

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

TESE DE DOUTORADO

*Termoestatística para Sistemas Complexos:
um estudo analítico e computacional de
sistemas não-extensivos*

Mauricio de Souza Ribeiro

Orientado por Fernando Dantas Nobre

Tese apresentada ao Centro Brasileiro
de Pesquisas Físicas como requisito
para a obtenção do título de Doutor
em Física.

Rio de Janeiro
28 de Novembro de 2016

Às raízes,
que sustentam a árvore da vida.

Agradecimentos

À minha mãe, Conceição, ao meu pai, Paulo César, e às minhas irmãs, Izadora e Lara, por sustentarem os sonhos e os compartilharem.

À Giovana, por ser a definição de companheirismo, amor e cumplicidade. Aos seus familiares e amigos, que se tornaram meus.

A Fernando Nobre, pelo exemplo, amizade, orientação, ensinamentos e paciência durante estes seis anos.

Aos professores Constantino Tsallis, Evaldo Curado, Sílvio Duarte e Rênio Mendes pelos ensinamentos e oportunidades.

Aos funcionários da TEO, Almério e Elizabeth, do INCT, Cláudia, da CFC, Ricardo e Elisabete, por sempre facilitarem o caminho e se mostrarem prestativos.

À família que escolhi: Diego Peçanha, Douglas de Almeida, Fabrício Borghi, Francisco Neto, Felipe de Castro, Jader Moreira, João Paulo Corrêa, John Wester, Lucas Fernandes, Luisa Scudeller, Júnior Toniato, Bruno de Paula, Katianne Alcântara, Lucas Sigaud, Natalia Ferreira e Rodrigo Sacramento, (com qualquer permutação entre os nomes). Aos amigos espalhados pelo mundo que, mesmo longe, merecem destaque na minha vida.

Aos amigos do CBPF (que aqui estão ou passaram).

Aos amigos do Modal Asset e do Banco Modal.

À família do Guanabara Rugby.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro nos primeiros anos deste trabalho.

Aos desenvolvedores dos softwares livres.

*Se eu soubesse antes
o que sei agora
erraria tudo
exatamente igual!*

Surfando Karmas & DNA
Engenheiros do Hawaii

Resumo

Desde sua introdução, a mecânica estatística se apresenta como uma teoria bem sucedida na conexão entre as descrições microscópica e macroscópica, contribuindo para o entendimento de uma grande variedade de fenômenos naturais, artificiais e sociais. Partindo da mecânica (clássica, quântica ou relativística) e incorporando alguns conceitos da teoria de probabilidades, a mecânica estatística nos leva à termodinâmica. Descrições intermediárias, onde aspectos mesoscópicos são considerados, podem envolver equações mestra, de Langevin ou de Fokker-Planck lineares ou não-lineares. As equações de Fokker-Planck não-lineares são grandes candidatas à descrição dos processos difusivos anômalos. Introduzidas, inicialmente, no estudo da difusão em meios porosos, estas equações foram generalizadas para diversas aplicações. Um resultado importante foi a prova do Teorema H neste contexto, permitindo que essas equações sejam associadas diretamente com formas entrópicas generalizadas, ou seja, que podem descrever diversos sistemas complexos. Neste trabalho, apresentamos resultados da mecânica estatística e da termodinâmica de alguns sistemas não-extensivos, buscando aplicações de entropias não-aditivas à sistemas físicos. Utilizando como modelo um sistema de partículas interagentes em movimento superamortecido, derivamos a equação de Fokker-Planck não-linear que descreve sua dinâmica ao nível mesoscópico. Comparando os resultados analíticos com os obtidos através de simulações, investigamos o efeito do potencial de interação entre as partículas e do potencial externo ao qual estão sujeitas, mostrando as distribuições de probabilidades, entropia e outras medidas relevantes. Concluimos que o procedimento independe da forma desses potenciais, sugerindo uma universalidade e permitindo que tal descrição seja aplicada à diferentes sistemas, tais como vórtices em supercondutores do tipo-II, plasmas empoeirados e fluidos complexos. Partindo da descrição mesoscópica, dada pela equação de Fokker-Planck, conseguimos construir uma descrição macroscópica, ou seja, mostrar a existência de uma termodinâmica para sistemas não-extensivos. Além disto, uma vez que o formalismo é válido para toda a evolução temporal de tais sistemas, conseguimos obter, para casos cuja distribuição de probabilidades é conhecida analiticamente, uma termostatística temporal, em outras palavras, uma descrição termodinâmica fora do equilíbrio.

Abstract

Since its introduction, statistical mechanics is presented as a successful theory on the connection between the microscopic and macroscopic descriptions, contributing to the understanding of a wide variety of natural, artificial and social phenomena. Starting from mechanics (classical, quantum, or relativistic) and incorporating some concepts of probability theory, statistical mechanics leads to thermodynamics. Intermediate descriptions, where mesoscopic aspects are considered, may involve master, Langevin and Fokker-Planck equations, linear or nonlinear. The nonlinear Fokker-Planck equations are good candidates for describing anomalous diffusive processes. Introduced, initially, for diffusion in porous media, these equations have been generalized for further applications. One important result was the proof of the H-theorem in this context, allowing these equations to be directly associated with generalized entropic forms, *i.e.*, those that could describe several complex systems. In this work, we present results of statistical mechanics and thermodynamics of some nonextensive systems, searching for applications of nonadditive entropies to physical systems. Using as a model the system of interacting particles under overdamped motion, we derive the nonlinear Fokker-Planck equation that describes its dynamics at the mesoscopic level. Comparing the analytical results with those obtained from simulations, we investigate the effects of the particle-particle interactions and of the external potential, to which they are subjected, showing the probability distributions, entropy and other relevant measures. We conclude that this procedure is independent of the form of these potentials, suggesting a universality and that such a description should be applied to different systems such as type-II superconducting vortices, dusty plasmas, and complex fluids. From the mesoscopic description, given by the Fokker-Planck equation, we can construct a macroscopic description, showing the existence of a thermodynamics for nonextensive systems. Furthermore, since the formalism is valid for the whole time evolution of such systems, we can obtain, for the cases where the probability distribution is known analytically, a time-dependent thermostatistics, in other words, an out-of-equilibrium thermodynamic description.

Lista de Abreviaturas

BG: Boltzmann-Gibbs

DM: dinâmica molecular

EFP: equação de Fokker-Planck

EFPs: equações de Fokker-Planck

EFPNL: equação de Fokker-Planck não-linear

EFPNLs: equações de Fokker-Planck não-lineares

EM: equação mestra

EMNL: equação mestra não-linear

ME: mecânica estatística

MEBG: mecânica estatística de Boltzmann-Gibbs

MENE: mecânica estatística não-extensiva

Lista de Publicações

1. M. S. Ribeiro and F. D. Nobre, *Nonequilibrium effective temperature in nonextensive statistical mechanics applications*. Em redação.
2. M. S. Ribeiro, G. A. Casas, F. D. Nobre, *Multi-diffusive nonlinear Fokker-Planck equation*, Journal of Physics A **50**, 065001 (2017).
3. M. S. Ribeiro and F. D. Nobre, *Repulsive particles under a general external potential: Thermodynamics by neglecting thermal noise*, Phys. Rev. E **94**, 022120 (2016).
4. M. S. Ribeiro, G. A. Casas, F. D. Nobre, *Second law and entropy production in a nonextensive system*, Phys. Rev. E **91**, 012140 (2015).
5. G. A. Mendes, M. S. Ribeiro, R. S. Mendes, E. K. Lenzi, F. D. Nobre, *Nonlinear Kramers equation associated with non-extensive statistical mechanics*, Phys. Rev. E **91**, 052106 (2015).
6. M. S. Ribeiro, C. Tsallis, F. D. Nobre, *Probability distributions and associated non-linear Fokker-Planck equation for the two-index entropic form $S_{q,\delta}$* , Phys. Rev. E **89**, 052135 (2014).
7. M. S. Ribeiro, F. D. Nobre, E. M. F. Curado, *Comment on “Vortex distribution in a confining potential”*, Phys. Rev. E **90**, 026101 (2014).
8. M. S. Ribeiro, C. Tsallis, F. D. Nobre, *Probability distributions extremizing the non-additive entropy S_δ and stationary states of the corresponding nonlinear Fokker-Planck equation*, Phys. Rev. E **88**, 052107 (2013).
9. M. S. Ribeiro, F. D. Nobre, E. M. F. Curado, *Overdamped motion of interacting particles in general confining potentials: time-dependent and stationary-state analyses*, Eur. Phys. J. B **85**, 309 (2012).
10. M. S. Ribeiro, F. D. Nobre, E. M. F. Curado, *Time evolution of interacting vortices under overdamped motion*, Phys. Rev. E **85**, 021146 (2012).*

11. M. S. Ribeiro, F. D. Nobre, E. M. F. Curado, *Classes of N-Dimensional Nonlinear Fokker-Planck Equations Associated to Tsallis Entropy*, Entropy, **13**, 1928 (2011).*

* Publicações associadas à dissertação de mestrado.

Lista de Figuras

3.1	Representação da evolução de uma cópia do sistema de partículas, com $N = 1000$ e dimensões $L_x = 280\lambda$ e $L_y = 20\lambda$, para diferentes tempos t . . .	29
3.2	Perfis de densidades para diferentes tempos t . Os símbolos correspondem a resultados das simulações, enquanto as linhas representam a distribuição da Equação (3.20).	31
3.3	(a) Colapso dos perfis de densidade em uma curva universal. (b) Evolução temporal do coeficiente $C(t)$. Os símbolos correspondem a resultados das simulações, enquanto as linhas representam os cálculos analíticos.	32
3.4	Segundo momento da distribuição. Os símbolos correspondem a resultados das simulações, enquanto as linhas representam os cálculos analíticos. . . .	33
4.1	Distribuição de probabilidades $P(x, t)$ para tempos típicos da evolução. Os gráficos na parte superior [(a) e (b)] correspondem ao potencial de Yukawa; na parte inferior [(c) and (d)] são para o potencial gaussiano. Os símbolos correspondem a resultados das simulações, enquanto que as linhas representam q -gaussianas com $q = 0$	44
4.2	Produto adimensional dos coeficientes temporais $B(t)$ e $\beta(t)$: (a) potencial de Yukawa; (b) potencial gaussiano. Os símbolos correspondem a resultados das simulações, enquanto as linhas representam os cálculos analíticos. . . .	45
4.3	(a) Colapso dos resultados de Yukawa das Figuras 4.1(a) e 4.1(b) em uma única curva universal. (b) Colapso dos dados para tempos típicos, para os três tipos de interações (i), (ii) e (iii), conforme descritas no texto.	46
4.4	Representação $\ln_0[P(x, t)/P(x, 0)]$ versus abcissas adimensionais. Na parte superior [Figuras (a) e (b)] exibimos resultados para o potencial de Yukawa, enquanto que na parte inferior [Figuras (c) e (d)], para o potencial gaussiano. Os símbolos correspondem a resultados das simulações, enquanto as linhas representam os cálculos analíticos.	48

4.5	Distribuição de probabilidades $P(x, t)$ para o potencial externo $\phi(x) = (\alpha x ^z)/z$, com $z = 4$ [painéis (a) e (b)], $z = 3$ [painéis (c) e (d)], e $z = 1,5$ [painéis (e) e (f)]. As linhas representam a distribuição aproximada proposta na Equação (4.15).	51
4.6	Comportamento temporal dos coeficientes $B(t)$ and $\beta(t)$ para $z = (4; 3; 1, 5)$: (a) $\lambda B(t)$ versus t ; (b) $\lambda^2 \beta(t)$ versus t . As linhas horizontais representam os valores dos coeficientes nos estados estacionários.	52
4.7	Curvas para $\ln_0[P(x, t)/P(x, 0)]$ versus abscissas adimensionais $(x /\lambda)^z$ para $z = 4$ (a), $z = 3$ (b) e $z = 1,5$ (c). Os símbolos correspondem a resultados das simulações, enquanto as linhas representam os cálculos analíticos.	53
5.1	(a) Transformações isotérmicas são exibidas no plano σ/λ^z (adimensional) versus $\alpha\lambda^z$ (unidades de energia) para valores típicos de z ; (b) O ciclo de Carnot $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow a$ é representado para o caso particular $z = 4$. . .	66
5.2	O ciclo de Otto é representado para o caso particular $z = 4$. A abscissa $\alpha\lambda^4$ apresenta dimensões de energia enquanto a ordenada σ/λ^4 é adimensional. . .	67
6.1	Evolução temporal para a entropia (linha preta pontilhada) e energia interna (linha vermelha tracejada) adimensionais.	80
6.2	Evolução temporal da temperatura efetiva adimensional.	83
6.3	Evolução temporal da energia livre de Helmholtz adimensional.	84

Conteúdo

1	Introdução	1
2	Aspectos gerais da dinâmica estocástica e da mecânica estatística não-extensiva	6
2.1	Equação mestra	7
2.2	Equação de Fokker-Planck	8
2.2.1	Equação de Fokker-Planck linear	8
2.2.2	Equação de Fokker-Planck não-linear	11
2.3	Mecânica estatística não-extensiva	13
2.4	Teorema H	15
2.5	Produção de entropia	18
2.6	Dinâmica molecular	20
3	Revisão sobre a evolução temporal de partículas interagentes e do conceito de temperatura efetiva	23
3.1	Sistema de partículas interagentes	24
3.2	Dinâmica molecular para os vórtices	28
3.3	Distribuições de densidade para as posições	30
3.4	Conceito de temperatura efetiva	33
4	Partículas interagentes em um potencial confinante não-harmônico	38
4.1	Introdução	39
4.2	Potencial externo harmônico	43
4.3	Potencial externo não-harmônico	47
4.4	Conclusão	52
5	Abordagem termodinâmica para partículas interagentes na ausência de ruído térmico em um potencial externo geral	56
5.1	Introdução	57

5.2	Estado estacionário e temperatura efetiva	60
5.3	A primeira lei e a equação de estado	62
5.4	Transformações e ciclos	63
5.5	Potenciais termodinâmicos e funções resposta	69
5.6	Conclusão	73
6	Temperatura efetiva de não-equilíbrio em aplicações da mecânica esta- tística não-extensiva	75
6.1	Introdução	76
6.2	Entropia e energia interna	78
6.3	Temperatura efetiva de não-equilíbrio	82
6.4	Conclusão	86
7	Conclusões e propostas de problemas futuros	88
7.1	Conclusões	88
7.2	Propostas de problemas futuros	90

Capítulo 1

Introdução

A mecânica estatística (ME) tem se apresentado como uma das teorias de grande sucesso em Física, sendo muito importante na conexão entre as descrições microscópica e macroscópica e no entendimento de uma grande variedade de fenômenos naturais, artificiais e sociais. Partindo da mecânica (seja ela clássica, quântica ou relativística) e incorporando alguns conceitos da teoria de probabilidades, a mecânica estatística nos leva à termodinâmica.

A partir desta conexão, tem-se uma descrição macroscópica de diversos sistemas físicos, tipicamente definidos em termos de suas propriedades microscópicas, tais como gases de partículas não-interagentes, sistemas de spins, oscilações em redes, dentre muitos outros. Permite-se, assim, fazer previsões macroscópicas baseadas nessas propriedades, propiciando interpretações de quantidades termodinâmicas a nível atômico, como calor específico, energia livre e entropia.

Hoje, um século e meio após a introdução do conceito, por Rudolf Clausius (1822-1888) em 1865 [1], podemos afirmar que o papel desempenhado pela entropia mostrou-se muito mais amplo, e ainda não plenamente conhecido, que aquele inicialmente reservado no escopo do formalismo termodinâmico. Ludwig Boltzmann (1844-1906), que em 1872 postulou o funcional entrópico [2, 3], conectou a definição macroscópica do conceito ao mundo microscópico. Esta definição, que posteriormente foi refinada e estendida por Josiah Gibbs (1839-1903), deu origem à célebre entropia de Boltzmann-Gibbs (BG), S_{BG} [4].

No decorrer dos anos, acreditou-se que o formalismo decorrente da entropia de Boltzmann-Gibbs era a única teoria possível, necessária e suficiente para a termodinâmica ser satisfeita, sendo considerada, mesmo ainda hoje em alguns círculos científicos, como a entropia termodinâmica. Porém, como citado nos trabalhos seminais da teoria, esta forma entrópica é usualmente considerada apropriada sob determinadas condições, como homogeneidade, correlações (espaciais e temporais) fracas, processos markovianos, interações

de curto alcance entre os componentes e, principalmente, ergodicidade; tais sistemas são descritos, usualmente, por equações lineares e distribuições estacionárias gaussianas.

Durante todo o desenvolvimento da mecânica estatística, a forma funcional da entropia de BG foi considerada válida e apenas pequenas mudanças foram incorporadas (como na descrição de sistemas quânticos, via matriz de densidade), enquanto outros funcionais termodinâmicos puderam ter sua forma modificada para adequar-se a novos problemas. Entretanto, desde a sua introdução, a ME vem acumulando exemplos que encontram-se fora do alcance da teoria. Diversos sistemas físicos apresentam estados estacionários, ou quase-estacionários, que não são bem descritos pela estatística de Boltzmann-Gibbs. Esses são geralmente caracterizados por heterogeneidade, correlações de longo alcance (espaciais e temporais), processos não-markovianos, interações de longo alcance e, muitas vezes, necessitam de modificações nas descrições, dando origem à equações não-lineares e distribuições não-gaussianas.

Porém, com a introdução das entropias não-aditivas, e de outras generalizações para o funcional entrópico (veja, por exemplo, a seção 3.9 da referência [5]), uma nova classe de sistemas puderam ser considerados, principalmente aqueles nomeados sistemas complexos ¹. Dentre estas, destaque-se a teoria pioneira iniciada por Constantino Tsallis (1943-) em 1988 [7], que tem na q -entropia sua proposta de generalização, e tornou-se conhecida por mecânica estatística não-extensiva (MENE). Nestes mais de 25 anos, esta teoria transformou-se em um campo de estudo sólido e com diversas aplicações à sistemas físicos (que vão desde distribuições de velocidades em partículas sub-atômicas à distribuição de matéria escura no universo), biológicos (indo da distribuição de velocidades de microorganismos à resolução de ressonância magnética) e sociais (desde mercado financeiro ao estudo de engarrafamentos) [5]. O adjetivo “não-extensivo” surge da propriedade apresentada por algumas grandezas termodinâmicas, como por exemplo, a energia interna. Quando tratamos de sistemas cujos elementos são fortemente correlacionadas, a entropia de Tsallis, que é sempre não-aditiva ², torna-se extensiva (dependente da quantidade de matéria) para um valor apropriado do parâmetro q , também chamado de índice entrópico.

No contexto desta tese, o trabalho de Albert Einstein (1879-1955) de 1905 traz para a física o movimento browniano, cuja compreensão é creditada a Robert Brown (1773-1858). A explicação do movimento difusivo das partículas em suspensão coloidal através do efeito coletivo dos átomos do fluido, que contribuiu para a corrente atomista do início

¹Um recente artigo do Constantino Tsallis apresenta uma bela definição para este termo, relacionando o termo complexidade com a não-aditividade destes sistemas [6].

²Decidimos utilizar o termo apropriado (“não-aditiva”) para a entropia generalizada proposta por Constantino Tsallis ao invés do termo historicamente conhecido [7]; para maiores discussões, vide a referência [5].

do século XX, pode ser considerada uma das grandes aplicações da mecânica estatística ou da dinâmica estocástica. As equações lineares que surgem neste problema podem ser usadas na descrição de sistemas que apresentam difusão linear, destacando-se entre elas a equação de Fokker-Planck (EFP). O fato da EFP apresentar como solução temporal uma distribuição gaussiana, a qual maximiza a entropia S_{BG} , sugere uma conexão entre a mecânica estatística e as equações de Fokker-Planck lineares [8].

Entretanto, é sabido que muitos sistemas complexos não podem ser descritos por equações lineares, de tal forma que a introdução de não-linearidades nas equações é considerada como uma possível alternativa de adequação. Para a EFP, que descreve a evolução temporal da distribuição de probabilidades no espaço de fases, diversas generalizações foram propostas, permitindo a descrição de sistemas caracterizados por difusões anômalas e dinâmicas fora do equilíbrio, dando origem às equações de Fokker-Planck não-lineares (EFPNLs) [9]. As distribuições de probabilidades em leis de potência, dentre as quais destacamos as q -gaussianas que maximizam a entropia de Tsallis, são encontradas como soluções de algumas das EFPNLs conhecidas, sugerindo que a MENE emerge como uma teoria estatística para difusões anômalas e de outros sistemas descritos por tais equações.

As equações de Fokker-Planck, sejam na forma linear ou não-linear, têm encontrado aplicações na descrição de uma variedade de campos, tais como: física da matéria condensada, física de plasmas, física de superfícies, astrofísica, hidrodinâmica não-linear, biofísica, dinâmica de populações, neurofísica, econofísica, entre outros [5, 8, 9]. O principal objetivo deste trabalho é aprofundar no estudo das equações de Fokker-Planck não-lineares, dando continuidade aos trabalhos apresentados na dissertação de mestrado do autor [10]. Na busca de tornar a teoria mais abrangente, estendemos as aplicações para sistemas de partículas interagentes em movimento superamortecido e apresentamos uma termoestatística para esses sistemas não-extensivos, definindo uma temperatura efetiva, entropia, energia interna, energia livre, entre outros potenciais e grandezas termodinâmicas.

Esta tese é composta por sete capítulos, sendo a parte introdutória representada por este e pelo Capítulo 2. Nos Capítulos 3 e 4 faremos uma breve revisão de conceitos e resultados importantes para o entendimento do restante deste trabalho. Nos três capítulos seguintes (Capítulos 5-7) apresentaremos os trabalhos (desenvolvidos durante o doutorado) escolhidos para compor este manuscrito, que são, brevemente, introduzidos a seguir.³

No Capítulo 3, trataremos um sistema de partículas interagentes na presença de um potencial externo harmônico. Apresentaremos uma revisão dos resultados obtidos para um

³A presente tese versa sobre alguns dos trabalhos desenvolvidos pelo autor durante seu doutoramento; para uma lista completa dos trabalhos, consultar a lista de Publicações.

sistema de vórtices interagentes, sua evolução temporal, distribuições de probabilidades para posições e a entropia associada. Esta primeira parte foi inicialmente apresentada pelo autor na referência [10], mas devido à sua importância para os demais capítulos, a reproduziremos, aqui, resumidamente. Na segunda parte do capítulo, faremos uma revisão do conceito de temperatura efetiva e da definição de potenciais termodinâmicos para o sistema em estudo. Usaremos este capítulo como referência para extensão dos seus resultados, visando aplicações em sistemas fora do equilíbrio e sujeitos à potenciais não-harmônicos.

No Capítulo 4, buscamos ampliar os procedimentos e resultados do estudo da evolução temporal apresentados no Capítulo 3 para um potencial externo não-harmônico, comparando resultados numéricos e analíticos, para três diferentes interações entre as partículas: função de Bessel modificada, forças do tipo Yukawa e potencial gaussiano. Além disso, o sistema está sujeito a um potencial externo confinante não-harmônico, do tipo $\phi(x) = (\alpha|x|^z)/z$ ($\alpha > 0, z > 1$). Aqui, reforçaremos a conexão com a MENE apresentando como principais resultados: (a) No caso $z = 2$, diferentes interações entre as partículas somente modificam o parâmetro de difusão D da EFPNL; (b) Para $z \neq 2$, todos os casos estudados são bem representados pela solução estacionária analítica $P_{\text{est}}(x)$, escrita em termos de uma q -exponencial (com o mesmo índice $q = 0$) do potencial externo genérico $\phi(x)$. Para este último caso, proporemos uma solução dependente do tempo aproximada $P(x, t)$ (desconhecida analiticamente para $z \neq 2$), obtendo uma boa descrição da evolução temporal do sistema.

No Capítulo 5, introduziremos uma extensão do conceito de temperatura efetiva obtido no Capítulo 3, com temperatura cinética desprezível, $T \approx 0$, para potenciais externos confinantes mais gerais, simétricos e não-harmônicos, na forma $\phi(x) = (\alpha|x|^z)/z$ ($\alpha > 0$), com $z > 1$. Calcularemos, para o sistema no estado de equilíbrio, quantidades termodinâmicas generalizadas como a entropia, energia interna e energia livre de Helmholtz. Além disso, proporemos um formalismo termodinâmico para estes sistemas, definindo os conceitos de calor, δQ , e trabalho, δW , de onde estabeleceremos uma forma infinitesimal para a primeira lei da termodinâmica. Estas definições permitem a construção de um ciclo de Carnot, cuja eficiência é mostrada como sendo $\eta = 1 - (\theta_2/\theta_1)$, onde θ_1 e θ_2 correspondem às temperaturas efetivas das transformações isotérmicas, com $\theta_1 > \theta_2$. Por fim, aplicando transformações de Legendre à pares distintos de variáveis, obteremos diferentes potenciais termodinâmicos e, a partir destes, relações de Maxwell e funções resposta.

Ainda, no Capítulo 6, apresentaremos resultados para o estudo de sistemas fora do equilíbrio e, principalmente, para o formalismo da mecânica estatística não-extensiva. Mostraremos que os sistemas em estudo apresentam uma temperatura efetiva de não-

equilíbrio, isto é, um parâmetro conjugado à entropia que se comporta de modo semelhante à definição usual de temperatura, durante toda a evolução do sistema. Para dar suporte ao resultado, apresentaremos versões dependentes do tempo da entropia, dos potenciais termodinâmicos energia interna e energia livre, assim como do segundo momento da distribuição, obtidos através da temperatura efetiva; calcularemos, também, algumas relações termodinâmicas fundamentais entre tais grandezas.

Para finalizar, no Capítulo 7, apresentaremos nossas conclusões e considerações finais.

Capítulo 2

Aspectos gerais da dinâmica estocástica e da mecânica estatística não-extensiva

Esta tese versa sobre generalizações e aplicações das equações de Fokker-Planck não-lineares e sobre simulações computacionais (do tipo dinâmica molecular) de sistemas potencialmente descritos por estas equações. Buscamos, principalmente, a construção de um formalismo termodinâmico para sistemas não-extensivos, ou melhor, sistemas descritos por entropias não-aditivas. Uma vez que os capítulos de resultados são tópicos avançados (no sentido que utilizam muitos resultados anteriores de um campo de pesquisa ainda em desenvolvimento), precisamos de um breve arcabouço teórico.

Desta forma, este capítulo discute alguns aspectos da dinâmica estocástica, da mecânica estatística não-extensiva e da dinâmica molecular utilizada. Apresentamos definições, demonstrações e resultados que se farão necessários para o entendimento do restante deste trabalho. Para revisões e discussões mais detalhadas, recomendamos os livros da Reichl [11] e do Van Kampen [12] para mecânica estatística e processos estocásticos e, também, para tópicos recentes em mecânica estatística não-extensiva, o livro do Tsallis [5]. Para as equações de Fokker-Planck sugerimos os livros do Risken [8] e Frank [9] (casos lineares e não-lineares, respectivamente), enquanto que tópicos avançados em dinâmica molecular podem ser obtidos no Rapaport [13]. Já para a teoria termodinâmica clássica, sugerimos o livro da Reichl [11], assim como ambos livros do Balian [14].

Podemos introduzir as EFPs de diferentes modos, seja de maneira fenomenológica, seja derivando-as a partir de outras equações estocásticas, como a equação mestra ou a equação de Langevin [8]; neste trabalho escolhemos apresentar a obtenção através da equação mestra. A partir de aproximações na equação mestra, derivamos uma versão linear da EFP relacionada ao movimento browniano e na seção seguinte, mostramos como

EFPNLs podem ser obtidas de maneira semelhante ao caso linear [15, 16]¹.

O trabalho pioneiro de Plastino e Plastino [17] mostrou a ligação entre uma EFPNL e a mecânica estatística não-extensiva, sendo a solução para a distribuição de probabilidades a mesma que maximiza a entropia de Tsallis, isto é, uma q -exponencial. Trabalhos posteriores [18, 19] estenderam esta relação entre um funcional entrópico geral e as equações de Fokker-Planck, basicamente através da prova do teorema H neste contexto. Reproduzimos, aqui, a prova do teorema H, a extremização da entropia e o conceito de família de equações.

Como veremos, podemos interpretar o teorema H como uma versão da segunda lei da termodinâmica para sistemas microscópicos [11, 14]. A segunda lei impõe um comportamento bem definido para a entropia de sistemas fechados em processos irreversíveis, levando ao fenômeno conhecido como produção de entropia. Discutimos este fenômeno e a sua formulação para sistemas descritos por EFPNLs, apresentado os conceitos de produção e fluxo de entropia.

Finalmente, na terceira parte discutiremos sumariamente alguns tópicos de simulações computacionais do tipo dinâmica molecular.

2.1 Equação mestra

A equação que governa a dinâmica estocástica de processos markovianos (memória temporal curta) é conhecida como equação mestra, sendo importante em física estatística devido à sua vasta aplicação e facilidade de adaptação. A mesma tem sido aplicada a diversos problemas em química, biologia, dinâmica de populações, semicondutores, entre outros casos. Uma vez que estes sistemas estocásticos evoluem no tempo, a probabilidade de encontrar o sistema em um dado estado muda até o mesmo atingir um estado estacionário, dinâmica esta descrita pela equação mestra.

Derivações formais de tal equação podem ser encontradas nas referências [11, 12] e optamos por introduzi-la da seguinte maneira: seja $P(n, t)$ a probabilidade de encontrar o sistema em um estado definido por um número quântico n no instante t ; a variação temporal da probabilidade será governada por

$$\frac{\partial}{\partial t}P(n, t) = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} [P(m, t)w_{m,n}(t) - P(n, t)w_{n,m}(t)] , \quad (2.1)$$

isto é, será a soma das probabilidades de encontrar o sistema em estados m quaisquer no

¹A derivação poderia, também, ser feita a partir da equação de Langevin[8, 11]. Usaremos esta possibilidade no Capítulo 3, já para um caso específico da equação não-linear.

instante t , multiplicado pela probabilidade de transição de m para n , $w_{m,n}(t)$, subtraído da probabilidade de se encontrar em n multiplicado pela probabilidade de sair de n para qualquer outro estado m , $w_{n,m}(t)$ (também somados sobre todos os estados possíveis m). A Equação (2.1) é a forma discreta da equação mestra; para o caso contínuo escreve-se

$$\frac{\partial}{\partial t}P(x,t) = \int \{P(x',t)w(x'|x) - P(x,t)w(x|x')\} dx', \quad (2.2)$$

onde x' representam estados possíveis em um espaço contínuo, com interpretação análoga ao caso anterior.

2.2 Equação de Fokker-Planck

A teoria de difusão linear, que engloba o formalismo de Langevin, da equação mestra e das equações de Fokker-Planck, representa uma das principais aplicações da física estatística de Boltzmann-Gibbs. A ideia principal desta seção é apresentar uma das abordagens possíveis para a introdução da EFP, como uma proposta para descrever tal processo.

De acordo com a mecânica clássica, conhecendo-se o hamiltoniano que define um sistema de muitos corpos, suas equações de movimento e condições iniciais, sua evolução temporal é completamente determinada, a princípio. Porém, a resolução destas equações, considerando a interação entre todos os componentes do sistema, pode ser uma tarefa difícil, algumas vezes, até impossível. Uma alternativa consiste em passar de uma descrição microscópica para uma descrição mesoscópica do sistema, olhando-se para a evolução probabilística de apenas um elemento. A equação associada passa, então, a ser a combinação de uma contribuição determinista, proveniente de uma força externa conhecida, geralmente associada a um potencial externo, com uma parte estocástica, representando o efeito médio das interações internas.

A EFP é usada para descrever, de modo mesoscópico, a evolução desses sistemas, que tem como alguns exemplos, o movimento de pequenas partículas imersas em um fluido, as flutuações na intensidade de um laser, a distribuição de velocidades das partículas em fluxos turbulentos, entre outros. A vantagem desta abordagem consiste no fato das equações poderem ser aplicadas a sistemas no equilíbrio (ou em estados estacionários), ou fora do equilíbrio (longe do equilíbrio térmico) [8, 9].

2.2.1 Equação de Fokker-Planck linear

A representação matemática do que chamamos de movimento browniano foi apresentada por Einstein em um dos seus trabalhos do ano miraculoso (1905). Usaremos este

exemplo para definir a difusão linear e relacioná-la com a equação de Fokker-Planck. Consideremos uma partícula massiva, por exemplo um grão de pólen, imersa em um fluido, como água. Ao observar microscopicamente a partícula, nota-se um movimento rápido e aparentemente aleatório, de constante agitação. Esta evidência foi utilizada por Einstein na tentativa de comprovar a existência dos átomos, explicando que o carácter discreto da matéria seria responsável pelos efeitos observados.

A partícula browniana apresenta um movimento muito mais lento que os átomos, resultado de choques rápidos e aleatórios devido às flutuações do fluido. Desta forma, podemos reconhecer duas escalas de tempo no problema: uma relativa à partícula massiva e outra ligada às partículas atômicas. Define-se, assim, uma abordagem mesoscópica do problema, onde consideramos os efeitos do fluido na partícula como a composição de uma força aleatória com uma componente de fricção (ou atrito). A equação do movimento da partícula é dada por

$$\frac{dv(t)}{dt} = -\frac{\gamma}{m}v(t) + \frac{1}{m}\xi(t) , \quad (2.3)$$

sendo $v(t) = dx(t)/dt$ a velocidade da partícula no tempo t , m a sua massa e γ o coeficiente de fricção. O termo $\xi(t)$ corresponde a uma força aleatória, geralmente escolhida como um ruído branco (que possui média nula e correlação temporal do tipo delta) [12]. A equação acima é chamada de equação de Langevin e os detalhes sobre a sua solução podem ser encontrados nas referências [11, 12].

A Equação (2.3) pode fornecer informações do movimento da partícula quando avaliada sobre uma média de realizações e condições iniciais, assim, obtém-se a evolução temporal da distribuição de probabilidades, $P(x, t)$ (veja a seção S5.C.3 da referência [11] para detalhes na derivação). A equação básica que representa tal dinâmica é chamada equação de difusão (ou equação do calor)

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2} , \quad (2.4)$$

onde D é denominada de constante de difusão.

Considerando a condição inicial $P(x, 0) = \delta(x)$, onde $\delta(x)$ é a função delta de Dirac, e as condições de contorno $P(x, t)|_{x \pm \infty} = 0$ e $\partial P(x, t)/\partial x|_{x \pm \infty} = 0$, tem-se como solução

$$P(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} , \quad (2.5)$$

sendo esta normalizada para todo tempo finito. Para o segundo momento da distribuição, obtém-se

$$\langle x^2(t) \rangle = 2Dt . \quad (2.6)$$

Pode-se, da Equação (2.6), perceber a origem do termo “difusão linear” (ou normal), ou seja, a dispersão escala linearmente com t . O mesmo resultado poderia ser obtido através da Equação (2.3) considerando que a partícula encontra-se em equilíbrio térmico com o fluido de modo que o princípio de equipartição da energia pudesse ser aplicado; neste caso, $D = kT/\gamma$ (conhecida como relação de Einstein) fornece a conexão entre a difusão e o equilíbrio termodinâmico [11, 12, 20].

A solução (2.5) é imediatamente identificada como uma distribuição de probabilidades gaussiana. Caso a variável x possua média nula ($\langle x \rangle = 0$), pode-se impor como conhecido o valor médio do quadrado desta variável e otimizar a entropia sobre este vínculos. Considerando

$$S[P] = -k \int_{-\infty}^{+\infty} P(x, t) \ln P(x, t) dx \quad (2.7)$$

o funcional entrópico, tem-se a distribuição (2.5) como solução que o extremiza. A forma (2.7) corresponde à importante entropia de Boltzmann-Gibbs, S_{BG} e, desta forma, verificamos a associação desta com o processo de difusão linear [11, 12, 20].

Aproximações da equação mestra para a EFP

A derivação da equação de Fokker-Planck a partir de aproximações na equação mestra representa uma das possíveis abordagens; outra possível seria o uso de operadores não-locais, levando à uma EFP com derivadas fracionárias [21, 22]. Neste trabalho usaremos a primeira alternativa mas, uma derivação a partir de primeiros princípios pode ser obtida na referência [23].

Consideremos o problema do caminhante aleatório (uma simplificação do movimento browniano), onde o agente pode efetuar passos de tamanho Δ para direita ou para esquerda, com igual probabilidade. A equação mestra é então escrita como

$$\frac{\partial}{\partial t} P(n\Delta, t) = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} [P(m\Delta, t) w_{m,n}(\Delta, t) - P(n\Delta, t) w_{n,m}(\Delta, t)] , \quad (2.8)$$

onde $P(n\Delta, t)$ representa a probabilidade de encontrar o caminhante na posição $x = n\Delta$ no tempo t . Para este caso, a taxa de transição será

$$w_{k,l}(\Delta, t) = \frac{D}{\Delta^2} (\delta_{k,l+1} + \delta_{k,l-1}) \quad (2.9)$$

e substituindo esta taxa na Equação (2.8) tem-se

$$\frac{\partial}{\partial t} P(n\Delta, t) = \frac{D}{\Delta^2} [P((n+1)\Delta, t) + P((n-1)\Delta, t) - 2P(n\Delta, t)] .$$

Considerando o limite $\Delta \rightarrow 0$, pode-se expandir o lado direito em séries de Taylor [11] e então,

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}P(x, t) &= \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{D}{\Delta^2} [P(x + \Delta, t) + P(x - \Delta, t) - 2P(x, t)] \\ &= D \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2},\end{aligned}\tag{2.10}$$

ou seja, no limite de passos infinitesimais a caminhada aleatória é descrita por uma equação de difusão simples. Este resultado é semelhante ao obtido através da equação de Langevin.

Formas mais gerais da EFP podem ser obtidas também via aproximações da equação mestra. Sendo

$$w_{k,l}(\Delta, t) = - \frac{1}{\Delta} \delta_{k,l+1} A(k\Delta) + \frac{D}{\Delta^2} (\delta_{k,l+1} + \delta_{k,l-1}),\tag{2.11}$$

a taxa de probabilidades de transição de um caminhante aleatório com tendência (por exemplo, um bêbado caminhando em uma rua inclinada) e repetindo o mesmo procedimento anterior, obtém-se a seguinte equação,

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = - \frac{\partial [A(x)P(x, t)]}{\partial x} + D \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2}.\tag{2.12}$$

A equação acima representa a forma geral de uma EFP linear, sendo que a força externa $A(x)$ pode ser escolhida de acordo com o sistema a ser reproduzido, devendo ser associada a um potencial confinante $\phi(x)$, $A(x) = -d\phi(x)/dx$, para que o sistema atinja um estado estacionário após um tempo suficientemente longo.

2.2.2 Equação de Fokker-Planck não-linear

Generalizações da equação de Fokker-Planck linear vêm sendo propostas como alternativas na formulação estatística da difusão anômala (ou não-linear). Como pode ser visto nas referências [17]-[27], estas podem ser generalizadas de diferentes formas, seja através de derivadas fracionárias [21, 24], com dependência espaço-temporal nos coeficientes [20, 22], ou de outras maneiras fenomenológicas [25] e teóricas [26, 27]. Uma característica comum em diversas destas generalizações é a relação com a mecânica estatística não-extensiva, sendo a teoria proposta por Tsallis [5] uma escolha natural para a descrição de processos com difusão anômala. O trabalho pioneiro de Plastino e Plastino [17] mostrou a conexão existente entre uma EFPNL e a MENE, encontrando como soluções estacionárias destas equações as distribuições que maximizam a entropia de Tsallis.

Aproximações levando da equação mestra para a EFPNL

As proposições das EFPNLs são feitas, geralmente, de maneira fenomenológica, com o intuito de reproduzir um determinado comportamento do sistema em estudo [25]. Faremos, aqui, uma derivação das EFPNLs utilizando aproximações na equação mestra, semelhantemente ao procedimento aplicado ao caso linear. Como visto anteriormente, a equação mestra para um conjunto discreto de estados pode ser escrita como

$$\frac{\partial P(n, t)}{\partial t} = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} [P(m, t)w_{m,n}(t) - P(n, t)w_{n,m}(t)] . \quad (2.13)$$

Ao modificar a taxa de probabilidades de transição $w_{m,n}(t)$, pode-se derivar uma equação de Fokker-Planck não-linear a partir de aproximações na equação mestra [15, 16]. A não-linearidade será introduzida no sistema através da taxa [18, 19]

$$w_{k,l}(\Delta, t) = -\frac{1}{\Delta}\delta_{k,l+1}A(k\Delta)a[P(k\Delta, t)] + \frac{1}{\Delta^2}(\delta_{k,l+1} + \delta_{k,l-1})\Gamma[P(k\Delta, t), R(l\Delta, t)] . \quad (2.14)$$

Na equação acima, $A(k\Delta)$ representa uma força externa, que deve ser (como veremos) confinante, $a[P]$ um funcional da probabilidade $P(n, t)$ e $\Gamma[P, R]$ outro funcional associado às probabilidades P e R de estados k e l diferentes. Comparando com (2.11) nota-se que os funcionais modificam as taxas, antes lineares.

Substituindo a taxa (2.14) na Equação (2.13), considerando $x = k\Delta$ e posteriormente aplicando o limite $\Delta \rightarrow 0$ obtém-se a seguinte equação [16, 18, 19]

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial \{A(x)\Psi[P(x, t)]\}}{\partial x} + D\frac{\partial}{\partial x} \left\{ \Omega[P(x, t)]\frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \right\} , \quad (2.15)$$

onde

$$\Psi[P(x, t)] = P(x, t)a[P(x, t)] , \quad (2.16)$$

$$\Omega[P(x, t)] = \left[\Gamma[P, R] + P(x, t) \left(\frac{\partial \Gamma[P, R]}{\partial P} - \frac{\partial \Gamma[P, R]}{\partial R} \right) \right]_{R=P} . \quad (2.17)$$

Na Equação (2.15), $A(x)$ é uma força externa associada com um potencial confinante $\phi(x)$, $A(x) = -d\phi(x)/dx$. Os funcionais $\Psi[P(x, t)]$ e $\Omega[P(x, t)]$ devem obedecer $\{\Omega[P], \Psi[P] \in C^1\}$, isto é, serem contínuos com derivadas de primeira ordem contínuas.

A equação de Fokker-Planck (2.15) apresenta uma forma bastante geral, onde os funcionais podem ser escolhidos de acordo com os requisitos do sistema em estudo e desta maneira reproduzindo formas conhecidas das equações não-lineares da literatura. Durante

todo o trabalho, adotaremos a Equação (2.15) como a forma geral das EFPNLs, escolhendo de maneira conveniente os funcionais $\Psi[P(x, t)]$ e $\Omega[P(x, t)]$.

Veremos, ainda, que os sistemas estudados como aplicações da MENE podem ser caracterizados por diferentes comportamentos difusivos. De uma maneira geral, pode-se encontrar comportamentos distintos para a dispersão (segundo momento), como

$$\langle x^2(t) \rangle \propto t^\mu, \quad (2.18)$$

sendo μ o expoente de difusão usado na caracterização dos processos. Para $\mu = 1$ tem-se a difusão normal; para $\mu < 1$ o sistema é chamado de subdifusivo; para $\mu > 1$ temos a superdifusão. Os casos diferentes da difusão linear são conhecidos como difusão anômala e encontraremos alguns exemplos no decorrer deste trabalho.

2.3 Mecânica estatística não-extensiva

O carácter anômalo da difusão pode ser interpretado como causado por efeitos coletivos das partículas constituintes, pelas distribuições de cauda pesadas, ou pelas correlações de longo alcance, características que normalmente fogem da região de validade da estatística de Boltzmann-Gibbs. A generalização proposta por Tsallis [7] tem-se mostrado a melhor candidata na descrição dos processos físicos fora do escopo boltzmanniano, onde encontra-se a difusão anômala.

A mecânica estatística não-extensiva está baseada na generalização do funcional entrópico da entropia de BG, a qual é definida (no caso discreto) como

$$S_{BG} = -k \sum_i p_i \ln p_i, \quad (2.19)$$

onde k é a constante de Boltzmann e p_i é a probabilidade associada ao estado i . Para o caso onde todos os estados são igualmente prováveis,

$$S_{BG} = k \ln W, \quad (2.20)$$

sendo W o número de microestados acessíveis ao sistema. Uma propriedade importante da entropia S_{BG} é a aditividade, que se mantém nas formulações para sistemas contínuos e quânticos [11]. Como visto nas referências [5, 28], dos axiomas básicos de Khinchin que definem uma entropia estatística, a propriedade relativa à aditividade pode ser flexibilizada visando generalizações do funcional entrópico e, por consequência, de suas aplicações.

Nota-se que as funções logaritmo e sua inversa, a exponencial, são fundamentais na

definição matemática desta entropia. Podemos propor uma generalização da função exponencial e de sua inversa, a fim de se usar na generalização da forma da entropia S_{BG} . Seja a q -exponencial definida como

$$e_q^x = [1 + (1 - q)x]_+^{\frac{1}{1-q}} \quad (e_1^x = e^x) , \quad (2.21)$$

para q real, onde $[y]_+ = y$ para $y > 0$ e zero para $y \leq 0$; a exponencial usual é recuperada no limite $q \rightarrow 1$. A inversa, nomeada q -logaritmo, é definida como

$$\ln_q x = \frac{x^{1-q} - 1}{1 - q} \quad (x > 0; \quad \ln_1 x = \ln x) , \quad (2.22)$$

válida somente para $x > 0$ e tendo como caso particular a função logaritmo no limite $q \rightarrow 1$ [5].

A entropia não-aditiva, S_q , pode então ser definida, em paralelo com a Equação (2.19), como [7]

$$S_q = k \frac{1 - \sum_i p_i^q}{q - 1} . \quad (2.23)$$

Para o caso onde as probabilidades p_i 's são iguais (equiprobabilidade), $p_i = 1/W$, pode-se escrever

$$S_q = k \ln_q W, \quad (2.24)$$

ficando evidente a semelhança com a forma de BG [Equação (2.20)] e justificando, assim, a introdução das q -funções. Neste trabalho utilizaremos a versão contínua da entropia S_q ,

$$S_q = k \frac{1 - \int_{-\infty}^{+\infty} p^q(x) dx}{q - 1} , \quad (2.25)$$

uma vez que iremos focar em sistemas com distribuições de probabilidades contínuas.

O método dos multiplicadores de Lagrange pode, igualmente, ser utilizado para extremizar o funcional entrópico (2.25) sob vínculos escolhidos. Impondo um vínculo sobre variância da variável x , $\langle x^2 \rangle$, pode-se obter a q -generalização da gaussiana como solução da otimização [5]. Tem-se,

$$p(x) = c e_q^{-\beta x^2} , \quad (2.26)$$

como a q -gaussiana, sendo c a constante de normalização e β o parâmetro de Lagrange correspondente. Estas funções, especialmente a Equação (2.26), serão de grande utilidade da representação dos resultados deste trabalho.

2.4 Teorema H

A equação de Boltzmann, uma equação cinética proposta em 1872, descreve a evolução temporal da distribuição de partículas para um gás diluído com inomogeneidades, fora do equilíbrio térmico [11]. Neste caso, se nenhuma força externa atua sobre o sistema, de modo a criar soluções estacionárias intermediárias, este deve tender ao equilíbrio após um tempo suficientemente longo. Este resultado foi mostrado por Boltzmann para este gás, ficando conhecido como teorema H.

De uma maneira mais ampla, podemos considerar uma função $f(t)$, contínua e diferenciável no intervalo $[t_0, \infty]$ [9]. Assumindo que $f(t)$ satisfaça

$$f(t) \geq f_{min} , \quad \frac{df}{dt} \leq 0 ,$$

para $t \geq t_0$, ou seja, que $f(t)$ seja limitada inferiormente, sem pluralidade de mínimos locais, e monotonamente decrescente, então para $t \rightarrow \infty$,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} f(t) = f_{min} .$$

Em resumo, toda função monotonamente decrescente, que é limitada inferiormente, torna-se estacionária no limite $t \rightarrow \infty$. A função H de Boltzmann é um caso da função anterior.

Pode-se, desta forma, definir um funcional semelhante para sistemas fora do equilíbrio, na presença de um potencial externo. O teorema H, para sistemas que trocam energia com o exterior, corresponde a um sinal bem definido na derivada temporal do funcional energia livre [19]. Podemos obter o teorema H de diversas formas, sendo comum aquelas que utilizam as equações mestra e as equações de Fokker-Planck.

A generalização do teorema para EFPNLs foi elaborada recentemente e reproduziremos aqui os resultados das referências [18, 19, 29], que contém a prova para a EFP linear como caso particular. Consideremos a forma entrópica generalizada

$$S[P] = k \int_{-\infty}^{+\infty} g[P(x, t)] dx ; \quad g(0) = g(1) = 0 ; \quad \frac{d^2 g}{dP^2} \leq 0 , \quad (2.27)$$

onde a desigualdade define a concavidade da entropia e impomos sobre o funcional interno a condição $g[P(x, t)] \in C^2$. Devido à interação entre o sistema e o exterior, define-se a energia interna U e o funcional de energia livre F ,

$$U = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(x) P(x, t) dx ; \quad F = U - \theta S , \quad (2.28)$$

onde θ é uma grandeza positiva com dimensões de temperatura.

Procura-se mostrar que $dF/dt \leq 0$ derivando a definição acima,

$$\begin{aligned} \frac{dF}{dt} &= \frac{d}{dt} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \phi(x) P(x, t) dx - k\theta \int_{-\infty}^{+\infty} g[P(x, t)] dx \right) \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\phi(x) - k\theta \frac{dg[P]}{dP} \right) \frac{\partial P}{\partial t} dx . \end{aligned}$$

Substituindo a Equação (2.15) na derivada temporal da equação acima e integrando por partes, obtém-se

$$\begin{aligned} \frac{dF}{dt} &= - \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \Psi[P] \frac{d\phi(x)}{dx} + D\Omega[P] \frac{\partial P}{\partial x} \right\} \\ &\quad \times \left\{ \frac{d\phi(x)}{dx} - k\theta \frac{d^2 g[P]}{dP^2} \frac{\partial P}{\partial x} \right\} dx . \end{aligned}$$

Note que a condição imposta para a derivada temporal pode ser obtida considerando $D = k\theta$ e assumindo a relação entre a forma entrópica (2.27) e os termos da EFPNL (2.15),

$$- \frac{d^2 g[P]}{dP^2} = \frac{\Omega[P]}{\Psi[P]} , \quad (2.29)$$

indicando uma condição suficiente para a prova do teorema H. Com isto,

$$\frac{dF}{dt} = - \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi[P] \left(\frac{d\phi(x)}{dx} + D \frac{\Omega[P]}{\Psi[P]} \frac{\partial P}{\partial x} \right)^2 dx \leq 0 . \quad (2.30)$$

Veja que a Equação (2.29) foi obtida para uma equação de Fokker-Planck geral (2.15), criando uma relação entre a dinâmica, definida pela EFPNL, e a mecânica estatística, representada pelo funcional de entropia (2.27). Esta relação representa um resultado importante e será usada durante o trabalho para encontrar a entropia associada a uma dada EFPNL e vice-versa.

Entropia máxima

Para corroborar com a relação (2.29), pode-se mostrar que, no equilíbrio, a mesma é equivalente ao princípio de máxima entropia (MaxEnt). Introduzindo o funcional

$$I[P(x, t)] = \frac{S[P]}{k} + \alpha \left(1 - \int_{-\infty}^{+\infty} P(x, t) dx \right) + \beta \left(U - \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(x) P(x, t) dx \right) , \quad (2.31)$$

onde α e β são multiplicadores de Lagrange, e impondo a condição de extremização $\delta I[P]/\delta P = 0$, com $P = P_{eq}(x)$, obtém-se

$$\left. \frac{dg[P]}{dP} \right|_{P=P_{eq}(x)} = \alpha + \beta\phi(x) , \quad (2.32)$$

sendo $P_{eq}(x)$ a representação para a distribuição de probabilidades no estado de equilíbrio.

Para a EFPNL geral (2.15) tem-se, no equilíbrio,

$$A(x) = D \frac{\Omega[P_{eq}]}{\Psi[P_{eq}]} \frac{dP_{eq}(x)}{dx} ,$$

a qual, após uma integração, é escrita como

$$\frac{[\phi_0 - \phi(x)]}{D} = \int_{P_{eq}(x_0)}^{P_{eq}(x)} \frac{\Omega[P_{eq}(x')]}{\Psi[P_{eq}(x')]} dP_{eq}(x') .$$

Integrando a Equação (2.29) e utilizando a equação acima encontra-se,

$$\left. \frac{dg[P]}{dP} \right|_{P=P_{eq}(x)} = C_1 + \frac{\phi(x)}{D} , \quad (2.33)$$

onde C_1 é uma constante da integração. Pode-se notar que a equação acima é equivalente àquela obtida pelo princípio de MaxEnt, Equação (2.32), tomando $C_1 = \alpha$ e $D = 1/\beta$.

Para complementar a prova do teorema H, deve-se mostrar que o funcional energia livre é limitado por baixo para todo tempo t , isto é

$$F(P(x, t)) \geq F(P_{eq}(x)) . \quad (2.34)$$

Desta forma, juntamente com o decaimento temporal de F e a suposição de um único mínimo, garante-se que o sistema atingirá o mínimo após um longo tempo de evolução. Tal prova pode ser encontrada nas referências [18, 19, 26].

Família de equações

Um último comentário relevante sobre a relação (2.29) está relacionado com a existência de famílias de EFP. Note que a equação relaciona a razão $\Omega[P]/\Psi[P]$ com o funcional de entropia $g[P]$ e não os funcionais, $\Omega[P]$ e $\Psi[P]$, da EFP independentemente. Assim, qualquer equação cuja razão seja, por exemplo, $qD[P(x, t)]^{q-2}$, corresponderá à entropia de Tsallis e consequentemente à mecânica estatística não-extensiva. Define-se como família de EFPs as equações que possuem a mesma razão na Equação (2.29) e, desta forma,

a mesma entropia associada.

2.5 Produção de entropia

A segunda lei da termodinâmica possui diferentes formulações, matemáticas e fenomenológicas, dependendo do contexto de sua introdução. Vimos que no contexto do funcional entrópico proposto por Boltzmann, o teorema H pode ser entendido como um análogo da segunda lei. Na formulação fenomenológica proposta por Clausius, postula-se a existência de uma função de estado S , a entropia (uma quantidade extensiva e que para qualquer sistema isolado nunca decresce com o tempo), que deve alcançar seu valor máximo no estado de equilíbrio [30]. A segunda lei pode então ser escrita como

$$\frac{dS}{dt} \geq 0 \quad (2.35)$$

onde a igualdade (desigualdade) vale para processos reversíveis (irreversíveis). Neste contexto surge o conceito de produção de entropia [11, 14]

Para processos de não-equilíbrio, isto é, fora do equilíbrio termodinâmico, a entropia é produzida dentro do próprio sistema, e a taxa de variação, dS/dt , pode ser separada em duas contribuições: a taxa de produção de entropia, Π , devido à mudanças no interior do sistema e a taxa de fluxo de entropia do sistema para a vizinhança, Φ , originado pelas interações com o ambiente. Assim,

$$\frac{dS}{dt} = \Pi - \Phi . \quad (2.36)$$

Por definição, a taxa de produção de entropia em virtude de mudanças no interior do sistema é sempre não negativa,

$$\Pi \geq 0 . \quad (2.37)$$

Assim, a taxa de produção de entropia é nula quando o sistema sofre apenas variações reversíveis e é sempre positiva se o sistema está sujeito a um processo irreversível.

Desta forma, somente processos irreversíveis contribuem com a produção de entropia. Para um sistema isolado, o fluxo de entropia é, por definição, igual a zero, e as Equações (2.36) e (2.37) reduzem-se à formulação clássica da segunda lei da termodinâmica da Equação (2.35). Um modo de obter cada uma destas contribuições, isto é, o fluxo e a produção de entropia, é considerar a definição estatística da entropia e usar, por exemplo, uma EFP (linear ou não-linear) para a derivada em relação ao tempo, como veremos a seguir.

Produção de Entropia para EFPNLs

Como visto, as EFPNLs podem ser utilizadas na descrição de processos fora do equilíbrio, sendo assim, uma das possíveis abordagens para definir e calcular as taxas de produção de entropia e de fluxo de entropia em sistemas fora do equilíbrio, como apresentado nas referências [31, 32, 33]. Consideremos a forma geral da EFPNL dada pela Equação (2.15),

$$\eta \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = - \frac{\partial \{A(x) \Psi[P(x, t)]\}}{\partial x} + D \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \Omega[P(x, t)] \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \right\}, \quad (2.38)$$

ou reescrevendo-a em termos de $J(x, t)$, na forma de uma equação de continuidade, obtém-se,

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = - \frac{\partial J(x, t)}{\partial x}; \quad \eta J(x, t) = A(x) \Psi[P(x, t)] - D \Omega[P(x, t)] \frac{\partial P(x, t)}{\partial x}, \quad (2.39)$$

onde introduzimos η , um coeficiente de atrito efetivo; veremos nos capítulos seguintes que a EFPNL que se obtém para alguns sistemas físicos surgem com este fator constante. As condições de contorno podem ser escritas da seguinte maneira,

$$P(x, t)|_{x \pm \infty} = 0; \quad \frac{\partial P(x, t)}{\partial x}|_{x \pm \infty} = 0; \quad A(x) \Psi[P(x, t)]|_{x \pm \infty} = 0 \quad (\forall t). \quad (2.40)$$

Podemos utilizar o resultado obtido através do teorema H, dado pela Equação (2.29), para relacionar a EFPNL acima com a definição do funcional entrópico,

$$S[P] = k \int_{-\infty}^{+\infty} g[P(x, t)] dx. \quad (2.41)$$

Como buscamos usar a Equação (2.39) para obter os termos da produção de entropia, devemos derivar o funcional entrópico em relação ao tempo; assim,

$$\begin{aligned} \frac{dS[P]}{dt} &= k \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dg}{dP} \frac{\partial P}{\partial t} dx \\ &= k \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d^2 g}{dP^2} J(x, t) \left\{ \frac{A(x) \Psi[P(x, t)] - \eta J(x, t)}{D \Omega[P(x, t)]} \right\} dx \\ &= \frac{k\eta}{D} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{[J(x, t)]^2}{\Psi[P(x, t)]} dx - \frac{k}{D} \int_{-\infty}^{+\infty} A(x) J(x, t) dx \\ &= \Pi - \Phi. \end{aligned} \quad (2.42)$$

Uma vez que o primeiro termo da Equação (2.42) é sempre positivo para qualquer valor

de x e t , por construção, identificamos

$$\Pi = \frac{k\eta}{D} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{[J(x, t)]^2}{\Psi[P(x, t)]} dx , \quad (2.43)$$

o qual pode ser reconhecido como a produção de entropia. O segundo termo da direita na Equação (2.42) é identificado como o fluxo de entropia, sendo dado por,

$$\Phi = \frac{k}{D} \int_{-\infty}^{+\infty} A(x) J(x, t) dx . \quad (2.44)$$

Os termos da taxa de variação da entropia, Π e Φ , podem ser usados no estudo da produção de entropia em sistemas não-extensivos, onde, escolhendo os funcionais $\Psi[P]$ e $\Omega[P]$, é possível estudar o fenômeno de produção de entropia relacionado com entropia não-aditivas.

2.6 Dinâmica molecular

Problemas físicos envolvendo muitos corpos, normalmente chamados problemas de N corpos, têm sua origem na dinâmica do sistema solar mas, com o advento da teoria atômica no início do século XX, tornaram-se centrais no entendimento de sistemas no nível microscópico. Apesar da natureza atômica ser inerentemente quântica (devendo, portanto, ser tratada pela mecânica quântica), o comportamento da matéria em diversos níveis pode ser entendido de maneira clássica, tornando a técnica computacional de dinâmica molecular uma ferramenta importante.

Com o advento dos computadores modernos, uma nova caracterização das ciências físicas teve de ser incorporada: o experimento computacional. Além da teoria e da experiência, podemos contar com a ferramenta computacional para a investigação dos sistemas físicos. Localizando-se entre os dois pólos (teoria e experimento), a simulação computacional carrega um pouco de cada, adquirindo um aspecto próprio e devendo, assim, ser interpretada convenientemente. Como teoria, as hipóteses precisam ser validadas, explicar observações existentes e prever novos fenômenos. Como experimento, permite o estudo de sistemas para os quais experimentos físicos são difíceis tecnicamente, com raros eventos ou até inacessíveis. Assim, o experimento computacional tornou-se para a física moderna uma ferramenta útil, acessível e abrangente.

A dinâmica molecular (DM) consiste em uma técnica de simulação computacional onde a evolução temporal de um conjunto de partículas interagindo pode ser visualizada pela integração das equações de movimento (lei de Newton, equações de Lagrange ou equações

de Hamilton). Neste trabalho, adotaremos

$$\vec{F}_i = m_i \vec{a}_i \quad (i = 1, 2, \dots, N), \quad (2.45)$$

para cada partícula i do sistema de N partículas. Acima temos m_i representando a massa da partícula, $\vec{a}_i = d^2\vec{r}_i/dt^2$ sua aceleração e $\vec{F}_i$ a força total atuando sobre a partícula i , somando as contribuições externas e a interação com as demais partículas. Apesar de tratar-se de um problema determinista, a dinâmica molecular é um método de mecânica estatística que permite gerar um “*ensemble*” estatístico e portanto, as quantidades físicas podem ser definidas como médias sobre configurações.

A seguir, comentaremos sobre algumas propriedades que definem a dinâmica molecular. O livro da referência [13] apresenta detalhes sobre as simulações e diferentes aplicações da técnica.

Condições de contorno

A primeira preocupação que surge durante a simulação é a respeito das bordas do sistema. Quando estamos interessados em um sistema fechado, podemos pensar em bordas rígidas, que impedem a passagem das partículas para o exterior da amostra. Porém, os efeitos de borda serão sempre superestimados, uma vez que, o número de partículas existentes numa amostra são ordens de grandeza maiores do que o da simulação, criando o efeito chamado de tamanho finito.

Outras vezes, entretanto, queremos um sistema livre dos efeitos de borda e usamos as condições de contorno periódicas. O uso destas condições procura simular um sistema infinito e o que fazemos consiste em replicar a região de simulação, reintroduzindo as partículas que deixam a caixa de simulação no ponto correspondente de sua entrada na caixa cópia. Para o cálculo das interações, adotamos o critério da imagem mínima, onde ao calcularmos a força sobre a partícula, consideraremos que essa interage com as partículas mais próximas, sejam elas reais ou imagens [13]. Além desta convenção e mesmo utilizado as condições de contorno periódicas, efeitos de tamanho finito podem ser encontrados durante as simulações e o tamanho dos sistemas devem ser escolhidos de maneira a minimizá-los.

Estado inicial

Quando estamos interessados em sistemas em equilíbrio é esperado que os resultados das simulações sejam independentes das condições iniciais. Assim, qualquer escolha para a distribuição inicial de partículas é aceitável e usualmente escolhe-se uma distribuição

uniforme. Para as velocidades, podemos utilizar uma distribuição baseada na temperatura do sistema, definindo aleatoriamente suas direções. Porém, para sistemas fora do equilíbrio as configurações iniciais têm importância na evolução do sistema. Veremos que é possível fazer a escolha das configurações iniciais a fim de reproduzir um determinado estado inicial da equação que descreve o sistema.

Integradores

Sendo a dinâmica molecular baseada na integração das Equações (2.45), o algoritmo usado na integração deve ser capaz de resolvê-las em cada instante de tempo. Existem diferentes métodos utilizados na literatura, dentre os quais podemos citar: *Leapfrog*, *Verlet*, *velocity Verlet*, cada um apresentando vantagens e desvantagens. Neste trabalho adotamos o esquema chamado de *velocity Verlet*, cuja descrição pode ser encontrada em [13].

Capítulo 3

Revisão sobre a evolução temporal de partículas interagentes e do conceito de temperatura efetiva

Este capítulo apresenta um resumo do trabalho de dissertação de mestrado do autor [10, 34], fazendo uma revisão do estudo da dinâmica de sistemas de partículas interagentes em movimento superamortecido sujeitos a um potencial externo harmônico. Esses sistemas podem ser utilizados na descrição de alguns fenômenos físicos, tais como fluxo de vórtices em supercondutores desordenados do tipo II, mecanismos físicos dos plasmas empoeirados, partículas carregadas em suspensões coloidais e fluidos complexos [35, 36, 37, 38].

Recentemente, mostrou-se que o estado estacionário do sistema de vórtices pode ser descrito por uma equação de Fokker-Planck não-linear [39] e assim, o mesmo tornou-se um exemplo de aplicação da mecânica estatística não-extensiva. Baseados neste trabalho inicial, diversos outros estudos aprofundaram a relação entre estes sistemas fortemente acoplados e uma teoria termodinâmica [40, 41, 42]. Reproduzimos aqui este capítulo pela sua relevância e por basear os resultados e generalizações apresentados nos capítulos seguintes.

Mostramos que a equação

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial[A(x)P(x, t)]}{\partial x} + D\nu \frac{\partial}{\partial x} \left\{ [L_0 P(x, t)]^{\nu-1} \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \right\} , \quad (3.1)$$

a qual corresponde à uma versão da Equação (2.15) do Capítulo 2, pode ser obtida a partir das equações de movimento do sistema através de uma aproximação do tipo “*coarse-graining*” (em português, granulamento grosso). Como veremos a seguir, L_0 representa um comprimento característico do sistema. Este procedimento pode ser aplicado na pas-

sagem de uma descrição microscópica de um sistema para uma descrição mesoscópica; utilizaremos este procedimento a seguir neste trabalho.

A Equação (3.1) possui uma solução analítica conhecida [17, 43] para toda sua evolução temporal. Neste capítulo comparamos os resultados das simulações, usando dinâmica molecular, com a solução analítica da equação para o sistema de vórtices interagentes, permitindo avaliar a hipótese de validade da equação de Fokker-Planck na descrição do mesmo. Mostramos que não somente o estado estacionário é reproduzido, como também toda a evolução temporal dada pela equação de Fokker-Planck não-linear para a distribuição de probabilidades. Adicionalmente, estudamos a concordância com os resultados analíticos esperados da normalização e segundo momento da distribuição [43, 27].

3.1 Sistema de partículas interagentes

Podemos definir a dinâmica de um sistema físico escrevendo, para este, a segunda lei de Newton (ou a equação de Langevin, quando uma força aleatória encontra-se presente). Neste contexto, quando falamos em um movimento superamortecido, podemos desprezar a contribuição do termo de aceleração de cada partícula. Assim, a força sobre a partícula i será

$$\begin{aligned} \vec{F}_i = m_i \vec{a}_i = 0 &= -\eta \vec{v}_i + \vec{F}_i^{pp} + \vec{F}_i^{ext} \\ \eta \vec{v}_i &= \vec{F}_i^{pp} + \vec{F}_i^{ext}, \quad (i = 1, 2, \dots, N) \end{aligned} \quad (3.2)$$

onde η é a viscosidade efetiva do meio, $\eta \vec{v}_i$ a força de atrito, $\vec{F}_i^{pp}$ a força entre partículas e $\vec{F}_i^{ext}$ uma força externa, todas atuando sobre a partícula i . A força $\vec{F}_i^{pp}$ leva em conta a interação entre a partícula i e as $(N - 1)$ partículas restantes do sistema,

$$\vec{F}_i^{pp} = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} B_{ij}^{pp}(r_{ij}) \hat{r}_{ij}, \quad (3.3)$$

onde $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ representa a distância entre as partículas i e j e $\hat{r}_{ij}$ o vetor unitário definido ao longo do eixo que une as partículas. Para o sistema de vórtices interagentes, $B^{pp}(r) = f_0 K_1(r_{ij}/\lambda)$ sendo K_1 a função de Bessel modificada do tipo 2 de 1ª ordem, f_0 a amplitude da força e λ o comprimento de penetração de London, que define a distância característica do sistema. Sabemos que a interação entre os vórtices é repulsiva, ou seja, $f_0 > 0$, de curto alcance e radialmente simétrica [35], características que permitem a abordagem aqui utilizada; além disso, escolhemos a força externa advinda de um potencial externo confinante, pois esta terá o papel de desacelerar as partículas levando-as a um

estado estacionário após um tempo longo.¹

Com o intuito de obter a equação de Fokker-Planck que descreva o sistema, realizaremos um procedimento conhecido como aproximação de “*coarse-graining*”, isto é, olharemos o sistema de uma escala maior que os intervalos discretos, podendo-se, nesta escala, considerar as variáveis como contínuas. Começaremos introduzindo a densidade local de partículas no tempo t , $\rho(\vec{r}, t)$, e definindo a equação de continuidade

$$\frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot \vec{J} , \quad (3.4)$$

onde $\vec{J} = \rho \vec{v}$ corresponde à densidade de corrente de partículas. Supondo que a densidade local varia suavemente na escala da interação, podemos expandir a densidade em série de Taylor, $\rho(\vec{r}, t) \approx \rho(0, t) + \vec{r} \cdot \vec{\nabla} \rho(\vec{r}, t)$, onde mantivemos apenas a derivada de primeira ordem. Usando a densidade de partículas $\rho(\vec{r}, t)$, podemos escrever a Equação (3.3) para o caso contínuo como

$$\vec{F}^{pp} = \frac{1}{2} \int \rho(\vec{r}, t) B^{pp}(r) \hat{r} \, d^2r \approx \frac{1}{2} \int [\vec{r} \cdot \vec{\nabla} \rho(\vec{r}, t)] B^{pp}(r) \hat{r} \, d^2r , \quad (3.5)$$

onde o somatório foi substituído pela integral do produto da densidade pela força e devido à simetria de $B^{pp}(r)$, a integral de $\rho(0, t)$ sobre todo espaço é nula. Note que ao escrever a Equação (3.5) assumimos o espaço como bidimensional e, desta forma, poderemos comparar os resultados analíticos com os obtidos através da dinâmica molecular, cujas simulações foram realizadas em $d = 2$.

Sem perda de generalidade, podemos ainda considerar que o gradiente da densidade, $\vec{\nabla} \rho(\vec{r}, t)$, encontra-se ao longo do eixo x ; assim, a força atuará na mesma direção da variação da densidade. Uma vez que a variação da densidade é muito pequena dentro do intervalo característico da força, podemos aproximar a força (3.5) por

$$\vec{F}^{pp} \approx a \vec{\nabla} \rho(\vec{r}, t) , \quad (3.6)$$

sendo

$$a = \pi \int_0^\infty r^2 B^{pp}(r) \, dr , \quad (3.7)$$

escrita em coordenadas polares.

¹No Capítulo 4, mostraremos que a escolha do potencial interno pode se basear apenas nas características da força acima descritas; repulsiva, de curto alcance e radialmente simétrica, permitindo expandir os resultados para diversos sistemas de partículas interagentes. Além disto, a escolha da forma do potencial confinante é relevante para a forma estacionária da distribuição de probabilidade e para o tempo necessário para atingir o estado estacionário.

Substituindo na expressão acima a definição para a força entre as partículas, podemos resolver a integral, que para a força do tipo função de Bessel, fornece $a = 2\pi f_0 \lambda^3$. Considerando a força externa como uma força harmônica $\vec{F}^{ext} = -A(x)\hat{x}$ [$A(x) = -\alpha x$] e substituindo-a juntamente com (3.6) e (3.2) na equação da continuidade (3.4), escrevemos

$$\begin{aligned} \eta \frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} &= \vec{\nabla} \cdot \left\{ \rho(\vec{r}, t) \left[a \vec{\nabla} \rho(\vec{r}, t) + \vec{F}^{ext} \right] \right\} \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \rho(\vec{r}, t) \left[a \frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial x} - A(x) \right] \right\} , \end{aligned} \quad (3.8)$$

que é uma equação de Fokker-Planck para a densidade $\rho(\vec{r}, t) \equiv \rho(x, y, t)$. Como as derivadas espaciais levam em conta apenas a variável x podemos pensar na equação acima para um y fixo e definir a probabilidade $P(x, t) = (L_y/N)\rho(x, t)$, obtendo

$$\eta \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = - \frac{\partial [A(x)P(x, t)]}{\partial x} + 2D \frac{\partial}{\partial x} \left\{ [\lambda P(x, t)] \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \right\} , \quad (3.9)$$

onde $D = (N\pi f_0 \lambda^2)/L_y$. Note que identificando $L_0 = \lambda$ e assumindo $\eta = 1$ a Equação (3.9) torna-se um caso especial da Equação (3.1) onde $\nu = 2$. Desta forma, a solução analítica para a evolução temporal da distribuição de probabilidades é dada por [17, 43],

$$P(x, t) = B(t) \left[1 - \beta(t)(\nu - 1)x^2 \right]_+^{\frac{1}{\nu-1}} , \quad (3.10)$$

onde $[y]_+ = y$ para $y > 0$, sendo nulo em caso contrário. Identificamos a solução acima como uma q -gaussiana, com $q = 2 - \nu$. Os parâmetros $B(t)$ e $\beta(t)$ se relacionam para garantir a normalização da solução para qualquer tempo t . Impondo o requisito de normalização tem-se

$$\frac{\beta(t)}{\beta(t_0)} = \left[\frac{B(t)}{B(t_0)} \right]^2 , \quad (3.11)$$

sendo conhecida a forma do parâmetro $B(t)$,

$$B(t) = B(t_0) \left[\frac{1}{K_2} + \left(1 - \frac{1}{K_2} \right) e^{-\frac{t}{\tau}} \right]^{-\frac{1}{1+\nu}} , \quad (3.12)$$

onde

$$K_2 = \frac{\alpha}{2\nu D \beta(t_0) [B(t_0)\lambda]^{\nu-1}} \quad (3.13)$$

$$\tau = \frac{1}{\tilde{\alpha}(1+\nu)} , \quad (3.14)$$

sendo $\tilde{\alpha}$ um parâmetro relacionado com α e com as forças entre as partículas.²

Calculando o segundo momento para a distribuição de probabilidades (3.10) [27], encontramos

$$\langle x^2 \rangle \propto \{1 - \exp[-\tilde{\alpha}(1 + \nu)t]\}^{\frac{2}{1+\nu}}, \quad (3.15)$$

que, para tempos curtos, escala com $t^{2/(1+\nu)}$, resultando em uma difusão anômala para $\nu \neq 1$.

Como mostrado no Capítulo 2, pode-se relacionar um funcional entrópico com uma EFPNL, através da prova do teorema H. Lembrando da relação

$$-\frac{d^2 g[P]}{dP^2} = \frac{\Omega[P]}{\Psi[P]}, \quad (3.16)$$

da definição

$$S[P] = \frac{k}{L_0} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \, g[L_0 P(x, t)]; \quad g(0) = g(1) = 0; \quad \frac{d^2 g}{d(L_0 P)^2} \leq 0, \quad (3.17)$$

e identificando $\Omega[P] = D\nu [L_0 P(x, t)]^{\nu-1}$ e $\Psi[P] = P(x, t)$ na Equação (3.1), obtemos

$$S[P] = k \frac{1 - L_0^{\nu-1} \int_{-\infty}^{+\infty} dx [P(x, t)]^\nu}{\nu - 1}. \quad (3.18)$$

Reescrevendo as equações acima para o caso $\nu = 2$, encontrado para o sistema de vórtices [39], teremos a entropia

$$S[P] = k \{1 - \lambda \int_{-\infty}^{+\infty} dx [P(x, t)]^2\}, \quad (3.19)$$

onde consideramos $L_0 = \lambda$. A distribuição de probabilidades torna-se, então, uma parábola (ou uma q -gaussiana com $q = 0$)

$$P(x, t) = B(t) [1 - \beta(t)x^2]_+, \quad (3.20)$$

onde uma forma conveniente de escrever os coeficientes $B(t)$ e $\beta(t)$, relacionados com a norma e a largura da solução, é

$$\begin{aligned} B(t)\beta(t) &= \frac{B(t_0)\beta(t_0)}{K_2} [1 + (K_2 - 1)e^{-3\alpha\lambda t/f_0}]^{-1} \\ &= a_0 [1 + a_1 e^{-3\alpha\lambda t/f_0}]^{-1}, \end{aligned} \quad (3.21)$$

²Esta correção dimensional precisa ser feita devido ao caracter adimensional do tempo t usado durante todo trabalho.

sendo

$$a_0 = \frac{\alpha}{4\lambda D} ; \quad a_1 = \frac{\alpha}{4\lambda D\beta(t_0)B(t_0)} - 1 , \quad (3.22)$$

as constantes que usaremos para ajustar as soluções obtidas através da dinâmica molecular. Para a dispersão,

$$\langle x^2 \rangle \propto \left\{ 1 - e^{-3\alpha\lambda t/f_0} \right\}^{\frac{2}{3}} , \quad (3.23)$$

que, para tempos curtos, escala com $t^{2/3}$.

3.2 Dinâmica molecular para os vórtices

Com o intuito de verificar a hipótese inicial, que a evolução temporal de um sistema de partículas interagentes em movimento superamortecido pode ser descrito pela Equação (3.9), investigamos, através da dinâmica molecular, a evolução de tal sistema de partículas. Como explicado no Capítulo 2, a DM consiste na integração numérica das equações de movimento, Equação (3.2), para todas as N partículas interagindo. Compararemos a distribuição de probabilidades das posições das partículas na DM com as distribuições obtidas da EFPNL (3.9).

A simulação consiste em uma caixa bidimensional com comprimento $L_x = 280\lambda$ e largura $L_y = 20\lambda$, onde λ é o comprimento característico da força de repulsão entre as partículas. O comprimento L_x é escolhido tal que as partículas nunca encontrem a borda (evitando os conhecidos efeitos de borda), podendo-se considerar o sistema como infinito nesta direção. A intensidade da força harmônica externa, α , controla dois fatores importantes da evolução: a largura da distribuição (3.20) e o tempo necessário para se atingir o estado estacionário, conforme o comportamento exponencial apresentado em (3.21) [27]. Aqui escolhemos $\alpha = 10^{-3}f_0/\lambda$, isto é, três ordens de grandeza menor que a amplitude da força entre as partículas. Para a direção y impomos uma condição de contorno periódica, assim, justifica-se a escolha preferencial do eixo x na Equação (3.9), ou seja, consideramos o sistema homogêneo na direção y . Todas as simulações foram realizadas para $N = 4000$; o limite termodinâmico pode ser obtido considerando $N \rightarrow \infty$ e $L_y \rightarrow \infty$, mas mantendo finita a razão N/L_y de modo a reduzir as flutuações estatísticas.

Iniciamos a simulação com uma distribuição de probabilidades, P_0 , onde as partículas encontram-se distribuídas aleatoriamente numa região muito pequena do espaço. Esta configuração é normalmente considerada como uma aproximação razoável para uma distribuição do tipo delta de Dirac. A escolha desta configuração inicial reside no fato de querermos comparar os resultados da simulação com os da EFPNL, onde a solução depende diretamente da condição inicial imposta, $P(x, 0) = \delta(x)$ [17, 43].

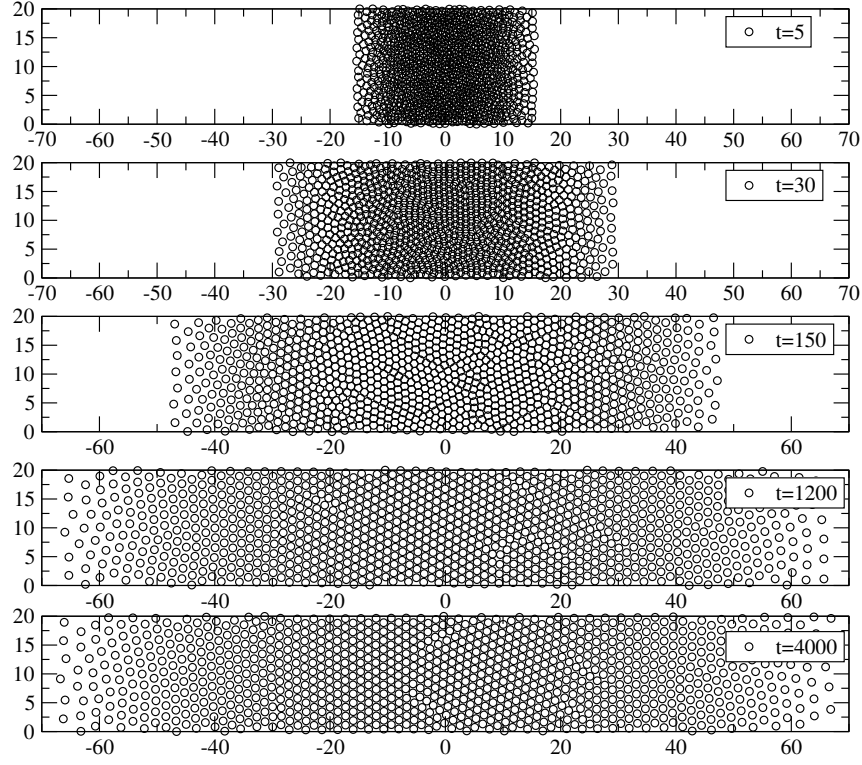


Figura 3.1: Representação da evolução de uma cópia do sistema de partículas, com $N = 1000$ e dimensões $L_x = 280\lambda$ e $L_y = 20\lambda$, para diferentes tempos t .

Consideramos aqui o tempo como uma variável adimensional, contando-o em termos de passos de integração, δt . Para tempos pequenos ($0 < t < 5$), a unidade de tempo consiste em 10^3 passos de integração, ou seja, temos $\delta t = 10^{-3}$; para tempos intermediários ($5 < t < 150$), $\delta t = 10^{-2}$ e para tempos longos, $\delta t = 10^{-1}$. Esta escolha está relacionada com a velocidade das partículas ao longo da evolução, quanto menor o tempo mais rápidas as partículas e mais rápida é a dinâmica; então, o passo de integração deve ser pequeno o suficiente para acompanhar suavemente as mudanças. A fim de obter uma melhor estatística, para todas as medidas foram realizadas médias sobre 100 amostras, pois, apesar das Equações (3.2) serem determinísticas, pequenas flutuações na configuração inicial levam o sistema à diferentes evoluções temporais.

Mostramos na Figura 3.1 a representação de uma amostra do sistema em diferentes estágios da evolução. Temos na parte superior, $t = 5$, um estado próximo à configuração inicial, onde as partículas encontram-se bem próximas e distribuídas em uma pequena região da caixa. À medida que o tempo aumenta, notamos que o sistema muda de um regime rapidamente difusivo (tempos pequenos) para um regime bem mais lento (tempos grandes). Para $t > 1200$ consideramos que o sistema encontra-se próximo do estado estacionário, que definimos ser atingido, satisfatoriamente, para o tempo $t \geq 3000$. Note

que para o referido sistema, o estado estacionário corresponde a um estado de equilíbrio mecânico. Na Figura 3.1 utilizamos apenas 1000 partículas para facilitar a visualização; note, também, que apenas a parte de interesse da caixa é representada.

Apresentamos na seção seguinte os resultados obtidos a partir de evoluções semelhantes à da Figura 3.1, para as distribuições de probabilidades das posições. Para calcularmos tais distribuições, construímos os respectivos histogramas, isto é, dividimos o espaço na direção x em pequenas regiões e contamos quantas partículas encontram-se dentro de cada intervalo entre x e $x + \delta x$. O tamanho do intervalo torna as distribuições mais ou menos ruidosas, devendo ser refinadas com um número grande de simulações realizadas.

3.3 Distribuições de densidade para as posições

A dinâmica das partículas consiste em uma competição entre as forças de repulsão, devidas às interações entre os vórtices, que tendem a dispersá-los, e a força confinante externa que desacelera os vórtices, criando um estado estacionário onde as partículas encontram-se paradas, um estado de equilíbrio mecânico. No trabalho de Andrade *et al.* [39] mostrou-se que a distribuição de probabilidades das posições no estado estacionário era descrito por uma q -gaussiana, conforme a Equação (3.20). Na figura 3.2 mostramos perfis de densidades (equivalentes à distribuições de probabilidades) em diversos tempos, graficando $\lambda^2 \rho(x, t)$ versus x/λ , onde os fatores surgem para que os eixos sejam adimensionais. Podemos escrever a solução analítica (3.20) da seguinte maneira

$$\rho(x, t) = \frac{NB(t)\beta(t)}{L_y} \left[\frac{1}{\beta(t)} - x^2 \right]_+ , \quad (3.24)$$

onde

$$\frac{NB(t)\beta(t)}{L_y} = \frac{\alpha}{2a} [1 + (K_2 - 1)e^{-3\alpha t}]^{-1} , \quad (3.25)$$

usando $P(x, t) = (L_y/N)\rho(x, t)$.³

Na Figura 3.2 os símbolos representam os dados da simulação, sendo comparados com a curva teórica, representada pelas linhas, calculadas através da Equação (3.24). Na Figura 3.2(a) temos os perfis de densidade para os tempos curtos, partículas com altas velocidades, enquanto na Figura 3.2(b) temos o regime de baixas velocidades, para o sistema se aproximando do estado estacionário. Lembramos que o valor do parâmetro a na Equação (3.7) é $2\pi f_0 \lambda^3$, obtido da aproximação de “*coarse-graining*”. As curvas teóricas

³Note que a diferença entre a distribuição de probabilidades e a distribuição de densidades é apenas a constante L_y/N . Decidimos manter a notação inicial do artigo mas, todos os gráficos e resultados podem facilmente ser recalculados para $P(x, t)$.

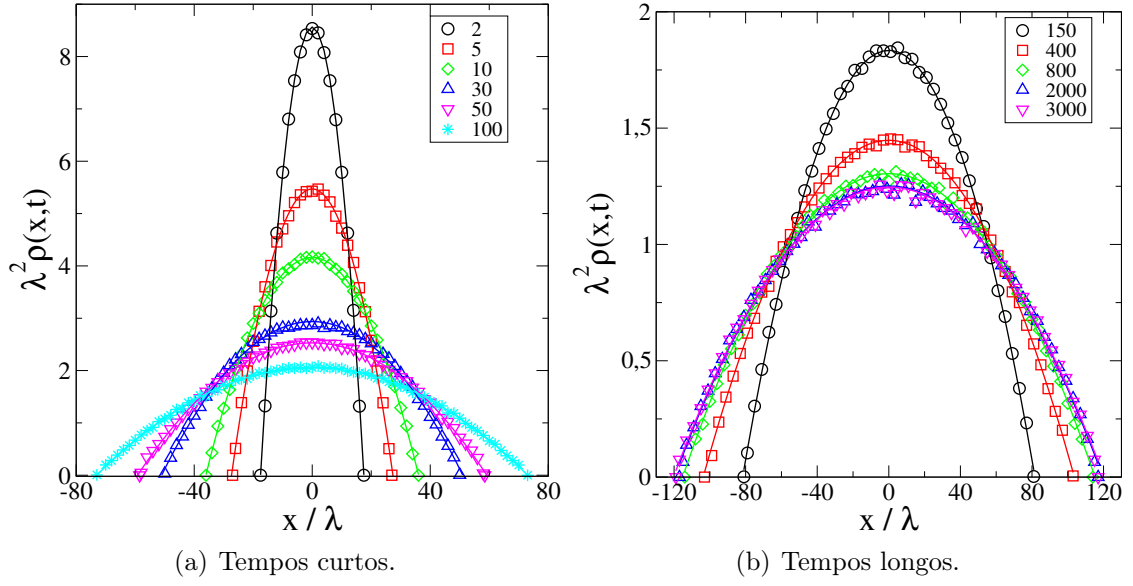


Figura 3.2: Perfis de densidades para diferentes tempos t . Os símbolos correspondem a resultados das simulações, enquanto as linhas representam a distribuição da Equação (3.20).

da Figura 3.2 foram obtidas, por sua vez, substituindo $a = (5.87 \pm 0.02)f_0\lambda^3$ nas expressões (3.24) e (3.25), utilizadas na regressão dos dados da dinâmica molecular. Este valor de a foi obtido pela estatística dos estados estacionários das 100 amostras. Atribuímos a discrepância de 7%, entre o valor calculado analiticamente para o parâmetro a e o valor estimado pelo ajuste, às aproximações realizadas, durante o procedimento do “*coarse-graining*”, para obter a forma (3.6) da força. Assim, a Figura 3.2 mostra que os perfis de densidade são descritos por q -gaussianas durante toda a evolução temporal do sistema, como predito pela solução (3.20) e (3.24), com o parâmetro a recalculado adequadamente.

Note que, na Figura 3.3(a) representamos todos os dados da Figura 3.2 em um gráfico $\rho(x,t)/\rho(0,t)$ versus $\lambda x\rho(0,t)$. Nesta representação, os perfis não apresentam dependência temporal na largura, resultando em um colapso na parábola universal $(\rho(x,t)/\rho(0,t)) = [1 - b(\lambda x\rho(0,t))^2]_+$, com $b \approx 4.3 \times 10^{-5}$ para todas as curvas. Este resultado mostra um comportamento universal do sistema durante toda a evolução, levando à conclusão que os resultados obtidos no estado estacionário podem ter correspondentes em um estado qualquer da evolução.

Outro resultado importante, que demonstra o acordo entre os resultados obtidos através das simulações e os resultados analíticos, consiste na curva mostrada na figura 3.3(b), onde a evolução temporal do coeficiente $C(t) = \lambda^4 NB(t)\beta(t)/L_y$ é comparada com a curva esperada (3.25). A linha corresponde à curva (3.25) com $a = 5.85f_0\lambda^3$, em concordância com o valor utilizado na Figura 3.2. Desta maneira, comparamos o parâmetro a , calculado

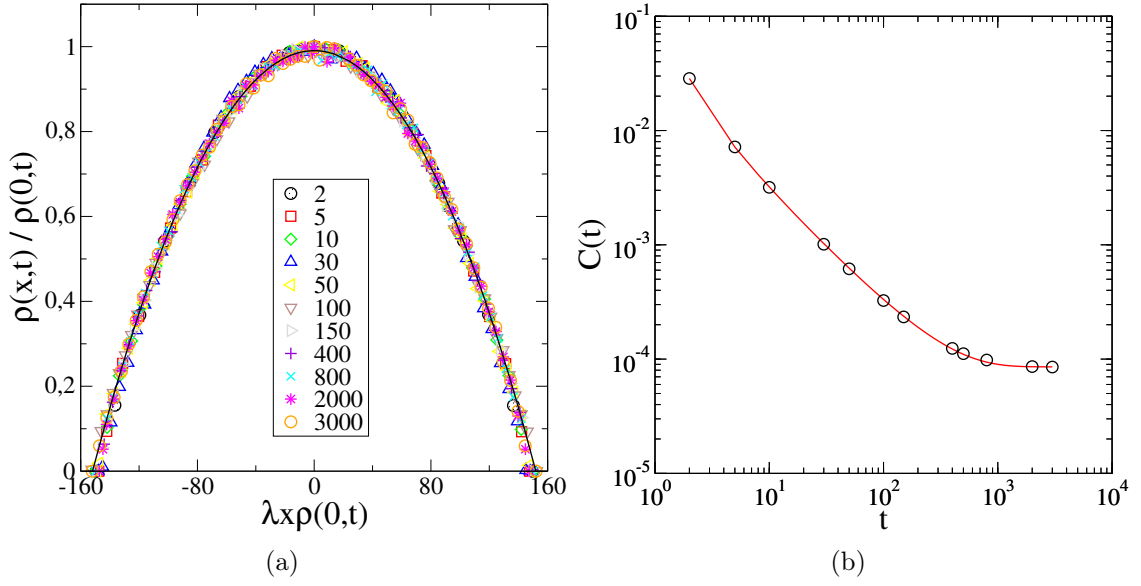


Figura 3.3: (a) Colapso dos perfis de densidade em uma curva universal. (b) Evolução temporal do coeficiente $C(t)$. Os símbolos correspondem a resultados das simulações, enquanto as linhas representam os cálculos analíticos.

para os perfis de densidade, com o valor obtido independentemente através da regressão dos coeficientes no tempo, mostrando uma boa concordância entre eles.

Além da forma das distribuições de probabilidades (ou perfis de densidades) e do comportamento temporal dos coeficientes de normalização, sabemos que para o sistema de vórtices interagentes o comportamento do segundo momento da distribuição é dado pela Equação (3.23) [39]. É esperado que para tempos pequenos tenha-se o regime de difusão anômala, $\langle x^2 \rangle \sim t^{2/3}$, onde o expoente é característico do sistema em estudo [35, 39], e para tempos longos tenhamos uma tendência para o estado estacionário. Na Figura 3.4 mostramos o cálculo da dispersão utilizando as distribuições obtidas pela dinâmica molecular. Os símbolos correspondem aos dados computacionais, enquanto que a linha segue a regressão fornecida pela Equação (3.23). Observe a lei de potência para tempos pequenos, com expoente $\alpha = 2/3$, e o comportamento exponencial para tempos longos, mostrando que a DM reproduz o resultado analítico esperado para toda a evolução.

Mostramos, desta forma, evidências que corroboram com a hipótese de que a dinâmica de partículas interagentes em movimento superamortecido pode ser descrita apropriadamente por uma EFPNL. Especificamente, mostramos que no caso dos vórtices interagentes, a distribuição de probabilidades são q -gaussianas, com $q = 0$, concordando com a solução (3.20) da Equação (3.9).

O procedimento apresentado nas últimas seções (uma revisão da dissertação de mestrado) será reproduzido e estendido no restante deste trabalho. Na seção seguinte, fa-

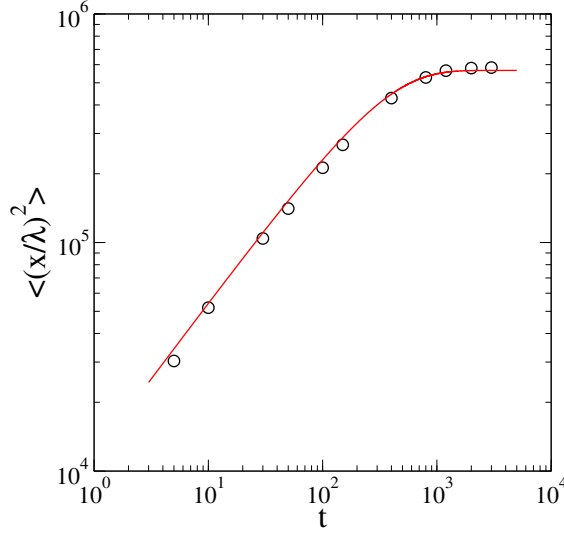


Figura 3.4: Segundo momento da distribuição. Os símbolos correspondem a resultados das simulações, enquanto as linhas representam os cálculos analíticos.

remos uma revisão do conceito de temperatura efetiva, introduzido por Nobre *et. al*, e mostraremos a possibilidade da definição de uma teoria termodinâmica para o sistemas de partículas que apresentamos.

3.4 Conceito de temperatura efetiva

O conceito de temperatura efetiva é conhecido e, razoavelmente bem aceito no contexto da mecânica estatística de Boltzmann-Gibbs, onde o efeito térmico pode ser desprezado quando comparado com outros efeitos mais energéticos, podendo ocorrer em temperaturas absolutas $T > 0$ e, em alguns casos, também para $T = 0$. Como exemplos podemos citar as temperaturas de Einstein (T_E), de Debye (T_D) e a temperatura de Fermi-Dirac (T_F), esta última definida à temperatura absoluta nula.

Recentemente, uma temperatura efetiva θ foi introduzida para o sistemas de vórtices interagentes em movimento superamortecido em supercondutores do tipo-II [40], cuja dinâmica tratamos nas seções anteriores. A quantidade θ mostrou ser uma definição adequada para o sistema, exibindo propriedades semelhantes àquelas conhecidas para a temperatura termodinâmica usual, T [40, 41, 42], sendo:

- (i) uma quantidade positiva definida;
- (ii) um parâmetro conjugado à entropia generalizada;
- (iii) proporcional ao número de vórtices N , ou à densidade n ;

- (iv) fisicamente interpretada em termos da variância das posições dos vórtices, $\theta \propto \langle x^2 \rangle^{3/2}$;
- (v) consistente com a definição do ciclo de Carnot, cuja eficiência foi mostrada como sendo $\eta = 1 - (\theta_2/\theta_1)$.

Estado estacionário e algumas propriedades associadas

Vamos retornar à equação de Fokker-Planck que descreve o sistema de vórtices [Equação (3.9)]; a definição da temperatura efetiva θ surge intuitivamente desta equação,

$$k\theta = D = \frac{N\pi f_0 \lambda^2}{L_y} = n\pi f_0 \lambda^2 , \quad (3.26)$$

e identificando a densidade linear $n = N/L_y$; note que a quantidade $k\theta$ apresenta dimensão de energia e está relacionada diretamente com a densidade de vórtices presente na amostra. Devido à recentes avanços experimentais, esta grandeza se tornou uma variável controlável, sendo as quantidades restantes características do sistema em estudo [42].

A solução dependente do tempo da Equação (3.9) é dada por uma q -gaussiana com $q = 0$, conforme a Equação (3.20), apresentando um suporte compacto no intervalo $[-\bar{x}(t), +\bar{x}(t)]$, sendo $\bar{x}(t) = \beta^{-1/2}(t)$. No estado estacionário, a Equação (3.20) acima torna-se,

$$P_{est}(x) = \frac{\alpha}{4k\theta\lambda} (x_e^2 - x^2) , \quad (3.27)$$

onde $x_e = (3k\theta\lambda/\alpha)^{1/3}$ é encontrado pela condição de normalização. A distribuição acima apresenta a seguinte variância,

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-x_e}^{+x_e} x^2 P_{est}(x) dx = \frac{3^{2/3}}{5} \left(\frac{\lambda}{\alpha} \right)^{2/3} (k\theta)^{2/3} = \frac{x_e^2}{5} , \quad (3.28)$$

que garante

$$k\theta = \frac{5^{3/2}}{3} \left(\frac{\alpha}{\lambda} \right) \langle x^2 \rangle^{3/2} . \quad (3.29)$$

Assim, a temperatura efetiva θ está relacionada com a variância da distribuição.

Na Seção 2.4, mostramos que o funcional da energia livre,

$$f[P] = u[P] - \theta s_2[P] ; \quad u[P] = \int_{-\bar{x}(t)}^{+\bar{x}(t)} \phi(x) P(x, t) dx , \quad (3.30)$$

deve apresentar um sinal bem definido para sua derivada temporal, permitindo a associ-

ação com o funcional entrópico $s_2[P]$ da MENE,

$$s_2[P] = k \left\{ 1 - \lambda \int_{-\bar{x}(t)}^{+\bar{x}(t)} [P(x, t)]^2 dx \right\} . \quad (3.31)$$

Note que representamos os funcionais termodinâmicos com letras minúsculas, deixando claro que se trata de uma quantidade por partícula, e com suas dependências em $P(x, t)$. Usando a distribuição estacionária (3.27), pode-se calcular as quantidades termodinâmicas acima. Desta forma, as Equações (3.30) e (3.31) levam, respectivamente, a

$$u = \int_{-x_e}^{+x_e} \frac{\alpha x^2}{2} P_{est}(x) dx = \frac{3^{2/3}}{10} (\alpha \lambda^2)^{1/3} (k\theta)^{2/3} , \quad (3.32)$$

$$\frac{s_2}{k} = 1 - \lambda \int_{-x_e}^{+x_e} [P_{est}(x)]^2 dx = 1 - \frac{3^{2/3}}{5} \left(\frac{\alpha \lambda^2}{k\theta} \right)^{1/3} . \quad (3.33)$$

Manipulando as Equações (3.32) e (3.33), pode-se escrever a entropia em termos da energia interna,

$$s_2(u, \alpha) = k \left[1 - \frac{3}{5} \left(\frac{\alpha \lambda^2}{10u} \right)^{1/2} \right] , \quad (3.34)$$

onde a dependência em (u, α) será explorada no decorrer do trabalho. Da Equação (3.34) podemos obter a relação fundamental,

$$\left(\frac{\partial s_2}{\partial u} \right)_\alpha = \frac{1}{\theta} , \quad (3.35)$$

que relaciona o parâmetro de Lagrange θ com os funcionais termodinâmicos, sendo semelhante à definição para a temperatura na termodinâmica padrão. Esta relação reforça o conceito de temperatura efetiva como uma definição apropriada [40].

A primeira lei e equação de estado

A relação (3.35) sugere a definição de um tipo de troca de energia, $\delta Q = \theta ds_2$, nomeada como troca de calor. Seguindo o procedimento apresentado nas referências [41, 42], pode-se propor, também, uma contribuição de trabalho relacionada com o potencial externo, $\delta W = \sigma d\alpha$, onde σ corresponde ao parâmetro conjugado à α . Estes termos levam à uma proposição equivalente à primeira lei, onde

$$du = \delta Q + \delta W = \theta ds_2 + \sigma d\alpha , \quad (3.36)$$

sendo que δW corresponde ao trabalho efetuado pelo campo externo **sobre** o sistema e a dependência da entropia, $s_2 = s_2(u, \alpha)$, torna-se mais clara. Da Equação (3.36), tem-se a seguinte relação fundamental

$$\left(\frac{\partial s_2}{\partial \alpha} \right)_u = -\frac{\sigma}{\theta} . \quad (3.37)$$

Além disto, derivando a Equação (3.34) em respeito à α , usando a Equação (3.32) e substituindo na equação acima, obtém-se a equação de estado,

$$\sigma = \frac{3^{2/3}}{10} \lambda^2 \left(\frac{k\theta}{\alpha \lambda^2} \right)^{2/3} . \quad (3.38)$$

Potenciais termodinâmicos e funções respostas

Usando as grandezas termodinâmicas definidas anteriormente, é possível construir os seguintes potenciais:

- Energia interna

Da Equação (3.36) pode-se notar que a energia interna depende dos pares de variáveis independentes (s_2, α) . Manipulando as Equações (3.32) e (3.33), ou equivalentemente a Equação (3.34), tem-se,

$$u(s_2, \alpha) = \frac{9}{250} \frac{\alpha \lambda^2}{1 - s_2/k} . \quad (3.39)$$

- Energia livre de Helmholtz

Através de uma transformação de Legendre, é possível introduzir a energia livre de Helmholtz,

$$f(\theta, \alpha) = u - \theta s_2 \quad \Rightarrow \quad df = s_2 d\theta + \sigma d\alpha . \quad (3.40)$$

Desta equação, obtém-se a seguinte energia livre,

$$f(\theta, \alpha) = \frac{3^{5/3}}{10} (\alpha \lambda^2)^{1/3} (k\theta)^{2/3} - k\theta . \quad (3.41)$$

- Energia livre de Gibbs

Define-se o potencial de Gibbs $g(\theta, \sigma)$ através de

$$g(\theta, \sigma) = f - \sigma \alpha = u - \theta s_2 - \sigma \alpha \quad \Rightarrow \quad dg = -s_2 d\theta - \alpha d\sigma , \quad (3.42)$$

que, a partir dos potenciais acima, tem-se

$$g(\theta, \sigma) = k\theta \left[\frac{6}{10^{3/2}} \frac{\lambda}{\sigma^{1/2}} - 1 \right] . \quad (3.43)$$

- Entalpia

Para construir o potencial $h = h(s_2, \sigma)$ considera-se

$$h(s_2, \sigma) = u - \sigma\alpha = f + \theta s_2 - \sigma\alpha = g + \theta s_2 \Rightarrow dh = \theta ds_2 - \alpha d\sigma , \quad (3.44)$$

que apresenta um comportamento trivial, $h = 0$. Para uma discussão um pouco mais detalhada deste comportamento, consultar a referência [42].

Como mostrado nas referências [40, 41, 42], usando os potenciais termodinâmicos definidos acima, é possível encontrar relações conhecidas da termodinâmica padrão, além das relações de Maxwell envolvendo as derivadas segundas desses potenciais. Da mesma forma, pode-se introduzir funções respostas, como o calor específico para α fixo,

$$c_\alpha = \left(\frac{\partial u}{\partial \theta} \right)_\alpha = \theta \left(\frac{\partial s_2}{\partial \theta} \right)_\alpha = -\theta \left(\frac{\partial^2 f}{\partial^2 \theta} \right)_\alpha = \frac{3^{2/3}}{15} k \left(\frac{\alpha \lambda^2}{k\theta} \right)^{1/3} , \quad (3.45)$$

que pode ser calculado de diferentes maneiras equivalentes. De modo semelhante, pode-se definir c_σ ,

$$c_\sigma = \theta \left(\frac{\partial s_2}{\partial \theta} \right)_\sigma = \left(\frac{\partial h}{\partial \theta} \right)_\sigma = 0 , \quad (3.46)$$

devido ao fato da entalpia ser nula nestes sistemas.

Os procedimentos apresentados neste capítulo serão reproduzidos e estendidos no restante deste trabalho, onde discutimos resultados obtidos durante o período de doutorado.

Capítulo 4

Partículas interagentes em um potencial confinante não-harmônico

Neste capítulo, apresentamos uma extensão dos resultados descritos no Capítulo 3, inicialmente veiculados no artigo [44]. Comparando resultados numéricos e analíticos, mostramos que um sistema de partículas interagentes em movimento superamortecido pode ser muito bem descrito por uma equação de Fokker-Planck não-linear, associando, assim, este sistema com a mecânica estatística não-extensiva. Aqui, as interações entre as partículas são consideradas repulsivas, de curto alcance e radialmente simétricas, sendo motivadas por três diferentes situações físicas, conforme descritas abaixo.

- (i) Função de Bessel modificada: usualmente considerada para descrever interações entre vórtices, relevante para o fluxo em supercondutores do tipo-II.
- (ii) Forças do tipo Yukawa: úteis na descrição de partículas carregadas em plasmas, ou suspensões coloidais.
- (iii) Potencial gaussiano: aplicado no contexto de fluidos complexos, como cadeias de polímeros em solvente.

Além disso, o sistema está sujeito a um potencial externo confinante não-harmônico, do tipo $\phi(x) = (\alpha|x|^z)/z$ ($\alpha > 0, z > 1$), permitindo que um estado estacionário seja atingido após um tempo suficientemente longo. Mostramos ao longo do capítulo, que o expoente do potencial confinante é relevante para a forma da distribuição de probabilidades.

Os resultados apresentados no Capítulo 3 foram obtidos considerando interações do tipo (i) e um potencial confinante harmônico ($z = 2$), onde foram mostradas fortes evidências que uma distribuição q -gaussiana com $q = 0$ descreve apropriadamente as posições

das partículas durante a evolução temporal, assim como no estado estacionário do sistema. Aqui, reforçamos esta conexão com a MENE apresentando resultados numéricos mostrando que: (a) No caso $z = 2$, diferentes interações partícula-partícula somente modificam o parâmetro de difusão D da EFPNL; (b) Para $z \neq 2$, todos os casos estudados são bem representados pela solução estacionária analítica $P_{\text{est}}(x)$, escrita em termos de uma q -exponencial (com o mesmo índice $q = 0$) do potencial externo genérico $\phi(x)$. Neste último caso, propomos uma solução dependente do tempo aproximada $P(x, t)$ (desconhecida analiticamente para $z \neq 2$), que apresenta uma excelente concordância com as simulações para um largo intervalo de tempos, incluindo a aproximação do estado estacionário.

4.1 Introdução

Sistemas fortemente acoplados surgem em diferentes contextos físicos, tais como plasmas empoeirados, plasmas complexos, fluidos complexos e suspensões coloidais, sendo, usualmente, caracterizados por interações fortes, onde os efeitos da superfície podem tornar-se relevantes, em comparação com os efeitos volumétricos [14]. Para partículas carregadas, as interações ocorrem através de um potencial de Coulomb blindado, usualmente conhecido como potencial de Yukawa [36, 37, 38]. Além deste, outros potenciais repulsivos têm, recentemente, recebido atenção no campo da matéria condensada mole, como exemplo temos a lei de potência invertida, o potencial gaussiano e o potencial hertziano, os quais são relevantes em uma ampla variedade de fenômenos físicos, como nos fluidos complexos, materiais coloidais e sistemas atômicos densos [46]. Em muitos desses, o potencial energético devido a tais interações, geralmente, torna-se mais relevante do que a energia cinética térmica, de tal maneira que este último efeito pode ser desprezado; como consequência dessas interações, podemos obter quantidades não-extensivas no limite termodinâmico [5], em adição às quantidades intensivas e extensivas.

A necessidade de uma compreensão física adequada de muitos fenômenos reais, especialmente os que ocorrem dentro do domínio dos sistemas complexos, tem exigido modificações nas equações associadas e, muito frequentemente, termos não-lineares são considerados a fim de descrever tais efeitos. Como um exemplo, modificações da equação de Fokker-Planck linear têm atraído grande interesse recentemente, levando ao estudo das equações de Fokker-Planck não-lineares [9], motivado por várias aplicações, principalmente às relacionadas com a difusão anômala [47].

Aqui, estaremos particularmente interessados nas EFPNLs associadas com a MENE [5, 17, 43]. Após sua postulação [17], esta equação foi derivada na literatura por muitos autores, quer partindo de um equação de Langevin [23, 25, 48] ou de uma equação mestra

[15, 16], sendo dada por,

$$\eta \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial[A(x)P(x, t)]}{\partial x} + D\nu \frac{\partial}{\partial x} \left\{ [L_0 P(x, t)]^{\nu-1} \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \right\}, \quad (4.1)$$

já introduzida na Seção 3.1 do Capítulo 3.

Como de costume, $P(x, t)$ representa a probabilidade de encontrar uma dada partícula numa posição x no tempo t , ao passo que η e D representam os coeficientes de atrito e de difusão, respectivamente; a força externa, $A(x) = -d\phi(x)/dx$, é associada a um potencial confinante $\phi(x)$. A partir da condição de normalização, $\int_{-\infty}^{+\infty} P(x, t)dx = 1$, vê-se facilmente que $P(x, t)$ apresenta dimensão [comprimento] $^{-1}$; por conseguinte, o argumento do termo não linear, aqui introduzido por meio do expoente real ν , deve ser adimensional. A escala de comprimento L_0 , o qual aparecerá naturalmente como o comprimento característico de cada sistema físico considerado, foi introduzida para se obter as dimensões corretas na Equação (4.1); esta dificuldade não ocorre no caso particular $\nu = 1$, isto é, na equação linear correspondente [11]. Esta EFPNL foi resolvida para uma força externa harmônica, $A(x) = -\alpha x$ ($\alpha \geq 0$) e para a condição inicial $P(x, 0) = \delta(x)$ [17, 43],

$$P(x, t) = B(t) [1 - \beta(t)(\nu - 1)x^2]_+^{\frac{1}{\nu-1}}, \quad (4.2)$$

onde $[y]_+ = y$, para $y > 0$, e zero para outros casos. A partir da equação acima se identifica facilmente a distribuição q -gaussiana da MENE se $\nu = 2 - q$ [5].

Para garantir a normalização da probabilidade em qualquer tempo t , os parâmetros dependentes do tempo $B(t)$ e $\beta(t)$ devem ser diretamente relacionados com seus valores em algum tempo de referência t_0 , conforme a Equação (3.11).

Embora a q -gaussiana dependente do tempo da Equação (4.2) seja solução apenas para as condições iniciais acima descritas e um potencial harmônico $[\phi(x) = (\alpha x^2)/2]$, uma solução estacionária para Equação (4.1) pode ser facilmente encontrada considerando um potencial confinante arbitrário $\phi(x)$ [17, 18],

$$P_{\text{est}}(x) = B^* [1 - \beta^*(\nu - 1)\phi(x)]_+^{\frac{1}{\nu-1}}, \quad (4.3)$$

com B^* e β^* representando coeficientes, relacionados através da condição de normalização para $P_{\text{est}}(x)$. A solução estacionária acima é bem geral e se mantém para toda uma classe de EFPNLs associadas à entropia de Tsallis [26].

Uma prova do teorema H, seguindo o procedimento apresentado no Capítulo 3, pode ser realizada através do uso de EFPNLs, levando a uma importante conexão entre os termos destas equações e formas entrópicas generalizadas [9, 18, 19, 26, 27, 49, 50, 51,

52]. Para a EFPNL na Equação (4.1) tem-se a forma entrópica da Equação (3.18). Esta conexão é válida para um potencial externo geral $\phi(x)$, ainda que a distribuição dependente do tempo $P(x, t)$ não seja conhecida neste caso.

Neste capítulo, estudamos modelos comumente usados na literatura de sistemas de plasmas e matéria condensada, tais como plasmas empoeirados, suspensões coloidais e fluidos complexos [36, 37, 38, 46]. Fornecemos evidências que estes modelos podem ser associados à MENE, pertencendo a uma mesma "classe de universalidade", no sentido que eles apresentam o mesmo valor do índice entrópico q . Abaixo, citamos o fato de que todos os casos considerados correspondem a uma EFPNL como a da Equação (4.1) com um expoente $\nu = 2$, isto é, a entropia associada é dada por

$$S[P] = k \left\{ 1 - \lambda \int_{-\infty}^{+\infty} [P(x, t)]^2 dx \right\}, \quad (4.4)$$

onde λ representa um comprimento característico típico de cada sistema investigado.

Seguindo precisamente o procedimento do Capítulo 3, partindo da equação de Langevin e realizando uma aproximação do tipo *coarse-graining*, obtém-se uma força entre partículas conforme as Equações (3.6) e (3.7), onde $B^{pp}(r)$ será dado a partir das interações entre partículas de cada sistema, como mostraremos mais tarde. Associada à entropia, temos a seguinte equação de Fokker-Planck,

$$\eta \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = - \frac{\partial [A(x)P(x, t)]}{\partial x} + 2D \frac{\partial}{\partial x} \left\{ [\lambda P(x, t)] \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \right\}, \quad (4.5)$$

sendo $D = aN/(2\lambda L_y)$. Comparando esta EFPNL com a Equação (4.1), pode-se rapidamente identificar o comprimento característico $L_0 = \lambda$ e o expoente $\nu = 2$.

Essencialmente, três modelos serão considerados aqui, cada um deles definido por suas interações entre as partículas, $B^{pp}(r)$, descritos a seguir.

(i) Vórtices interagentes, os quais são comumente usados na literatura para modelagem da penetração frontal de fluxo em supercondutores desordenados do tipo-II; neste caso tem-se $B^{pp}(r) = f_0 K_1(r/\lambda)$, com K_1 representando a função de Bessel modificada do tipo II de primeira ordem e f_0 uma constante positiva. Estas interações são definidas em termos de uma única escala característica de comprimento λ , conhecida como comprimento de penetração de London. Tem-se $a = 2\pi f_0 \lambda^3$, levando a $D = (N\pi f_0 \lambda^2)/L_y$. Este sistema foi anteriormente estudado [34, 39] para um potencial externo harmônico, isto é, $A(x) = -\alpha x$, e um bom acordo com a solução da EFPNL da Equação (4.5) foi encontrado.

(ii) Partículas carregadas interagindo através de um potencial de Yukawa, caracterizando um modelo muito importante para plasmas empoeirados e suspensões coloidais

[36, 37], tendo

$$V(r) = f_0 \lambda \frac{e^{-r/\lambda}}{r/\lambda}, \quad (4.6)$$

onde f_0 é uma constante positiva proporcional à carga de cada partícula e no caso dos plasmas empoeirados, λ corresponde ao raio efetivo de Debye. A interação entre as partículas é dada por,

$$B^{\text{pp}}(r) = f_0 e^{-r/\lambda} \left[\left(\frac{\lambda}{r} \right)^2 + \frac{\lambda}{r} \right]. \quad (4.7)$$

Substituindo o resultado acima na Equação (3.7), obtém-se $a = 2\pi f_0 \lambda^3$, levando a $D = (N\pi f_0 \lambda^2)/L_y$, os quais correspondem exatamente às mesmas quantidades calculadas para o sistema de vórtices em (i). Esta coincidência ocorre apenas para o caso bidimensional e pode-se verificar que as estimativas correspondentes para a são diferentes em dimensões superiores. Portanto, no que diz respeito à presente abordagem do tipo *coarse-graining*, estes dois sistemas são idênticos, levando à mesma EFPNL da Equação (4.5), embora nas simulações numéricas eles possam diferir um do outro.

(iii) O terceiro modelo a ser considerado aqui é definido por meio de um potencial nuclear gaussiano, muito útil em fluidos complexos, como nas cadeias de polímeros dispersos num solvente [53],

$$V(r) = \frac{f_0 \lambda}{2} e^{-r^2/\lambda^2}, \quad (4.8)$$

onde f_0 e λ correspondem, respectivamente, à intensidade e largura do perfil de interação. Este potencial leva à seguinte força interna,

$$B^{\text{pp}}(r) = f_0 \left(\frac{r}{\lambda} \right) e^{-r^2/\lambda^2}, \quad (4.9)$$

e da Equação (3.7), se obtém $a = (\pi f_0 \lambda^3)/2$, conduzindo a $D = (N\pi f_0 \lambda^2)/(4L_y)$.

É importante mencionar que foram realizadas aproximações durante o procedimento de *coarse-graining* que conduz à EFPNL dada pela Equação (4.5). Devido às aproximações, são esperadas pequenas diferenças entre os resultados obtidos a partir das simulações de dinâmica molecular e os resultados analíticos, tal como será verificado a seguir. Essencialmente, estas discrepâncias aparecerão aqui como estimativas diferentes para a (ou equivalentemente, D). No entanto, o resultado mais importante refere-se ao expoente da distribuição, $\nu = 2$, isto é, $q=0$, que será o mesmo para todos os três sistemas investigados. No caso de um potencial externo harmônico, este expoente é obtido também pela solução da Equação (4.5).

A fim de comparar os resultados analíticos com os resultados numéricos, iremos proceder de maneira semelhante ao roteiro apresentado na Seção 3.2 do Capítulo 3, com o

diferencial das mudanças realizadas nos potenciais internos e externos. Na próxima seção, consideraremos sistemas com as interações repulsivas entre partículas dos tipos (ii) e (iii), sob uma força externa confinante harmônica, $A(x) = -\alpha x$. Nestes casos, a solução analítica da evolução temporal da Equação (4.5) é dada pela Equação (4.2) com $\nu = 2$, isto é, uma parábola,

$$P(x, t) = B(t) [1 - \beta(t)x^2]_+ , \quad (4.10)$$

onde os coeficientes $B(t)$ and $\beta(t)$ estão relacionados pela Equação (3.11).

Na Seção 4.2 consideraremos potenciais externos confinantes mais gerais, $\phi(x)$, para os quais a Equação (4.5) apresenta a seguinte solução estacionária,

$$P_{\text{est}}(x) = B^* [1 - \beta^* \phi(x)]_+ . \quad (4.11)$$

4.2 Potencial externo harmônico

Nesta seção, vamos seguir os estudos recentes [34, 39], considerando sistemas sob um potencial confinante harmônico mas, com interações entre as partículas diferentes dos trabalhos anteriores. De acordo com a discussão anterior, estes sistemas também podem ser descritos pela EFPNL da Equação (4.5), alterando de forma adequada o seu coeficiente de difusão D . Neste caso, a solução dependente do tempo deve ser dada pela Equação (4.10) e, além disso, os coeficientes $B(t)$ e $\beta(t)$ são relacionados por [43]

$$B(t)\beta(t) = a_0 [1 + a_1 e^{-3\alpha\lambda t/f_0}]^{-1} , \quad (4.12)$$

onde $a_0 = \alpha/(4\lambda D)$ e $a_1 = \alpha/[4\lambda D B(t_0)\beta(t_0)] - 1 = a_0/[B(t_0)\beta(t_0)] - 1$.

Assim, para qualquer tempo desejado t das simulações da dinâmica molecular, pode-se computar o perfil normalizado correspondente às posições das partículas, considerando médias sobre amostras. Estes resultados devem ser comparados com a distribuição analítica dada pelas Equações (4.10) e (4.12). Em tais análises, pode-se ajustar o parâmetro a , definido na Equação (3.7), para comparar de maneira adequada os dados da simulação com as curvas analíticas, devendo-se recordar que estas últimas foram obtidos por meio de uma abordagem aproximada do tipo *coarse-graining*. Nas simulações desta seção, consideramos $\alpha = 10^{-3}f_0/\lambda$, o que representa uma escolha apropriada para propósitos computacionais [34, 39]. Embora a escolha de α afete o tempo necessário para se atingir o estado estacionário, assim como os coeficientes $B(t)$ e $\beta(t)$ acima, ela é irrelevante para as principais conclusões do presente estudo.

Na Figura 4.1 apresentamos a distribuição de probabilidades $P(x, t)$ para as posições

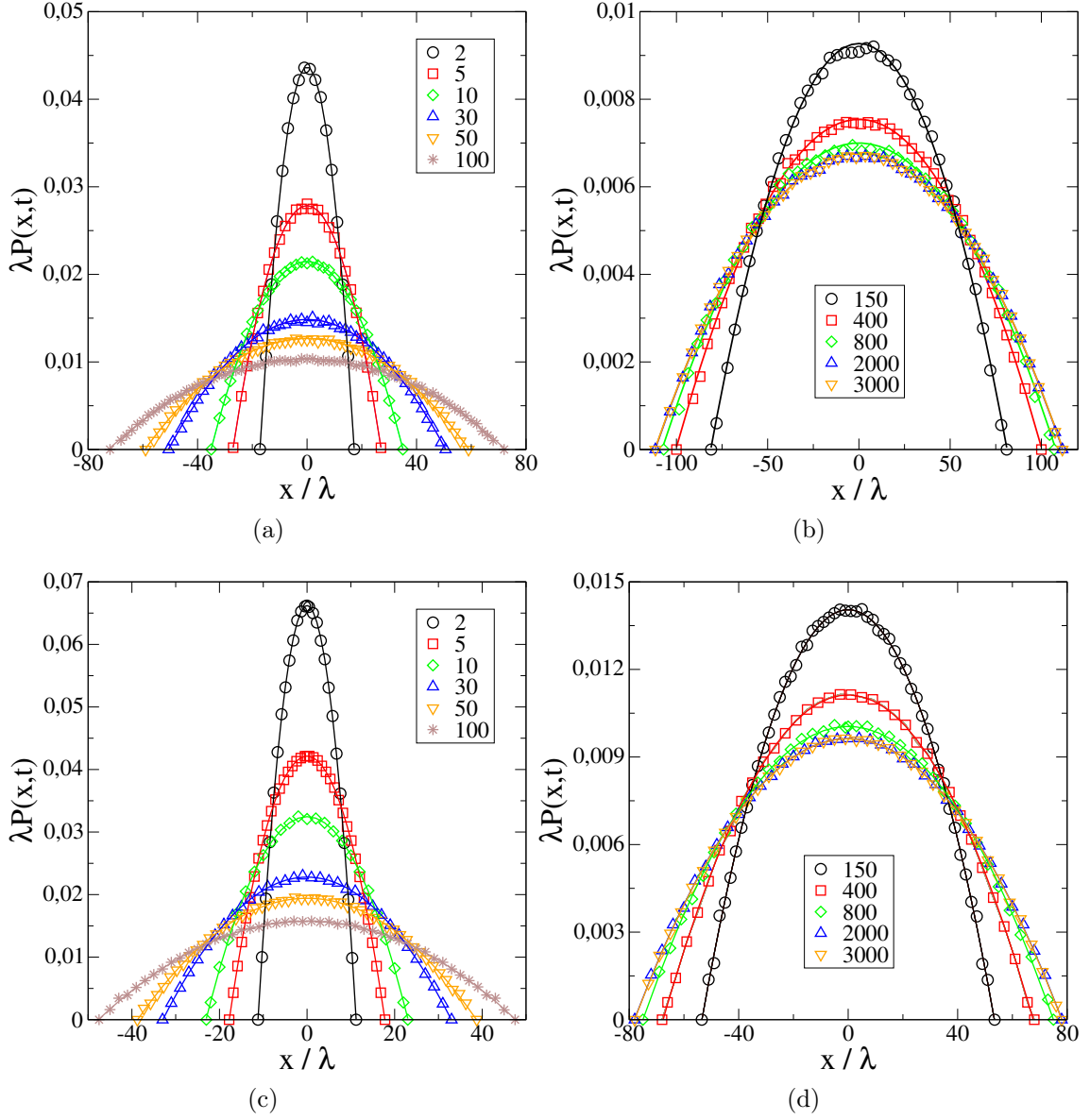


Figura 4.1: Distribuição de probabilidades $P(x,t)$ para tempos típicos da evolução. Os gráficos na parte superior [(a) e (b)] correspondem ao potencial de Yukawa; na parte inferior [(c) and (d)] são para o potencial gaussiano. Os símbolos correspondem a resultados das simulações, enquanto que as linhas representam q -gaussianas com $q = 0$.

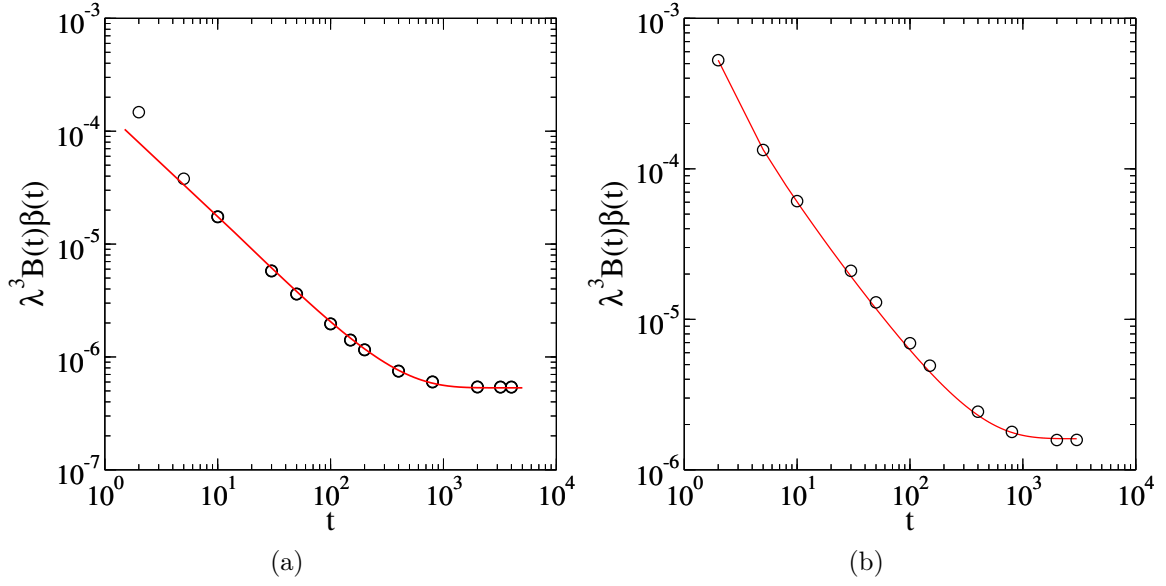


Figura 4.2: Produto adimensional dos coeficientes temporais $B(t)$ e $\beta(t)$: (a) potencial de Yukawa; (b) potencial gaussiano. Os símbolos correspondem a resultados das simulações, enquanto as linhas representam os cálculos analíticos.

das partículas em tempos típicos da evolução, para os casos de partículas interagindo através do potencial Yukawa, Equação (4.6) [painéis (a) e (b)] e do potencial gaussiano, Equação (4.8) [painéis (c) e (d)]. As linhas nos painéis (a) e (b) foram representadas graficamente considerando o parâmetro a , definido na Equação (3.7), como $(4,63 \pm 0,06)f_0\lambda^3$ (as barras de erro cobrem as análises de amostras e tempos diferentes), a ser comparado com a estimativa obtida através do procedimento de *coarse-graining*, onde $a = 2\pi f_0\lambda^3$, correspondendo a uma discrepância relativa de cerca de 26%. Entretanto, mais surpreendentes são as linhas dos painéis (c) e (d), que foram feitas com $a = (1,58 \pm 0,02)f_0\lambda^3$, coincidindo, dentro da margem de erro, com o valor do *coarse-graining*, $a = (\pi/2)f_0\lambda^3$.

A discrepância maior para o potencial de Yukawa mostra que o procedimento de *coarse-graining* representa uma aproximação mais grosseira para este caso, devido, principalmente, ao comportamento peculiar deste potencial em curtas distâncias. Comparando as distribuições para tempos iguais para ambos potenciais, percebe-se que as partículas que interagem através do potencial de Yukawa se afastam mais rapidamente do que as submetidas ao potencial gaussiano; isto ocorre devido à intensidade das interações repulsivas, que são mais fortes no primeiro caso [note que o parâmetro a , definido na abordagem de *coarse-graining* Equação (3.7), é quatro vezes maior no caso Yukawa].

Os resultados na Figura 4.1 são reforçados por aqueles da Figura 4.2, onde apresentamos o produto adimensional dos coeficientes dependentes do tempo da Equação (4.10), $\lambda^3 B(t)\beta(t)$, tanto para o potencial Yukawa, quanto para o potencial gaussiano. Os dados

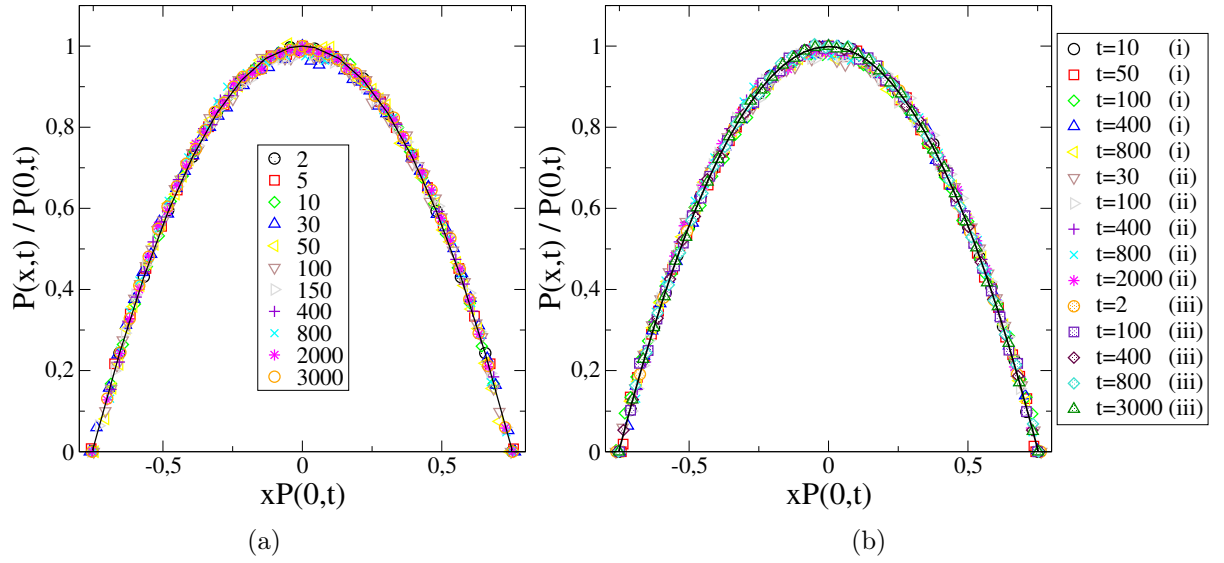


Figura 4.3: (a) Colapso dos resultados de Yukawa das Figuras 4.1(a) e 4.1(b) em uma única curva universal. (b) Colapso dos dados para tempos típicos, para os três tipos de interações (i), (ii) e (iii), conforme descritas no texto.

obtidos através das simulações (círculos vazios) são comparados com os analíticos da Equação (4.12) (linhas cheias). As linhas foram construídas considerando $a = (4,69 \pm 0,06)f_0\lambda^3$ na Figura 4.2 (a) e $a = (1.56 \pm 0.02)f_0\lambda^3$ na Figura 4.2 (b), onde ambas concordam, dentro das barras de erro, com as estimativas obtidas a partir das distribuições da Figura 4.1. Na Figura 4.2(a) percebe-se discrepâncias entre os resultados analíticos e os das simulações para tempos menores. Estas diferenças para tempos curtos podem ser atribuídas às discrepâncias acima mencionadas para o parâmetro a (essencialmente devido às peculiaridades do potencial de Yukawa para pequenas distâncias), juntamente com a aproximação computacional do estado inicial usado para representar a função delta: uma distribuição uniforme e estreita em $t = 0$, mas suficientemente larga para evitar possíveis dificuldades numéricas no cálculo das interações entre partículas.

Na Figura 4.3(a) representamos todos os resultados das Figuras 4.1(a) e 4.1(b) em uma única curva universal por meio da representação $P(x,t)/P(0,t)$ versus $xP(0,t)$. Nota-se que nesta representação as distribuições de probabilidades não mostram dependência temporal e os dados para todos os tempos colapsam em uma única curva, sendo a linha uma parábola $(P(x,t)/P(0,t)) = [1 - b(xP(0,t))^2]_+$, com $b \approx 1.76$. Na Figura 4.3(b) exibimos, nesta mesma representação, os dados para todos os três tipos de interações repulsivas entre as partículas, em tempos característicos para cada evolução. A linha na Figura 4.3(b) é precisamente a mesma parábola representada na Figura 4.3(a). Estes gráficos mostram que os três tipos de interações entre partículas se enquadram em uma

mesma classe de universalidade, isto é, todos os sistemas físicos caracterizados por um destes tipos de interação são descritos pela distribuição q -gaussiana da Equação (4.10) e sua entropia associada é dada pela Equação (4.4).

Uma evidência adicional para as distribuições q -gaussianas é apresentada na Figura 4.4, onde exibimos o q -logaritmo, $\ln_q u = (u^{1-q} - 1)/(1 - q)$ ($u > 0$) [5], dos resultados da Figura 4.1 para tempos típicos. As Figuras 4.4(a) e (b) são para o potencial de Yukawa, enquanto os resultados das Figuras 4.4(c) e (d) se aplicam ao potencial gaussiano. Nas Figuras 4.4(b) e (d) exibimos estes resultados na representação colapsada usada na Figura 4.3. A concordância destes dados com a linha reta [que representa a distribuição analítica da Equação (4.10)] provê um forte suporte para a distribuição q -gaussiana com $q = 0$.

Na próxima seção, vamos avançar nossas análises considerando um tipo mais geral do potencial externo confinante.

4.3 Potencial externo não-harmônico

Como mostrado na derivação da EFPNL na Seção 3.1, o principal efeito das interações entre as partículas diz respeito à modificação do coeficiente de difusão na Equação (4.5). Por outro lado, o potencial externo é responsável pela distribuição de probabilidades no limite de tempos longos [veja a Equação (4.11)]. Em particular, devemos lembrar que a distribuição gaussiana aparece como solução da EFP como consequência direta do potencial externo harmônico [11]. Para potenciais mais gerais $\phi(x)$, a solução dependente do tempo não pôde ainda ser encontrada explicitamente, embora a solução estacionária seja dada por uma exponencial do potencial correspondente.

Nesta seção iremos nos restringir à interação entre partículas descrita no item (i) da Seção 4.1 [34, 39], útil na modelagem da penetração frontal do fluxo em supercondutores desordenados do tipo-II. Por outro lado, no que diz respeito ao potencial externo confinante, iremos considerar uma classe de potenciais não-harmônicos, $\phi(x) = (\alpha|x|^z)/z$ ($\alpha > 0$), com $z > 1$. O caso particular $z = 2$ corresponde aos estudos anteriores, onde o comportamento da evolução temporal [34] e do estado estacionário [39] foram considerados, mostrando uma boa concordância com a distribuição da Equação (4.10).

No presente estudo investigaremos o potencial externo descrito acima, correspondendo a uma força externa $A(x) = -\alpha x|x|^{z-2}$, com as escolhas particulares $z = (1, 5; 3; 4)$. Nestes casos, a solução temporal da Equação (4.5) não é conhecida analiticamente, até

¹Corrigimos aqui um pequeno erro cometido no artigo publicado, onde não escrevemos a derivada do potencial modular com o termo do sinal de x . Porém, enfatizamos que as simulações foram realizadas com a força correta e os resultados apresentados continuam válidos.

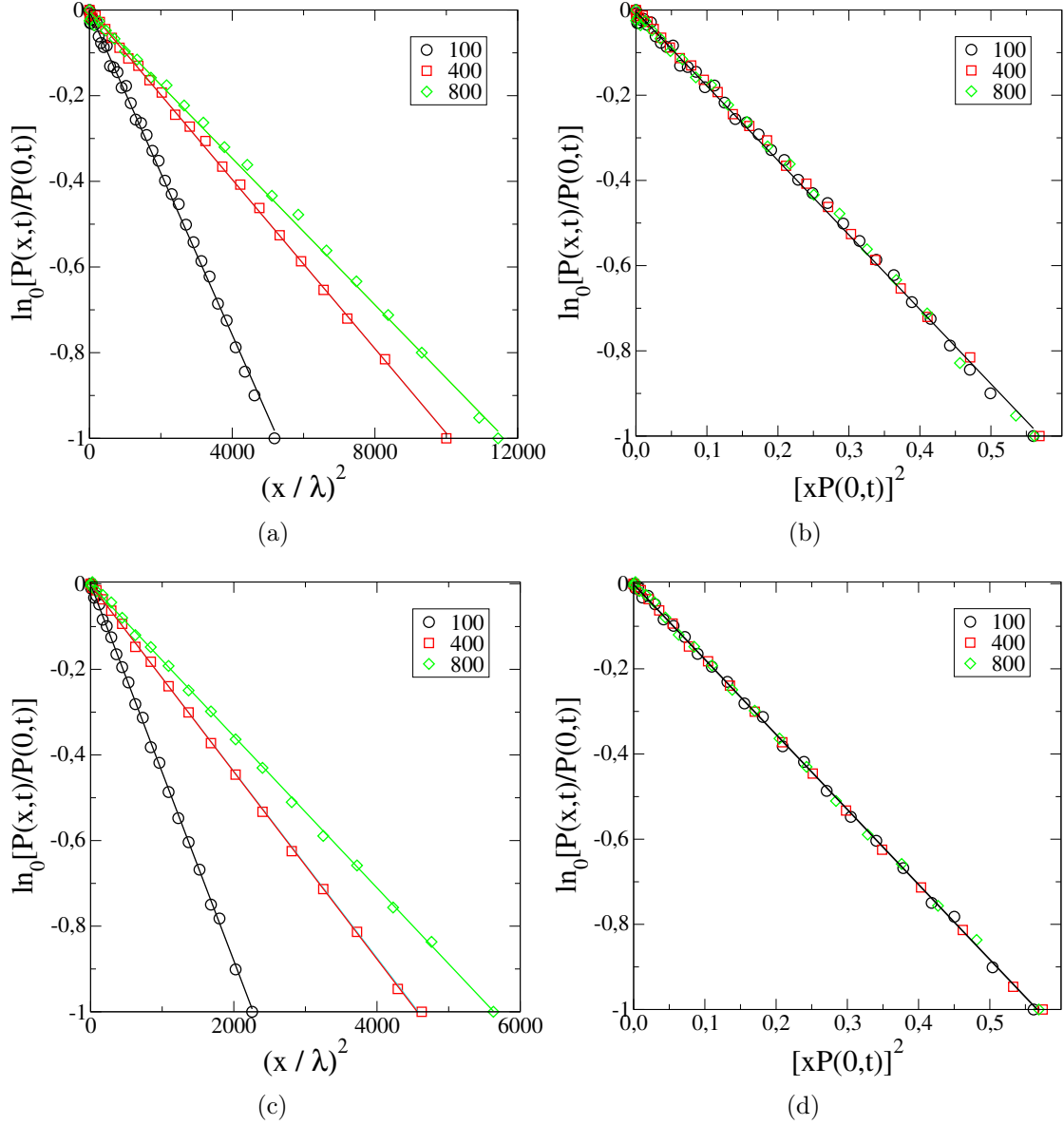


Figura 4.4: Representação $\ln_0[P(x,t)/P(x,0)]$ versus abscissas adimensionais. Na parte superior [Figuras (a) e (b)] exibimos resultados para o potencial de Yukawa, enquanto que na parte inferior [Figuras (c) e (d)], para o potencial gaussiano. Os símbolos correspondem a resultados das simulações, enquanto as linhas representam os cálculos analíticos.

onde sabemos; porém, a distribuição do estado estacionário pode ser facilmente encontrada, sendo dada em termos de uma q -exponencial do potencial geral, de acordo com a Equação (4.11). Aqui, baseado nos resultados das simulações, iremos propor uma solução temporal aproximada para a Equação (4.5), que funciona bem para um grande intervalo de tempos.

Primeiramente, vamos relembrar que na ausência de uma força externa, a Equação (4.5) descreve uma difusão anômala e para a condição inicial, $P(x, 0) = \delta(x)$, sua solução é precisamente a mesma que aquela para um potencial harmônico, dado pela Equação (4.10), onde os coeficientes temporais satisfazem [54],

$$B(t) = [24DZ_0^{-2}t]^{-\frac{1}{3}} ; \beta(t) = [24DZ_0t]^{-\frac{2}{3}} ; Z_0 = \frac{\sqrt{8D}}{\pi} . \quad (4.13)$$

Assim, dado que começamos as simulações com todas as partículas confinadas em uma região estreita em torno da origem, o efeito do potencial externo, no regime de tempos curtos, se torna desprezível, de tal forma que o comportamento das Equações (4.10) e (4.13) devem ser uma boa aproximação. Além disso, no regime de tempos longos, a solução deve se aproximar da distribuição estacionária, que, de acordo com Equação (4.11), pode ser escrita como

$$P_{\text{est}}(x) = B^* \left[1 - \frac{\alpha}{2Dz\lambda B^*} |x|^z \right]_+ . \quad (4.14)$$

Levando em conta estes dois comportamentos limites, propomos a seguinte solução temporal aproximada para a Equação (4.5),

$$P(x, t) = B(t) \left[1 - \beta(t)x^2 - \gamma(t)|x|^z \right]_+ , \quad (4.15)$$

onde $B(t)$, $\beta(t)$, e $\gamma(t)$ são coeficientes temporais sempre positivos, que serão obtidos através das simulações. A fim de recuperar os limites acima definidos, deve-se ter $\gamma(0) = 0$ no estado inicial, enquanto que no limite de tempos longos, $B(t) \rightarrow B^*$, $\beta(t) \rightarrow 0$ e $\gamma(t) \rightarrow \alpha/(2Dz\lambda B^*)$.

Os resultados numéricos que serão apresentados abaixo foram obtidos através de simulações com $\alpha = 10^{-5}f_0/\lambda^{z-1}$, para $z = (4; 3)$. Dado que estes dois casos correspondem a fortes potenciais confinantes, o estado estacionário pode ser alcançado com tempos computacionais razoáveis, mesmo para α pequeno. Entretanto, no caso $z = 1, 5$ devemos considerar $\alpha = 10^{-2}f_0/\lambda^{z-1}$, para uma tendência apropriada ao estado estacionário. Mesmo que diferentes escolhas de α alterem o tempo necessário para se aproximar do estado estacionário, assim como a evolução temporal da largura e de outros coeficientes, os resultados importantes, tais como a forma da distribuição $P(x, t)$, não são influenciados

por esta escolha particular.

Na Figura 4.5 mostramos a evolução da distribuição de probabilidades para $z = 4$ [Figuras 4.5(a) e (b)], $z = 3$ [Figuras 4.5(c) e (d)] e $z = 1,5$ [Figuras 4.5(e) e (f)]. Nota-se claramente uma transição do regime de tempos pequenos dado pela Equação (4.10), para o regime de tempos grandes da Equação (4.14). Comparando a evolução temporal das distribuições para $z = 4$ e $z = 3$, que foram obtidas considerando a mesma escolha para α , nota-se uma rápida aproximação do estado estacionário no primeiro caso (isto é, o potencial confinante mais forte), como esperado. A boa concordância entre os resultados da simulação (símbolos abertos) e as curvas analíticas (linhas) reforça nossa hipótese de ser a Equação (4.15) uma boa solução aproximada. As Figuras 4.5(e) e (f) correspondem a um valor de α aumentado por um fator 10^3 em relação ao dois casos anteriores. A fim de ajustar as distribuições com o resultado analítico, o parâmetro a da Equação (3.7), que aparece no coeficiente $\alpha/(2Dz\lambda B^*) = \alpha L_y/(azNB^*)$ da Equação (4.14), foi escolhido como $a = (5.92 \pm 0.06)f_0\lambda^3$, para todas as distribuições mostradas na Figura 4.5. O resultado apresenta uma discrepância de cerca de 6% em relação ao parâmetro estimado analiticamente e independentemente, $a = 2\pi f_0\lambda^3$.

Na evolução temporal mostrada na Figura 4.5, as linhas representam a distribuição de probabilidades da Equação (4.15), onde para cada curva os parâmetros temporais $B(t)$, $\beta(t)$, e $\gamma(t)$ foram obtidos numericamente, através de uma regressão não-linear. O coeficientes calculados $B(t)$ e $\beta(t)$ são mostrados em diferentes tempos nas Figuras 4.6(a) e 4.6(b), respectivamente, para a escolha $\alpha = 10^{-5}f_0/\lambda^{z-1}$, para $z = 4$ e 3, enquanto que os resultados correspondendo ao caso $z = 1,5$ são apresentados nas inserções. Neste último caso, nota-se uma dependência temporal lenta nos coeficientes, até o tempo máximo considerado nas simulações, e mais, para uma aproximação apropriada ao estado estacionário usamos $\alpha = 10^{-2}f_0/\lambda^{z-1}$. Da Figura 4.6 nota-se que $\lambda B(t)$ se aproxima de um valor finito em torno de 10^{-2} para todo z [correspondendo a λB^* da Equação (4.14)], enquanto $\lambda^2\beta(t) \rightarrow 0$ no limite de tempos longos, sinalizando o estado estacionário. No que diz respeito ao coeficiente $\gamma(t)$, nossa análise numérica produz $\gamma(t) \ll \beta(t)$ para tempos curtos, convergindo para o valor do estado estacionário da Equação (4.14), $\gamma(t) \rightarrow \alpha/(2Dz\lambda B^*)$, que depende do expoente z .

Evidências adicionais que a distribuição do estado estacionário é dada por uma q -exponencial, como a Equação (4.14), são fornecidas pela Figura 4.7, onde apresentamos os resultados de $\ln_0[P(x,t)/P(x,0)]$ versus uma abscissa adimensional $(|x|/\lambda)^z$ para $z = 4$ [Figura 4.7(a)], $z = 3$ [Figura 4.7(b)], e $z = 1,5$ [Figura 4.7(c)]. Nesta representação, a distribuição da Equação (4.14) produz linhas retas (como representado em cada caso). Por completeza, também apresentamos resultados dos regimes dependentes do tempo, mos-

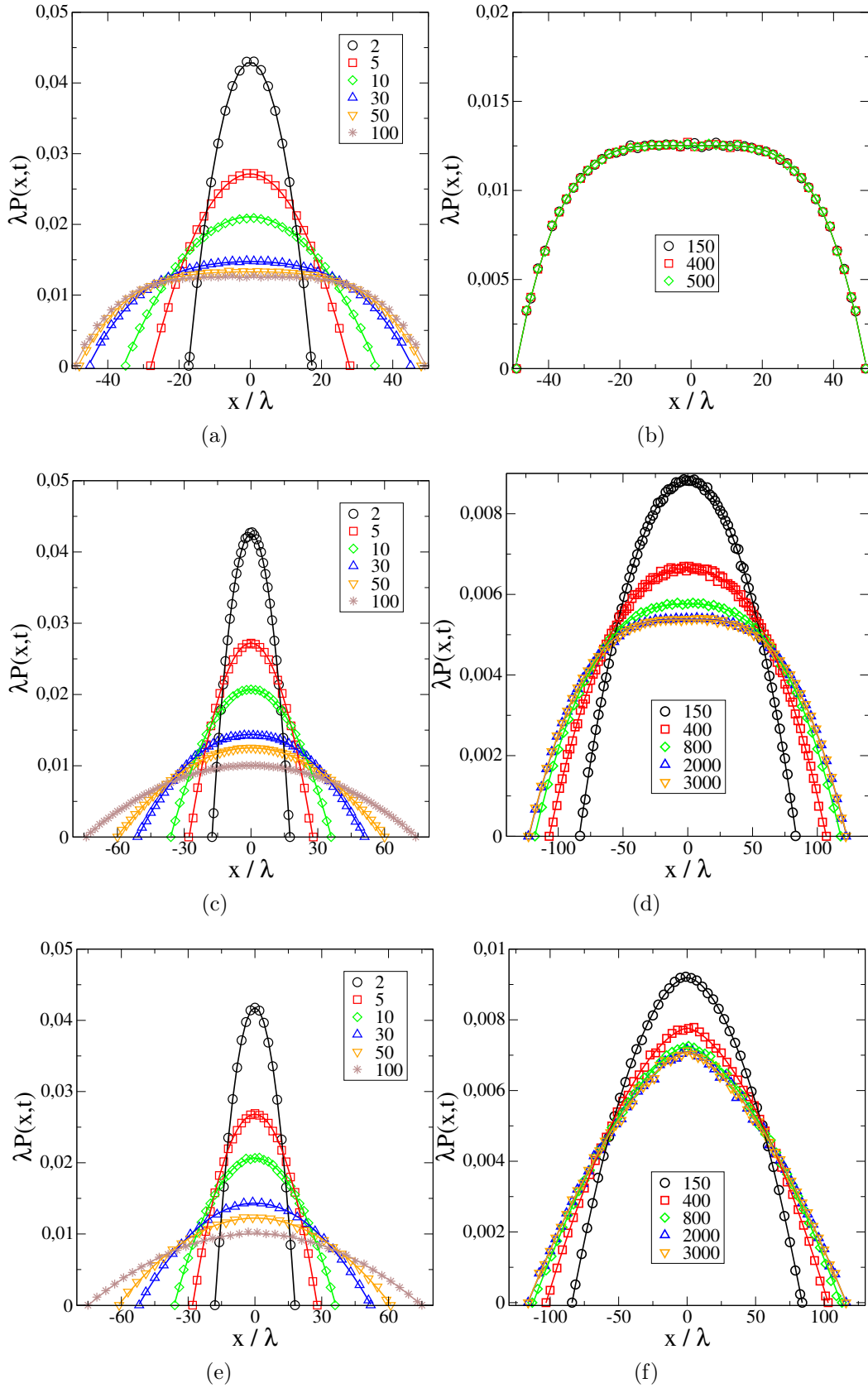


Figura 4.5: Distribuição de probabilidades $P(x,t)$ para o potencial externo $\phi(x) = (\alpha|x|^z)/z$, com $z = 4$ [painéis (a) e (b)], $z = 3$ [painéis (c) e (d)], e $z = 1,5$ [painéis (e) e (f)]. As linhas representam a distribuição aproximada proposta na Equação (4.15).

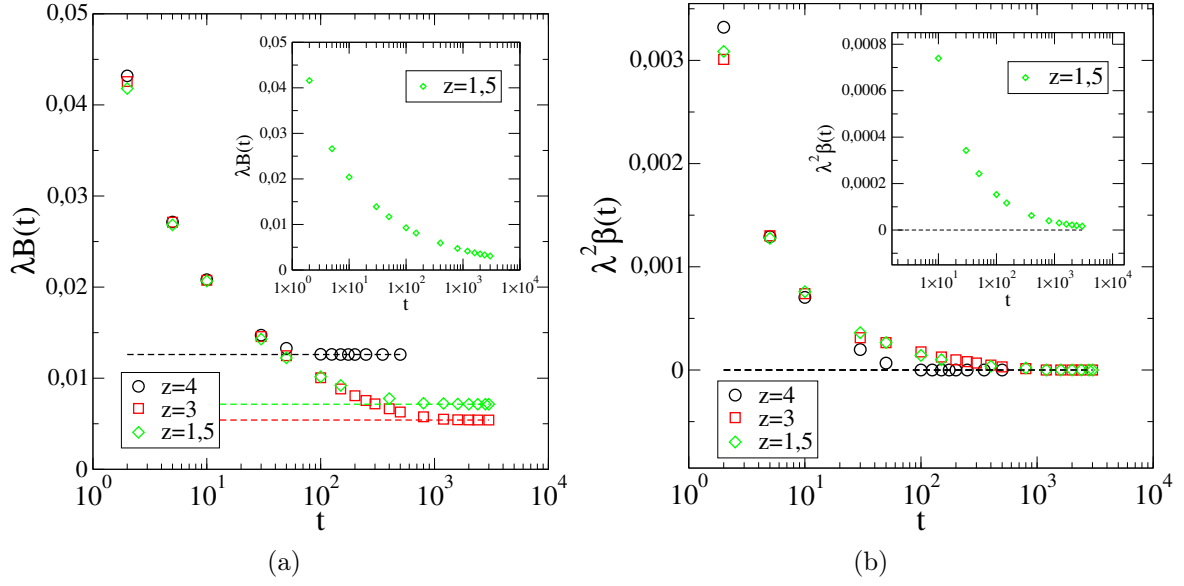


Figura 4.6: Comportamento temporal dos coeficientes $B(t)$ and $\beta(t)$ para $z = (4; 3; 1,5)$: (a) $\lambda B(t)$ versus t ; (b) $\lambda^2 \beta(t)$ versus t . As linhas horizontais representam os valores dos coeficientes nos estados estacionários.

trando um comportamento diferente de uma linha reta. A boa concordância dos resultados com as linhas mostram que a distribuição estacionária da Equação (4.14) representa uma candidata adequada para esta classe de sistemas físicos.

4.4 Conclusão

Mostramos que sistemas de partículas interagentes seguindo um movimento supermorteado são muito bem descritas por uma equação de Fokker-Planck não-linear, a qual pode ser associada com a mecânica estatística não-extensiva. As interações entre partículas são consideradas como repulsivas e radialmente simétricas, dependendo da distância r_{ij} entre duas partículas i e j , através da função $B^{pp}(r_{ij})$. Estes modelos cobrem diversas situações físicas, dependendo da forma particular para $B^{pp}(r_{ij})$, e três delas foram discutidas: (i) função de Bessel modificada, usada para descrever interações entre vórtices, relevante para o fluxo em supercondutores do tipo-II; (ii) forças do tipo Yukawa, úteis na descrição de partículas carregadas em plasmas, ou suspensões coloidais; (iii) potencial gaussiano, conhecido no contexto de fluidos complexos, como cadeias de polímeros em solvente. Além disso, o sistema está também sujeito a um potencial confinante genérico, $\phi(x) = (\alpha|x|^z)/z$ ($\alpha > 0$, $z > 1$), e desta forma algumas possibilidades para $B^{pp}(r_{ij})$ e para o expoente z do potencial $\phi(x)$ foram analisados. Em todos os casos, investigações numéricas mostram que um estado estacionário é atingido depois de um tempo suficientemente

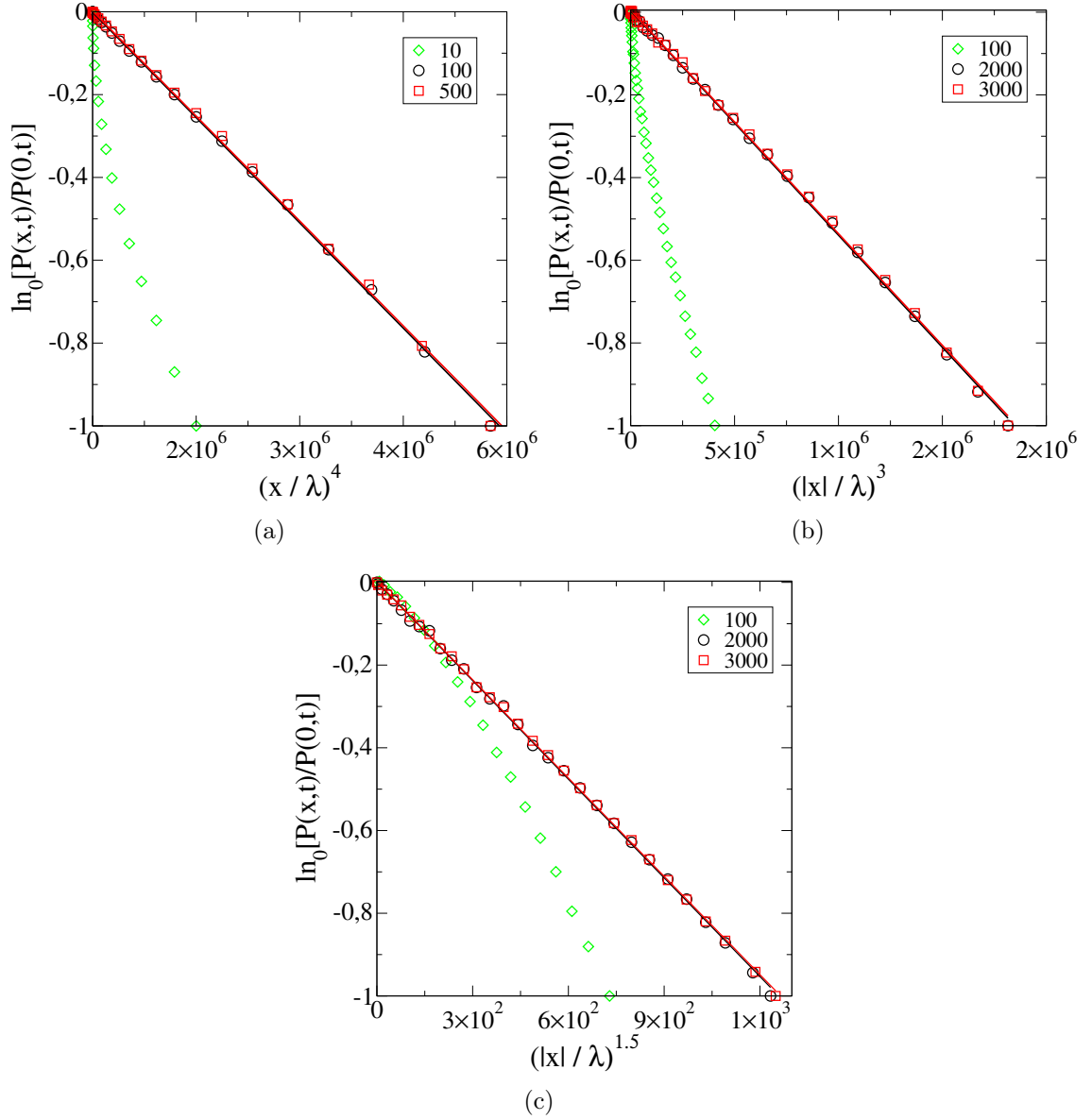


Figura 4.7: Curvas para $\ln_0[P(x,t)/P(x,0)]$ versus abscissas adimensionais $(|x|/\lambda)^z$ para $z = 4$ (a), $z = 3$ (b) e $z = 1,5$ (c). Os símbolos correspondem a resultados das simulações, enquanto as linhas representam os cálculos analíticos.

longo.

No caso do potencial confinante harmônico, isto é, $z = 2$, a solução temporal analítica da equação de Fokker-Planck não-linear é conhecida, dada por uma distribuição q -gaussiana com $q = 0$. Aqui, reforçamos os resultados anteriores, realizados para interações do tipo (i); as presentes simulações numéricas fornecem fortes evidências que uma distribuição q -gaussiana, $P(x, t)$, com $q = 0$, descreve apropriadamente as posições das partículas durante sua evolução temporal, tal como seu estado estacionário, para uma grande variedade de interações entre partículas. No presente estudo, concentramos nas interações do tipo (ii) e (iii), embora este possa ser estendido para qualquer sistema físico caracterizado por interações repulsivas e radialmente simétricas, de modo que a quantidade $a = \pi \int_0^\infty dr r^2 B^{\text{pp}}(r)$, seja finita. Uma vez que esta quantidade está diretamente relacionada com o parâmetro de difusão D , diferentes tipos de interações entre partículas não irão alterar a característica mais importante do fenômeno de difusão anômala, isto é, o valor de q .

Para potenciais externos não-harmônicos $\phi(x)$ ($z \neq 2$), embora uma solução temporal analítica ainda seja necessária, a solução estacionária pode ser facilmente encontrada, sendo dada por uma q -exponencial (com $q = 0$), do potencial externo correspondente, onde a quantidade a aparece como um fator multiplicativo deste potencial. Consideramos três casos, $z = (4; 3; 1, 5)$ e para todos eles os resultados numéricos apresentam boa concordância com a solução estacionária. Além disso, baseado nos resultados numéricos temporais, propusemos uma distribuição $P(x, t)$ aproximada que apresenta uma boa concordância com os resultados numéricos; certamente esta proposta irá guiar futuras pesquisas para uma solução analítica exata para o caso $z \neq 2$.

Devemos lembrar que por razões computacionais, os resultados acima, tais como aqueles das referências [34, 39, 44], são realizadas para sistemas bidimensionais. Entretanto, estas análises podem ser estendidas facilmente para sistemas d -dimensionais, com a única restrição que as interações entre partículas devem ser repulsivas e radialmente simétricas, levando a uma constante finita

$$a = \frac{d \pi^{d/2}}{2(d/2)!} \int_0^\infty dr r^d B^{\text{pp}}(r) . \quad (4.16)$$

Portanto, a dimensão d meramente modificaria a constante de difusão D da equação de Fokker-Planck não-linear.

Neste capítulo, juntamente com aqueles estudos realizadas anteriormente [39, 34], mostram que este tipo de equação de Fokker-Planck não-linear, e sua entropia associada, são apropriadas para descrever uma variedade de fenômenos físicos, principalmente no que diz

respeito ao movimento superamortecido de partículas interagentes. Particularmente, alguns importantes sistemas em física da matéria-mole, como vórtices interagentes, plasmas ultra-frios e partículas em suspensões coloidais, podem ser investigados mais profundamente, do ponto de vista experimental, para uma verificação de algumas das propriedades acima previstas.

Capítulo 5

Abordagem termodinâmica para partículas interagentes na ausência de ruído térmico em um potencial externo geral

O conceito de temperatura efetiva foi apresentado no Capítulo 3 e será ampliado para regimes fora do equilíbrio no Capítulo 6, seguindo os procedimentos recentemente propostos por Nobre *et. al* [40], criando uma abordagem termodinâmica condizente para os sistemas não-extensivos em estudo [41, 42]. Como mostrado no Capítulo 4, os resultados relacionados à esses sistemas são fortemente dependentes da forma da distribuição de probabilidades que, por sua vez, depende do potencial externo confinante.

Neste capítulo, apresentaremos uma extensão dos resultados anteriores, obtidos exclusivamente para um potencial externo harmônico, para potenciais mais gerais, simétricos e não-harmônicos, na forma $\phi(x) = (\alpha|x|^z)/z$ ($\alpha > 0$, $z > 1$). Calcularemos, nesta formulação, quantidades termodinâmicas generalizadas como a entropia, energia interna, energia livre de Helmholtz e o calor específico. Além disso, encontraremos relações importantes e comportamentos físicos, análogos àqueles conhecidos na termodinâmica padrão, mostrando que o parâmetro θ cumpre o papel de uma temperatura efetiva. Estes resultados podem, também, ser encontrados na referência [55].

Adicionalmente, investigaremos a existência de um formalismo termodinâmico baseado nos conceitos de calor, δQ , e trabalho, δW , com os quais é possível estabelecer uma forma infinitesimal da primeira lei da termodinâmica. Esta definição permite a construção de um ciclo de Carnot, cuja eficiência é mostrada como sendo $\eta = 1 - (\theta_2/\theta_1)$, onde θ_1 e θ_2 são temperaturas efetivas que caracterizam duas transformações isotérmicas, com $\theta_1 > \theta_2$.

Juntos, estes resultados reforçam a formulação de uma termodinâmica generalizada para estes sistemas não-extensivos. Partindo da definição proposta para a primeira lei e aplicando transformações de Legendre à pares distintos de variáveis, obteremos diferentes potenciais termodinâmicos. A partir destes, derivaremos a equação de estado, relações de Maxwell e funções repostas, comparando com resultados conhecidos da termodinâmica tradicional.

5.1 Introdução

Em trabalhos recentes, as equações de Fokker-Planck não-lineares vêm sendo utilizadas na descrição de sistemas físicos de partículas interagentes realizando um movimento superamortecido, submetidos a um potencial externo confinante, tanto na presença [35, 39], como na ausência [34, 44] de ruído térmico. A equação para evolução temporal da distribuição de probabilidades pode ser escrita, de forma simplificada, como

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial[A(x)P(x, t)]}{\partial x} + 2D\frac{\partial}{\partial x} \left\{ [\lambda P(x, t)] \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \right\}, \quad (5.1)$$

onde D é o coeficiente de difusão e λ um comprimento característico. O valor teórico esperado para D é específico para cada sistema estudado e dependente do potencial de interações entre as partículas. Como vimos no Capítulo 4, vórtices em supercondutores do tipo-II, partículas carregadas em plasmas (plasmas complexos) ou em suspensões coloidais, apresentam $D = \pi N f_0 \lambda^2 / L_y$; para fluidos complexos, como cadeia de polímeros dispersados em solventes, $D = \pi N f_0 \lambda^2 / (4L_y)$ [34, 44].

Recentemente, o sistema de vórtices interagentes em supercondutores do tipo-II foi utilizado como exemplo na definição do conceito de temperatura efetiva para sistemas físicos não-extensivos [40]. Além disso, uma abordagem termodinâmica foi introduzida, definindo-se os conceitos de calor e trabalho e estabeleceu-se, utilizando o conceito de temperatura efetiva, uma forma da primeira lei, permitindo a construção do ciclo de Carnot e outros conceitos conhecidos na termodinâmica padrão [41, 42]. Como pode ser visto na Seção 3.4 e no Capítulo 6, todos os resultados foram encontrados para um sistema de partículas interagentes na presença de um potencial externo harmônico.

Como mostrado no Capítulo 4 [44], o principal efeito da substituição do termo de interação entre as partículas é modificar o coeficiente de difusão da Equação (5.1) que, por sua vez, controla a intensidade da difusão e, por consequência, a largura da distribuição de probabilidades. Por outro lado, o potencial externo é responsável pela confinamento das partículas e define a forma da distribuição no estado estacionário. Em particular, devemos

lembrar que uma distribuição gaussiana aparece como solução da EFP, tanto na ausência de forças (ou seja, difusão simples), como na presença de um potencial harmônico externo [11]. Assim, neste contexto, é possível somar ambos regimes difusivos, fornecendo uma gaussiana única capaz de descrever toda a evolução temporal do sistema. De forma semelhante, uma q -gaussiana é encontrada como solução, estacionária e temporal, da equação não-linear para o mesmo tipo de potencial [17, 43]. Porém, para potenciais mais gerais $\phi(x)$, a solução temporal da Equação (5.1) não pôde ainda ser encontrada explicitamente, em nosso conhecimento (nem mesmo para o caso linear), embora as soluções estacionárias sejam dadas por uma q -exponencial do potencial correspondente [44].

Aqui, iremos nos restringir às interações entre partículas estudadas nas referências [39, 34, 44], ou seja, potenciais internos radialmente simétricos e repulsivos. Mais ainda, no que diz respeito ao potencial confinante, consideraremos uma classe de potenciais confinantes simétricos e não-harmônicos $\phi(x) = (\alpha|x|^z)/z$ ($\alpha > 0$), com $z > 1$. O caso particular $z = 2$ corresponde aos trabalhos anteriores, onde tanto a evolução temporal [34, 45], quanto o comportamento no estado estacionário [39, 40, 41, 42] foram considerados.

Como vimos, nestes casos mais gerais, a solução temporal da Equação (5.1) não é conhecida analiticamente, entretanto, a distribuição do estado estacionário pode ser facilmente encontrada. No Capítulo 4, baseado nos resultados das simulações, propusemos uma solução temporal aproximada [44], descrevendo de maneira satisfatória a evolução do sistema para um grande intervalo de tempos,

$$P(x, t) = B(t) \left[1 - \beta(t)x^2 - \gamma(t)|x|^z \right]_+, \quad (5.2)$$

onde $B(t)$, $\beta(t)$, e $\gamma(t)$ são coeficientes com dependência temporal, arbitrários e positivos, que podem ser obtidos numericamente. Com o intuito de recuperar o comportamento de curto prazo, deve-se ter $\gamma(0) = 0$, enquanto para o regime de tempos longos $B(t) \rightarrow B^*$, $\beta(t) \rightarrow 0$, e $\gamma(t) \rightarrow \alpha/(2Dz\lambda B^*)$. Neste último, o sistema se aproxima do estado estacionário, o qual, de acordo com a Equação (5.2), é escrito como

$$P_{\text{est}}(x) = B^* \left[1 - \frac{\alpha}{2zD\lambda B^*} |x|^z \right]_+, \quad (5.3)$$

onde o parâmetro positivo α é definido de tal modo que $\alpha\lambda^z$ apresente dimensão de energia para qualquer $z > 1$. Lembramos, ainda, que $[y]_+ = y$, para $y > 0$, e zero em outros casos.

Devido ao requisito da normalização e da característica de suporte compacto da dis-

tribuição estacionária acima [Equação (5.3)], pode-se escrever as seguintes equações,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P_{\text{est}}(x) dx = \int_{-\bar{x}}^{+\bar{x}} B^* \left[1 - \frac{\alpha}{2zD\lambda B^*} |x|^z \right] dx = 1 ; \quad (5.4)$$

$$P_{\text{est}}(\bar{x}) = B^* \left[1 - \frac{\alpha}{2zD\lambda B^*} |\bar{x}|^z \right] = 0, \quad (5.5)$$

de onde conclui-se que

$$\bar{x} = \left[\frac{D\lambda}{\alpha} (z+1) \right]^{1/(z+1)}, \quad (5.6)$$

sendo $\bar{x}$ o valor de x para o qual $P_{\text{est}}(\bar{x}) = 0$ e

$$B^* = \frac{\alpha}{2zD\lambda} \left[\frac{D\lambda}{\alpha} (z+1) \right]^{z/(z+1)}. \quad (5.7)$$

Uma relação importante entre a dinâmica mesoscópica, descrita pela Equação (5.1), e a descrição microscópica, dada pela entropia, pode ser criada através da prova do teorema H para estes sistemas [18, 26, 27]. Seguindo o mesmo procedimento apresentado no Capítulo 2, podemos escrever a entropia do sistema de partículas como,

$$s_2[P] = k \left\{ 1 - \lambda \int_{-\infty}^{+\infty} dx [P(x, t)]^2 \right\}, \quad (5.8)$$

onde $\nu = 2$ [ver Equações (3.18) e (3.19)] e k é uma constante com dimensões de entropia. Este funcional será importante na definição do formalismo termodinâmico para os sistemas em estudo.

Utilizaremos, também, a definição do parâmetro conjugado à entropia, que iremos identificar como sendo a temperatura efetiva θ do sistema no estado estacionário, como visto na Seção 3.4. Para diferentes forças de interações entre as partículas, uma forma mais geral para este parâmetro pode ser definida,

$$D = k\theta = \frac{\bar{d}N\pi f_0\lambda^2}{L_y} = \bar{d}n\pi f_0\lambda^2, \quad (5.9)$$

sendo $\bar{d}$ definido para cada sistema investigado. Investigaremos mais detalhadamente no Capítulo 6 as implicações desta generalização, mostrando que o conceito de temperatura efetiva pode ser aplicado à diferentes sistemas físicos não-extensivos.

Nas seções seguintes, buscamos reforçar a adequação da Equação (5.9) como temperatura efetiva, que apresenta um comportamento similar à definição usual de temperatura no contexto de Boltzmann-Gibbs, para sistemas não-extensivos, ampliando sua aplicação

à sistemas na presença de potenciais externos mais gerais.¹

5.2 Estado estacionário e temperatura efetiva

Após tempos suficientemente longos, o sistema, descrito pela Equação (5.1), evolui até atingir o estado estacionário, onde suas características permanecem inalteradas e suas propriedades termodinâmicas de equilíbrio podem ser calculadas. Usando a temperatura efetiva proposta na Equação (5.9), pode-se reescrever a distribuição de probabilidades (5.3) como,

$$P_{\text{est}}(x) = \frac{1}{2z\lambda^{z+1}} \frac{\alpha\lambda^z}{k\theta} \left\{ \left[(z+1)\lambda^{z+1} \frac{k\theta}{\alpha\lambda^z} \right]^{z/(z+1)} - |x|^z \right\}_+, \quad (5.10)$$

na qual definindo

$$\bar{x} = \lambda \left[(z+1) \frac{k\theta}{\alpha\lambda^z} \right]^{1/(z+1)}, \quad (5.11)$$

permite escrever a distribuição estacionária como,

$$P_{\text{est}}(x) = \frac{1}{2z\lambda^{z+1}} \frac{\alpha\lambda^z}{k\theta} (\bar{x}^z - |x|^z)_+. \quad (5.12)$$

Note que deixamos explícito o termo $(\alpha\lambda^z)/(k\theta)$, de tal forma que de maneira análoga aos trabalhos anteriores, pode-se introduzir o parâmetro adimensional $\tau = (k\theta)/(\alpha\lambda^z)$ como variável de controle para alguns casos.

A partir da distribuição (5.12), calcula-se a sua variância, ou segundo momento,

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx x^2 P_{\text{est}}(x) = \int_{-\bar{x}}^{+\bar{x}} dx x^2 \left[\frac{1}{2z\lambda^{z+1}} \frac{\alpha\lambda^z}{k\theta} (\bar{x}^z - |x|^z) \right]. \quad (5.13)$$

Resolvendo a equação acima e aplicando os limites de integração tem-se,

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\{(z+1)[k\theta/(\alpha\lambda^z)]\}^{(z+3)/(z+1)}}{3(z+3)[k\theta/(\alpha\lambda^z)]} \lambda^2 = \frac{z+1}{3(z+3)} \bar{x}^2. \quad (5.14)$$

Substituindo a Equação (5.11) na expressão acima e isolando o termo $k\theta$, pode-se escrever

¹Como citado, o potencial harmônico impõe na distribuição de probabilidades uma dependência espacial semelhante àquela advinda da difusão. Assim, estes dois comportamentos não podem ser diferenciados neste contexto. Ao submeter o sistema à diferentes potenciais, distinguimos estes regimes, difusão e confinamento, e novos resultados são encontrados.

a seguinte relação,

$$k\theta = \alpha\lambda^z \left\{ \frac{3(z+3)}{(z+1)^{(z+3)/(z+1)}} \frac{\langle x^2 \rangle}{\lambda^2} \right\}^{(z+1)/2}. \quad (5.15)$$

Desta forma, a temperatura efetiva θ está diretamente relacionada com a difusão das partículas, de tal modo que $\theta \propto \langle x^2 \rangle^{(z+1)/2}$, isto é, quanto maior o valor esperado de x^2 maior será a temperatura, e vice-versa. Recordando que a difusão das partículas está associada com a interação entre as partículas, conclui-se que forças repulsivas de maior intensidade levam à maiores temperaturas efetivas. Este comportamento para θ é uma assinatura de um processo de difusão anômala e pode ser comparado com um gás de partículas clássico [11, 14], para o qual a temperatura é relacionada linearmente com o segundo momento da distribuição de velocidades correspondente, $T \propto \langle v^2 \rangle$.

Uma vez que a distribuição de probabilidades estacionária, $P_{\text{est}}(x)$, é conhecida, pode-se calcular algumas quantidades físicas relevantes na descrição do sistema, tal como energia interna e entropia. Lembrando que o sistema encontra-se na presença de um potencial externo geral do tipo $\phi(x) = (\alpha|x|^z)/z$, a energia interna por partícula,

$$u[P] = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(x) P_{\text{est}}(x) dx, \quad (5.16)$$

torna-se

$$u = \int_{-\bar{x}}^{+\bar{x}} \left(\frac{\alpha|x|^z}{z} \right) \left[\frac{1}{2z\lambda^{z+1}} \frac{\alpha\lambda^z}{k\theta} (\bar{x}^z - |x|^z) \right] dx. \quad (5.17)$$

Integrando e aplicando os limites, obtém-se

$$u = \frac{\alpha\lambda^z}{z(2z+1)} \left[(z+1) \frac{k\theta}{\alpha\lambda^z} \right]^{z/(z+1)}. \quad (5.18)$$

Substituindo a Equação (5.12) na definição da entropia, dada pela Equação (5.8), tem-se

$$\frac{s_2[P]}{k} = 1 - \lambda \int_{-\bar{x}}^{+\bar{x}} \left[\frac{1}{2z\lambda^{z+1}} \frac{\alpha\lambda^z}{k\theta} (\bar{x}^z - |x|^z) \right]^2 dx, \quad (5.19)$$

que integrando e aplicando os limites nos leva a

$$\frac{s_2}{k} = 1 - \frac{(z+1)}{(2z+1)} \left[\frac{1}{(z+1)} \frac{\alpha\lambda^z}{k\theta} \right]^{1/(z+1)}. \quad (5.20)$$

As expressões para energia e entropia acima generalizam os resultados obtidos na Seção 3.4 para um potencial mais geral, e podemos recuperá-los tomando $z = 2$.

Manipulando as Equações (5.18) e (5.20) é possível reescrever a entropia em termos

da energia interna,

$$\frac{s_2(u, \alpha)}{k} = 1 - \frac{(z+1)}{(2z+1)} \left[\frac{\alpha \lambda^z}{z(2z+1)u} \right]^{1/z}. \quad (5.21)$$

A escolha da variável α como dependência da entropia ficará clara na proposta para a primeira lei e à medida que introduzirmos as transformações de Legendre para este sistema. No que diz respeito à u , pode-se derivar a entropia em relação a este parâmetro, mantendo α constante, a fim de obter uma relação termodinâmica fundamental,

$$\left(\frac{\partial s_2}{\partial u} \right)_\alpha = \frac{1}{\theta}, \quad (5.22)$$

similar à definição de temperatura na termodinâmica usual mas, agora, obtida através de um funcional entrópico não-aditivo, mostrando que o parâmetro introduzido na Equação (5.9) representa uma definição de temperatura efetiva apropriada para qualquer $z > 1$. Por analogia, esta relação sugere a definição de um tipo de troca de energia, $\delta Q = \theta ds_2$, que chamaremos de troca de calor. Usaremos estes resultados para construir um arcabouço termodinâmico para este sistema.

5.3 A primeira lei e a equação de estado

Nos trabalhos anteriores, [40, 41, 42], a contribuição para o trabalho relacionada com o potencial externo foi associada à variações no parâmetro α , que controla diretamente o volume ocupado pelos vórtices no estado estacionário. Uma vez que o equilíbrio entre a repulsão das partículas e o potencial confinante define o estado estacionário, qualquer modificação na intensidade destes termos altera o equilíbrio. No caso de α , ao variar a amplitude da força confinante, altera-se a difusão das partículas, variando o suporte compacto e, além disto, a velocidade de aproximação ao estado estacionário.

Desta forma, uma variação infinitesimal $d\alpha$ modifica o potencial externo atuando sobre cada partícula, levando a um trabalho infinitesimal definido como $\delta W = \sigma d\alpha$, onde σ representa um parâmetro termodinamicamente conjugado à α , a ser determinado. Esta definição de trabalho, juntamente com a definição de calor infinitesimal δQ dada acima, leva a uma expressão equivalente à da primeira lei, conhecida da termodinâmica tradicional,

$$du = \delta Q + \delta W = \theta ds_2 + \sigma d\alpha, \quad (5.23)$$

onde δW corresponde ao trabalho realizado **sobre** o sistema e δQ a troca de calor. Note

que a Equação (5.23) permite derivar a seguinte relação,

$$\left(\frac{\partial s_2}{\partial \alpha} \right)_u = -\frac{\sigma}{\theta} . \quad (5.24)$$

Mais ainda, derivando a Equação (5.21) em relação à α , mantendo u fixo, e substituindo a expressão para a energia interna da Equação (6.14), a equação acima pode ser reescrita como

$$\sigma = \frac{\lambda^z}{z(2z+1)} \left[(z+1) \frac{k\theta}{\alpha\lambda^z} \right]^{z/(z+1)} , \quad (5.25)$$

representando a equação de estado. Note que o parâmetro σ aumenta com θ , para um valor fixo de α , enquanto para um θ fixo, um aumento em σ leva a uma diminuição em α . Comparando a Equação (5.25) com a Equação (6.14) podemos, ainda, notar que $u = \sigma\alpha$.

Usando a expressão obtida para a dispersão, Equação (5.14), pode-se reescrever a Equação (5.25) como,

$$\sigma = \frac{\lambda^z}{z(2z+1)} \left[\frac{3(z+3)}{z+1} \frac{\langle x^2 \rangle}{\lambda^2} \right]^{z/2} . \quad (5.26)$$

O resultado acima mostra a relação entre o parâmetro σ e a largura da distribuição $P_{\text{est}}(x)$, de onde pode-se notar que o termo de trabalho atua diretamente no estado estacionário. Desta forma, a introdução do parâmetro α como dependência da entropia e da energia interna pode agora ser explicada por meio da primeira lei, onde o termo de trabalho infinitesimal surge com uma variação infinitesimal $d\alpha$ multiplicado por seu parâmetro conjugado σ .

5.4 Transformações e ciclos

Uma vez definida uma versão da primeira lei da termodinâmica para este sistema não-extensivo, pode-se estudar as possíveis transformações físicas que surgem da Equação (5.23). Ademais, considerando estas transformações, é possível construir dois ciclos termodinâmicos, equivalentes aos conhecidos ciclos de Carnot e de Otto.

Partindo da Equação (5.23) definem-se quatro transformações, nomeadas, em analogia com os procedimentos padrões, isotérmica ($\theta = \text{constante}$), adiabática ($s_2 = \text{constante}$) e duas adicionais, relacionadas com o parâmetro α (iso- α) e ao seu parâmetro conjugado σ (iso- σ), quando mantidos constantes.

Considerando as Equações (5.20), (5.21) e (5.25) identifica-se as seguintes condições para o processo adiabático,

$$\frac{\alpha}{\theta} = cte; \quad \sigma = \frac{u}{\alpha} = cte , \quad (5.27)$$

ou combinações propriamente definidas entre estas. Por conta destas condições, os processos adiabático e iso- σ , propostos acima, correspondem ao mesmo processo. A seguir, iremos explorar os três processos possíveis para este sistema.

Transformação adiabática ou iso- σ

O trabalho total realizado **sobre** o sistema em uma transformação adiabática, partindo de um estado inicial (θ_i, α_i) para um estado final (θ_f, α_f) , é dado por

$$u_f - u_i = W = \int_{\alpha_i}^{\alpha_f} \sigma d\alpha = \sigma(\alpha_f - \alpha_i) , \quad (5.28)$$

onde

$$\sigma = \frac{\lambda^z}{z(2z+1)} \left[(z+1) \frac{k\theta_i}{\alpha_i \lambda^z} \right]^{z/(z+1)} = \frac{\lambda^z}{z(2z+1)} \left[(z+1) \frac{k\theta_f}{\alpha_f \lambda^z} \right]^{z/(z+1)} . \quad (5.29)$$

Assim, o trabalho é positivo (negativo) para $\alpha_f > \alpha_i$ ($\alpha_f < \alpha_i$).

Transformação isotérmica

A partir da equação de estado, Equação (5.25), pode-se obter transformações isotérmicas, que apresentam um decaimento $(\sigma/\lambda^z) \sim (\alpha\lambda^z)^{-[z/(z+1)]}$, como mostrado na Figura 5.1(a) para diferentes valores de z . Note que as dimensões de ambas as quantidades, σ e α , variam com z , de modo que o produto $\sigma\alpha$ apresente dimensões de energia.

Para um processo isotérmico a uma temperatura θ , tem-se, integrando o diferencial de calor,

$$\begin{aligned} Q &= \int_{s_{2,1}}^{s_{2,f}} \theta ds_2 = \theta(s_{2,f} - s_{2,i}) \\ &= \frac{(z+1)^{z/(z+1)}}{2z+1} k\theta \left\{ \left(\frac{\alpha_i \lambda^z}{k\theta} \right)^{1/(z+1)} - \left(\frac{\alpha_f \lambda^z}{k\theta} \right)^{1/(z+1)} \right\} , \end{aligned} \quad (5.30)$$

e para o termo de trabalho,

$$\begin{aligned} W &= \int_{\alpha_i}^{\alpha_f} \sigma d\alpha = \frac{\lambda^z}{z(2z+1)} \left[(z+1) \frac{k\theta}{\lambda^z} \right]^{z/(z+1)} \int_{\alpha_i}^{\alpha_f} \alpha^{-z/(z+1)} d\alpha \\ &= \frac{(z+1)^{(2z+1)/(z+1)}}{z(2z+1)} k\theta \left\{ \left(\frac{\alpha_f \lambda^z}{k\theta} \right)^{1/(z+1)} - \left(\frac{\alpha_i \lambda^z}{k\theta} \right)^{1/(z+1)} \right\} . \end{aligned} \quad (5.31)$$

Somando ambas as contribuições, obtém-se

$$u_f - u_i = Q + W = \frac{(z+1)^{z/(z+1)}}{z(2z+1)} k\theta \left\{ \left(\frac{\alpha_f \lambda^z}{k\theta} \right)^{1/(z+1)} - \left(\frac{\alpha_i \lambda^z}{k\theta} \right)^{1/(z+1)} \right\}. \quad (5.32)$$

Então, o trabalho e a variação da energia interna são positivos (negativos) quando o sistema libera (absorve) calor, para $\alpha_f > \alpha_i$ ($\alpha_f < \alpha_i$).

Transformação Iso- α

Neste processo, para uma transformação do estado inicial (θ_i, α) para o estado final (θ_f, α) , o trabalho realizado **sobre** o sistema é nulo, uma vez que $\delta W = \sigma d\alpha$. Desta forma, o processo passa a ser caracterizado por $du = \delta Q = \theta ds_2$, onde

$$u_f - u_i = \frac{\alpha \lambda^z}{z(2z+1)} \left\{ \left[(z+1) \frac{k\theta_f}{\alpha \lambda^z} \right]^{z/(z+1)} - \left[(z+1) \frac{k\theta_i}{\alpha \lambda^z} \right]^{z/(z+1)} \right\}. \quad (5.33)$$

Equivalentemente,

$$s_{2,f} - s_{2,i} = \frac{(z+1)}{(2z+1)} k \left\{ \left[\frac{1}{(z+1)} \frac{\alpha \lambda^z}{k\theta_i} \right]^{1/(z+1)} - \left[\frac{1}{(z+1)} \frac{\alpha \lambda^z}{k\theta_f} \right]^{1/(z+1)} \right\}. \quad (5.34)$$

Para esta transformação, o potencial externo é mantido constante e altera-se a temperatura efetiva do sistema. Como esperado, esta variação modifica o estado estacionário e, por consequência, a entropia e energia interna.

Ciclo de Carnot

A partir das transformações anteriores, vamos definir um ciclo análogo ao ciclo de Carnot, onde consideramos dois processos isotérmicos e dois processos adiabáticos, intercalados, como ilustrado na Figura 5.1(b) para o caso particular $z = 4$. As quantidades apresentam dimensões que variam com z , sendo definidas de modo que a ordenada σ/λ^4 seja adimensional, enquanto a abscissa apresenta dimensão de energia. As transformações para σ constante são adiabáticas e, aqui, escolhidas para ocorrerem em $(\sigma/\lambda^4) = 0.45$ ($b \rightarrow c$) e $(\sigma/\lambda^4) = 0.25$ ($d \rightarrow a$). As transformações isotérmicas são caracterizadas por $\sigma \sim \alpha^{-4/5}$, de acordo com a Equação (5.25), e ocorrem para $k\theta_1 = 5$ (unidades de energia) em $a \rightarrow b$, e $k\theta_2 = 1$ (unidades de energia) em $c \rightarrow d$, isto é, $\theta_1 > \theta_2$.

O sentido escolhido para percorrer o ciclo define duas máquinas diferentes. Se o ciclo libera calor para o exterior, temos um refrigerador de Carnot; por outro lado, se o ciclo

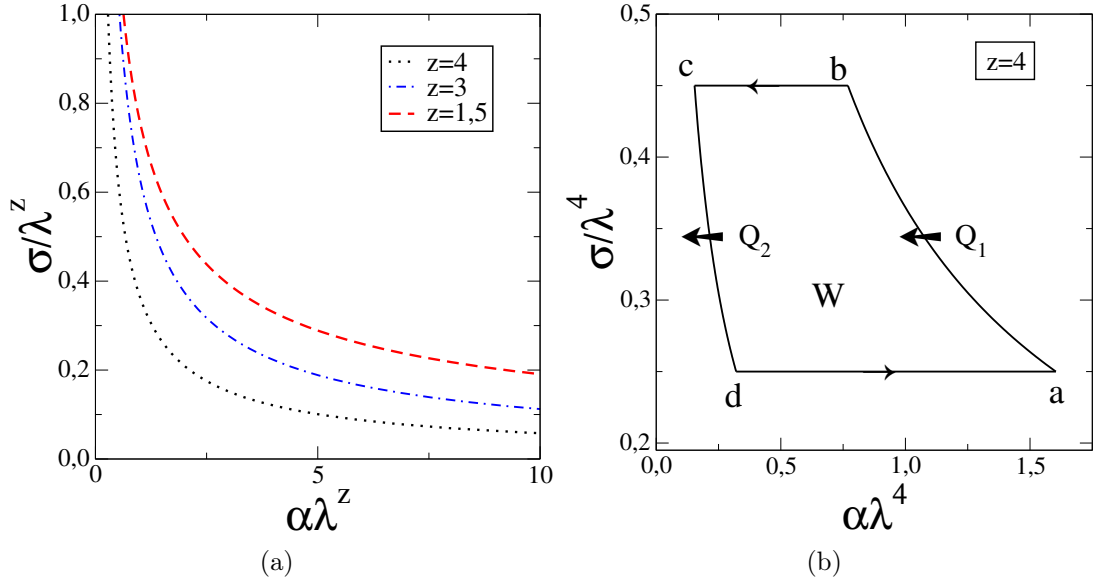


Figura 5.1: (a) Transformações isotérmicas são exibidas no plano σ/λ^z (adimensional) versus $\alpha\lambda^z$ (unidades de energia) para valores típicos de z ; (b) O ciclo de Carnot $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow a$ é representado para o caso particular $z = 4$.

absorve calor e realiza trabalho, temos uma máquina térmica, a máquina de Carnot usual. A equivalência destes dois processos foi verificada nas referências para o exemplo dos vórtices interagentes [41, 42]. Do mesmo modo, os resultados mostrados nesta subseção são invariantes sobre a direção do percurso e decidimos, por simplicidade, apresentar apenas os resultados para a máquina térmica. As principais propriedades deste ciclo são descritos abaixo.

- (i) Uma quantidade de calor Q_1 é absorvida no processo isotérmico à temperatura mais alta θ_1 , enquanto o sistema libera calor, Q_2 , no processo isotérmico à temperatura mais baixa, θ_2 .
- (ii) Na representação σ/λ^z versus $\alpha\lambda^z$, o trabalho associado a cada processo corresponde à área abaixo de cada transformação. Como mostrado anteriormente, o trabalho é positivo (negativo) para transformações que aumentam (diminuem) α . Portanto, o trabalho total feito **sobre** o sistema, calculado como $W = W_{ab} + W_{bc} + W_{cd} + W_{da}$, é dado pela área envolta pelo círculo da Figura 5.1(b), sendo negativo, como esperado pela Equação (5.23). Se definirmos $\mathcal{W} = -W$ como o trabalho realizado **pelo** sistema, considerando que a variação da energia interna é zero em um ciclo fechado, tem-se que $Q_1 = \mathcal{W} + Q_2$ (com as três quantidades sendo positivas).
- (iii) Manipulando as Equações (5.25) e (5.30), obtém-se um conhecido resultado que

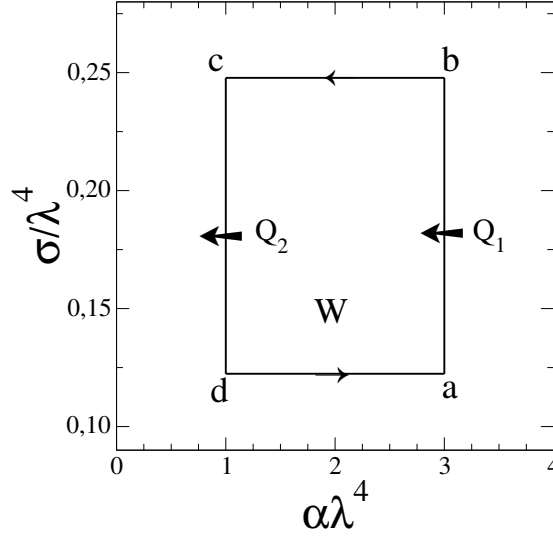


Figura 5.2: O ciclo de Otto é representado para o caso particular $z = 4$. A abscissa $\alpha\lambda^4$ apresenta dimensões de energia enquanto a ordenada σ/λ^4 é adimensional.

relaciona ambos processos isotérmicos,

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\theta_1}{\theta_2}, \quad (5.35)$$

levando à célebre eficiência do ciclo de Carnot,

$$\eta = \frac{\mathcal{W}}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{\theta_2}{\theta_1}; \quad (0 \leq \eta \leq 1). \quad (5.36)$$

Estes resultados fornecem um suporte adicional para a relação fundamental da Equação (5.23), tal como para a definição da temperatura efetiva dada pela Equação (5.9), como apropriadas para um formalismo termodinâmico consistente para o presente sistema. De forma semelhante aos trabalhos anteriores, os resultados das Equações (5.35) e (5.36) para o ciclo de Carnot são independentes do sistema em estudo, do potencial externo ou da forma entrópica considerada, reforçando o fato do ciclo de Carnot ser especial dentro do contexto termodinâmico.

Ciclo de Otto

Vamos agora analisar um ciclo análogo ao ciclo de Otto, o qual consiste em duas transformações adiabáticas e duas transformações isovolumétricas, intercaladas, que representa uma grosseira aproximação do motor à gasolina [42]. Uma vez que o volume, e seu parâmetro associado (pressão), não fazem parte da descrição do sistema, as transformações

isovolumétricas são substituídas pelos processos iso- α . As principais características do ciclo são descritas abaixo.

- (i) No plano σ/λ^z versus $\alpha\lambda^z$ o ciclo é representado por um retângulo, como mostrado na Figura 5.2. A temperatura efetiva muda ao longo das quatro transformações, apresentando os valores θ_a , θ_b , θ_c e θ_d nos vértices do retângulo.
- (ii) Uma quantidade de calor Q_1 é absorvida na transformação iso- α $a \rightarrow b$, enquanto o sistema libera calor, Q_2 , na transformação iso- α $c \rightarrow d$. O trabalho total feito **sobre** o sistema é da pela área interna do ciclo na Figura 5.2. De modo similar ao processo realizado no ciclo de Carnot, definido-se $\mathcal{W} = -W$ como o trabalho realizado **pelo** sistema, a variação da energia interna é zero para o ciclo fechado, e tem-se $Q_1 = \mathcal{W} + Q_2$.
- (iii) Considerando a equação de estado e a propriedade para transformações adiabáticas, $(\alpha/\theta) = \text{cte}$, encontra-se que $\theta_b > \theta_a > \theta_d$ and $\theta_b > \theta_c > \theta_d$, então θ_b e θ_d representam a maior e menor temperatura no ciclo, respectivamente.
- (iv) Usando a Equação (5.33) pode-se calcular Q_1 e Q_2 ,

$$Q_1 = \frac{\alpha_a \lambda^z}{z(2z+1)} \left\{ \left[(z+1) \frac{k\theta_b}{\alpha_a \lambda^z} \right]^{z/(z+1)} - \left[(z+1) \frac{k\theta_a}{\alpha_a \lambda^z} \right]^{z/(z+1)} \right\}, \quad (5.37)$$

$$Q_2 = \frac{\alpha_c \lambda^z}{z(2z+1)} \left\{ \left[(z+1) \frac{k\theta_c}{\alpha_c \lambda^z} \right]^{z/(z+1)} - \left[(z+1) \frac{k\theta_d}{\alpha_c \lambda^z} \right]^{z/(z+1)} \right\}, \quad (5.38)$$

as quais são ambas quantidades positivas, com $Q_1 > Q_2$ por definição. Na transformação adiabática, $b \rightarrow c$, tem-se que $(\alpha_c/\alpha_b) = (\theta_c/\theta_b)$, e usando que $\alpha_b = \alpha_a$, obtém-se a eficiência para o ciclo

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{\theta_d}{\theta_a} \left[\frac{(\theta_c/\theta_d)^{z/(z+1)} - 1}{(\theta_b/\theta_a)^{z/(z+1)} - 1} \right]. \quad (5.39)$$

É importante mencionar que para ciclo de Otto usual, com um gás ideal como fluido de trabalho, a eficiência η difere da expressão acima através da substituição do expoente $z/(z+1)$ por um [56]. Este resultado generaliza aqueles anteriormente apresentados na referência [42], recuperados para o caso particular $z = 2$. Comparando as Equações (5.36) e (5.39) nota-se a natureza especial do ciclo de Carnot, o qual apresenta uma eficiência que depende somente das duas temperaturas das transformações isotérmicas.

5.5 Potenciais termodinâmicos e funções resposta

Aqui, pretendemos explorar, mais profundamente, a versão proposta da primeira lei, Equação (5.23), seguindo o procedimento usual, isto é, através de transformações de Legendre, com o intuito de obter potenciais termodinâmicos e derivar algumas relações a partir destes. Adicionalmente, definiremos quantidades análogas às funções resposta conhecidas no contexto da termodinâmica padrão.

Energia interna

A partir da Equação (5.23), nota-se a dependência da energia interna em relação ao par de variáveis independentes (s_2, α) , isto é, $u = u(s_2, \alpha)$. Invertendo a Equação (5.21), obtém-se,

$$u(s_2, \alpha) = \frac{\alpha \lambda^z}{z(2z+1)} \left[\frac{(z+1)}{(2z+1)(1-s_2/k)} \right]^z . \quad (5.40)$$

Da mesma forma que procedemos com a expressão da entropia, podemos obter a definição da temperatura efetiva [Equação (5.22)], tal como a equação de estado [Equação (5.25)], de maneira equivalente, utilizando a Equação (5.40),

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s_2} \right)_\alpha = \theta ; \quad \left(\frac{\partial u}{\partial \alpha} \right)_{s_2} = \sigma . \quad (5.41)$$

Uma vez que $u = u(s_2, \alpha)$ é uma função de estado, suas derivadas segundas devem ser independentes da ordem de diferenciação, levando à seguinte relação de Maxwell,

$$\frac{\partial^2 u}{\partial \alpha \partial s_2} = \frac{\partial^2 u}{\partial s_2 \partial \alpha} \Rightarrow \left(\frac{\partial \sigma}{\partial s_2} \right)_\alpha = \left(\frac{\partial \theta}{\partial \alpha} \right)_{s_2} . \quad (5.42)$$

Energia livre de Helmholtz

Vamos agora introduzir a energia livre de Helmholtz, $f(\theta, \alpha)$, através de uma transformação de Legendre

$$f(\theta, \alpha) = u - \theta s_2 ; \quad \Rightarrow df = -s_2 d\theta + \sigma d\alpha . \quad (5.43)$$

Substituindo as expressões para u e s_2 na relação acima, obtém-se a energia livre,

$$f(\theta, \alpha) = \alpha \lambda^z \left\{ \frac{(z+1)}{z(2z+1)} \left[(z+1) \frac{k\theta}{\alpha \lambda^z} \right]^{z/(z+1)} - \frac{k\theta}{\alpha \lambda^z} \right\} , \quad (5.44)$$

que satisfaz as seguintes relações,

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \theta}\right)_{\alpha} = -s_2 ; \quad \left(\frac{\partial f}{\partial \alpha}\right)_{\theta} = \sigma . \quad (5.45)$$

Note que σ aparece novamente relacionando a mudança da energia, seja ela interna ou livre, com o potencial externo, representado por α . Como conhecido da termodinâmica usual, a derivada da energia livre em relação à temperatura (neste caso efetiva), resulta na entropia.

De suas derivadas segundas, a relação de Maxwell correspondente, aparece como

$$\frac{\partial^2 f}{\partial \alpha \partial \theta} = \frac{\partial^2 f}{\partial \theta \partial \alpha} \Rightarrow \left(\frac{\partial s_2}{\partial \alpha}\right)_{\theta} = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \theta}\right)_{\alpha} . \quad (5.46)$$

Energia Livre de Gibbs

Definimos o potencial de Gibbs, $g(\theta, \sigma)$, através da substituição de α por sua variável conjugada σ . Assim,

$$g(\theta, \sigma) = f - \sigma \alpha = u - \theta s_2 - \sigma \alpha ; \quad \Rightarrow dg = -s_2 d\theta - \alpha d\sigma . \quad (5.47)$$

Usando as expressões conhecidas para os potenciais, pode-se escrever

$$g(\theta, \sigma) = k\theta \left\{ \frac{(z+1)}{(2z+1)} \left[\frac{\lambda^z}{z(2z+1)\sigma} \right]^{1/z} - 1 \right\} , \quad (5.48)$$

que satisfaz

$$\left(\frac{\partial g}{\partial \theta}\right)_{\sigma} = -s_2 ; \quad \left(\frac{\partial g}{\partial \sigma}\right)_{\theta} = -\alpha . \quad (5.49)$$

A expressão para a entropia é facilmente reconhecida e podemos notar a simetria entre os termos $(\partial f / \partial \alpha)_{\theta} = \sigma$ e $(\partial g / \partial \sigma)_{\theta} = -\alpha$, que sabemos ser própria da estrutura das transformações de Legendre.

A relação de Maxwell correspondente é

$$\frac{\partial^2 g}{\partial \sigma \partial \theta} = \frac{\partial^2 g}{\partial \theta \partial \sigma} \Rightarrow \left(\frac{\partial s_2}{\partial \sigma}\right)_{\theta} = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \theta}\right)_{\sigma} . \quad (5.50)$$

Entalpia

Devemos recordar que $u = \sigma\alpha$ representa uma peculiaridade do presente sistema. A fim de construir um potencial do tipo $h = h(s_2, \sigma)$ deve-se definir,

$$h(s_2, \sigma) = u - \sigma\alpha = f + \theta s_2 - \sigma\alpha = g + \theta s_2 = 0 . \quad (5.51)$$

Assim,

$$dh = \theta ds_2 - \alpha d\sigma = 0 \quad \Rightarrow \quad ds_2 = \frac{\alpha}{\theta} d\sigma , \quad (5.52)$$

mostrando que variações em σ estão diretamente relacionadas com variações na entropia s_2 , reforçando os resultados anteriores que para uma transformação adiabática, para a qual as condições da Equação (5.27) se aplicam, o presente sistema não pode trocar “calor” (ou seja, variar sua entropia) para σ fixo. Consequentemente, este potencial apresenta um comportamento incomum, dado pela entalpia trivial $h = 0$.

Desta forma, um formalismo termodinâmico completo é dado em termos dos três potenciais previamente definidos, sendo eles a energia interna, $u(s_2, \alpha)$, e as energias livres $f(\theta, \alpha)$, e $g(\theta, \sigma)$; a entalpia $h(s_2, \sigma)$ não deve conter nenhuma nova informação. Este comportamento raro foi discutido em mais detalhes na referência [42].

Funções resposta

Nas referências [40, 41, 42] foi introduzido o conceito de calor específico para um α fixo, podendo ser calculado através de três diferentes maneiras (energia interna, entropia ou energia livre). Aqui, seguindo o mesmo procedimento destas referências, tem-se

$$c_\alpha = \left(\frac{\partial u}{\partial \theta} \right)_\alpha = \theta \left(\frac{\partial s_2}{\partial \theta} \right)_\alpha = -\theta \left(\frac{\partial^2 f}{\partial^2 \theta} \right)_\alpha = \frac{k}{(2z+1)} \left[\frac{1}{(z+1)} \frac{\alpha \lambda^z}{k\theta} \right]^{1/(z+1)} , \quad (5.53)$$

levando a $c_\alpha \geq 0$. Note que o calor específico depende do expoente z do potencial externo, mesmo para α fixo e considerando $z = 2$ recupera-se o resultado anterior.

De maneira similar, pode-se definir c_σ ,

$$c_\sigma = \theta \left(\frac{\partial s_2}{\partial \theta} \right)_\sigma = \left(\frac{\partial h}{\partial \theta} \right)_\sigma = 0 , \quad (5.54)$$

onde usamos o fato de $h = 0$, sendo este um resultado trivial, uma vez que sabemos que o sistema não pode trocar energia na forma de calor para σ fixo.

Agora, consideraremos cálculos conhecidos da termodinâmica padrão [57], visando definir outras funções resposta para o sistema em estudo. Da equação de estado, (5.25),

tem-se $\sigma = \sigma(\theta, \alpha)$, desta forma

$$d\sigma = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \theta} \right)_{\alpha} d\theta + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \alpha} \right)_{\theta} d\alpha , \quad (5.55)$$

ou, reescrevendo a equação de estado como $\alpha = \alpha(\theta, \sigma)$,

$$d\alpha = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \theta} \right)_{\sigma} d\theta + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \sigma} \right)_{\theta} d\sigma . \quad (5.56)$$

Vamos definir as seguintes quantidades, correspondendo, respectivamente, ao coeficiente de expansão e compressibilidade isotérmica,

$$\gamma = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \theta} \right)_{\sigma} ; \quad \kappa = -\frac{1}{\alpha} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \sigma} \right)_{\theta} , \quad (5.57)$$

os quais medem as variações de α em relação às variações de θ (σ fixo) and σ (θ fixo). Considerando o par de variáveis independentes (θ, σ) , tem-se

$$\theta ds_2 = \theta \left[\left(\frac{\partial s_2}{\partial \theta} \right)_{\sigma} d\theta + \left(\frac{\partial s_2}{\partial \sigma} \right)_{\theta} d\sigma \right] = \theta \left(\frac{\partial s_2}{\partial \sigma} \right)_{\theta} d\sigma , \quad (5.58)$$

onde utilizamos o fato que $c_{\sigma} = 0$ na última igualdade. Substituindo a Equação (5.55), para um valor constante de α , na equação acima, a quantidade c_{α} na Equação (5.53) pode ser escrita como

$$c_{\alpha} = \theta \left(\frac{\partial s_2}{\partial \sigma} \right)_{\theta} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \theta} \right)_{\alpha} . \quad (5.59)$$

Agora, usando a Equação (5.55) para α constante e as definições da Equação (5.57), obtém-se a relação

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \theta} \right)_{\alpha} = \frac{\gamma}{\kappa} . \quad (5.60)$$

A equação acima, juntamente com a relação de Maxwell da Equação (5.50), nos permite reescrever a Equação (5.59) como

$$c_{\alpha} = \alpha \theta \frac{\gamma^2}{\kappa} , \quad (5.61)$$

e dado que as variáveis θ e α são positivas, c_{α} e κ devem apresentar o mesmo sinal.

Considerando a equação de estado, pode-se calcular as quantidades da Equação (5.57),

$$\gamma = \frac{1}{\theta} ; \quad \kappa = \frac{(z+1)}{z\sigma} , \quad (5.62)$$

mostrando que os coeficientes γ e κ são ambos positivos para o presente sistema, como

esperado. Note que γ está relacionado, simplesmente, com as interações internas das partículas e κ , por sua vez, apresenta uma dependência no expoente do potencial externo z . Portanto, as quantidades acima introduzidas se comportam de maneira muito similar às aquelas correspondentes da termodinâmica padrão, incluindo as relações entre elas, dada pela Equação (5.61).

5.6 Conclusão

Os resultados apresentados nas referências [40, 41, 42] foram obtidos para um estado de equilíbrio, atingido após um tempo suficientemente longo de evolução do sistema de vórtices interagentes em um movimento superamortecido, na presença de um potencial harmônico externo $\phi(x) = \alpha x^2/2$ ($\alpha > 0$). Uma vez que a distribuição de probabilidades de equilíbrio $P_{\text{eq}}(x)$ depende de $\phi(x)$ e importantes quantidades termodinâmicas, como energia interna e entropia, são calculadas a partir de $P_{\text{eq}}(x)$, uma pergunta natural surge sobre como os principais resultados termodinâmicos obtidos dependem da forma de $\phi(x)$. Neste capítulo, a fim de investigar este aspecto, estendemos os resultados anteriores para uma classe mais geral de potenciais, na forma $\phi(x) = \alpha|x|^z/z$ ($z > 1$).

A abordagem é baseada na definição de uma temperatura efetiva θ , conjugada à entropia generalizada s_q com $q = 2$, típica da mecânica estatística não-extensiva. Apresentamos outras quantidades generalizadas, tais como energia interna, energia livre de Helmholtz e Gibbs, além de funções reposta. A maioria dos resultados apresentam uma dependência no parâmetro z do potencial externo, de modo que os resultados anteriores são recuperados para o caso particular $z = 2$. Adicionalmente, relações e comportamentos físicos importantes, análogos àqueles da termodinâmica padrão, foram encontrados, reforçando o conceito que o parâmetro θ desempenha o papel de uma temperatura efetiva.

Foram introduzidas as contribuições infinitesimais de calor e trabalho (δQ e δW) e uma proposta da primeira lei da termodinâmica foi estabelecida, $du = \theta ds_2 + \sigma d\alpha$. A partir desta, construímos um ciclo de Carnot e mostramos sua eficiência como sendo $\eta = 1 - (\theta_2/\theta_1)$, onde θ_1 e θ_2 representam duas temperaturas efetivas associadas com duas transformações isotérmicas, sendo $\theta_1 > \theta_2$. Adicionalmente, estudamos um ciclo adicional, o ciclo de Otto, o qual apresenta uma eficiência com dependência em z , ilustrando uma característica especial do ciclo de Carnot, que preserva sua forma usual para a definição de eficiência, sugerindo uma universalidade.

Consolidamos a proposta da primeira lei aplicando transformações de Legendre à pares distintos de variáveis, obtendo diferentes potenciais termodinâmicos, tais como energia interna, energia livre de Helmholtz, energia livre de Gibbs e entalpia. A partir desses

potenciais, derivamos a equação de estado, relações de Maxwell e funções resposta, como calor específico, coeficiente de expansão e coeficiente de compressibilidade isotérmica. Todos os resultados apresentam consistência com os conceitos usuais termodinâmicos para $z > 1$.

Para resumir, apresentamos neste capítulo uma teoria termodinâmica consistente para o sistemas de partículas interagentes na presença de um potencial externo, onde os efeitos térmicos podem ser negligenciados e somente a temperatura efetiva θ torna-se relevante. Assim, sugere-se que um esquema semelhante pode ser obtido para um potencial confinante geral $\phi(x)$, o que aumenta significativamente a potencialidade de observações experimentais. Devido a relação entre as equações de Fokker-Planck não-lineares com entropias, os presentes resultados dão suporte adicional para a interpretação deste tipo de sistemas como uma importante aplicação física da mecânica estatística não-extensiva.

Capítulo 6

Temperatura efetiva de não-equilíbrio em aplicações da mecânica estatística não-extensiva

Neste capítulo mostramos que o conceito de temperatura efetiva, recentemente proposto por Nobre *et. al*, introduzido no Capítulo 3 para vórtices interagentes em supercondutores do tipo-II [40, 41, 42], pode ter sua aplicação estendida para outros sistemas físicos compostos por partículas interagentes em movimento superamortecido, tais como partículas carregadas em plasmas (plasmas complexos), suspensões coloidais e fluidos complexos, como cadeias de polímeros dispersos em um solvente [44]¹. Este resultado reforça a hipótese de existência de uma temperatura efetiva, advinda das interações entre as partículas, cujos efeitos podem se tornar mais relevantes que os efeitos térmicos na escala efetiva das observações.

Adicionalmente, apresentamos um resultado relevante para o estudo de sistemas fora do equilíbrio e, principalmente, para o formalismo da mecânica estatística não-extensiva. Mostramos que esses sistemas apresentam uma temperatura efetiva de não-equilíbrio, isto é, um parâmetro de Lagrange, associado à entropia, que se comporta como uma temperatura, de modo semelhante à definição térmica usual, durante toda a evolução do sistema. Quando o estado estacionário é atingido, os resultados e relações encontrados anteriormente para a distribuição estacionária são recuperados. Além disso, apresentamos versões dependentes do tempo para as grandezas termodinâmicas entropia, energia interna, energia livre e o segundo momento (dispersão); mostramos, também, que algumas relações termodinâmicas fundamentais entre estas grandezas são preservadas ao longo do tempo.

¹Este resultado é possível, em parte, devido ao trabalho que apresentamos detalhadamente no Capítulo 4.

Para concluir, calculamos a função de partição, baseada na MENE, assim como as relações desta com a energia interna e energia livre de Helmholtz.

6.1 Introdução

Em trabalhos recentes [34, 35, 39, 44], a equação de Fokker-Planck não-linear tem sido usada na descrição de um sistema de partículas interagentes em movimento superamortecido. Como visto nos capítulos anteriores, a equação para evolução temporal das distribuições de probabilidades pode ser escrita como

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial[A(x)P(x, t)]}{\partial x} + 2D\frac{\partial}{\partial x} \left\{ [\lambda P(x, t)] \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \right\}, \quad (6.1)$$

onde D é o coeficiente de difusão e λ corresponde a um comprimento característico típico. Vimos nos capítulos anteriores como o valor teórico de D depende do potencial de interação entre as partículas. Como será discutido a seguir, em geral, pode-se escrever $D = \bar{d}\pi N f_0 \lambda^2 / L_y$ para sistemas físicos com interações descritas por potenciais internos repulsivos e radialmente simétricos, onde $\bar{d}$ é uma constante dependente de um dado potencial, N o número de partículas, f_0 uma constante com dimensões de força, λ um comprimento característico e L_y a altura na direção y da caixa onde encontram-se as partículas. Além disso, $A(x) = -d\phi(x)/dx$ é uma força derivada do potencial externo confinante $\phi(x)$, sendo muito importante na tendência ao equilíbrio e para a distribuição de probabilidades estacionária.

Um caso importante, devido às suas aplicações experimentais, ocorre para $\phi(x) = \alpha x^2/2$ (um potencial harmônico), para o qual a Equação (6.1) apresenta uma solução analítica conhecida para todo tempo t [17, 43], dada por

$$P(x, t) = B(t) [1 - \beta(t)x^2]_+, \quad (6.2)$$

onde os coeficientes $B(t)$ e $\beta(t)$ apresentam dimensões $[1/\text{comprimento}]$ e $[1/\text{comprimento}^2]$, respectivamente, e estão relacionados entre si por,

$$\frac{\beta(t)}{\beta(t_0)} = \left[\frac{B(t)}{B(t_0)} \right]^2, \quad (6.3)$$

devido ao requisito de normalização [34, 44] imposto sobre a distribuição de probabilidade.

des. Estes coeficientes apresentam os seguintes comportamentos temporais,

$$B(t) = B(t_0) [k_2 + (1 - k_2)e^{-3\alpha\lambda t/f_0}]^{-1/3} ; \quad (6.4)$$

$$\beta(t) = \beta(t_0) [k_2 + (1 - k_2)e^{-3\alpha\lambda t/f_0}]^{-2/3} ; \quad (6.5)$$

$$k_2 = \frac{4D\beta(t_0)B(t_0)\lambda}{\alpha} , \quad (6.6)$$

onde t (variável adimensional) representa o tempo, enquanto que $B(t_0)$ e $\beta(t_0)$ são os valores dos coeficientes no início da evolução.

A solução dada pela Equação (6.2) é facilmente reconhecida como uma parábola (uma q -gaussiana com $q = 0$ [5]), para a qual pode-se identificar $\bar{x}(t) = [\beta(t)]^{-1/2}$, onde $\pm\bar{x}(t)$ correspondem aos valores de x tal que $P(\bar{x}, t) = 0$ para todo tempo t , definindo a amplitude do suporte compacto. Enfatizamos que a Equação (6.1) representa um caso particular de uma forma mais geral, cuja solução é uma q -gaussiana, com q dependendo do parâmetro ν [ver Equação (3.1)], seguindo a relação $\nu = 2 - q$ com o índice entrópico q , que pode ser utilizada na descrição de sistemas complexos ² [17, 43].

Uma importante relação entre a dinâmica mesoscópica (dada pela EFPNL) e a descrição microscópica (fornecida pela entropia) pode ser criada através da prova do teorema H para estes sistemas, como mostrado no Capítulo 2 [18, 19, 27, 26]. Baseado neste procedimento, pode-se escrever a q -entropia associada à Equação (6.1),

$$s_2[P] = k \left\{ 1 - \lambda \int_{-\bar{x}(t)}^{+\bar{x}(t)} [P(x, t)]^2 dx \right\} , \quad (6.7)$$

sendo k uma constante positiva com dimensões de entropia. Uma vez que a Equação (6.1) pode descrever alguns sistemas físicos de interesse³, o resultado acima permite identificar tais sistemas como aplicações da mecânica estatística não-extensiva.

Recentemente, Nobre *et. al* identificaram um parâmetro θ conjugado à entropia acima como uma temperatura efetiva para o sistema de vórtices interagentes, em seu estado estacionário, como mostrado no Capítulo 3 [40, 41, 42]. Iremos, aqui, apresentar melhor uma forma mais geral para esta definição, já utilizada anteriormente, dada por

$$D = k\theta = \frac{\bar{d}N\pi f_0\lambda^2}{L_y} = \bar{d}n\pi f_0\lambda^2 , \quad (6.8)$$

²Uma discussão detalhada sobre a dualidade $q \leftrightarrow 2 - q$ pode ser encontrada no livro texto de Tsallis [5]. De forma reduzida, a otimização do funcional entrópico com um vínculo linear para energia nos leva à uma relação entre o índice entrópico q e o expoente não-linear ν da EFPNL.

³Consideraremos como sistemas físicos aqueles compostos por partículas interagentes em movimento superamortecido, os quais são destacados quando relevantes no decorrer do trabalho.

tendo os parâmetros acima sido definidos anteriormente. Como exemplos, para os sistemas de partículas interagentes descritos no Capítulo 4, as grandezas da Equação (6.8) são descritas a seguir [44].

- (i) Vórtices interagentes: $\bar{d} = 1$, enquanto λ representa o comprimento de penetração de London.
- (ii) Partículas carregadas em plasmas interagindo através de um potencial de Yukawa: $\bar{d} = 1$, com λ denotando o raio efetivo de Debye.
- (iii) Partículas em suspensões coloidais interagindo através de um potencial nuclear gaussiano: $\bar{d} = 1/4$, enquanto λ corresponde à largura do perfil de interação.

Na Seção 6.2, derivamos duas grandezas termodinâmicas dependentes do tempo, a entropia e a energia interna; além disso, obtemos o segundo momento da distribuição, que pode ser visto como uma assinatura do processo de difusão anômala das partículas.

6.2 Entropia e energia interna

Com o conhecimento da distribuição de probabilidades, dada pela Equação (6.2), pode-se calcular alguns potenciais e relações termodinâmicas conhecidas. Aqui, seguiremos os passos definidos na Seção 3.4, que por sua vez é o procedimento usual utilizando tanto na MEBG [11], quanto na MENE [5]. Substituindo a distribuição $P(x, t)$ [Equação (6.2)], na definição da entropia associada, dada pela Equação (6.7), obtém-se,

$$s_2(t)/k = 1 - \lambda \int_{-\bar{x}(t)}^{+\bar{x}(t)} \{B(t) [1 - \beta(t)x^2]\}^2 dx, \quad (6.9)$$

que integrando e aplicando os limites, tem-se

$$s_2(t)/k = 1 - \frac{16}{15} \lambda B(t)^2 \beta(t)^{-1/2}. \quad (6.10)$$

Tornando explícita a dependência temporal da entropia substituindo os coeficientes $B(t)$ e $\beta(t)$, definidos nas relações (6.4)-(6.6), na expressão anterior, tem-se

$$s_2(t)/k = 1 - \frac{1}{5} \left(9 \frac{\alpha \lambda^2}{k\theta} \right)^{1/3} \left[1 + \left(\frac{9\alpha}{64DB(t_0)^3 \lambda} - 1 \right) e^{-3\alpha \lambda t / f_0} \right]^{-1/3}. \quad (6.11)$$

Pode-se reconhecer na equação acima algumas semelhanças com as expressões apresentadas na Seção 3.4; além disso, para $t \rightarrow \infty$ espera-se que o sistema evolua para o estado

estacionário e as funções que o descrevem percam suas dependências temporais. Neste regime, nota-se na Equação (6.11) que a exponencial tende a zero e o termo entre colchetes pode ser aproximado por 1. Assim, $s_2(t) \rightarrow s_{est}$, sendo

$$s_2^{est}/k = 1 - \frac{1}{5} \left(9 \frac{\alpha \lambda^2}{k \theta} \right)^{1/3} = 1 - \frac{3^{2/3}}{5} \tau^{-1/3}, \quad (6.12)$$

a entropia do estado estacionário, em concordância com a Equação (3.33). Acima, o parâmetro adimensional $\tau = k\theta/(\alpha\lambda^2)$ corresponde a uma razão entre a energia efetiva $k\theta$ (associada com as interações repulsivas entre as partículas) e a energia potencial externa $\alpha\lambda^2$. Nos trabalhos anteriores, os efeitos de variações de θ sobre a distribuição de probabilidades e grandezas termodinâmicas foram estudados, apresentando efeitos similares às variações da temperatura T , na difusão linear. Neste capítulo, iremos considerar a temperatura efetiva como variando no tempo e investigaremos o efeito do tempo sobre as grandezas termodinâmicas.

A Equação (6.11) descreve a evolução da entropia durante a difusão, onde nota-se a dependência no tempo no parâmetro conjugado à entropia, que mostraremos atuar como uma temperatura efetiva. Note que, como esperado para um sistema fechado, a entropia cresce com o tempo, seguindo a dispersão das partículas, até atingir o estado estacionário, onde apresenta um valor finito (o seu valor máximo) [11, 14]. Na Figura 6.1 apresentamos o resultado obtido para o comportamento temporal da entropia, descrito na Equação (6.11) (linha preta pontilhada). Para construir a curva da Figura 6.1 utilizamos os seguintes valores para os parâmetros: $\alpha = 10^{-3}$ [energia/comprimento²], $\theta = 10^3$ [temperatura], $k = 1$ [energia/temperatura], $\lambda = 1$ [comprimento] e $B(t_0) = 1$ [comprimento]⁻¹, de tal modo que $\tau = 1$ e $D = 1$ [energia]. Desta forma, os resultados podem ser comparados com aqueles obtidos através da dinâmica molecular nos capítulos anteriores. A Equação (6.11) sugere o fenômeno de produção de entropia durante a evolução descrita [32] e os resultados obtidos para o sistema de vórtices interagentes em supercondutores do tipo-II foram apresentados na referência [45].

Lembramos que o sistema encontra-se na presença de um potencial externo, permitindo definir a energia interna por partícula,

$$u[P] = \int_{-\bar{x}(t)}^{+\bar{x}(t)} \phi(x) P(x, t) dx, \quad (6.13)$$

que, considerando o potencial harmônico $\phi(x) = \alpha x^2/2$, juntamente com a distribuição

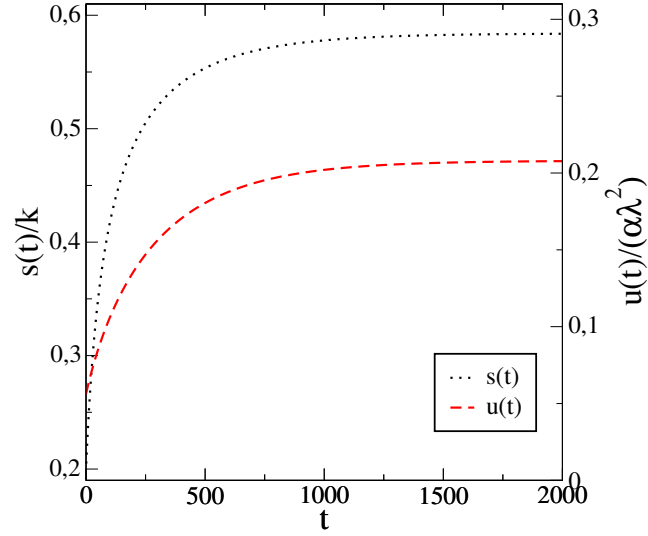


Figura 6.1: Evolução temporal para a entropia (linha preta pontilhada) e energia interna (linha vermelha tracejada) adimensionais.

de probabilidades dada na Equação (6.2), tem-se

$$u[P] = \int_{-\bar{x}(t)}^{+\bar{x}(t)} \phi(x) \{B(t) [1 - \beta(t)x^2]\} dx . \quad (6.14)$$

Note que os limites de integração deveriam ser de $[-\infty, +\infty]$, uma vez que o potencial $\phi(x)$ atuaria, a princípio, sobre todo o espaço; na equação acima já utilizamos o fato da Equação (6.2) ser uma distribuição de suporte compacto para redefinir o intervalo de integração. Procedendo da mesma forma que para o funcional entrópico, obtém-se neste caso

$$u(t) = \frac{2}{15} \alpha B(t) \beta(t)^{-3/2} . \quad (6.15)$$

Substituindo os coeficientes $\beta(t)$ and $B(t)$ na expressão acima, o funcional da energia se torna

$$u(t) = \frac{1}{10} \left(3 \frac{k\theta}{\alpha\lambda^2} \right)^{2/3} (\alpha\lambda^2) \left[1 + \left(\frac{9\alpha}{64DB(t_0)^3\lambda} - 1 \right) e^{-3\alpha\lambda t/f_0} \right]^{2/3} , \quad (6.16)$$

que no limite de $t \rightarrow \infty$, $u(t) \rightarrow u_{est}$, atingindo o estado estacionário e passando a ser descrito por

$$u_{est} = \frac{1}{10} \left(3 \frac{k\theta}{\alpha\lambda^2} \right)^{2/3} (\alpha\lambda^2) = \frac{1}{10} (3\tau)^{2/3} (\alpha\lambda^2) , \quad (6.17)$$

recuperando a mesma forma das referências [40, 41]. O comportamento da Equação (6.16) é apresentado também na Figura 6.1 (linha vermelha tracejada), onde foram utilizados

os mesmos valores dos parâmetros para a entropia. Nota-se que para $t = 0$ o valor da energia é finito, mínimo, representando o estado inicial das partículas muito próximas à origem, onde o efeito do potencial confinante pode ser desprezado. A difusão, proporcionada pela interação de repulsão entre as partículas aumenta o espaçamento entre estas e, por consequência, aumentando a energia interna. Após um tempo suficientemente longo, a força de repulsão entra em equilíbrio com a força de confinamento, atingindo o estado estacionário, onde o máximo de energia interna é obtido.

Uma outra quantidade importante que pode ser computada facilmente através da distribuição de probabilidades é o segundo momento, também conhecido como variância, ou dispersão. Usando a definição

$$\langle x^2(t) \rangle = \int_{-\bar{x}(t)}^{+\bar{x}(t)} x^2 P(x, t) dx, \quad (6.18)$$

substituindo a Equação (6.2), integrando e aplicando os limites, obtém-se

$$\langle x^2(t) \rangle = \frac{4}{15} B(t) \beta(t)^{-3/2}, \quad (6.19)$$

que pode ser reescrito como,

$$\langle x^2(t) \rangle = \frac{1}{5} \left(3 \frac{k\theta}{\alpha\lambda^2} \right)^{2/3} \lambda^2 \left[1 + \left(\frac{9\alpha}{64DB(t_0)^3\lambda} - 1 \right) e^{-3\alpha\lambda t/f_0} \right]^{2/3}, \quad (6.20)$$

onde substituímos os coeficientes das Equações (6.4), (6.5) e (6.6). Da mesma forma, esta quantidade irá atingir o estado estacionário após um longo tempo de evolução. Neste limite,

$$\langle x_{est}^2 \rangle = \frac{1}{5} \left(3 \frac{k\theta}{\alpha\lambda^2} \right)^{2/3} \lambda^2 = \frac{1}{5} (3\tau)^{2/3} \lambda^2. \quad (6.21)$$

A Equação (6.20) descreve o comportamento do segundo momento para qualquer tempo t e mostra sua dependência em θ . O expoente $2/3$ é uma assinatura de uma difusão anômala e para tempos pequenos, isto é, tempos distantes aos do estado estacionário, encontramos $\langle x^2 \rangle \sim (\theta t)^{2/3}$, com θ dado pela Equação (6.8). Comparando a Equação (6.16) com a Equação (6.20), ou similarmente as equações estacionárias (6.17) e (6.21), pode-se identificar $u(t) = \alpha \langle x^2(t) \rangle / 2$, para todo tempo t da evolução.

Na seção seguinte mostraremos que as formas apresentadas nas Equações (6.11), (6.16) e (6.20) podem ser escritas de uma maneira mais simples, identificando o termo entre colchetes similar para as três quantidades.

6.3 Temperatura efetiva de não-equilíbrio

Nesta seção, calcularemos algumas relações, bem conhecidas e válidas na termodinâmica de sistemas em equilíbrio, visando relacionar algumas grandezas dependentes do tempo entre si. A entropia do sistema, Equação (6.11), pode ser reescrita em termos da energia interna, Equação (6.16), identificando-se o termo entre colchetes presente em ambos funcionais. Assim, isolando a expressão da Equação (6.16) e substituindo na Equação (6.11), obtém-se

$$s_2[u(t)] = k \left\{ 1 - \frac{3}{5} \left[\frac{\alpha \lambda^2}{10u(t)} \right]^{1/2} \right\}. \quad (6.22)$$

Derivando a Equação (6.22) em relação à energia, para um dado tempo t fixo (arbitrário), obtém-se a seguinte relação

$$\frac{\partial s_2}{\partial u} = \frac{1}{\theta \left[1 + \left(\frac{9\alpha}{64DB(t_0)^3\lambda} - 1 \right) e^{-3\alpha\lambda t/f_0} \right]} = \frac{1}{\Theta(t)}, \quad (6.23)$$

similar à definição termodinâmica fundamental da temperatura, onde relaciona-se a variação da entropia com a variação da energia interna; agora, esta relação é advinda de um sistema não-extensivo fora do equilíbrio. A expressão acima mostra que o parâmetro associado $\Theta(t)$ desempenha, neste contexto, um papel similar à temperatura cinética (proveniente da agitação das partículas), na termodinâmica padrão. Devemos enfatizar que a Equação (6.23) é satisfeita para qualquer tempo t da evolução, incluindo o estado estacionário, permitindo estender a definição anterior de temperatura efetiva. Assim, a temperatura efetiva de não-equilíbrio para o sistema de partículas interagentes é dada por

$$\Theta(t) = \theta \left[1 + \left(\frac{9\alpha}{64DB(t_0)^3\lambda} - 1 \right) e^{-3\alpha\lambda t/f_0} \right], \quad (6.24)$$

com θ dado pela Equação (6.8). Aqui, novamente, no limite de tempos longos ($t \rightarrow \infty$) temos o parâmetro de não-equilíbrio evoluindo para o valor do estado estacionário, $\Theta(t) \rightarrow \theta$, recuperando a definição da Seção 3.4.

A Figura 6.2 apresenta a evolução temporal de $\Theta(t)$ durante a difusão, de acordo com a Equação (6.24). A temperatura efetiva apresenta um comportamento similar aos das grandezas da Figura 6.1, partindo de um valor finito no início da evolução e crescendo, monotonicamente, até um valor constante máximo, quando atinge o estado estacionário após tempos suficientemente longos.

Adicionalmente, conhecendo a temperatura efetiva $\Theta(t)$, pode-se definir a energia livre

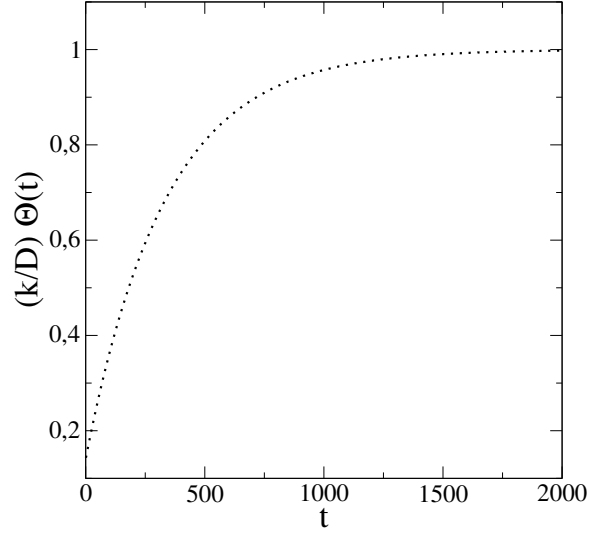


Figura 6.2: Evolução temporal da temperatura efetiva adimensional.

por partícula,

$$f(t) = u(t) - \Theta(t)s_2(t) , \quad (6.25)$$

a qual, considerando as Equações (6.11), (6.16) e (6.24), pode ser escrita explicitamente como

$$f(t) = \alpha\lambda^2 \left\{ \frac{3}{10} \left[\frac{3k\Theta(t)}{\alpha\lambda^2} \right]^{2/3} - \left[\frac{k\Theta(t)}{\alpha\lambda^2} \right] \right\} , \quad (6.26)$$

permitindo a comparação direta com os trabalhos anteriores, considerando $t \rightarrow \infty$.

A Figura 6.3 mostra o comportamento temporal do potencial da Equação (6.26) durante a evolução do sistema. Como esperado, pelo teorema H, esta grandeza decresce com o tempo, atingindo o valor mínimo no estado estacionário. Este resultado reforça a relação entre a entropia e as EFPNLs criada através do teorema H, cuja derivação para sistemas não-extensivos foi apresentada no Capítulo 2.

Podemos, ainda, usar a Equação (6.24) de maneira a definir o parâmetro adimensional dependente do tempo $\Gamma(t) = k\Theta(t)/(\alpha\lambda^2)$, para escrever as grandezas acima de uma forma mais compacta. Para a entropia, dada pela Equação (6.11), tem-se

$$\frac{s_2(t)}{k} = 1 - \frac{1}{5} \left[9 \frac{\alpha\lambda^2}{k\Theta(t)} \right]^{1/3} = 1 - \frac{3^{2/3}}{5} [\Gamma(t)]^{-1/3} . \quad (6.27)$$

Para a energia interna, a Equação (6.16) torna-se

$$u(t) = \frac{1}{10} \left[3 \frac{k\Theta(t)}{\alpha\lambda^2} \right]^{2/3} (\alpha\lambda^2) = \frac{3^{2/3}}{10} [\Gamma(t)]^{2/3} (\alpha\lambda^2) . \quad (6.28)$$

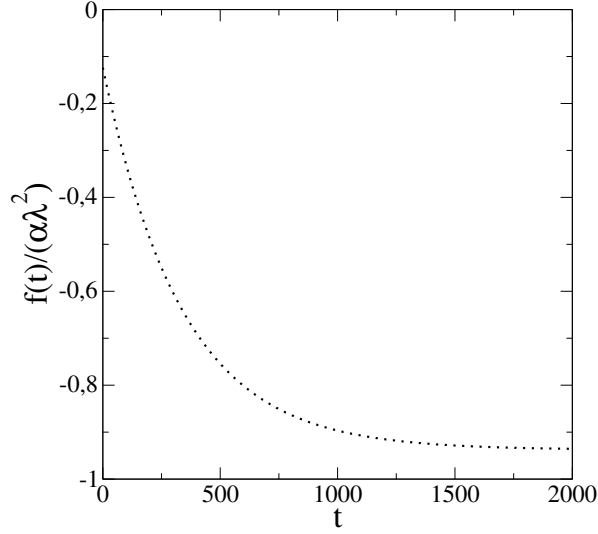


Figura 6.3: Evolução temporal da energia livre de Helmholtz adimensional.

Também, para o segundo momento, Equação (6.20), tem-se

$$\langle x^2(t) \rangle = \frac{1}{5} \left[3 \frac{k\Theta(t)}{\alpha\lambda^2} \right]^{2/3} \lambda^2 = \frac{3^{2/3}}{5} [\Gamma(t)]^{2/3} \lambda^2 . \quad (6.29)$$

Nota-se que as Equações (6.27), (6.28) e (6.29) recuperam as formas de equilíbrio apresentadas nas Equações (6.12), (6.17) e (6.21), respectivamente, para tempos suficientemente longos, considerando os limites $\Theta(t) \rightarrow \theta$, ou similarmente, $\Gamma(t) \rightarrow \tau$. Este resultado reforça nossa hipótese que a Equação (6.24) representa a temperatura efetiva de não-equilíbrio, no mesmo sentido que a Equação (6.8) define a temperatura efetiva para o estado estacionário, na ausência de ruído térmico, para este sistema de partículas interagentes em movimento superamortecido.

De modo a corroborar estes resultados, usando as definições acima, podemos encontrar algumas relações bem conhecidas no contexto usual da termodinâmica, envolvendo estas grandezas. Derivando $f[\Theta(t)]$ em relação à $\Theta(t)$, para um tempo fixo arbitrário, obtém-se

$$\frac{\partial f(t)}{\partial \Theta(t)} = -s_2(t) , \quad (6.30)$$

garantindo um suporte adicional para a interpretação de $\Theta(t)$ como a temperatura efetiva. Além disso, é possível calcular uma grandeza definida de maneira análoga ao calor específico a partir de três grandezas diferentes: entropia, energia interna e energia livre.

Usando as Equações (6.27), (6.28) e (6.29) é possível calcular as seguintes relações,

$$c(t) = \frac{\partial u(t)}{\partial \Theta(t)} = \Theta(t) \frac{\partial s_2(t)}{\partial \Theta(t)} = -\Theta(t) \frac{\partial^2 f(t)}{\partial^2 \Theta(t)} = \frac{1}{15} k \left[9 \frac{\alpha \lambda^2}{k \Theta(t)} \right]^{1/3}, \quad (6.31)$$

para um tempo fixo arbitrário. Com este resultado, mostramos a possibilidade de se conservar toda a estrutura termodinâmica para os potenciais fazendo uso da temperatura efetiva de não-equilíbrio proposta na Equação (6.24). A grandeza calculada na Equação (6.31) pode, ainda, ser relacionada diretamente às flutuações da energia,

$$\langle E^2(t) \rangle - \langle E(t) \rangle^2 = \frac{18}{7} [\Theta(t) c(t)]^2, \quad (6.32)$$

nos permitindo propor uma generalização para a dispersão $\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \propto [k \Theta(t)]^2 [c(t)/k]^{2-q}$, relação anteriormente proposta [40, 42], com $q = 0$ em nosso caso. É importante notar que na equação acima utilizamos,

$$\langle E^2(t) \rangle = \int_{-\bar{x}(t)}^{+\bar{x}(t)} \phi^2(x) P(x, t) dx, \quad (6.33)$$

enquanto que mudamos a notação da energia interna para $u(t) \leftrightarrow \langle E(t) \rangle$, visando conservar a notação conhecida para a dispersão, permitindo comparar a Equação (6.32) com a relação padrão $\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = k_B T^2 c$ (para partículas fracamente interagentes).

Os resultados apresentados neste capítulo foram obtidos partindo de um contexto baseado nos funcionais termodinâmicos. Um comentário importante é a possibilidade de se obter os mesmos resultados partindo de uma grandeza análoga à função de partição. Considerando as seguintes relações [5],

$$f_{2-q} = -\frac{1}{\beta} \ln_{2-q} Z_{2-q}, \quad (6.34)$$

$$u_{2-q} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln_{2-q} Z_{2-q}, \quad (6.35)$$

conhecidas da MENE, podemos substituir a Equação (6.26) [ou a Equação (6.28)] na expressão (6.34) [na expressão 6.35], inverter e calcular uma função de partição generalizada dependente do tempo

$$Z_2(t) = \frac{10}{3^{5/3}} \left[\frac{k \Theta(t)}{\alpha \lambda^2} \right]^{1/3}. \quad (6.36)$$

Assim, definindo $\beta(t) = 1/[k\Theta(t)]$, obtém-se

$$f_2(t) = -\frac{1}{\beta(t)} \ln_2 Z_2(t) , \quad (6.37)$$

$$u_2(t) = -\frac{\partial}{\partial \beta(t)} \ln_2 Z_2(t) , \quad (6.38)$$

onde o subíndice já foi escolhido como $q = 0$ para os sistemas em estudo. Além disto, foi utilizada na expressão acima a definição do q -logaritmo, $\ln_{2-q} x = (x^{q-1} - 1)/(q - 1)$.

6.4 Conclusão

Neste capítulo, apresentamos um conceito novo, uma temperatura efetiva de não-equilíbrio $\Theta(t)$ para um sistema de partículas interagentes em movimento superamortecido, na ausência de um ruído térmico. Esta quantidade está diretamente relacionada com a densidade das partículas e surge devido às interações repulsivas entre estas.

O modelo estudado tem sido aplicado à importantes sistemas físicos, tais como vórtices em supercondutores do tipo-II, partículas carregadas em plasmas (plasmas complexos), suspensões coloidais e fluidos complexos [44]. Mostramos neste capítulo a possibilidade da definição da temperatura efetiva ser aplicada a tais sistemas físicos, bastando identificar o parâmetro difusivo D correspondente. Devido à relação entre as equações de Fokker-Planck não-lineares e o funcional entrópico, definida pelo Teorema H, é possível identificar estes sistemas como aplicações da mecânica estatística não-extensiva.

Como fundamentação da proposição acima, foram propostos funcionais termodinâmicos generalizados com dependência temporal, ou seja, funções termodinâmicas não-extensivas de não-equilíbrio, análogas à entropia, energia interna, energia livre de Helmholtz e grandezas conhecidas como dispersão e calor específico. Mostramos que estas quantidades apresentam um comportamento bem definido, para todo tempo t , recuperando as expressões anteriores, definidas para o estado estacionário, no limite $t \rightarrow \infty$. Estas quantidades mantêm inalteradas importantes relações termodinâmicas em termos de $\Theta(t)$, ou seja, em termos da temperatura relevante ao sistema, sendo, agora, estendidas para a formalismo não-extensivo. Além disso, propomos uma função de partição não-extensiva dependente do tempo para estes sistemas, mostrando que o formalismo termodinâmico apresentado neste trabalho é compatível com a mecânica estatística não-extensiva para todo tempo t .

Os efeitos devido às variações da temperatura efetiva θ da Equação (6.8), ou similarmente do parâmetro τ , durante a evolução temporal fogem do escopo deste trabalho.

Para isto, devemos fixar t e variar θ ; neste caso, espera-se obter resultados semelhantes àqueles das referências [40, 41].

É importante enfatizar que a temperatura efetiva de não-equilíbrio, definida na Equação (6.24), está diretamente relacionada com as forças de interação entre as partículas, o potencial confinante e a distribuição $P(x, t)$, e não mais com do efeito térmico aleatório presente na equação de Langevin [11]. No contexto deste capítulo, a dispersão, representada na evolução da distribuição de probabilidades, é promovida por tais efeitos, mesmo na ausência de ruído térmico, ou seja, $T = 0$. Assim, enfatizamos, que todos os resultados apresentados aqui ocorrem em temperatura nula e a termodinâmica padrão não pode ser aplicada. Mostramos que neste regime, uma nova teoria se torna necessária e a MENE tem se mostrado como uma boa candidata.

Capítulo 7

Conclusões e propostas de problemas futuros

7.1 Conclusões

Esta tese explorou equações de Fokker-Planck não-lineares, mais precisamente suas possíveis aplicações à sistemas físicos associados à mecânica estatística não-extensiva. Buscando a extensão dos resultados obtidos para o estado estacionário de um sistema de partículas interagentes em movimento superamortecido [39], investigamos a sua evolução temporal para diferentes potenciais de interação entre as partículas e potenciais confinantes externos, mostrando que o formalismo pode ser aplicado a outros sistemas similares [34, 44]. Introduzimos, ainda, uma termoestatística para sistemas não-extensivos, definindo uma temperatura efetiva, entropia, energia interna, energia livre, entre outros potenciais e grandezas termodinâmicas neste contexto [40, 41, 42, 55].

Apresentamos no Capítulo 2 uma breve revisão dos tópicos e resultados importantes para o entendimento deste trabalho. Dividido entre difusão linear e não-linear, o capítulo apresenta a derivação das equações de Fokker-Planck através de aproximações realizadas na equação mestra. Provamos, ainda, uma forma generalizada do teorema H de Boltzmann para a energia livre do sistema, utilizando tais equações, o qual possui como requisito uma relação importante entre o funcional entrópico e os funcionais da equação de Fokker-Planck não-linear [15, 16, 26]. Desta maneira é possível conectar, por exemplo, a entropia S_q a uma classe de equações de Fokker-Planck não-lineares, da mesma forma que a entropia S_{BG} é relacionada com a difusão linear [5, 11]. A segunda lei impõe um comportamento bem definido para a entropia de sistemas fechados em processos irreversíveis, levando ao fenômeno conhecido como produção de entropia. Mostramos, assim, a definição deste processo e sua derivação para sistemas não-extensivos, apresentado os conceitos de produção

e fluxo de entropia.

No Capítulo 3, revisamos os resultados para o caso de vórtices interagentes que surgem em supercondutores desordenados do tipo-II, sua evolução temporal, distribuições de probabilidades para posições e entropia associada. Como proposto [35, 39], este sistema pode ser descrito por uma equação de Fokker-Planck não-linear que está, como vimos, conectada à entropia de Tsallis por meio do teorema H. Com o intuito de validar esta descrição, investigamos a evolução temporal deste sistema, através das simulações por dinâmica molecular, mostrando que a solução analítica é válida para todo tempo t [34]. Na segunda parte do capítulo, fizemos uma revisão do conceito de temperatura efetiva e da definição de potenciais termodinâmicos para o sistema em estudo. Foi mostrado que, à temperatura cinética nula ($T = 0$), pode-se definir um parâmetro conjugado à entropia não-aditiva s_2 , que apresenta características semelhantes àsquelas esperadas da temperatura na termodinâmica padrão [40, 41, 42].

Nota-se, nos resultados apresentados para os vórtices interagentes, a dependência da constante de difusão D com a forma da interação entre as partículas. Aprofundamos este tópico no Capítulo 4, comparando resultados numéricos e analíticos para três diferentes forças, obtidas a partir de potenciais do tipo função de Bessel modificada, Yukawa e gaussiano, todas estas radialmente simétricas e repulsivas, que nos levam à equações de Fokker-Planck não-lineares semelhantes. Com isto, diferentes sistemas físicos podem ser estudados, variando apenas a forma do potencial, como por exemplo plasmas empoeirados e partículas carregadas em suspensões coloidais [36, 37, 38]. Além disto, buscamos ampliar os procedimentos e resultados apresentados no Capítulo 3 para um potencial externo não-harmônico, do tipo $\phi(x) = (\alpha|x|^z)/z$ ($\alpha > 0, z > 1$), responsável pelo confinamento das partículas. Verificamos que o mesmo é responsável pela forma da distribuição de probabilidades no estado estacionário $P_{\text{est}}(x)$ e, uma vez que a solução analítica temporal da equação de Fokker-Planck não é conhecida para potenciais não-harmônicos ($z \neq 2$), uma solução dependente do tempo aproximada $P(x, t)$ foi proposta, obtendo uma boa descrição da evolução temporal do sistema [44].

Outro tópico de interesse, descrito no Capítulo 5, consiste na extensão do conceito de temperatura efetiva, obtido exclusivamente para um potencial externo harmônico no Capítulo 3; esta generalização foi efetuada para potenciais externos mais gerais, simétricos e não-harmônicos, na forma $\phi(x) = (\alpha|x|^z)/z$ ($\alpha > 0, z > 1$). Calculamos, neste contexto, quantidades termodinâmicas generalizadas como a entropia, energia interna, energia livre de Helmholtz e o calor específico. Além disso, propusemos uma abordagem termodinâmica para estes sistemas, definindo os conceitos de calor, δQ , e trabalho, δW , de onde estabelecemos uma forma infinitesimal da primeira lei da termodinâmica. Estas definições

permitiram a construção de um ciclo de Carnot, cuja eficiência foi mostrada como sendo $\eta = 1 - (\theta_2/\theta_1)$, onde θ_1 e θ_2 correspondem às temperaturas efetivas dos processos isotérmicos correspondentes, com $\theta_1 > \theta_2$. Por fim, aplicando transformações de Legendre à pares distintos de variáveis, obtivemos diferentes potenciais termodinâmicos e, a partir destes, determinamos relações de Maxwell e funções resposta.

Como visto, os resultados da temperatura efetiva foram definidos para o estado estacionário do sistema de vórtices e no Capítulo 6 buscamos ampliar este conceito. Mostramos que um sistema de partículas interagentes em movimento superamortecido na presença de um potencial harmônico apresenta uma temperatura efetiva de não-equilíbrio $\Theta(t)$, isto é, um parâmetro que se comporta como uma temperatura durante toda a evolução do sistema, a qual se aplica a diversos tipos de potenciais, ampliando os exemplos físicos associados. Esta quantidade, $\Theta(t)$, está diretamente relacionada com a densidade das partículas na amostra e surge devido às interações repulsivas entre estas. Para dar suporte à definição, apresentamos versões dependentes do tempo para os funcionais termodinâmicos, ou seja, funções termodinâmicas não-extensivas de não-equilíbrio, tais como entropia, energia interna, energia livre de Helmholtz e grandezas conhecidas como dispersão e uma equivalente ao calor específico, além de algumas relações termodinâmicas fundamentais entre esses. Desta forma, a dependência temporal de $\Theta(t)$ é decorrente das variações temporais da entropia $s_2(t)$ e energia $u(t)$, as quais dependem diretamente da probabilidade $P(x, t)$. Para concluir, calculamos uma grandeza análoga à função de partição (dependente do tempo), mostrando que o formalismo termodinâmico apresentado no capítulo é compatível com a mecânica estatística não-extensiva.

A seguir, descrevemos alguns problemas a serem explorados, como consequência direta dos estudos da presente tese.

7.2 Propostas de problemas futuros

Dentre os diversos problemas futuros decorrentes desta tese, podemos enfatizar alguns diretamente relacionados à análise temporal dos sistemas físicos não-extensivos estudados, como exemplo, no Capítulo 6, conforme descritos a seguir.

Como visto, é possível construir uma teoria termodinâmica de não-equilíbrio para um sistema de partículas interagentes em movimento superamortecido e, como todo sistema fechado evoluindo, estudar o fenômeno de produção de entropia. Para esse caso, na referência [45] os resultados puderam ser calculados analiticamente, uma vez que a forma temporal para a distribuição de probabilidades é conhecida. Porém, como pudemos ver no Capítulo 4, para um potencial externo não-harmônico, a contribuição do potencial para

a distribuição de probabilidades não é quadrática nas posições e, desta forma, esta não pode ser somada à contribuição quadrática da difusão. No caso harmônico, tem-se um comportamento bem definido para a distribuição $P(x, t)$, desde o início da evolução até o estado estacionário. Assim, não sendo conhecida a solução analítica dependente do tempo da EFPNL para este caso mais geral, não é possível a aplicação do procedimento usando na referência [45].

Por outro lado, uma solução aproximada para a equação EFPNL dada pela Equação (4.5), com $A(x) = -\alpha|x|^{z-1}\text{sgn}(x)$, foi proposta no Capítulo 4 [44], onde a comparação com os resultados obtidos das simulações de dinâmica molecular apresentou uma ótima concordância. Além disto, uma possível maneira de contornar tal dificuldade é através da resolução numérica da equação de Fokker-Planck não-linear e o uso da distribuição numérica encontrada nos cálculos subsequentes. A seguir, apresentaremos resultados preliminares obtidos utilizando a solução aproximada para a EFPNL da Equação (4.5), para a termodinâmica de não-equilíbrio, assim como para a produção de entropia. A partir de uma análise numérica, os resultados aqui apresentados podem ser desenvolvidos e, acreditamos, que possam contribuir no entendimento da evolução e na consolidação desses sistemas como exemplos físicos da mecânica estatística não-extensiva.

Utilizando a solução aproximada proposta na Equação (4.15),

$$P(x, t) = B(t) [1 - \beta(t)x^2 - \gamma(t)|x|^z]_+ , \quad (7.1)$$

temos para a entropia

$$s_2[P] = k \left\{ 1 - \lambda \int_{-\infty}^{+\infty} [P(x, t)]^2 \right\} dx , \quad (7.2)$$

que substituindo a solução (7.1), obtém-se

$$s_2(t)/k = 1 - \lambda \int_{-\bar{x}(t)}^{+\bar{x}(t)} \left\{ B(t) [1 - \beta(t)x^2 - \gamma(t)|x|^z] \right\}^2 dx , \quad (7.3)$$

ou ainda

$$s_2(t)/k = 1 - 2\lambda B^2(t) \bar{x} \left[1 - \beta(t) \frac{\bar{x}^2(t)}{3} - \gamma(t) \frac{\bar{x}^z(t)}{(z+1)} + \beta(t)\gamma(t) \frac{\bar{x}^{z+2}(t)}{(z+3)} + \beta^2(t) \frac{\bar{x}^4(t)}{5} + \gamma^2(t) \frac{\bar{x}^{2z}(t)}{(2z+1)} \right] . \quad (7.4)$$

Para energia interna temos,

$$u[P] = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(x) P(x, t) dx , \quad (7.5)$$

ou seja,

$$u = \int_{-\bar{x}(t)}^{+\bar{x}(t)} \left(\frac{\alpha |x|^z}{z} \right) \{ B(t) [1 - \beta(t)x^2 - \gamma(t)|x|^z] \} dx . \quad (7.6)$$

$$u = 2\alpha B(t) \frac{\bar{x}^{z+1}(t)}{z(z+1)} \left[1 - \frac{(z+1)}{(z+3)} \beta(t) \bar{x}^2(t) - \frac{(z+1)}{(2z+1)} \gamma(t) \bar{x}^z(t) \right] . \quad (7.7)$$

De maneira análoga, calcula-se o segundo momento

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx x^2 P(x, t) = \int_{-\bar{x}(t)}^{+\bar{x}(t)} dx x^2 \{ B(t) [1 - \beta(t)x^2 - \gamma(t)|x|^z] \} , \quad (7.8)$$

obtendo

$$\langle x^2 \rangle = 2B(t) \left[\frac{\bar{x}^3(t)}{3} - \beta(t) \frac{\bar{x}^5(t)}{5} - \gamma \frac{\bar{x}^{z+3}(t)}{(z+3)} \right] . \quad (7.9)$$

Note que precisamos dos coeficientes $B(t)$, $\beta(t)$ e $\gamma(t)$ para prosseguir na análise destas grandezas de maneira semelhante ao apresentado no Capítulo 6. Uma maneira de abordar este problema seria a resolução numérica da Equação (3.9), visando obter uma solução discreta $P(x, t_i)$, onde t_i é um tempo discreto da integração.

Uma outra alternativa, seria o estudo através de simulações da dinâmica do sistema, usando, por exemplo, dinâmica molecular. Conhecendo os valores dos coeficientes em determinados tempos t , podemos traçar um esboço das curvas para as quantidades encontradas acima. No Capítulo 4, obtemos os valores dos coeficientes $B(t)$, $\beta(t)$ e $\gamma(t)$, através da dinâmica molecular, para alguns tempos característicos da evolução, os quais podem ser utilizados para se obter aproximações das grandezas acima.

Dentro do contexto da proposta acima, pode-se, também, estudar o fenômeno de produção de entropia utilizando a solução aproximada da Equação (7.1). A Equação (3.9) pode ser escrita na forma de uma equação de continuidade, como mostrado no Capítulo 2,

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = - \frac{\partial J(x, t)}{\partial x} , \quad (7.10)$$

onde

$$J(x, t) = \frac{1}{\eta} \left\{ A(x) P(x, t) - 2\lambda D P(x, t) \left[\frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \right] \right\} ; \quad J(x, t)|_{x=\pm\bar{x}} = 0. \quad (7.11)$$

Usando o funcional da entrópico da Equação (7.2), pode-se calcular sua derivada tem-

poral, obtendo

$$\frac{ds_2[P]}{dt} = \frac{1}{\eta} \left\{ \frac{k}{D} \int_{-\bar{x}(t)}^{+\bar{x}(t)} dx \frac{[J(x, t)]^2}{P(x, t)} - \frac{k}{D} \int_{-\bar{x}(t)}^{+\bar{x}(t)} dx A(x) J(x, t) \right\} = \Pi(t) - \Phi(t) , \quad (7.12)$$

identificando assim,

$$\Pi(t) = \frac{k}{\eta D} \int_{-\bar{x}(t)}^{+\bar{x}(t)} dx \frac{[J(x, t)]^2}{P(x, t)} , \quad (7.13)$$

e

$$\Phi(t) = \frac{k}{\eta D} \int_{-\bar{x}(t)}^{+\bar{x}(t)} dx A(x) J(x, t) , \quad (7.14)$$

onde nota-se que $\Pi(t) \geq 0$.

Pode-se calcular o termo de produção de entropia, $\Pi(t)$, substituindo a distribuição de probabilidades da Equação (7.1) na Equação (7.13),

$$\begin{aligned} \Pi(t) = \frac{k}{\eta D} \int_{-\bar{x}(t)}^{+\bar{x}(t)} dx \left\{ A^2(x) P(x, t) - 4\lambda D A(x) P(x, t) \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \right. \\ \left. + 4\lambda^2 D^2 P(x, t) \left[\frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \right]^2 \right\} , \end{aligned} \quad (7.15)$$

o qual pode ser integrado de tal formar a obter

$$\begin{aligned} \Pi(t) = & \frac{2k}{\eta D} \left\{ \alpha B(t) \frac{\bar{x}^{2z-1}(t)}{(2z-1)} \left[1 - \frac{(2z-1)}{(2z+1)} \beta(t) \bar{x}^2(t) - \frac{(2z-1)}{(3z-1)} \gamma(t) \bar{x}^z(t) \right] \times \right. \\ & \left[\alpha - 4z\lambda D B(t) \gamma(t) + 4z^2 \lambda^2 D^2 B^2(t) \gamma^2(t) \right] \\ & - 8\lambda D B^2(t) \beta(t) \frac{\bar{x}^{z+1}}{(z+1)} \left[1 - \frac{(z+1)}{(z+3)} \beta(t) \bar{x}^2 - \frac{(z+1)}{(2z+1)} \gamma(t) \bar{x}^z \right] \times \\ & \left[\alpha - 2z\lambda D \gamma(t) B(t) \right] \\ & + \frac{16}{3} \lambda^2 D^2 B^3(t) \beta^2(t) \bar{x}^3 \left[1 - \frac{3}{5} \bar{x}^2 - \frac{3}{(z+3)} \bar{x}^z \right] \left. \right\} . \end{aligned} \quad (7.16)$$

Note que, considerando $\gamma(t) = 0$ e $z = 2$ na equação acima recupera-se o resultado para a produção de entropia da referência [45].

Para o fluxo de entropia tem-se

$$\Phi(t) = -\frac{k}{\eta D} \int_{-\bar{x}(t)}^{+\bar{x}(t)} dx \left[A^2(x)P(x, t) - 2\lambda D A(x) \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \right], \quad (7.17)$$

e substituindo os termos $A(x)$ e $P(x, t)$, pode-se proceder com os cálculos, obtendo

$$\begin{aligned} \Phi(t) &= -\frac{2k}{\eta D} \left\{ \alpha B(t) \frac{\bar{x}^{2z-1}(t)}{(2z-1)} \left[1 - \frac{(2z-1)}{(2z+1)} \beta(t) \bar{x}^2(t) - \frac{(2z-1)}{(3z-1)} \gamma(t) \bar{x}^z(t) \right] \times \right. \\ &\quad \left. [\alpha - 2z\lambda D \gamma(t)] \right. \\ &\quad \left. - 4\lambda D B^2(t) \beta(t) \frac{\bar{x}^{z+1}(t)}{(z+1)} \left[1 - \frac{(z+1)}{(z+3)} \beta(t) \bar{x}^2(t) - \frac{(z+1)}{(2z+1)} \gamma(t) \bar{x}^z(t) \right] \right\}. \quad (7.18) \end{aligned}$$

Da mesma forma, é possível recuperar os resultados da referência [45] para o caso do potencial harmônico.

Somando ambas contribuições, encontramos a taxa de variação da entropia,

$$\frac{ds_2[P]}{dt} = \Pi(t) - \Phi(t) \quad (7.19)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{2k}{\eta D} \left\{ \alpha B(t) \frac{\bar{x}^{2z-1}(t)}{(2z-1)} \left[1 - \frac{(2z-1)}{(2z+1)} \beta(t) \bar{x}^2(t) - \frac{(2z-1)}{(3z-1)} \gamma(t) \bar{x}^z(t) \right] \times \right. \\ &\quad \left[2z\lambda D \gamma(t) - 4z\lambda D B(t) \gamma(t) + 4z^2 \lambda^2 D^2 B^2(t) \gamma^2(t) \right] \\ &\quad - 4\lambda D B^2(t) \beta(t) \frac{\bar{x}^{z+1}(t)}{(z+1)} \left[1 - \frac{(z+1)}{(z+3)} \beta(t) \bar{x}^2(t) - \frac{(z+1)}{(2z+1)} \gamma(t) \bar{x}^z(t) \right] \times \\ &\quad \left. [\alpha - 2z\lambda D \gamma(t) B(t)] \right. \\ &\quad \left. + \frac{16}{3} \lambda^2 D^2 B^3(t) \beta^2(t) \bar{x}^3(t) \left[1 - \frac{3}{5} \bar{x}^2(t) - \frac{3}{(z+3)} \bar{x}^z(t) \right] \right\}. \quad (7.20) \end{aligned}$$

Da mesma forma que na proposta anterior, para o cálculo das grandezas acima é necessário conhecermos coeficientes $B(t)$, $\beta(t)$ e $\gamma(t)$, os quais podem ser obtidos através da solução numérica da Equação (3.9), ou por simulações de dinâmica molecular. É importante lembrar que a amplitude do suporte compacto $\bar{x}(t)$ está relacionada com estes

coeficientes através da condição de normalização,

$$\int_{-\bar{x}(t)}^{+\bar{x}(t)} P(x, t) \, dx = 1 \quad (\forall t) , \quad (7.21)$$

ou seja,

$$\int_{-\bar{x}(t)}^{+\bar{x}(t)} B(t) [1 - \beta(t)x^2 - \gamma(t)|x|^z] \, dx = 1 \quad (\forall t) , \quad (7.22)$$

o que nos leva a

$$2B(t)\bar{x}(t) \left[1 - \beta(t)\frac{\bar{x}^2(t)}{3} - \gamma(t)\frac{\bar{x}^z(t)}{(z+1)} \right] = 1 . \quad (7.23)$$

Bibliografia

- [1] R. Clausius, *Über die Wärmeleitung gasförmiger Körper* (On the Conduction of Heat by Gases), Ann. d. Physik **125**, 353 (1865).
- [2] L. Boltzmann, *Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolekülen* (Further Studies on Thermal Equilibrium Between Gas Molecules), Wien. Ber. **66**, 275 (1872).
- [3] L. Boltzmann, *Über die Beziehung zwischen dem zweiten Hauptsatze des mechanischen Wärmetheorie und der Wahrscheinlichkeitsrechnung* (On the relationship between the second main theorem of mechanical heat theory and the probability calculation with respect to the results about the heat equilibrium), Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien, Math.-Naturwissenschaften **75**, 67 (1877).
- [4] J. W. Gibbs, *Elementary Principles in Statistical Mechanics - Developed with Especial Reference to the Rational Foundation of Thermodynamics*, C. Scribner's Sons, New York 1902.
- [5] C. Tsallis, *Introduction to Nonextensive Statistical Mechanics* (Springer, New York, 2009).
- [6] C. Tsallis, *News and Views: About Complexity and Why to Care*, Braz. J. Phys. **44**, 283 (2014).
- [7] C. Tsallis, *Possible generalization of Boltzmann-Gibbs statistics*, J. Stat. Phys. **52**, 479 (1988).
- [8] H. Risken, *The Fokker-Planck Equation* (Springer, Berlin, 1989).
- [9] T. D. Frank, *Nonlinear Fokker-Planck Equations: Fundamentals and Applications* (Springer, Berlin, 2005).
- [10] M. S. Ribeiro, *Estudo de Equações de Fokker-Planck Não-Lineares e Aplicações*, Dissertação de Mestrado (CBPF, Rio de Janeiro, 2012).

- [11] L. E. Reichl, *A Modern Course in Statistical Physics* (Wiley, New York, 2nd edition, 1998).
- [12] N. G. Van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry* (Elsevier, 3th edition, 2007).
- [13] D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation* (Cambridge University Press, Cambridge, 2nd edition, 2004).
- [14] R. Balian, *From Microphysics to Macrophysics*, Vols. I and II; (Springer, Berlin, 1991).
- [15] E. M. F. Curado and F. D. Nobre, *Derivation of Nonlinear Fokker-Planck Equations by Means of Approximations to the Master Equation*, Phys. Rev. E **67**, 021107 (2003).
- [16] F. D. Nobre, E. M. F. Curado, G. Rowlands, *A Procedure for Obtaining General Nonlinear Fokker-Planck Equations*, Physica A **334**, 109 (2004).
- [17] A. R. Plastino and A. Plastino, *Non-extensive statistical mechanics and generalized Fokker-Planck equation*, Physica A **222**, 347 (1995).
- [18] V. Schwämmle, E. M. F. Curado, F. D. Nobre, *A general nonlinear Fokker-Planck equation and its associated entropy*, Eur. Phys. J. B **58**, 159 (2007).
- [19] V. Schwämmle, F. D. Nobre, E. M. F. Curado, *Consequences of the H theorem from nonlinear Fokker-Planck equations*, Phys. Rev. E **76**, 041123 (2007).
- [20] D. H. Zannete, *Statistical-thermodynamical foundations of anomalous diffusion*, Braz. J. Phys. **29**, 108 (1999).
- [21] E. K. Lenzi, R. S. Mendes, C. Tsallis, *Crossover in diffusion equation: Anomalous and normal behaviors*, Phys. Rev. E **67**, 031104 (2003).
- [22] I. T. Pedron e R. S. Mendes, *Difusão anômala e equações generalizadas de difusão*, Rev. Bras. Ens. **27**, 251 (2005).
- [23] M. A. Fuentes and M. O. Caceres, *Computing the non-linear anomalous diffusion equation from first principles*, Phys. Lett. A **372**, 1236 (2008).
- [24] L. C. Malacarne, R. S. Mendes, I. T. Pedron, E. K. Lenzi, *Nonlinear equation for anomalous diffusion: Unified power-law and stretched exponential exact solution*, Phys. Rev. E **65**, 052101 (2002).

- [25] L. Borland, *Microscopic dynamics of the nonlinear Fokker-Planck equation: A phenomenological model*, Phys. Rev. E **57**, 6634 (1998).
- [26] M. S. Ribeiro, F. D. Nobre, E. M. F. Curado, *Classes of N-Dimensional Nonlinear Fokker-Planck Equations Associated to Tsallis Entropy*, Entropy, **13**, 1928 (2011).
- [27] V. Schwämmle, E. M. F. Curado, F. D. Nobre, *Dynamics of normal and anomalous diffusion in nonlinear Fokker-Planck equations*, Eur. Phys. J. B **70**, 107 (2009).
- [28] E. M. F. Curado, *General Aspects of the Thermodynamical Formalism*, Braz. J. Phys. **29**, 36 (1999).
- [29] M. Shiino, *Free energies based on generalized entropies and H-theorems for nonlinear Fokker-Planck equations*, J. Math. Phys., **42**, 2540 (2001).
- [30] M. C. Reis e A. B. M. S. Bassi, *A segunda lei da termodinâmica*, Química Nova **35**, 5 (2012).
- [31] T. Tomé, *Entropy production in nonequilibrium systems described by a Fokker-Planck equation*, Braz. J. Phys. **36**, 1285 (2006).
- [32] G. A. Casas, F. D. Nobre, E. M. F. Curado, *Entropy production and nonlinear Fokker-Planck equations*, Phys. Rev. E **86**, 061136 (2012).
- [33] G. A. Casas, *Produção de Entropia em Sistemas Complexos*, Tese de Doutorado (CBPF, Rio de Janeiro, 2015).
- [34] M. S. Ribeiro, F. D. Nobre, and E. M. F. Curado, *Time evolution of interacting vortices under overdamped motion*, Phys. Rev. E **85**, 021146 (2012).
- [35] S. Zapperi, A. A. Moreira, and J. S. Andrade, *Flux Front Penetration in Disordered Superconductors*, Phys. Rev. Lett. **86**, 3622 (2001).
- [36] R. T. Farouki and S. Hamaguchi, *Thermodynamics of strongly-coupled Yukawa systems near the one-component-plasma limit. II. Molecular dynamics simulations*, J. Chem. Phys. **101**, 9885 (1994).
- [37] P. K. Shukla, *A survey of dusty plasma physics*, Physics of Plasma, **8**, 1791, (2001).
- [38] B. Liu and J. Goree, *Superdiffusion and Non-Gaussian Statistics in a Driven-Dissipative 2D Dusty Plasma*, Phys. Rev. Lett. **100**, 055003 (2008).

- [39] J. S. Andrade, Jr., G. F. T. da Silva, A. A. Moreira, F. D. Nobre, and E. M. F. Curado, *Thermostatistics of Overdamped Motion of Interacting Particles*, Phys. Rev. Lett. **105**, 260601 (2010).
- [40] F. D. Nobre, A. M. C. Souza and E. M. F. Curado, *Effective-temperature concept: A physical application for nonextensive statistical mechanics*, Phys. Rev. E **86**, 061113 (2012).
- [41] E. M. F. Curado, A. M. C. Souza, F. D. Nobre, and R. F. S. Andrade, *Carnot cycle for interacting particles in the absence of thermal noise*, Phys. Rev. E **89**, 022117 (2014).
- [42] F. D. Nobre, E. M. F. Curado, A. M. C. Souza, and R. F. S. Andrade, *Consistent thermodynamic framework for interacting particles by neglecting thermal noise*, Phys. Rev. E **91**, 022135 (2015).
- [43] C. Tsallis and D. J. Bukman, *Anomalous diffusion in the presence of external forces: Exact time-dependent solutions and their thermostistical basis*, Phys. Rev. E **54**, R2197 (1996).
- [44] M. S. Ribeiro, F. D. Nobre, and E. M. F. Curado, *Overdamped motion of interacting particles in general confining potentials: time-dependent and stationary-state analyses*, Eur. Phys. J. B **85**, 309 (2012).
- [45] M. S. Ribeiro, G. A. Casas and F. D. Nobre, *Second law and entropy production in a nonextensive system*, Phys. Rev. E **91**, 012140 (2015).
- [46] S. A. Khrapak, O. S. Vaulina and G. E. Morfill, *Self-diffusion in strongly coupled Yukawa systems (complex plasmas)*, Physics of Plasma, **19**, 034503 (2012).
- [47] J. P. Bouchaud and A. Georges, *Anomalous diffusion in disordered media: Statistical mechanisms, models and physical applications*, Phys. Rep. **195**, 127 (1990).
- [48] L. Borland, *Ito-Langevin equations within generalized thermostatistics*, Phys. Lett. A **245**, 67 (1998).
- [49] T. D. Frank and A. Daffertshofer, *Nonlinear Fokker-Planck equations whose stationary solutions make entropy-like functionals stationary*, Physica A **272**, 497 (1999).
- [50] T. D. Frank and A. Daffertshofer, *H-theorem for nonlinear Fokker-Planck equations related to generalized thermostatistics*, Physica A **295**, 455 (2001).

- [51] P. H. Chavanis, *Generalized thermodynamics and Fokker-Planck equations. Applications to stellar dynamics and two-dimensional turbulence*, Phys. Rev. E **68**, 036108 (2003).
- [52] P. H. Chavanis, *Generalized Fokker-Planck equations and effective thermodynamics*, Physica A **340**, 57 (2004).
- [53] P. Mausbach and H. O. May, *Static and dynamic anomalies in the Gaussian core model liquid*. Fluid Phase Equilibria **249**, 17 (2006).
- [54] V. Schwammle, F. D. Nobre and C. Tsallis, *q-Gaussians in the porous-medium equation: stability and time evolution*, Eur. Phys. J. B **66**, 537 (2008).
- [55] M. S. Ribeiro and F. D. Nobre, *Repulsive particles under a general external potential: Thermodynamics by neglecting thermal noise*, Phys. Rev. E **94**, 022120 (2016).
- [56] Y. A. Cengel and M. A. Boles, *Thermodynamics: An Engineering Approach*, 7th Edition (McGraw-Hill Science, New York, 2010).
- [57] F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics* (McGraw-Hill, New York, 1965).