frac{\pi}{b}} e^{-a^2/4b},$$

obtida na referência [21]. Substituindo  $A(t) = \check{a}$ ,  $\sigma_A^2 = \sigma_{\check{a}}^2/n$  e  $\langle A \rangle = \langle \check{a} \rangle$  em (2.29), finalmente obtemos que

$$P[A(t)] = \frac{1}{\sqrt{2\pi \sigma_A^2}} e^{-\frac{(A(t) - \langle A \rangle)^2}{2\sigma_A^2}} \tag{2.30}$$

Observe que, inicialmente assumimos que  $t \gg \tau^*$ , o que caracteriza um tempo necessário para que o sistema atinja o equilíbrio. Além disso, as únicas condições necessárias para que o TCL seja assegurado é que as variáveis estocásticas sejam *independentes e identicamente distribuídas*. Então, este resultado nos diz que, um sistema com uma FDP qualquer inicialmente evolui para o equilíbrio adquirindo um perfil gaussiano em sua distribuição, desde que as variáveis estocásticas sejam independentes e identicamente distribuídas.

---

Entretanto, em muitas circunstâncias, aplicadas a exemplos físicos, verifica-se que o TCL é assegurado mesmo que uma dessas condições não seja satisfeita. No capítulo 5 veremos que, para o transporte balístico, devido a ele ser um sistema fortemente correlacionado, sua distribuição de probabilidade não evolui para uma distribuição gaussiana, caso a distribuição inicial não seja gaussiana.

## Capítulo 3

# Aspectos Iniciais do Movimento Browniano

### 3.1 Introdução

O movimento browniano tem sido de fundamental importância no desenvolvimento dos fundamentos da termodinâmica e nas interpretações da mecânica estatística. A teoria do movimento browniano é baseada na teoria cinética-molecular, tal qual foi proposta por Einstein-Sutherland [2][3] no início do século XX, fornecendo o vínculo fundamental entre uma dinâmica microscópica elementar e os fenômenos macroscópicos observáveis.

As primeiras teorias do movimento browniano inspiraram desenvolvimentos proeminentes em várias áreas da física, e ainda influenciam diversos campos de pesquisa. Como um exemplo, essa teoria teve impacto substancial na teoria da mecânica quântica, mais precisamente na formulação da mecânica quântica como uma soma sobre caminhos [22][23], que teve origem na natureza difusiva das trajetórias brownianas em tempo contínuo. Além do mais, em 1953, a idéia da teoria de difusão foi utilizada por Onsager e Machlup [24][25] no estudo de

---

processos de Gauss-Markov com coeficientes lineares e serviu de inspiração para matemáticos como Khintchine [26], Lévy [27], Mandelbrot [28] etc.

Neste capítulo desenvolveremos uma breve exposição sobre as principais características do movimento browniano, que – em suma – é um movimento aleatório ao qual as partículas inseridas em um certo fluido estão sujeitas e que advém do movimento térmico do sistema; já que a força aleatória que move essas partículas é devido à colisão com as partículas do fluido circundante. De outra forma, as colisões sucessivas com as partículas do meio, mesmo que no equilíbrio termodinâmico, mantêm a agitação térmica do sistema e produz certa resistência ao movimento, quando este é exercido por uma força externa. Além disso, a força aleatória e a força devido à resistência, por terem a mesma origem, estão relacionadas ao teorema de flutuação-dissipação.

Apresentaremos (cronologicamente) de forma sucinta como Einstein [2] e Sutherland [3] chegaram à constante de difusão, que efetivamente caracteriza o movimento browniano. Posteriormente, trataremos da primeira versão da equação de Langevin, que associa os termos flutuativo e dissipativo do movimento. Verificaremos ainda que o processo descrito pela equação de Langevin, levando em conta algumas considerações sobre a força aleatória de caráter estocástico, se trata de um processo gaussiano-markoviano, o que equivale à análise de ruídos brancos. Finalmente, a partir dessa equação de Langevin, demonstraremos uma primeira versão para o teorema de flutuação-dissipação.

## 3.2 Movimento Browniano

O movimento browniano tem sido observado desde 1785, com os relatos sobre carvão pulverizado em uma superfície de álcool pelo físico holandês Jan Ingenhauz. No entanto, seu

---

detalhamento foi realizado primeiramente pelo botânico escocês Robert Brown, em junho de 1827. Brown investigou grãos de pólen suspensos em água de uma espécie de planta denominada *Clarkia Pulchella*. Embora o sistema tivesse meios para atingir o equilíbrio, ele observou que esses grãos (partículas) descreviam “movimentos rápidos e oscilatórios” independentes de quaisquer reações no fluido que os contêm, assim como do movimento interno que, supostamente, acompanharia a evaporação. No entanto, segundo Brown, esse movimento seria "dependente das próprias partículas"[29], estabelecendo assim o conceito de "molécula primitiva" da matéria viva. Contudo, a teoria de Brown [29][30] não descrevia efetivamente o movimento então denominado browniano.

O primeiro a expressar uma noção próxima à teoria do movimento browniano moderna foi Christian Wiener, em 1863, concluindo que a origem do movimento não poderia estar nem nas forças entre as partículas, nem nas diferenças de temperatura do fluido e nem na evaporação. Em 1865, Cantoni e Oehl, durante um ano de observação, verificaram que o movimento das partículas em meio a fluido selado entre placas de vidro permanecia inalterado. Um pouco depois, Caronelle atentou que os movimentos internos são devidos ao calor do fluido circundante, além das colisões entre as moléculas do fluido e as partículas. No entanto, resultados experimentais e argumentos que apoiavam a teoria cinética foram feitos por Louis Gouy, em 1889, que predizia que: o movimento era muito irregular, composto por translações e rotações e a trajetória parecia não ter tangente; duas partículas aparentam se mover independentemente, sempre quando elas se aproximam uma da outra dentro de uma distância menor que a de seus diâmetros; o movimento é mais ativo quanto menores forem as partículas; a composição e a densidade das partículas não têm efeito; o movimento é mais ativo quanto menor for a viscosidade do fluido; o movimento é mais ativo quanto maior for a temperatura e o movimento nunca cessa [31]. Efetivamente, esses resultados não estão em conflito com a teoria cinética moderna.

Em 1900, entretanto, Louis Bachelier desenvolveu precisamente toda a teoria do movimento browniano, porém aplicada à teoria de especulações no mercado financeiro [32]. Aplicada à partículas em meio viscoso (movimento browniano propriamente dito), a teoria surgiu de forma mais clara e precisa com os trabalhos de Einstein-Sutherland [2][3], que passamos discutir neste momento.

Willian Sutherland [3], em 1904, desenvolveu uma fórmula para calcular a massa molecular a partir dos dados de difusão. Para tanto, obteve uma expressão tal que a velocidade de difusão de uma substância através de um líquido variasse inversamente com o raio  $a$  de sua molécula e inversamente com a viscosidade do líquido. Aqui, no entanto, vamos nos ater somente ao tratamento da difusão dado por Sutherland. A princípio, ele considerou uma molécula de um soluto movendo-se com velocidade  $v$  paralela a um suposto eixo- $x$  através de uma solução diluída de viscosidade  $\eta$ . Seja  $F$  a resistência dada ao movimento da partícula nesse fluido, que é expressa pela fórmula de Stokes

$$F = 6\pi v \eta a \frac{1 + 2\eta/(\mu a)}{1 + 3\eta/(\mu a)}, \quad (3.1)$$

onde  $\mu$  é o coeficiente de atrito dinâmico. Então, obtém-se o coeficiente de difusão para  $N$  moléculas (no estado de equilíbrio)

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta a N_A} \frac{1 + 3\eta/(\mu a)}{1 + 2\eta/(\mu a)}, \quad (3.2)$$

onde  $N_A$  é o número de Avogadro. Este resultado foi por ele obtido fazendo a igualdade entre (3.1) e a variação da pressão osmótica do soluto, dada por  $dp/dx = RTdc(x)/dx$ ; com  $c(x)$  sendo a concentração de soluto em  $x$ ,  $R$  a constante dos gases e  $T$  a temperatura.

Albert Einstein, entretanto, desenvolveu uma fundamentação teórica e uma formulação quantitativa precisa ao então movimento browniano de acordo com a teoria cinético-molecular de calor [2]. Seus argumentos podem ser divididos em dois. O primeiro é essencial-

mente matemático. Desta forma, Einstein obtém a equação de difusão (a seguir) a partir de uma dedução probabilística, calculando a distribuição das partículas em um instante  $t + \tau^*$  a partir de uma distribuição no tempo  $t$ ; onde  $\tau^*$  é um intervalo de tempo muito pequeno quando comparado ao intervalo de tempo de observação,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \rho, \quad (3.3)$$

com  $D$  sendo uma constante positiva, denominada constante de difusão. Aqui  $\rho = \rho(x, t)$  é a densidade de probabilidade para que uma partícula browniana esteja em uma posição  $x$  em um instante  $t$ . Note que a equação de difusão obtida por Einstein corresponde exatamente à equação (2.12). Esta equação é freqüentemente utilizada a fim de obter uma primeira suposição dos coeficientes de transporte de sistemas mais complicados.

Supondo que as partículas estejam inicialmente na origem, tais que  $\rho(x, 0) = \delta(x)$ , obtém-se

$$\rho(x, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{1/2}} \exp\left(-\frac{|x|^2}{4Dt}\right), \quad (3.4)$$

no espaço unidimensional, onde  $|x|$  é a distância euclidiana  $x$  da origem, (3.4) satisfaz (3.3).

A segunda parte dos argumentos é física, de modo a relacionar  $D$  a outras quantidades físicas. Supondo muitas partículas brownianas suspensas em um fluido, influenciadas por uma força externa  $\mathbf{K}$  e em equilíbrio dinâmico ( $\mathbf{K}$  pode ser, p.ex., gravitacional, mas o argumento utilizado considera  $\mathbf{K}$  sendo uma força inteiramente virtual). Então, Einstein demonstra que  $\mathbf{K}$  é balanceada pelas forças inerentes à pressão osmótica da suspensão (suposição utilizada por Sutherland). Assim,

$$K = \frac{k_B T}{\varrho} \frac{\partial \varrho}{\partial x}, \quad (3.5)$$

onde  $\varrho$  é o número de partículas por unidade de volume,  $T$  é a temperatura absoluta e  $k_B$  é a constante de Boltzmann. Além disso,  $\varrho$  é uma função de  $x$  tal que a variação da energia

livre desaparece para um deslocamento virtual arbitrário  $\delta x$  da substância suspensa, ou seja,  $\delta F = \delta E - T\delta S = 0$ ; que são as mesmas considerações aplicadas ao gás de moléculas em teoria cinética. Observe que a força devido à pressão osmótica utilizada tanto por Einstein quanto por Sutherland são as mesmas, quando tomadas para  $N$  partículas. Porém, Einstein a demonstra com rigor, enquanto que Sutherland apenas faz uso da mesma, assim como a fórmula de Stokes.

Note ainda que – ao moverem-se pelo fluido – as partículas sofrem resistências devido à fricção, enquanto a força  $\mathbf{K}$  imprime a cada partícula uma velocidade da forma  $K/(m\gamma)$ , onde  $\gamma$  é uma constante com dimensões de frequência e  $m$  é a massa da partícula. Ou ainda,  $\varrho K/(m\gamma)$  partículas são transportadas por unidade de área por unidade de tempo. Caso somente a difusão esteja atuando, Einstein mostra que  $\varrho$  pode ser considerada como uma densidade de probabilidade, satisfazendo a equação de difusão (3.3),

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \varrho}{\partial x^2},$$

tal que  $-D\partial\varrho/\partial x$  partículas transponham uma unidade de área por unidade de tempo devido à difusão. Então, Einstein supõe o caso limite com  $\tau^* \rightarrow 0$ , obtendo

$$\frac{\varrho K}{m\gamma} = D \frac{\partial^2 \varrho}{\partial x^2}.$$

Substituindo (3.5) nesta equação, chega-se à fórmula de Einstein para difusão:

$$D = \frac{k_B T}{m\gamma}. \quad (3.6)$$

Considerando a relação de fricção de Stokes,  $m\gamma = 6\pi\eta a$ , temos que  $D = k_B T / (6\pi\eta a)$ .

Note que, fazendo  $\mu \rightarrow \infty$  em (3.2) obtêm-se o mesmo resultado.

Com  $t \gg \tau^*$ , ou seja, quando o sistema encontrar-se em equilíbrio térmico, a constante de difusão pode ser calculada, ou medida, em termos do deslocamento quadrático médio,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle x^2 \rangle = 2Dt, \quad (3.7)$$

com  $\langle x^2 \rangle$  sendo a média estatística de  $x^2$  sobre o ensemble.

Os argumentos de Einstein não criaram uma teoria dinâmica do movimento browniano; seus argumentos apenas determinaram a natureza do movimento e o valor da constante de difusão com base em algumas considerações, assim como a descoberta de Sutherland – de certa forma. Porém, não podemos dizer quem obteve primeiro a relação de difusão, dado que o trabalho de Einstein vem de uma série de trabalhos organizados desde 1902 para a obtenção de seu doutorado em 1905. Contudo, o trabalho proposto por Einstein é mais preciso, além de ser mais geral.

Smoluchowski [33], independentemente de Einstein, atentou para uma teoria dinâmica e chegou a (3.6) com um fator de  $32/27$  do lado direito. Ornstein e Uhlenbeck [34]-[37] obtêm a relação de difusão de Einstein com um fator de  $64/27$ . Já Paul Langevin [38], em 1908, obtêm a mesma relação que Einstein.

As análises desenvolvidas por Langevin sobre o formalismo do movimento browniano foram mais gerais e corretas, quando comparadas às de Einstein. Em particular, Langevin introduziu uma força estocástica (por ele nomeada como sendo uma “força complementar”) descrevendo as partículas brownianas em um espaço de velocidades, como no processo de Ornstein-Uhlenbeck, e suas posições como sendo a integral temporal de suas velocidades; enquanto nos trabalhos de Einstein havia referência apenas ao espaço de configurações. Langevin foi ainda um dos fundadores da teoria de equações diferenciais estocásticas.

### 3.3 Equação de Langevin e o Teorema de Flutuação-Dissipação

Nesta seção faremos uma abordagem histórica da dinâmica do movimento browniano através da equação de Langevin normal, obtida pelo próprio Langevin. Deste modo,

apresentaremos as condições utilizadas no desenvolvimento de sua teoria e demonstraremos a primeira versão para o teorema de flutuação-dissipação. Mais tarde (capítulo 4) trataremos de condições mais gerais, as quais serão utilizadas no desenvolvimento dos principais resultados desta dissertação.

A equação de Langevin normal é convencionalmente escrita na forma

$$m \frac{dv(t)}{dt} = -m\gamma v(t) + f(t), \quad (3.8)$$

que corresponde à equação de movimento para uma dada partícula de massa  $m$ , sujeita a uma força viscosa proporcional à velocidade  $v(t)$  (primeiro termo do lado direito – ligado à dissipação) e à força de caráter aleatório no tempo (segundo termo – ligado à flutuação), que tem origem no impacto com as partículas do fluido, no qual está submersa. De fato, esta equação é de central importância na teoria do movimento browniano.

Todavia, a força estocástica  $f(t)$  usualmente assume as seguintes condições e propriedades:

(a) O ruído  $f(t)$  é gaussiano e estacionário, com  $\langle f(t) \rangle = 0$ .

(b) Como  $f(t)$  e  $f(0)$  são independentes, há uma correlação temporal infinitamente pequena tal que sua função de correlação seja

$$\langle f(t) f(0) \rangle = \beta \delta(t),$$

(c) O movimento da partícula browniana é devido às flutuações do banho em equilíbrio térmico no qual está se movendo e  $\langle v(0) f(t) \rangle = 0$ .

Destas propriedades o sistema browniano é caracterizado por ruído (inerente à flutuação) conhecido como ruído branco, pois, não havendo correlação das forças aleatórias, a transformada de Fourier, dada por

$$\int e^{i\omega t} \langle f(t) f(0) \rangle dt = \beta$$

é independente da frequência  $\omega$ .

Considerando que o ensemble do fluido esteja em equilíbrio e que cada amostra contenha uma cópia da partícula browniana com velocidade inicial  $v(0)$ . Para cada sistema simples a velocidade em  $t > 0$ , resolvendo (3.8), é dada por

$$v(t) = v(0) e^{-\gamma t} + \frac{e^{-\gamma t}}{m} \int_0^t e^{\gamma t'} f(t') dt'. \quad (3.9)$$

Multiplicando (3.9) por  $v(0)$ , tomando a média sobre o ensemble e fazendo uso de (c), segue que a função de correlação da velocidade, como em (2.15), será

$$C_v(t) = \langle v(0) v(t) \rangle = \langle v^2(0) \rangle \exp(-\gamma t).$$

Note que  $C_v(t \rightarrow \infty) = 0$ . Este resultado implica que, após um tempo longo o suficiente ( $t \gg 1/\gamma$ ), o sistema irá perder a "lembrança" de suas condições iniciais. Tal propriedade está relacionada à condição de *mixing* (ver seção 3.4). Além disso, o teorema de Doob [39] garante que um processo gaussiano é markoviano se, e somente se, sua função de correlação temporal é uma função exponencial. De fato, propriedade (a) implica que  $v(t)$  seja um processo gaussiano estacionário. Portanto,  $v(t)$  é um processo gaussiano-markoviano.

Agora, elevando (3.9) ao quadrado e tomando a média sobre o ensemble, levando em conta (b), segue que

$$\begin{aligned} \langle v^2(t) \rangle &= \langle v^2(0) \rangle e^{-2\gamma t} + \frac{e^{-2\gamma t}}{m^2} \int_0^t \int_0^t e^{\gamma(t'+t'')} \langle f(t') f(t'') \rangle dt' dt'' \\ &= \langle v^2(0) \rangle e^{-2\gamma t} + \frac{\beta}{2\gamma m^2} (1 - e^{-2\gamma t}). \end{aligned}$$

Até o momento desconhecemos o valor da constante  $\beta$ , de modo que podemos identificá-lo quando atermos ao fato de que, para  $t \gg 1/\gamma \approx \tau^*$ , toda informação sobre a velocidade inicial média terá desaparecido (basta aplicar a média sobre o ensemble em (3.9) e em seguida

tomar o limite  $t \rightarrow \infty$ ) e a velocidade quadrática média no equilíbrio térmico, devido ao teorema de equipartição da energia, será

$$\langle v^2 (t \rightarrow \infty) \rangle = \frac{\beta}{2\gamma m^2} = \frac{k_B T}{m}.$$

A função distribuição de probabilidade,  $P(v, t)$ , no espaço de velocidades deve satisfazer a equação de Fokker-Planck (2.10),

$$\frac{\partial}{\partial t} P(v, t) = \frac{\partial}{\partial v} \left( \gamma v + \frac{D_v}{2} \frac{\partial}{\partial v} \right) P(v, t), \quad (3.10)$$

que é a equação de difusão com o termo de fricção dinâmica no espaço de velocidades, onde  $D_v$  a constante de difusão nesse espaço. De modo geral,  $D_v$  está relacionado ao ruído de acordo com a equação

$$D_v = m^{-2} \int_0^\infty \langle f(t) f(0) \rangle dt = m^{-2} \beta.$$

Como a  $v(t)$  é um processo gaussiano, a solução estacionária da solução da equação de Fokker-Planck (3.10) deve ser uma função de distribuição do tipo:

$$P(v) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left( -\frac{mv^2}{2k_B T} \right).$$

Substituindo esta em (3.10) temos que

$$D_v = \frac{2k_B T}{m} \gamma = \frac{\beta}{m^2}$$

e

$$\gamma = \frac{1}{2mk_B T} \int_0^\infty \langle f(t) f(0) \rangle dt.$$

Note que a constante de fricção está conseqüentemente relacionada à dependência temporal da força aleatória no sistema em equilíbrio. Assim, sendo ela responsável pela dissipação de energia enquanto a força flutuante  $f(t)$  introduz energia no sistema. Deste modo

$$\langle f(t) f(0) \rangle = 2m\gamma k_B T \delta(t) \quad (3.11)$$

consiste em um balanceamento (balanceamento detalhado) de modo a manter fixa a energia cinética, p.ex., de um fluido em contato com o reservatório térmico. Esta é uma primeira versão para o Teorema de Flutuação-Dissipação.

## Capítulo 4

# Aspectos Gerais do Movimento Browniano

### 4.1 Introdução

Os trabalhos de Einstein [2] e Langevin [38] sobre o movimento browniano forneceram os principais fundamentos às aproximações de processos estocásticos. Seus estudos, entretanto, são baseados em uma estrutura de *random walk* e são válidos apenas para processos markovianos desprovidos de memória de longo alcance, como veremos mais adiante.

Contudo, muitos processos naturais não possuem as propriedades markovianas e apresentam uma difusão anômala. Deste modo, a posição quadrática média de um certo sistema evolui com uma lei de potências com expoente fracionário, além do unitário (difusão normal).

Para descrevermos e caracterizarmos os primeiros princípios da dinâmica estatística não linear de um sistema microscópico é necessário estudarmos a metodologia não-markoviana. Com isso apresentaremos neste capítulo a equação de Langevin generalizada (que denotaremos por ELG), que amplia o campo de atuação para processos não-gaussianos e não-markovianos

com ruídos correlacionados (i.e., ruídos coloridos).

A partir da ELG, levando em conta algumas considerações, demonstraremos o teorema de flutuação-dissipação generalizado (que denotaremos por TFD).

Finalmente, faremos uma breve discussão sobre os regimes difusivos não-lineares existentes na natureza, dentre eles o regime superdifusivo balístico, e os relacionaremos à correlação de velocidades e à função memória.

## 4.2 Equação de Langevin e o Teorema de Flutuação-Dissipação Generalizados

As funções de correlação dependentes do tempo são imprescindíveis ao entendimento de como um sistema responde às tentativas de uma aproximação linear. Porém, como podemos representar um sistema cujas respostas se dêem de forma não linear, ou seja, de forma que o sistema evolua com o tempo elevado a um expoente fracionário qualquer?

Para descrever um sistema físico mais complexo é necessário considerar os seguintes aspectos:

- (a)  $f(t)$  podendo ser não-gaussiano.
- (b)  $f(t)$  podendo ter uma correlação temporal finita.
- (c) A contante de fricção podendo ser dependente da frequência.

Neste caso o Teorema de Flutuação-Dissipação (TFD) passaria a ser escrito como  $\langle f(t) f(t') \rangle = mk_B T \Gamma(t - t')$  assumindo uma forma mais geral, tal que os estudos de processos de interações não instantâneas entre as partículas possam ser desenvolvidos. Poderíamos estudar também os sistemas não-markovianos, i.e., em que os eventos aleatórios, com relação temporal discretizada, em um instante  $t$  sejam influenciados por eventos precedentes em um

tempo  $t'$  qualquer. Desta forma, o ruído em um dado instante  $t$  estará correlacionado com o ruído em outro momento  $t'$  e as informações da evolução do sistema ficarão armazenadas em uma função memória que influencia o movimento das partículas em um instante  $t$  qualquer.

Para associar a função memória à equação de Langevin a mecânica estatística dispõe de diversas formulações, no entanto, com reduzidos números de soluções exatas. O formalismo de Mori [40] é um exemplo bem sucedido onde as proposições acima são empregadas, entretanto, esse formalismo é assaz complicado. Outra derivação, porém mais acessível, é a de Lee [42][43], que faz uso de um método de relações de recorrência, obtendo a Equação de Langevin Generalizada (ELG) no caso unidimensional.

Neste trabalho faremos uso da variável estocástica  $A$ , que eventualmente estará associado a  $mv(t)$ . Assim, apresentamos a ELG como sendo

$$\frac{d}{dt}A(t) = - \int_0^t \Gamma(t-t') A(t') dt' + f(t), \quad (4.1)$$

onde  $f(t)$  é a força estocástica que satisfaz as seguintes condições:

$$\langle f(t) \rangle = 0 \quad (\text{i})$$

$$\langle A(0) f(t) \rangle = 0 \quad (\text{ii})$$

e  $\Gamma(t)$  é o coeficiente de fricção dependente do tempo. Note que a dissipação agora é representada por um núcleo (*kernel*), ou seja,  $\gamma A$  passa a ser escrito como  $\int_0^t \Gamma(t-t') A(t') dt'$ . Esse núcleo é conhecido como função memória.

Multiplicando a ELG por  $A(0)$  e tomando a média sobre o ensemble em equilíbrio, chegamos a

$$\frac{d}{dt} \langle A(0) A(t) \rangle = - \int_0^t \Gamma(t-t') \langle A(0) A(t') \rangle dt' + \langle A(0) f(t) \rangle, \quad (4.2)$$

onde o último termo é igual a zero devido a (ii). Esta é uma equação para a função de correlação de  $A$ ,  $C_A(t) = \langle A(0)A(t) \rangle$ , e pode ser resolvida pela transformada de Laplace em relação a  $t$ ,

$$\tilde{C}_A(z) = \frac{C_A(0)}{z + \tilde{\Gamma}(z)} = \frac{\langle A^2(0) \rangle}{z + \tilde{\Gamma}(z)}, \quad (4.3)$$

onde  $\tilde{C}_A(z)$  e  $\tilde{\Gamma}(z)$  são, respectivamente, a transformada de Laplace de  $C_A(t)$  e  $\Gamma(t)$ . Podemos mostrar que a função memória é relacionada à função correlação da força aleatória de acordo com a equação

$$\Gamma(t) = \frac{\langle f(0)f(t) \rangle}{\langle A^2(0) \rangle}. \quad (4.4)$$

Kubo [41] chama essa relação de segundo teorema de flutuação-dissipação. Para provar isso basta ver que a ELG pode ser escrita como

$$f(t) = \dot{A}(t) + \int_0^t \Gamma(t-t') A(t') dt'. \quad (4.5)$$

onde  $\dot{A}(t) \equiv dA(t)/dt$ . Conseqüentemente,

$$f(0) = \dot{A}(0).$$

Multiplicando este resultado por (4.5) e tirando a média, segue diretamente que a função correlação da força aleatória,  $C_f(t-t') = \langle f(t)f(t') \rangle$  com  $t' = 0$ , é

$$C_f(t) = \langle \dot{A}(0)\dot{A}(t) \rangle + \int_0^t \Gamma(t+t') \langle \dot{A}(0)A(t') \rangle dt'. \quad (4.6)$$

Observe que as seguintes propriedade da funções que aparecem nesta equação:

$$\langle \dot{A}(0)\dot{A}(t) \rangle = \langle [i\mathcal{L}A(t)] e^{i\mathcal{L}t} [i\mathcal{L}A(0)] \rangle = -\frac{d^2}{dt^2} \langle A(0)A(t) \rangle \quad (4.7)$$

e

$$\langle \dot{A}(0)A(t) \rangle = \langle [i\mathcal{L}A(t)] e^{i\mathcal{L}t} A(0) \rangle = -\frac{d}{dt} \langle A(0)A(t) \rangle, \quad (4.8)$$

onde  $\mathcal{L}$  é o operador de Liouville.

Substituindo (4.7) e (4.8) e, em seguida, tomando a transformada de Laplace da equação (4.6),

$$\begin{aligned}\tilde{C}_f(z) &= - \left[ z^2 \tilde{C}_A(z) - z \langle A^2(0) \rangle \right] - \tilde{\Gamma}(z) \left[ z \tilde{C}_A(z) - \langle A^2(0) \rangle \right] \\ &= - \left[ z + \tilde{\Gamma}(z) \right] \left[ z \tilde{C}_A(z) - \langle A^2(0) \rangle \right]\end{aligned}$$

onde  $\tilde{C}_f(z)$  é a transformada de Laplace de  $C_f(t)$ . Substituindo (4.3) nesta, vem que

$$\tilde{C}_f(z) = \left[ z + \tilde{\Gamma}(z) \right] \frac{\tilde{\Gamma}(z)}{\left[ z + \tilde{\Gamma}(z) \right]} \langle A^2(0) \rangle,$$

tal que

$$\begin{aligned}\tilde{\Gamma}(z) &= \frac{\tilde{C}_f(z)}{C_A(0)} \\ \Rightarrow C_f(t-t') &= C_A(0) \Gamma(t-t').\end{aligned}\tag{4.9}$$

Observe que as médias são realizadas sobre um ensemble em equilíbrio. Desta forma,

$$C_A(0) = \langle A^2 \rangle_{eq} = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle A^2(t) \rangle,\tag{4.10}$$

tal que podemos associar este resultado ao teorema de equipartição da energia. De maneira mais usual, podemos considerar  $\langle A^2(t) \rangle$  como sendo calculado em um tempo muito maior que o período médio para o equilíbrio do sistema. Portanto,

$$C_f(t-t') = mk_B T \Gamma(t-t').\tag{4.11}$$

Eis aqui o TFD escrito na forma mais usual e que vamos utilizar neste trabalho.

Na teoria de Langevin, a função memória é proporcional à função de correlação temporal da força aleatória. Se a função de correlação da força aleatória tem um comportamento tipo função delta, por conseguinte,  $\Gamma(t)$  também o terá (mais precisamente  $\Gamma(t) = 2\gamma\delta(t)$ ) e daí obtém-se o resultado da teoria de Langevin normal, como vimos no capítulo anterior.

### 4.3 Difusão e Regimes Difusivos

A relação obtida por Sutherland e Einstein, equação (3.6), prediz apenas um dado tipo de difusão tal que a média da posição quadrática evolui com o tempo, quando tomadas no equilíbrio térmodinâmico. Neste caso estamos assumindo que o tempo  $t$  de evolução no equilíbrio termodinâmico seja  $t \gg \tau^*$ , onde  $\tau^*$  é o tempo de relaxação – que é o tempo médio para que o sistema atinja esse equilíbrio. Essa relação pode ser representado por  $\lim_{t \rightarrow \infty} \langle x^2 \rangle \sim t$ , que é a chamada difusão normal.

Entretanto outros regimes difusivos foram demonstrados, sendo que seus comportamentos não se manifestam de modo linear [5]-[7], como ocorre na difusão normal. Essas difusões são denominadas difusões anômalas e podemos classificá-las como: subdifusão e superdifusão. Podemos ainda expressar esses regimes difusivos como

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle x^2(t) \rangle \sim t^\alpha, \quad (4.12)$$

onde  $\alpha$  é o expoente de difusão, tal que

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha < 1 \quad , \text{ Subdifusão.} \\ \alpha = 1 \quad , \text{ Difusão Normal.} \\ \alpha > 1 \quad , \text{ Superdifusão.} \end{array} \right.$$

Por definição  $\alpha > 0$ , pois – em caso contrário – estaríamos tratando de processos de contração que gerariam um colapso em um ponto de singularidade, para  $t \rightarrow \infty$ .

Daí surgem dois aspectos importantes a serem avaliados: a relação entre os regimes difusivos e a correlação da velocidade e a relação entre os regimes difusivos e a função memória. Essas seções tomam por base os trabalhos de Costa [9] e Morgado [13].

### 4.3.1 Regimes Difusivos e a Correlação da Velocidade

Seja a função  $x(t)$  que relaciona a posição de uma dada partícula em um instante  $t$ , tal que sua posição a partir da origem possa ser determinada por

$$x(t) = \int_0^t v(t') dt'.$$

Multiplicando  $x(t)$  por sua derivada temporal,  $\dot{x}(t)$ , e seguidamente tomando a média sobre o ensemble, temos que

$$\langle \dot{x}(t) x(t) \rangle = \int_0^t \langle v(t) v(t') \rangle dt'.$$

A equação acima é válida para qualquer tempo tal que, tirando o limite para  $t \rightarrow \infty$ ,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \langle x^2(t) \rangle = \int_0^\infty C_v(t-t') dt' = \int_0^\infty C_v(t) dt. \quad (4.13)$$

O terceiro termo é obtido fazendo uma mudança de variável e  $C_v(t)$  equivale à função correlação da velocidade, conforme vimos na seção 2.3. Agora, substituindo a derivada temporal de (4.12) em (4.13), chegamos a

$$\int_0^\infty C_v(t) dt = \begin{cases} 0 & , \text{Subdifusão } (\alpha < 1). \\ cte & , \text{Difusão Normal } (\alpha = 1). \\ \infty & , \text{Superdifusão } (\alpha > 1). \end{cases} \quad (4.14)$$

Assim, obtemos a relação de Kubo [41] para a constante de difusão,

$$D = \int_0^\infty C_v(t) dt, \quad (4.15)$$

onde  $D$  é a constante de difusão generalizada que assume os valores de (4.14).

### 4.3.2 Regimes Difusivos e a Função Memória

Reescrevendo a equação (4.2),

$$\dot{C}_A(t) = - \int_0^t \Gamma(t-t') C_A(t') dt',$$

com  $\langle A(0) f(t) \rangle = 0$  e  $\dot{C}_A(t) = d \langle A(0) A(t) \rangle / dt$ . Então, tomando a transformada de Laplace da equação acima, vem que

$$\tilde{C}_A(z) = \frac{C_A(0)}{z + \tilde{\Gamma}(z)} = C_A(0) \tilde{R}(z), \quad (4.16)$$

ou então, para  $A(t) = mv(t)$ ,

$$\tilde{C}_v(z) = \frac{C_v(0)}{z + \tilde{\Gamma}(z)}. \quad (4.17)$$

Ressaltamos que nesta dissertação estaremos fazendo amplo uso de  $\tilde{R}(z) = 1/[z + \tilde{\Gamma}(z)]$  e sua transformada inversa,  $R(t)$ .

Agora, pela definição da transformada de Laplace,

$$\tilde{C}_A(0) = \lim_{z \rightarrow 0} \tilde{C}_A(z) = \int_0^{\infty} C_A(t) dt.$$

Ou, novamente com  $A(t) = mv(t)$ ,

$$\tilde{C}_v(0) = \lim_{z \rightarrow 0} \tilde{C}_v(z) = \int_0^{\infty} C_v(t) dt.$$

Nesta última expressão, substituindo (4.15) e a relação de correlação no espaço de Laplace para a velocidade (4.17), chegamos a

$$D = \lim_{z \rightarrow 0} \frac{C_v(0)}{z + \tilde{\Gamma}(z)} = \frac{C_v(0)}{\tilde{\Gamma}(0)}. \quad (4.18)$$

Com isso, podemos relacionar  $\tilde{\Gamma}(0)$  com o tipo de difusão sofrido por um dado sistema.

Comparando (4.12) a (4.14), vê-se que

$$\tilde{\Gamma}(0) = \begin{cases} \infty & , \text{ Subdifusão.} \\ cte \neq 0 & , \text{ Difusão Normal.} \\ 0 & , \text{ Superdifusão.} \end{cases} \quad (4.19)$$

Portanto, conhecendo a função memória podemos prever em qual regime difusivo um sistema se encontra. Este resultado, obtido por Morgado [13], demonstra a independência

no processo de tipificação dos fenômenos difusivos com as correlações de longo alcance [44], podendo existir sistemas altamente correlacionados possuindo difusão normal, desde que a integral da função memória em todo o tempo convirja para um valor não nulo.

### 4.3.3 Classes dos Sistemas Superdifusivos

Nesta subseção vamos classificar os sistemas superdifusivos ( $\alpha > 1$ ). Estabeleceremos assim os limites para a difusão balística.

Das expressões (4.12), (4.13) e (4.15) obtemos

$$D \sim t^{\alpha-1}, \quad (4.20)$$

lembrando que o limite de  $t \rightarrow \infty$  no caso de (4.12) deve ser entedido como um tempo  $t$  muito maior que o tempo de relaxação  $\tau^*$ , necessário à obtenção do equilíbrio termodinâmico.

Utilizando a relação entre  $D$  e a função memória (4.18), tal que

$$D = \lim_{z \rightarrow 0} \frac{C_v(0)}{\tilde{\Gamma}(z)} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{C_v(0)}{\int_0^t \Gamma(t') dt'},$$

e fazendo uso de (4.20), chegamos a

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{\int_0^t \Gamma(t') dt'} \sim t^{\alpha-1}.$$

Observe que os limites  $t \rightarrow \infty$  e  $z \rightarrow 0$  na transformada de Laplace estão conectados e não devem ser vistos separadamente. Deste modo, invertendo a equação acima e fazendo  $t = 1/z$ , obtemos

$$\lim_{z \rightarrow 0} \tilde{\Gamma}(z) \sim z^\nu, \quad (4.21)$$

onde

$$\alpha = \nu + 1. \quad (4.22)$$

Esta expressão permite uma classificação direta da difusão a partir da memória [16]. Este resultado é de fundamental importância e vem sendo usado na literatura em diversas situações como, p.ex., motores moleculares [45], processos de crescimento [46], entre outros [47]-[49].

Como exemplo desse processo, considere que  $\Gamma(t) = 2\gamma\delta(t)$ , então a sua transformada de Laplace será  $\tilde{\Gamma}(z) = \gamma$ . Neste caso, a partir da expressão (4.21), temos que  $\nu = 0$  ( $\alpha = 1$ ), que obviamente é a difusão normal – como já esperávamos.

Agora, supondo que  $\Gamma(t) = k$ , com  $k$  constante, e substituindo este resultado na ELG (4.1) obteremos

$$-\int_0^t kv(t') dt' = -kx(t),$$

tornando-se a equação de um oscilador harmônico que não apresenta difusão. De outra forma, a partir do teorema do valor final da transformada de Laplace, temos que  $\lim_{z \rightarrow 0} \tilde{\Gamma}(z) = kz^{-1}$ . Daí vem que  $\nu = -1$  e, conseqüentemente,  $\alpha = 0$ . Ou seja,  $\langle x^2(t) \rangle$  não evolui como uma lei de potência. A difusão pode ser do tipo  $\ln t$ .

Dando prosseguimento, podemos escrever  $R(t)$  a partir de sua transformada de Laplace, que aparece em (4.16),

$$R(t) = \frac{C_A(t)}{C_A(0)}.$$

Este resultado é muito significativo devido à condição de *mixing*, determinando a conexão entre as propriedades dinâmicas com as condições iniciais do sistema devido à variável estocástica  $A$ .

Então, tomando o limite de  $R(t)$  para  $t \rightarrow \infty$ , obtemos

$$\lim_{t \rightarrow \infty} R(t) = \lim_{z \rightarrow 0} z\tilde{R}(z) = \lim_{z \rightarrow 0} \frac{z}{z + \tilde{\Gamma}(z)}, \quad (4.23)$$

sendo que aqui lançamos mão do teorema do valor final da transformada de Laplace. Entretanto, para o regime superdifusivo (onde  $\nu > 0$ ), note que  $\tilde{\Gamma}(0) = 0$  (que pode ser obtido de (4.21) tomando  $z \rightarrow 0$ ). Conseqüentemente, isso implica em uma indeterminação na expressão (4.23).

Nesse caso, aplicando a regra de L'Hospital, obtemos que

$$\lim_{t \rightarrow \infty} R(t) = \frac{1}{1 + \left( \frac{\partial}{\partial z} \tilde{\Gamma}(z) \right)_{z=0}}. \quad (4.24)$$

Podemos agora tomar a derivada em relação a  $z$  de (4.21), obtendo

$$\lim_{z \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial z} \tilde{\Gamma}(z) = bz^{\nu-1}, \quad (4.25)$$

onde  $b$  é uma constante de proporcionalidade. Costa [9][10] classifica a superdifusão em:

- (1) SUPERDIFUSÃO LENTA, onde  $\nu - 1 < 0 \Rightarrow 0 < \nu < 1$ , tal que

$$\lim_{z \rightarrow 0} \frac{\partial \tilde{\Gamma}(z)}{\partial z} = \infty,$$

implicando em um regime tal que  $R(t \rightarrow \infty) = 0$ , i.e., no equilíbrio o sistema estará desvinculado de suas condições iniciais inerentes a  $A$ . Observe que a condição de *mixing* também é assegurada nos regimes subdifusivo e de difusão normal; basta utilizar  $\tilde{\Gamma}(z \rightarrow 0)$  de (4.19) em (4.23).

- (2) SUPERDIFUSÃO RÁPIDA OU BALÍSTICA, onde  $\nu = 1$ , tal que

$$\lim_{z \rightarrow 0} \frac{\partial \tilde{\Gamma}(z)}{\partial z} = b. \quad (4.26)$$

Note ainda que, para o regime balístico,  $\lim_{t \rightarrow \infty} R(t) \neq 0$ . Isso representa a violação da condição de *mixing*, que discutiremos a seguir. Doravante, é sobre este regime que daremos maior apreço neste trabalho, dada a importância que tem adquirido nos últimos anos.

Para valores  $\nu \sim 1$  o processo de relaxação pode ser muito lento. Além disso, o valor máximo assumido por  $\nu$  é 1 [50].

## Capítulo 5

# Transporte Balístico da Matéria

### 5.1 Introdução

Sabemos que a difusão é um dos mecanismos mais fundamentais para o transporte de energia, massa e informação, ou seja, a difusão é um dos principais processos para que um sistema alcance uniformidade e equilíbrio. É importante observar que, na maioria das vezes, os sistemas não encontram-se em um regime de equilíbrio. P.ex., é comum iniciarmos a descrição de um certo sistema admitindo uma densidade de estados do tipo  $\rho(x, t = 0) = \delta(x)$ , ou seja, colocando todas as partículas que realizaram o movimento browniano na origem. Então, esperamos que, depois de um tempo infinito, a densidade torne-se constante. O mesmo pode ser dito da velocidade, que pode iniciar o movimento com um conjunto de partículas cada qual com velocidade  $v_i(0)$ , com  $i = 1, 2, \dots, n$ , de modo que  $\langle v^2(0) \rangle$  seja diferente de  $k_B T/m$  e  $\langle v(0) \rangle$  diferente de zero. De fato, é esperado que – devido ao balanceamento detalhado (TFD) – depois de um longo tempo,  $\langle v^2(t) \rangle = k_B T/m$  e  $\langle v(t) \rangle = 0$ . Neste capítulo veremos que isto não ocorre para os condutores balísticos. Deste modo, a motivação para este trabalho se dá pela possibilidade de obter resultados analíticos para estes sistemas.

Estando o transporte balístico na fronteira entre os processos estocásticos descritos pela ELG e outros processos assim como processos hidrodinâmicos ( $\alpha > 2$ ) [19], a necessidade de descrevê-lo se deve principalmente à evolução da nanociência que, cada vez mais, vem se utilizando de dispositivos caracterizados por esse tipo de transporte. A exemplo disto vê-se os estudos sobre: motores moleculares [45][51], que – neste caso – se assemelha ao mecanismo de um dispositivo tipo escapo, observado em relógios, e que é obtido sujeitando uma partícula clássica a um potencial unidimensional composto de dois componentes espacialmente periódicos e idênticos, sendo que um deles é externamente dirigido por uma força aleatória; neurociência [52], onde o transporte balístico é utilizado no processo de monitoramento da atividade dendrítica e da estrutura da retina; fios quânticos [53] e nanotubos de carbono [54], de modo que a estrutura residual e/ou a desordem química, presentes na composição desses dispositivos, não afetam o movimento balístico das partículas (elétrons). Neste último caso, foi demonstrado que a propagação de elétrons em nanotubos de carbono é caracterizada por um regime balístico, largamente livre de dispersão, sobre distâncias de milhares de átomos [55]. Simultaneamente, Liang *et al.* [56] criaram um dispositivo que conta com esse efeito em suas operações, de modo a comprovar o transporte balístico através de nanotubos de carbono metálico.

Assim, o desenvolvimento do conhecimento das propriedades estatísticas sobre o transporte de partículas em regime superdifusivo balístico tornou-se de fundamental importância. A exemplo disto vê-se ainda o estudo de ruídos eletrônicos em sistemas de baixa dimensionalidade e, em particular, condutores mesoscópicos, que na presença de interações coulombianas de longo alcance, inclui-se em um regime balístico através do fluxo de elétrons injetados com uma distribuição de Poisson [57].

Neste capítulo atingimos o objetivo principal desta dissertação, primeiramente, iremos apresentar os principais resultados até então obtidos [10][19], tais como a violação de *mixing*,

ergodicidade e TFD, que influenciam o prosseguimento deste trabalho. Feito isto, demonstraremos que os sistemas balísticos preservam a segunda lei da termodinâmica e, finalmente sob quais condições as distribuições de velocidades não-gaussianizam.

## 5.2 Violação de Mixing, Ergodicidade e Teorema de Flutuação-Dissipação

Vimos na demonstração do TDF (seção 4.2) a necessidade de verificar qual é o valor para  $\lim_{t \rightarrow \infty} \langle A^2(t) \rangle$ . Naquela ocasião, associamos essa grandeza ao teorema da equipartição da energia e, assim, demonstramos o referido teorema. Agora, faremos alusão ao cálculo da evolução temporal para a velocidade quadrática média desenvolvido por Costa [9][10] e, por conseguinte, faremos a conexão com a hipótese de *mixing* e ergodicidade.

A partir da transformada de Laplace da ELG, fazendo uso de  $\tilde{R}(z)$ , que foi definido anteriormente como

$$\tilde{R}(z) = \frac{1}{z + \tilde{\Gamma}(z)}, \quad (5.1)$$

e em seguida aplicando a transformada de Laplace inversa, obtêm-se

$$A(t) = A(0) R(t) + \int_0^t f(t') R(t-t') dt'. \quad (5.2)$$

Desta forma, se obtivermos a solução analítica para a transformada de Laplace inversa de (5.1) imediatamente obtemos a solução analítica para ELG e, por conseguinte, estaríamos aptos a estudar a dinâmica dos fenômenos não-markovianos em qualquer instante  $t$ .

Elevando ao quadrado ambos os lados de (5.2) e, em seguida, calculando a média sobre o ensemble, chegamos a

$$\langle A^2(t) \rangle = \langle A^2(0) \rangle R^2(t) + \int_0^t \int_0^t C_f(t' - t'') R(t') R(t''), \quad (5.3)$$

lembrando que  $C_f(t' - t'')$  consiste na correlação das forças estocásticas e que  $\langle A(0) f(t) \rangle$  é igual a zero (condição (ii) da seção 4.2). Assim, substituindo o resultado (4.4), com (4.5), em (5.3),

$$\langle A^2(t) \rangle = \langle A^2(0) \rangle R^2(t) + \langle A^2 \rangle_{eq} \int_0^t \int_0^t \Gamma(t' - t'') R(t') R(t'') dt' dt''. \quad (5.4)$$

Em virtude deste resultado ser geral e fundamental para as demais seções, iremos resolver a integral dupla que aparece em (5.4). Colocando em evidência os termos a serem integrados em  $dt''$ ,

$$\int_0^t \int_0^t \Gamma(t' - t'') R(t') R(t'') dt' dt'' = \int_0^t R(t') \left[ \int_0^t \Gamma(t' - t'') R(t'') dt'' \right] dt',$$

podemos reescrever este resultado como sendo

$$\int_0^t R(t') \left[ \int_0^{t'} \Gamma(t' - t'') R(t'') dt'' \right] dt' + \int_0^t R(t') \left[ \int_{t'}^t \Gamma(t' - t'') R(t'') dt'' \right] dt'. \quad (5.5)$$

Agora, invertendo a ordem de integração do último termo, i.e.,

$$\int_0^t R(t') \left[ \int_{t'}^t \Gamma(t' - t'') R(t'') dt'' \right] dt' = \int_0^t R(t'') \left[ \int_0^{t''} \Gamma(t' - t'') R(t') dt' \right] dt''.$$

Sendo a memória uma função par, é fácil ver que os dois termos de (5.5) são idênticos. Então,

$$\int_0^t \int_0^t \Gamma(t' - t'') R(t') R(t'') dt' dt'' = 2 \int_0^t R(t') \left[ \int_0^{t'} \Gamma(t' - t'') R(t'') dt'' \right] dt'. \quad (5.6)$$

Da propriedade de derivação da transformada de Laplace, podemos reescrever (5.1)

como sendo

$$\tilde{\tilde{R}}(z) = -\tilde{R}(z) \tilde{\Gamma}(z),$$

visto que, do resultado da transformada inversa de Laplace de (4.3), obtém-se facilmente que

$R(0) = 1$ . Então, segue do teorema da convolução que

$$\int_0^t \Gamma(t - t') R(t') dt' = -\dot{R}(t). \quad (5.7)$$

Assim, substituindo esta equação em (5.6), e esse resultado em (5.4),

$$\langle A^2(t) \rangle = \langle A^2(0) \rangle R^2(t) - 2 \langle A^2 \rangle_{eq} \int_0^t \frac{1}{2} \frac{dR^2(t')}{dt'} dt'.$$

Finalmente, lembrado que  $R(0) = 1$ ,

$$\langle A^2(t) \rangle = \langle A^2(0) \rangle R^2(t) + \langle A^2 \rangle_{eq} [1 - R^2(t)]. \quad (5.8)$$

Este resultado é deveras significativo, pois a partir dele podemos melhor avaliar a evolução temporal da velocidade quadrática média.

Como já discutimos no segundo capítulo, para que o sistema atinja o equilíbrio termodinâmico, tomamos o limite para  $t \rightarrow \infty$  da equação (5.8)

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle A^2(t) \rangle = \langle A^2 \rangle_{eq} + \left[ \lim_{t \rightarrow \infty} R(t) \right]^2 \left[ \langle A^2(0) \rangle - \langle A^2 \rangle_{eq} \right] \quad (5.9)$$

Para que (4.10) seja satisfeita devemos ter que a condição de mixing também seja, i.e.,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} R(t) = 0.$$

No caso balístico, a partir de (4.26),

$$\lim_{t \rightarrow \infty} R(t) = \kappa \neq 0, \quad (5.10)$$

com  $\kappa$  sendo uma constante finita, há a violação da condição de *mixing*.

Portanto, supondo inicialmente o sistema fora do equilíbrio, i.e.,  $\langle A^2(0) \rangle \neq \langle A^2 \rangle_{eq}$ , a partir de (5.9) e (5.10), vê-se que a média de  $A^2(t)$ , no limite termodinâmico ( $t \rightarrow \infty$ ), é diferente da da média sobre o ensemble no equilíbrio. Conseqüentemente, a hipótese ergódica (2.18) é violada, ou seja, para uma dada energia, uma distribuição de equilíbrio não será alcançada apenas pelas considerações do espaço de fase, visto que nem todos os estados estão acessíveis, havendo assim uma restrição ao movimento nesse espaço.

### 5.3 Consistência da Segunda Lei da Termodinâmica

Agora vamos verificar que o transporte balístico não viola a segunda lei da termodinâmica e analisar algumas implicações desse resultado, como o estudo da entropia, que – neste caso – não atinge um máximo, fazendo com que os sistemas balísticos sejam capazes de formar padrões devido às desordens geradas pelo ruído [58].

Vimos na seção anterior que, para a distribuição de valor inicial  $A(0)$ , a evolução temporal da média de  $A^2(t)$  no estado de equilíbrio pode ser escrita pela equação (5.8), que reescrevemos como

$$\langle A^2(t) \rangle = \langle A^2 \rangle_{eq} + R^2(t) \left[ \langle A^2(0) \rangle - \langle A^2 \rangle_{eq} \right]. \quad (5.11)$$

Tomando a média sobre o ensemble em (5.2), obtemos

$$\langle A(t) \rangle = \langle A(0) \rangle R(t). \quad (5.12)$$

Com isso, a variância de  $A(t)$ ,

$$\sigma_A^2(t) = \langle A^2(t) \rangle - \langle A(t) \rangle^2,$$

substituindo as expressões (5.11) e (5.12), fica

$$\sigma_A^2(t) = \langle A^2 \rangle_{eq} + R^2(t) \left[ \sigma_A^2(0) - \langle A^2 \rangle_{eq} \right]. \quad (5.13)$$

Agora, vamos associar tanto a  $\sigma_A^2(t)$  quanto a  $\sigma_A^2(0)$  uma certa temperatura, similar ao teorema de equipartição da energia. Assim, consideraremos que  $\sigma_A^2(0) \sim T_0$  para a temperatura inicial da partícula (p.ex., podemos considerar como um gás inerte, sem qualquer prejuízo),  $\langle A^2 \rangle_{eq} \sim T$  para a temperatura do reservatório (em que o referido gás será inserido) e  $\sigma_A^2(t) \sim T_{eff}$  para a temperatura efetiva final da partícula. Então, a equação (5.13) pode ser reescrita como

$$T_{eff} = T_0 + [R^2(t \rightarrow \infty) - 1] (T_0 - T).$$

Consequentemente, para que o sistema não viole a segunda lei da termodinâmica, a variação de entropia no processo deve ser positiva, i.e., o calor deve fluir do mais quente para o mais frio. Isto significa que  $T_{eff}$  é um valor intermediário entre  $T_0$  e  $T$ . Com isso, a variação de temperatura,  $\Delta T = T_{eff} - T_0$ ,

$$\Delta T = [R^2(t \rightarrow \infty) - 1] (T_0 - T),$$

será positivo ( $\Delta T > 0$ ) se  $T > T_0$ , negativo ( $\Delta T < 0$ ) se  $T_0 > T$  e nula ( $\Delta T = 0$ ) quando  $T_0 = T$ .

Para isso a *condição de persistência da segunda lei da termodinâmica para o transporte balístico*

$$0 < \lim_{t \rightarrow \infty} R^2(t) \leq 1, \quad (5.14)$$

deve ser satisfeita. Deste modo,  $\Delta T = 0$  no caso limite em que  $R^2(t \rightarrow \infty) = 1$ , implicando na não interação entre o gás e o banho, independentemente das temperaturas iniciais do gás e do reservatório. Além disso, segue da condição de *mixing* (5.10) que  $R^2(t \rightarrow \infty) \neq 0$ , o que diz respeito ao limite inferior de (5.14). Do contrário, se  $R^2(t \rightarrow \infty) > 1$ , o fluxo de calor ocorrerá de forma inversa, ou seja, o calor irá fluir do mais frio para o mais quente, violando desta forma a segunda lei.

Observe que o expoente  $\nu$  (4.22) determina o tipo de difusão designada ao sistema (neste caso o gás). Ademais,  $\nu$  é responsável por limitar o comportamento de  $\Gamma(t \rightarrow \infty)$ , equação (4.21). Note que, para a maioria dos sistemas difusivos, aqueles com expoente de difusão  $-1 < \nu < 1$ , a condição de *mixing* é válida,  $R(t \rightarrow \infty) = 0$ . Nestes casos, é notório que o sistema atinja o equilíbrio com uma temperatura efetiva igual à do reservatório. Diferentemente, os balísticos atingem uma temperatura efetiva distinta da temperatura do reservatório. É evidente que isso ocorre simplesmente pela violação do *mixing*, que também está associado a  $\nu$  através de (4.25).

Das equações (4.24) e (4.26), obtemos que

$$\lim_{t \rightarrow \infty} R(t) = \lim_{z \rightarrow 0} z \tilde{R}(z) = (1 + b)^{-1},$$

da qual infere-se que a condição (5.14) é satisfeita desde que  $b \geq 0$ . Então, agora vamos verificar se  $b \geq 0$ , caso isso realmente ocorra, por conseguinte, verificaremos que a segunda lei da termodinâmica é válida para o transporte balístico.

Para um sistema em contato com um reservatório térmico (canônico), a função memória pode ser expressa como sendo

$$\Gamma(t) = \int_0^\infty \rho(\omega) \cos(\omega t) d\omega, \quad (5.15)$$

onde  $\rho(\omega)$  é a função *densidade de estados para o ruído* (ou densidade espectral), tal que o banho térmico possa ser decomposto em um conjunto de osciladores harmônicos [16].

A partir dos trabalhos [16][10], vamos assumir que  $\rho(\omega)$ , para os balísticos, seja dado por

$$\rho(\omega) = \begin{cases} \frac{2\gamma}{\pi} \left( \frac{\omega}{\omega_s} \right) & , \text{ se } \omega < \omega_1 \\ \frac{2\gamma}{\pi} & , \text{ se } \omega_1 < \omega < \omega_s \\ 0 & , \text{ se } \omega_s < \omega \end{cases}, \quad (5.16)$$

onde  $\omega_s$  atua como uma freqüência de Debye generalizada,  $g(\omega)$  seja irrelevante para tempos  $t > \omega_s^{-1}$  e  $\gamma$  seja a fricção efetiva.

Agora, considerando (4.26) e derivando a transformada de Laplace de (5.15) em relação a  $z$  e no limite de  $z \rightarrow 0$ , vem que

$$b = \int_0^\infty \frac{\rho(\omega)}{\omega^2} d\omega \geq 0.$$

Portanto, desde que  $\rho(\omega) \geq 0$  temos que a segunda lei é assegurada, além de  $b$  ser um número finito. É importante notar que  $\rho(0)$  é nulo em  $\omega = 0$ . Para cálculo de  $b$  ver [10].

É muito ilustrativo calcular a variação de entropia no processo. Considere que a capacidade calorífica do gás seja  $c_v(T)$ . Então, o calor ( $Q$ ) cedido pelo reservatório será

$$Q = \int_{T_0}^{T_{eff}} c_v(T) dT.$$

Desta forma, a variação de entropia ( $\Delta S$ ) será

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{T_0}^{T_{eff}} \frac{c_v(T')}{T'} dT' - \frac{Q}{T} \\ &= \int_{T_0}^{T_{eff}} c_v(T') \left( \frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right) dT'. \end{aligned}$$

Observe que  $\Delta S \geq 0$  em todos os casos, i.e.,  $T > T_0$ ,  $T_0 > T$  e  $T_0 = T$ .

Finalmente, note que o sistema balístico é menos entrópico do que um "gás normal", ou seja, um gás com  $R(t \rightarrow \infty) = 0$ , e que possui uma quantidade extra de entropia  $\Delta S'$  dada por

$$\Delta S' = \int_{T_{eff}}^T c_v(T') \left( \frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right) dT' \geq 0.$$

A segunda lei garante que o sistema fechado evolui de tal modo que sua entropia cresça constantemente e que alcance seu máximo valor no equilíbrio. No entanto, o sistema balístico não atinge o equilíbrio, tal que o sistema evolui para um regime cuja entropia é menor que a máxima. Evidentemente que isso não é contrário à segunda lei, apenas estabelece que os potenciais termodinâmicos não são minimizados. Desta forma, a energia

$$W = T\Delta S'$$

deixa de ser dissipada pelo sistema, mantendo-se em um estado fora do equilíbrio devido a uma infusão incessante de energia no processo. Assim, podemos prever que os sistemas balísticos são capazes de formar padrões espontaneamente, tal que a difusão acoplada com reações químicas (supondo, p.ex., um gás balístico reagente) podem levar a padrões espaciais

na composição química do gás [59]. De modo geral, os padrões de formação são sistemas fortemente correlacionados devido à influência da memória, ou seja, extremamente sensíveis às condições iniciais. Ademais, as simetrias de suas distribuições sofrem mudanças, em muitos casos havendo a quebra da simetria e, em outros, havendo apenas a alteração do perfil da distribuição. De fato, os processos balísticos são intensamente influenciados pela memória, tanto que a violação da condição de *mixing* ocorre. Na próxima seção veremos, entretanto, que essa violação na condição de *mixing* é responsável para que a simetria das distribuições sejam preservadas na evolução dos sistemas balísticos, não com a mesma distribuição, na maioria dos casos.

## 5.4 Não-Gaussianização

Nesta seção vamos demonstrar que o teorema central do limite (TCL) não pode ser aplicado ao estudo dos transportes balísticos, no sentido de que a FDP  $P[A(t)]$  da variável estocástica  $A(t)$  pode evoluir para o limite termodinâmico como uma distribuição não-gaussiana, dependendo da distribuição inicial e da média de  $A^2(t)$  sobre o ensemble. Veremos ainda que a simetria das FDP são mantidas, mesmo para uma distribuição inicial par deslocada da origem, com a restrição ao seu comportamento. Em outras palavras, caso tenhamos inicialmente uma função distribuição de Laplace<sup>1</sup>, conforme o sistema evolui, a distribuição adquire um comportamento diferente do inicial, porém simétrico.

Primeiramente, nossos resultados serão descritos a partir das seguintes médias:

$$\langle A(t) \rangle = \langle A(0) \rangle R(t) \quad (5.17)$$

$$\langle A^2(t) \rangle = \langle A^2(0) \rangle R^2(t) + \langle A^2 \rangle_{eq} [1 - R^2(t)] \quad (5.18)$$

---

<sup>1</sup>Distribuição de Laplace:  $P[A(t)] = \frac{1}{2b} e^{-|A(t) - \langle A(t) \rangle|/b}$ , onde  $\sigma^2 = 2b$ .

$$\langle A^3(t) \rangle = \langle A^3(0) \rangle R^3(t) + 3 \langle A(0) \rangle \langle A^2 \rangle_{eq} [1 - R^2(t)] R(t), \quad (5.19)$$

e

$$\langle A^4(t) \rangle = \langle A^4(0) \rangle R^4(t) + 3 \langle A^2 \rangle_{eq}^2 [1 - R^2(t)]^2 + 6 \langle A^2(0) \rangle \langle A^2 \rangle_{eq} [1 - R^2(t)] R^2(t). \quad (5.20)$$

Essas médias foram obtidas de duas formas, ambas obtidas analiticamente a partir da ELG: uma utilizando a correlação dos ruídos como uma função qualquer e tomando a média sobre o ensemble (*Vide* Apêndice) e outra considerando o ruído como sendo descrito por um banho térmico de osciladores de forma

$$f(t) = \int_0^\infty \rho(\omega) \cos[\omega t + \phi(\omega)] d\omega \quad (5.21)$$

onde  $\rho(\omega)$  é a densidade espectral do ruído e  $\phi(\omega)$  é um argumento aleatório, tal que  $0 \leq \phi(\omega) \leq 2\pi$ , dando o caráter estocástico à  $f(t)$  [16]. De fato, (5.21) está diretamente relacionada com (5.15). Neste último caso lançamos mão da média temporal (2.16).

O primeiro resultado importante é obtido quando o sistema tem um conjunto inicial de valores com  $\langle A(0) \rangle \neq 0$ . Isso implica que na violação de *mixing* haja uma corrente  $J = J_0 \kappa$ , considerando  $J_0 = \langle A(0) \rangle$ . Em outras palavras, o sistema decai até o valor  $J$  e persiste indefinidamente nesta situação, mesmo na ausência de campos externos, como uma "superfluidez". Efetivamente, isto é possível porque o sistema não atinge a entropia máxima (seção anterior).

No intuito de verificar essa efeito, desenvolvemos um cálculo numérico para obter  $R(t)$  a partir da expressão (5.7) e, conseqüentemente, para  $\langle A(t) \rangle$ , a partir de uma função memória do tipo:

$$\Gamma(t) = \frac{2\gamma}{\pi} \left[ \frac{\sin(\omega_2 t)}{t} - \frac{\sin(\omega_1 t)}{t} \right],$$

onde  $\omega_2$  é a frequência de corte do sistema e  $\omega_1 < \omega_2$  é um parâmetro. Note que, se  $\omega_1 = 0$  então temos difusão normal; ao passo que, se  $\omega_1 \neq 0$  temos superdifusão balística.

A Fig. 5.1 indica claramente que  $J$  tende a um valor  $J \sim 2$  para tempos suficientemente grandes. Este resultado permite concluir que a partícula balística perpassa o meio tal que a viscosidade deste deixa de influenciar seu movimento, em média. Evidentemente que a viscosidade pode ser relacionada à desordem estrutural ou química de um certo material. Neste caso, a partícula seguiria seu movimento sem que essas desordens as afetassem. Um fenômeno similar a este ocorre no transporte balístico em nanotubos de carbono [54]-[56].

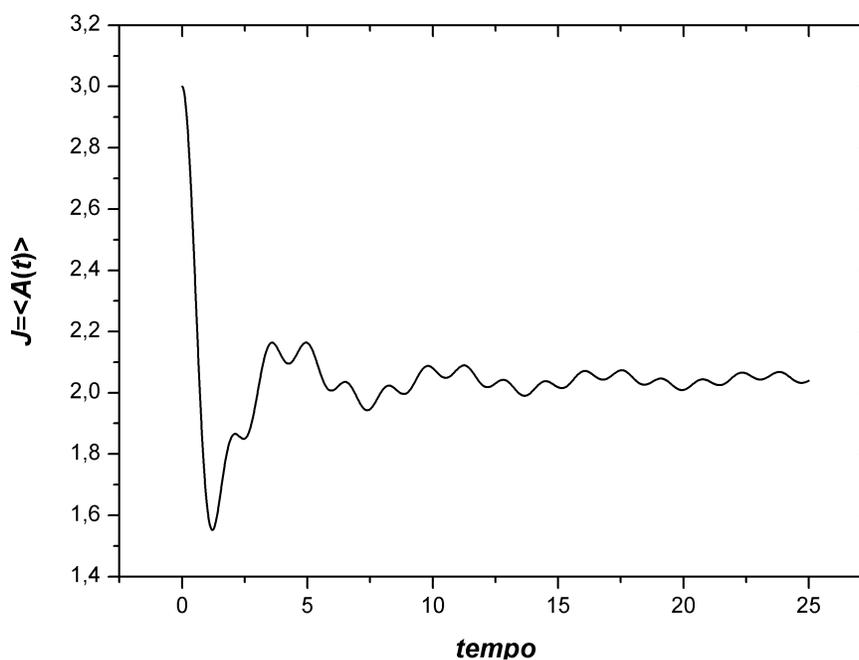


Figura 5.1: Solução numérica para  $J = \langle A(t) \rangle$  em função de  $t$ . Onde  $\langle A(0) \rangle = 3$ ,  $\gamma = 1$ ,  $\omega_1 = 1$  e  $\omega_2 = 4$ . As unidades aqui utilizadas são arbitrárias.

Seja  $P[A(0)]$  uma distribuição par deslocada da origem, p.ex., uma distribuição de Laplace, ou mesmo uma  $\delta$  de Dirac,  $\delta(A(0) - A_0)$ . A partir de suas médias iniciais,  $\langle A(0) \rangle$ ,  $\langle A^2(0) \rangle$ ,  $\langle A^3(0) \rangle$  e  $\langle A^4(0) \rangle$ , e da solução numérica de  $R(t)$ , obtivemos as médias em um instante  $t$  qualquer. Comparamos estas médias com as de uma distribuição gaussiana e com as de distribuições iniciais iguais (respectivamente, FDP de Laplace e  $\delta$  de Dirac), evidentemente

que com os seus parâmetros devidamente corrigidos a partir da variância. Os valores das médias finais convergiram exatamente para os valores das médias gaussianas; como se a partir de uma distribuição inicial simétrica, deslocada da origem e de comportamento qualquer evoluisse para uma gaussiana, também deslocada da origem (centrada em  $\langle A(t) \rangle \neq \langle A(0) \rangle$ ). De fato, não podemos afirmar que o perfil final para o qual o sistema evolui seja gaussiano, visto que os únicos dados que podemos extrair são as médias.

No entanto, podemos calcular a obliquidade (*skewness*), que mede o grau de assimetria de uma distribuição, que é definida por

$$\gamma_1(t) \equiv \frac{\langle A^3(t) \rangle - \langle A(t) \rangle [3\sigma_A^2(t) + \langle A(t) \rangle^2]}{\sigma_A^3}. \quad (5.22)$$

Substituindo (5.13), (5.17) e (5.19) diretamente em (5.22), obtemos

$$\gamma_1(t) = 0.$$

Portanto, as distribuições mantêm-se simétricas, apesar de evoluírem para um comportamento distinto do inicial. O que não ocorre para distribuições iniciais assimétricas, que permanecem assimétricas.

Considerando uma distribuição inicial  $P_0 = P[A(0)]$  tal que as médias ímpares sejam nulas, i.e.,  $\langle A^{2j+1}(0) \rangle = 0$  com  $j = 0, \dots, n$ . Vamos verificar se a FDP alcança o limite termodinâmico com um comportamento não-gaussianização e, se isso ocorrer, sob quais condições. Para tanto, faremos uso do indicador não-gaussiano unidimensional, definido por

$$\eta(t) \equiv \frac{\langle A^4(t) \rangle}{3 \langle A^2(t) \rangle^2} - 1, \quad (5.23)$$

tal que, se  $P[A(t)]$  for gaussiana, então  $\eta(t)$  deve ser nulo. Do contrário,  $\eta(t) \neq 0$ , será não-gaussiano. Esse indicador surgiu primeiramente com o trabalho de Rahman [60] sobre

correlações no movimento de átomos em argônio líquido. De fato, podemos relacionar  $\eta(t)$  com a idéia de *kurtosis* [21].

Substituindo (5.18) e (5.20) em (5.23), vem que

$$\eta(t) = \frac{\langle A^4(0) \rangle R^4(t) + 3 \langle A^2 \rangle_{eq}^2 [1 - R^2(t)]^2 + 6 \langle A^2(0) \rangle \langle A^2 \rangle_{eq} [1 - R^2(t)] R^2(t)}{3 \langle A^2(0) \rangle^2 R^4(t) + 3 \langle A^2 \rangle_{eq}^2 [1 - R^2(t)]^2 + 6 \langle A^2(0) \rangle \langle A^2 \rangle_{eq} [1 - R^2(t)] R^2(t)} - 1. \quad (5.24)$$

Este resultado nos permite analisar inúmeras situações de gaussianização (ou distribuições similares) em todos os regimes difusivos. A exemplo disso, para qualquer difusão com  $\nu < 1$  observe que tanto para subdifusão quanto difusão normal ou superdifusão lenta a distribuição de probabilidade para  $A(t \rightarrow \infty)$  será gaussiana, o que é assegurado pelo TCL<sup>2</sup>, e conseqüentemente  $\eta(t \rightarrow \infty) = 0$ . Basta fazer  $R(t \rightarrow \infty) = 0$  em (5.24).

A partir de (5.23) aplicada à distribuição inicial, obtemos o indicador de não-gaussianização:

$$\eta(0) = \frac{\langle A^4(0) \rangle}{3 \langle A^2(0) \rangle^2} - 1.$$

Neste caso, p.ex., para uma distribuição inicialmente exponencial teremos  $\eta(0) = 2$ ; para uma distribuição de Laplace,  $\eta(0) = 1$ , e para uma distribuição de Poisson,  $\eta(0) = 1/(3\gamma)$  (com  $\gamma$  sendo a constante de Euler-Mascheroni) [21].

Vamos agora expressar  $\eta(t)$  em termos das condições iniciais e de  $\langle A^2(t) \rangle$ . A partir de (5.18) podemos escrever  $R^2(t)$  como sendo

$$R^2(t) = \frac{\langle A^2(t) \rangle - \langle A^2 \rangle_{eq}}{\langle A^2(0) \rangle - \langle A^2 \rangle_{eq}}. \quad (5.25)$$

É importante observar que a variância é descrita apenas em termos de  $A(t)$  quadrático médio ( $\sigma^2(t) = \langle A^2(t) \rangle$ ).

---

<sup>2</sup>O que irá diferenciar um caso do outro será a velocidade de convergência para a gaussiana.

Substituindo (5.25) em (5.24) e escrevendo  $\langle A^4(0) \rangle$  em termos de  $\langle A^2(0) \rangle$  e  $\eta(0)$ , chegamos a

$$\eta(t) = \frac{\eta(0)}{[\eta(0) + 1] \varepsilon^2(t) + 2\varepsilon(t) + 1}, \quad (5.26)$$

onde

$$\varepsilon(t) = \frac{1 - \frac{\langle A^2(t) \rangle}{\langle A^2(0) \rangle}}{\frac{\langle A^2(t) \rangle}{\langle A^2 \rangle_{eq}} - 1}$$

A partir da expressão (5.26) podemos desenvolver uma boa estimativa sobre a distribuição de um sistema ao alcançar o limite termodinâmico, conhecendo apenas a FDP inicial e  $\langle A^2(t) \rangle$ .

Nos processos balísticos, substituindo (5.25) em (5.14) com  $\langle A^2(0) \rangle > \langle A^2 \rangle_{eq}$

$$\langle A^2 \rangle_{eq} < \langle A^2(t \rightarrow \infty) \rangle \leq \langle A^2(0) \rangle.$$

A partir desta condição, note que  $\varepsilon(t) \geq 0$ . Ocorrendo o caso limite, quando  $\langle A^2(t \rightarrow \infty) \rangle = \langle A^2(0) \rangle$ , haverá uma similaridade entre as distribuições final e inicial do sistema, i.e.,  $\eta(t \rightarrow \infty) = \eta(0)$ . O que é esperado, já que o sistema não irá interagir com o meio. Note ainda que, mesmo com  $\langle A^2(0) \rangle < \langle A^2 \rangle_{eq}$  estes resultados serão preservados. Além disso, se o sistema balístico inicialmente possuir uma FDP gaussiana,  $\eta(0) = 0$ , imediatamente  $\eta(t \rightarrow \infty)$  também será nulo, adquirindo um comportamento similar ao gaussiano. Como já discutimos anteriormente, não podemos afirmar que a distribuição evoluirá para um perfil exatamente gaussiano, visto que outras distribuições possuem *kurtosis* nula, apesar de serem raras.

Caso a FDP inicialmente seja não-gaussiana com  $\langle A^2(0) \rangle \neq \langle A^2 \rangle_{eq}$ , o comportamento em  $t \rightarrow \infty$  será não-gaussiano e distinto do inicial, caso  $\langle A^2(t \rightarrow \infty) \rangle \neq \langle A^2(0) \rangle$ .

A Fig. 5.2 representa a solução numérica da evolução do indicador não-gaussiano no tempo, partindo de uma distribuição de Laplace, tal que  $\eta(0) = 1$ . Observe que  $\eta(t)$  atinge um mínimo com valor igual ao da distribuição de Poisson, porém não evolui para um perfil gaussiano, estabilizando em  $\eta(t \rightarrow \infty) \sim 0,6$ .

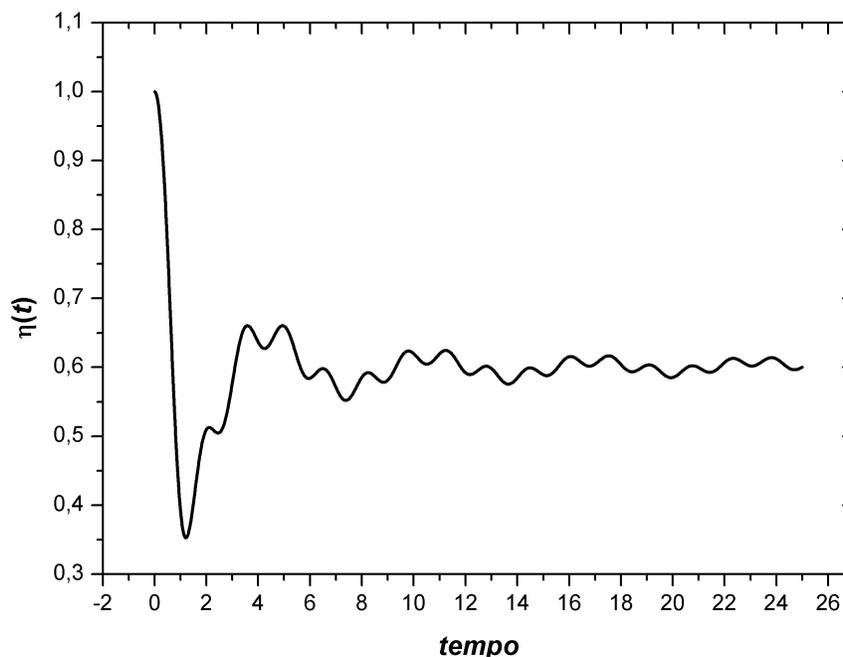


Figura 5.2: Solução numérica para  $\eta(t)$  em função de  $t$ , considerando inicialmente uma função de distribuição de Laplace com  $\eta(0) = 1$ .

Com isso, demonstramos que – para o transporte balístico – se a distribuição inicial for gaussiana a distribuição de probabilidade no limite termodinâmico será uma distribuição similar à gaussiana. Aliás, em qualquer instante  $t$ . Do contrário, caso a distribuição de probabilidade inicial para  $A(0)$  seja não-gaussiana, a distribuição de probabilidade evoluirá para um perfil também não-gaussiana, porém assumindo uma distribuição distinta da inicial, caso  $\langle A^2(t \rightarrow \infty) \rangle \neq \langle A^2(0) \rangle$ . Sendo que, em todos os casos simétricos, a FDP evolui para um comportamento simétrico, ou seja,  $\gamma_1(t \rightarrow \infty) = 0$ .

Desde que a distribuição no limite termodinâmico seja não-gaussiana, note que a entropia

$$S = -k_B \int \ln P(A) dA$$

---

não atinge um máximo. De fato, este resultado concorda com o obtido na seção anterior.

Evidentemente que o TCL (visto no capítulo 2) não pode ser aplicado aos condutores balísticos, visto que estes são extremamente sensíveis às condições iniciais devido à persistência da função memória, fazendo deste um sistema fortemente correlacionado. Em outras palavras, a variável estocástica  $A$ , apesar de ser identicamente distribuída, ela não é uma variável independente, o que afeta uma das condições do TCL.

## Capítulo 6

# Conclusão

Neste trabalho partimos de um sistema estocástico unidimensional desprovido de forças externas, levando em conta tanto processos markovianos quanto não-markovianos. Com isso estudamos a equação de Langevin normal (3.8) e generalizada (4.1) desenvolvendo um estudo sistemático a partir de ruídos brancos e coloridos, demonstrando – por conseguinte – a primeira versão do teorema de flutuação-dissipação (3.11) e a sua generalização (4.11).

Apresentamos uma breve discussão sobre os regimes difusivos existentes e estabelecemos suas relações tanto com a função correlação de velocidades e da função memória. Em seguida apresentamos o regime balístico, que foi o principal mecanismo de transporte discutido nesta dissertação.

Entretanto, visando um melhor tratamento a respeito desse transporte, expomos sucintamente as relações de *mixing* e ergodicidade no segundo capítulo. Além disso, desenvolvemos uma demonstração para o TCL, de modo a expor sob quais condições ele pode ser aplicado.

Finalmente, demonstramos a partir dos resultados precedentes, que o transporte balístico apresenta características demasiadamente importantes. Vimos que a violação da condição

de *mixing* leva a várias situações observadas na natureza, mais precisamente em sistemas complexos. Com a violação de *mixing* verificamos a violação de ergodicidade, violação do TFD e a validade da segunda lei da termodinâmica, embora a entropia não atinja um máximo, associando este fato à uma possível formação de padrão espontânea. De fato, os processos balísticos são intensamente influenciados pela memória, tanto que a violação da condição de *mixing* ocorre. Essa violação na condição de *mixing*, por sua vez, é responsável pela existência de uma corrente residual em conduções com  $\langle A(0) \rangle \neq 0$ . Além disso, a conservação de simetria e possível gaussianização para sistemas balísticos com distribuições simétricas deslocadas da origem. No entanto, para distribuições pares (simétricas centradas na origem), o *mixing* gera uma não-gaussianização, caso a distribuição inicial seja não-gaussiana com  $\langle A^2(0) \rangle \neq \langle A \rangle_{eq}$ , adquirindo um perfil distinto do inicial quando  $\langle A^2(t \rightarrow \infty) \rangle \neq \langle A^2(0) \rangle$ . Além disso, o TCL não pode ser aplicado aos sistemas balísticos, visto que a condição de *mixing* faz com que estes sistemas sejam fortemente correlacionados.

---

# Apêndice

Considerando expressão (5.2),

$$A(t) = A(0)R(t) + \int_0^t f(t')R(t-t')dt', \quad (\text{A.1})$$

e elevando esta expressão ao quadrado, onde  $f(t)$  é a força aleatória e o comutador  $[A(0), R(t)] = 0$ , chegamos a

$$\begin{aligned} A^2(t) = & A^2(0)R^2(t) + \int_0^t \int_0^t f(t')f(t'')R(t-t')R(t-t'')dt'dt'' + \\ & + 2A(0)R(t) \int_0^t f(t')R(t-t')dt'. \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Multiplicando (A.2) por (A.1), vem que

$$\begin{aligned} A^3(t) = & A^3(0)R^3(t) + 3A(0)R(t) \int_0^t \int_0^t f(t')f(t'')R(t-t')R(t-t'')dt'dt'' + \\ & + 3A^2(0)R^2(t) \int_0^t f(t')R(t-t')dt' + \\ & + \int_0^t \dots \int_0^t f(t')\dots f(t''')R(t-t')\dots R(t-t''')dt'\dots dt'''. \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Elevando (A.2) ao quadrado, obtemos

$$\begin{aligned}
A^4(t) &= A^4(0) R^4(t) + \\
&+ \int_0^t \dots \int_0^t f(t') \dots f(t^{iv}) R(t-t') \dots R(t-t^{iv}) dt' \dots dt^{iv} + \\
&+ 6A^2(0) R^2(t) \int_0^t \int_0^t f(t') f(t'') R(t-t') R(t-t'') dt' dt'' + \tag{A.4} \\
&+ 4A(0) R(t) \int_0^t \dots \int_0^t f(t') \dots f(t''') R(t-t') \dots R(t-t''') dt' \dots dt''' + \\
&+ 4A^3(0) R^3(t) \int_0^t f(t') R(t-t') dt'.
\end{aligned}$$

Então, tomando a média sobre o ensemble em (A.1), (A.2), (A.3) e (A.4) e lembrando que  $A(0)$  e  $f(t)$  são independentes entre si, com  $\langle f(t) \rangle = 0$ , temos que

$$\langle A(t) \rangle = \langle A(0) \rangle R(t), \tag{A.5}$$

$$\langle A^2(t) \rangle = \langle A^2(0) \rangle R^2(t) + \int_0^t \int_0^t \langle f(t') f(t'') \rangle R(t-t') R(t-t'') dt' dt'', \tag{A.6}$$

$$\begin{aligned}
\langle A^3(t) \rangle &= \langle A^3(0) \rangle R^3(t) + 3 \langle A(0) \rangle R(t) \int_0^t \int_0^t \langle f(t') f(t'') \rangle R(t-t') R(t-t'') dt' dt'' \\
&\tag{A.7}
\end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}
\langle A^4(t) \rangle &= \langle A^4(0) \rangle R^4(t) + \tag{A.8} \\
&+ \int_0^t \dots \int_0^t \langle f(t') \dots h(t^{iv}) \rangle R(t-t') \dots R(t-t^{iv}) dt' \dots dt^{iv} + \\
&+ 6 \langle A^2(0) \rangle R^2(t) \int_0^t \int_0^t \langle h(t') h(t'') \rangle R(t-t') R(t-t'') dt' dt''.
\end{aligned}$$

Note que a média  $\mu_3 = \langle f(t') f(t'') f(t''') \rangle = 0$  e pode ser verificada de modo não muito laborioso quando, p.ex., assumimos um ruído descrito por 5.21. A média  $\mu_4 = \langle h(t') h(t'') h(t''') h(t^{iv}) \rangle$ , que aparece em (A.8), pode ser resolvida utilizando a seguinte re-

lação [61]

$$\begin{aligned} \mu_4 = & \langle h(t') h(t'') \rangle \langle h(t''') h(t^{iv}) \rangle + \langle h(t') h(t''') \rangle \langle h(t'') h(t^{iv}) \rangle + \\ & + \langle h(t') h(t^{iv}) \rangle \langle h(t'') h(t''') \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

De fato, isso pode ser demonstrado a partir de (A.9) também.

Assim, podemos reescrever (A.8) como

$$\begin{aligned} \langle A^4(t) \rangle = & \langle A^4(0) \rangle R^4(t) + \\ & + \left[ \int_0^t \int_0^t C_f(t' - t'') R(t - t') R(t - t'') dt' dt'' \times \right. \\ & \times \left. \int_0^t \int_0^t C_f(t''' - t^{iv}) R(t - t''') R(t - t^{iv}) dt''' dt^{iv} + \dots \right] + \\ & + 6 \langle A^2(0) \rangle R^2(t) \int_0^t \int_0^t C_f(t' - t'') R(t - t') R(t - t'') dt' dt''. \end{aligned}$$

onde as reticências correspondem a outros dois produtos de integrais tal qual o produto de integrais imediatamente anterior, contudo com índices sobrescritos trocados.

Entretanto, vimos na seção 4.2 que

$$\int_0^t \int_0^t C_f(t' - t'') R(t - t') R(t - t'') dt' dt'' = \langle A^2 \rangle_{eq} [1 - R^2(t)].$$

Finalmente, (A.8) pode ser reescrita como

$$\langle A^4(t) \rangle = \langle A^4(0) \rangle R^4(t) + 3 \langle A^2 \rangle_{eq}^2 [1 - R^2(t)]^2 + 6 \langle A^2(0) \rangle \langle A^2 \rangle_{eq} [1 - R^2(t)] R^2(t), \quad (\text{A.11})$$

(A.7) como

$$\langle A^3(t) \rangle = \langle A^3(0) \rangle R^3(t) + 3 \langle A(0) \rangle \langle A^2 \rangle_{eq} [1 - R^2(t)] R(t), \quad (\text{A.12})$$

(A.6) como

$$\langle A^2(t) \rangle = \langle A^2(0) \rangle R^2(t) + \langle A^2 \rangle_{eq} [1 - R^2(t)] \quad (\text{A.13})$$

e (A.5) como

$$\langle A(t) \rangle = \langle A(0) \rangle R(t). \quad (\text{A.14})$$

## Referências Bibliográficas

- [1] Fick, A. On liquid diffusion, *Phil. Mag.* **10**, 30 (1855).
- [2] Einstein, A. *in: Investigations on the theory of the brownian movement* (Dover Publications, New York, 1956).
- [3] Sutherland, W. A dynamical theory of diffusion for non-electrolytes and the molecular mass of albumin, *Phil. Mag.* **9**, 781 (1905).
- [4] Long, F. A., Bagley, E. & Wilkens, J. Anomalous diffusion of acetone into cellulose acetate, *J. Chem. Phys.* **21**, 1412 (1953).
- [5] Bouchaud, J. P. & Georges, A. Anomalous diffusion in disordered media – statistical mechanisms, models and physical applications. *Phys. Rep.* **195**, 127 (1990).
- [6] Shlesinger, M. F., Zaslavsky, G. M. & Klafter, J. Strange kinetics. *Nature* **363**, 31 (1993).
- [7] Scher, H., Shlesinger, M. F. & Bendler, J. T. Time-scale invariance in transport and relaxation. *Phys. Today* **44**, 26 (1991).
- [8] Havlin, S., Bunde, A. & Stanley, H. E. Anomalous ballistic diffusion. *Phys. Rev. B* **34**, 445 (1986).

- 
- [9] Costa, I. V. L. *in: Inconsistência do teorema de flutuação-dissipação para a superdifusão rápida* (Dissertação de Mestrado, Brasília, 2002).
- [10] Costa, I. V. L., Morgado, R., Lima, M. V. B. T. & Oliveira, F. A. The Fluctuation-Dissipation Theorem fails for fast superdiffusion. *Europhys. Lett.* **63**, 173 (2003).
- [11] Andersson, J. O., Mattsson, J. & Svedlindh, P. Monte-Carlo studies of Ising spin-glass systems – aging behavior and crossover between equilibrium and nonequilibrium dynamics. *Phys. Rev. B* **46**, 8297 (1992).
- [12] Grigera, T. S. & Israeloff, N. E. Observation of fluctuation-dissipation-theorem violations in a structural glass. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5038 (1999).
- [13] Morgado, R. *in: Difusão e tempo de escape para um sistema com memória de longo alcance* (Dissertação de Mestrado, Brasília 2001).
- [14] Oliveira, F. A., Morgado, R., Dias, C., Batrouni, G. G. & Hansen, A. Comment on "Non-stationarity induced by long-time noise correlations in the Langevin equation". *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5839 (2001).
- [15] Oliveira, F. A., Morgado, R., Lima, M. V. B. T., Mello, B. A., Hansen, A. & Batrouni, G. G. Comment on "Dynamical foundations of nonextensive statistical mechanics". *Phys. Rev. Lett.* **90**, 218901 (2003).
- [16] Morgado, R., Oliveira, F. A., Batrouni, G. G. & Hansen, A. Relation between anomalous and normal diffusion in systems with memory. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 100601 (2002).
- [17] Morgado, R. *in: Efeitos de memória em processos estocásticos* (Tese de Doutorado, Brasília, 2004).
-

- 
- [18] Vainstein, M. H. *in: Conjectura de mobh: Processos difusos em sistemas desordenados* (Dissertação de Mestrado, Brasília, 2003).
- [19] Vainstein, M. H., Costa, I. V. L. & Oliveira, F. A. Mixing, ergodicity and the fluctuation-dissipation theorem in complex systems, cond-mat/0501448 (2005).
- [20] Papoulis, A. *in: Probability, random variables, and stochastic processes* (McGraw-Hill, New York, 1991).
- [21] Abramowitz, M. & Stegun, I. A. *in: Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables* (Dover Publications, New York, 1972).
- [22] Feynman, R. P. Space-time approach to non-relativistic quantum mechanics. *Rev. Mod. Phys.* **20**, 367 (1948).
- [23] Feynman, R. P. & Hibbs, A. R. *Quantum Mechanics and Path Integrals* (McGraw-Hill, New York, 1965).
- [24] Onsager, L. & Machlup, S. Fluctuations an irreversible processes. *Phys. Rev.* **91**, 1505 (1953).
- [25] Machlup, S. & Onsager, L. Fluctuation and irreversible processes. 2 systems with kinetic energy. *ibid.* **91**, 1512 (1953).
- [26] Khintchine, A. Y. *Rec. Math. [Mat. Sbornik] N.S.* **2**, 79 (1937).
- [27] Lévy, P. Calcul des probabilités – sur le mouvement Brownien dependant de plusieurs parametres. *Cr. Hebd. Acad. Sci.* **220**, 420 (1945).
- [28] Mandelbrot, B. & Van Ness, J.W. Fractional Brownian motion, fractional noises and applications. *SIAM Rev.* **10**, 7 (1968).
-

- 
- [29] Brown, R. A brief account of microscopical observations made in the months of june, july, and august, 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies. *Phil. Mag.* **4**, 161 (1828).
- [30] Brown, R. Additional remarks on active molecules. *Phil. Mag.* **6**, 161 (1829).
- [31] Nelson, E. *in: Dynamical theories of brownian motion* (Princeton University Press, Princeton, 2001).
- [32] Bachelier, L. *in: Théorie de la Spéculation* (Tese de Doutorado, Paris, 1900).
- [33] Smoluchowski, M.V. *in The limits of validity of the second law of thermodynamics. Lectures on "the kinetic theory of matter and electricity"* (Krakauer Ber., Leipzig, 1913).
- [34] Ornstein, L.S. *Versl. Acad. Amst.* **26**, 1005 (1917).
- [35] Uhlenbeck, G.E. & Goudsmit, S. *Phys. Rev.* **34**, 145 (1929).
- [36] Uhlenbeck, G.E. & Ornstein, L.S. On the theory of the brownian motion. *Phys. Rev.* **36**, 823 (1930).
- [37] Wang, M.C. & Uhlenbeck, G.E. *Rev. Mod. Phys.* **17**, 323 (1945).
- [38] Langevin, P. Sur la théorie du mouvement brownien. *C. R. Acad. Sci.* **146**, 530 (1908).
- [39] Doob, J. L. *in: Stochastic Processes* (John Wiley & Sons, New York, 1990).
- [40] Mori, H. Transport collective motion and brownian motion. *Prog. Theor. Phys.* **33**,423 (1965).
- [41] Kubo, R. Fluctuation-dissipation theorem. *Rep. Prog. Phys.* **29**, 255 (1966).
-

- 
- [42] Lee, M. H. Generalized Langevin equation and recurrence relations. *Phys. Rev. E* **62**, 1769 (2000).
- [43] Lee, M. H. Heisenberg, Langevin, and current equations via the recurrence relations approach. *Phys. Rev. E* **61**, 3571 (2000).
- [44] Srokowski, T. Nonstationarity induced by long-time noise correlations in the Langevin equation. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2232 (2000).
- [45] Bao, J. D. Anomalous transport in unbound and ratchet potentials. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 016124 (2004).
- [46] Gadomski, A., Siodmiak, J., Santamaria-Holek, I., Rubi, J. M. & Ausloos, M. Kinetics of growth process controlled by mass-convective fluctuations and finite-size curvature effects, *Physica B* **36**, 1537 (2005).
- [47] Bao, J.D. & Zhuo, Y. Z. Ballistic diffusion induced by a thermal broadband noise. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 138104 (2003).
- [48] Baskin, E. & Iomin, A. Superdiffusion on a comb structure. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 120603 (2004).
- [49] Toussaint, R., Helgesen, G. & Flekkoy, E. G. Dynamic roughening and fluctuations of dipolar chains. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 108304 (2004).
- [50] Vainstein, M. H., Costa, I. V. L., Morgado, R. & Oliveira, F. A. Non-exponential behavior for anomalous diffusion, cond-mat/0501522 (2005).
- [51] Oshanin, G., Klafter, J. & Urbakh, M. Molecular motor with a built-in escapement device. *Europhys. Lett.* **68**, 26 (2004).
-

- 
- [52] Lohmann, C., Myhr, K. L. & Wong, R. O. L. Transmitter-evoked local calcium release stabilizes developing dendrites. *Nature* **418**, 177 (2002).
- [53] de Picciotto, R., Stormer, H. L., Pfeiffer, L. N., Baldwin, K. W. & West, K. W. Four-terminal resistance of a ballistic quantum wire. *Nature* **411**, 51 (2001).
- [54] White, C. T. & Todorov, R. N. Nanotubes go ballistic. *Nature* **411**, 649 (2001).
- [55] White, C.T. & Todorov, T. N. Carbon nanotubes as long ballistic conductors. *Nature* **393**, 240 (1998).
- [56] Liang, W. J., Bockrath, M., Bozovic, D., Hafner, J. H., Tinkham, M. & Park, H. Fabry-Perot interference in a nanotube electron waveguide. *Nature* **411**, 665 (2001).
- [57] Bulashenko, O. M., Mateos, J., Pardo, D., Gonzalez, T., Reggiani, L. & Rubi, J. M. Electron-number statistics and shot-noise suppression by Coulomb correlation in nondegenerate ballistic transport. *Phys. Rev. B* **57**, 1366 (1998).
- [58] Shinbrot, T. & Muzzio, F. J. Noise to order. *Nature* **410**, 254 (2001).
- [59] Turing, A. M. The chemical basis of morphogenesis. *Phil. Trans. Roy. Soc. B* **237**, 37 (1952).
- [60] Rahman, A. Correlations in the motion of atoms in liquid argon. *Phys. Rev.* **136**, A405 (1964).
- [61] Van Kampen, N. G. *in: Stochastic Processes in Physics and Chemistry* (North-holland Personal, Amsterdam, 1990).
-

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)