

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS - CBPF

TESE DE DOUTORADO

Produção de Entropia em Sistemas Complexos

Gabriela Aline Casas

Orientador: Fernando Dantas Nobre

Rio de Janeiro, RJ

2015

Gabriela Aline Casas

Produção de Entropia em Sistemas Complexos

Tese apresentada para obtenção do título de doutora em Física pelo Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas.

Orientador: Fernando Dantas Nobre

Rio de Janeiro, RJ

2015

*Ao Felipe Mondaini e à
minha família, por todo
apoio e carinho dedicado.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Geraldo e Rosane, e aos meus irmãos, Fabian e Lucas, pelo apoio incondicional e exemplo de vida, a quem devo tudo o que sou.

Ao Felipe Mondaini, por todo amor e carinho dedicado, pelo incentivo imensurável e por acreditar mais em mim do que eu mesma.

Ao meu orientador, Fernando D. Nobre, pelos valiosos ensinamentos, incentivo e paciência. Minha especial admiração e gratidão.

A todos professores que, de forma direta ou indireta, participaram da minha formação. De modo especial, aos professores Constantino Tsallis e Evaldo M. F. Curado.

Aos funcionários da CFC, Ricardo e Elisabete; do INCT-SC, Cláudia; da TEO, Almério e Elizabeth por sempre se mostrarem prestativos.

A todos os meus amigos e colegas do CBPF, em especial ao Mauricio Ribeiro, Max Jáuregui e Leonardo Cirto.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro.

RESUMO

Entropia representa um dos conceitos mais notáveis da Física e, por meio da sua definição estatística em termos de probabilidades, permite uma conexão direta entre os mundos microscópico (descrito pela mecânica estatística) e o macroscópico (descrito pela termodinâmica). A segunda lei da termodinâmica afirma que a entropia de um sistema isolado sempre aumenta para processos irreversíveis, conduzindo ao interessante fenômeno da produção de entropia. Dentro da definição estatística da entropia, pode-se ver que a produção de entropia depende diretamente da derivada temporal da probabilidade correspondente. Deste modo, pode-se utilizar, por exemplo, equações de Fokker-Planck, no caso de probabilidades contínuas, ou equações mestras, ao tratar de probabilidades discretas. No presente trabalho, estudamos a taxa temporal de produção de entropia relacionada com formas entrópicas generalizadas, por meio de equações de Fokker-Planck não lineares e de equações mestras. Tanto a produção de entropia, associada a processos irreversíveis, como o fluxo de entropia do sistema para o ambiente externo são estudados. Alguns exemplos de formas entrópicas conhecidas são considerados e, em particular, o fluxo e a produção de entropia de Boltzmann-Gibbs são recuperados como casos particulares. Uma vez que as equações de Fokker-Planck não lineares são apropriadas para o comportamento dinâmico de vários fenômenos físicos da natureza, como muitos dentro do domínio de sistemas complexos, a abordagem desenvolvida neste trabalho poderá ser aplicada em uma ampla classe de sistemas não lineares, descritos por formas entrópicas diferentes daquela de Boltzmann-Gibbs. Como exemplo desta classe de sistema, o fenômeno da produção de entropia em um sistema de vórtices interagentes em um movimento superamortecido, descrito por uma equação de Fokker-Planck não linear, é analisado. Simulações de dinâmica molecular foram realizadas para este processo, mostrando uma boa concordância entre os resultados numéricos e analíticos. Propomos também uma modificação no modelo da urna de Ehrenfest introduzindo termos não lineares nas probabilidades de transição. Estas modificações conduzem, no limite contínuo, a uma equação de Fokker-Planck caracterizada pela competição entre dois termos difusivos, um linear e outro não linear. Por fim, uma extensão da prova do teorema H utilizando equações mestras, considerando formas entrópicas generalizadas, é proposta.

Palavras-chave: Produção de entropia. Equação de Fokker-Planck não linear. Equação mestra.

ABSTRACT

Entropy represents one of the most outstanding concepts physics and, through its definition in terms of statistical probabilities, it allows a direct connection between the microscopic worlds (described by statistical mechanics) and macroscopic (described by thermodynamics). The second law of thermodynamics states that the entropy of an isolated system always increases for irreversible processes, leading to the interesting phenomenon of entropy production. Within the statistical definition of entropy, the entropy production depends directly on the time derivative of the corresponding probability. For this purpose one can use, e.g., the Fokker-Planck equation in the case of continuous probabilities, or the master equation, when dealing with discrete probabilities. In the present work, we study the time rate of entropy production associated with generalized entropic forms, through nonlinear Fokker-Planck equations and master equations. Both entropy production, associated with irreversible processes, and entropy flux from the system to its surroundings are studied. Some examples of known entropic forms are considered, and in particular, the flux and production of the Boltzmann-Gibbs entropy are recovered as particular cases. Since nonlinear Fokker-Planck equations are appropriate for the dynamical behavior of several physical phenomena in nature, like many within the realm of complex systems, the approach developed in this work should be applicable for a large class of nonlinear systems, described by entropic forms different from the Boltzmann-Gibbs one. As an example of this class of systems, the entropy production in a model of superconducting vortices under overdamped motion is analyzed. Molecular-dynamics simulations are carried for this process, showing a good agreement between the numerical and analytical results. We also modified the Ehrenfest's urn model by introducing nonlinear terms in the associated transition probabilities. It is shown that these modifications lead, in the continuous limit, to a Fokker-Planck equation characterized by two competing diffusion terms, the usual linear and a nonlinear one. Finally, an extension of the proof of the H theorem, using master equations, considering generalized entropic forms is proposed.

Keywords: Entropy production. Nonlinear Fokker-Planck equation. Master equation.

Sumário

1	Introdução	1
2	Revisão bibliográfica	5
2.1	Equações de Fokker-Planck	5
2.1.1	Equação de Fokker-Planck linear	6
2.1.2	Equações de Fokker-Planck não lineares	8
2.2	Equação mestra	9
2.2.1	Equação mestra e equação de Fokker-Planck linear	10
2.2.2	Equação mestra e equações de Fokker-Planck não lineares	11
2.3	O teorema H de Boltzmann	12
2.3.1	Teorema H usando a equação de Fokker-Planck linear	14
2.3.2	Teorema H usando a equação mestra	15
2.3.3	Teorema H usando equações de Fokker-Planck não lineares	17
2.4	O modelo da urna de Ehrenfest	20
2.5	Produção de entropia	23
2.5.1	Produção de entropia usando a equação de Fokker-Planck linear	24
2.5.2	Produção de entropia usando a equação mestra	26
3	Produção de entropia e equações de Fokker-Planck não lineares	28
3.1	Produção de entropia	29
3.1.1	A equação de Langevin associada	31
3.1.2	Alguns casos particulares	34
3.2	Conclusões e perspectivas	38

4	Produção de entropias generalizadas e equação mestra	39
4.1	Produção de entropia	40
4.2	Alguns casos particulares	42
4.3	Conclusões e perspectivas	49
5	Produção de entropia em um sistema não extensivo: vórtices interagentes	51
5.1	Produção e fluxo de entropia	55
5.2	Resultados numéricos	59
5.3	Conclusões e perspectivas	63
6	Generalização do modelo da urna de Ehrenfest	65
6.1	Modelo da urna de Ehrenfest não linear	67
6.2	Produção de entropia	71
6.3	Solução estacionária e de equilíbrio	73
6.3.1	Casos particulares	75
6.4	Conclusões e perspectivas	83
7	Teorema H generalizado usando equações mestras	84
7.1	Produção de entropia e o teorema H	85
7.2	Teorema H e equações mestras	88
7.3	Conclusões e perspectivas	95
8	Conclusões	96
	Apêndice A - Integral estocástica: Itô versus Stratonovich	99
	Apêndice B - Condições de contorno para uma distribuição de probabilidades com suporte compacto	102

Capítulo 1

Introdução

O formalismo usual da mecânica estatística, proposto originalmente por Ludwig Boltzmann (1844-1906) e Josiah Gibbs (1839-1903), é considerado uma das teorias de maior sucesso, com inúmeras aplicações em Física, permitindo que modelos teóricos fossem propostos com o intuito de obter propriedades termodinâmicas de sistemas físicos reais por meio de uma abordagem microscópica do problema [1–3]. Este formalismo possibilitou uma descrição adequada de uma grande quantidade de sistemas, essencialmente aqueles representados por equações lineares e caracterizados por interações de curto alcance e/ou memórias de curta duração. Apesar da mecânica estatística de Boltzmann-Gibbs (BG) ser apropriada (sob certas condições) para sistemas em equilíbrio, o mesmo pode não ser verdade para sistemas fora do equilíbrio, de tal forma que parte desta teoria pode ser aplicada apenas próximo ao equilíbrio.

A característica de um sistema fora do equilíbrio termodinâmico é a produção contínua de entropia. A definição da produção de entropia remete à formulação da segunda lei da termodinâmica, a qual afirma que a entropia de um sistema isolado sempre aumenta em um processo irreversível. No entanto, a variação total de entropia por unidade de tempo não acontece somente devido à troca de entropia com o ambiente, mas também devido à produção de entropia no interior do sistema. A variação de entropia dS de um dado sistema físico pode ser decomposta em duas contribuições distintas [4–6],

$$dS = dS_e + dS_i, \quad (1.1)$$

onde dS_e corresponde à variação de entropia devido às trocas de energia e matéria do sistema com a vizinhança (e : meio externo), enquanto que dS_i surge devido aos possíveis processos irreversíveis efetuados pelo sistema (i : processos internos). Enquanto que dS_e pode assumir qualquer sinal, devemos ter sempre $dS_i \geq 0$, de acordo com o segundo princípio da termodinâmica, valendo a igualdade apenas para transformações reversíveis. Portanto, para processos irreversíveis, esta segunda contribuição leva ao efeito conhecido na literatura como **produção de entropia** de um dado sistema físico.

Uma das formas de descrever o fenômeno de produção de entropia consiste em definir a entropia em termos de uma probabilidade $P(\vec{x}, t)$ (representando, por exemplo, a probabilidade de encontrar uma

partícula na posição \vec{x} , em um instante de tempo t), ou seja, $S \equiv S[P(\vec{x}, t)]$. Desta forma, a derivada temporal dS/dt fica necessariamente ligada à derivada $\partial P(\vec{x}, t)/\partial t$; esta última pode ser obtida através de equações importantes da mecânica estatística, como por exemplo, as equações mestra ou de Fokker-Planck [2, 3]. A derivada temporal da entropia é usualmente escrita da seguinte forma [6, 7],

$$\frac{d}{dt}S[P] = \Pi - \Phi, \quad (1.2)$$

onde Π representa a taxa de produção de entropia em um processo irreversível e Φ denota o fluxo de entropia do sistema para o ambiente por unidade de tempo. Neste contexto a segunda lei da termodinâmica é equivalente a dizer que a taxa de produção de entropia é sempre não negativa, $\Pi \geq 0$. No estado estacionário, a taxa de variação de entropia é nula, desta forma $\Pi = \Phi$. Se o estado estacionário é fora do equilíbrio, então $\Pi = \Phi > 0$, enquanto que no equilíbrio, $\Pi = \Phi = 0$.

A construção de uma teoria para sistemas fora do equilíbrio passa por duas etapas principais relacionadas à entropia. A primeira delas refere-se à definição de uma entropia para sistemas fora do equilíbrio; usualmente utiliza-se a entropia de BG [8, 9] para representar a entropia de não-equilíbrio. A segunda etapa consiste na definição da taxa de produção de entropia Π ou, de modo equivalente, da taxa de fluxo de entropia Φ , uma vez que estas duas quantidades estão relacionadas pela Eq. (1.2). Com base na segunda lei da termodinâmica, Π deve apresentar duas propriedades importantes: (i) ser não negativa; (ii) ser igual a zero no equilíbrio.

A grande maioria dos tratamentos que seguem este procedimento na literatura corrente fazem uso da equação de Fokker-Planck (EFP) linear [7, 8], ou de sua equação mestra associada [10, 11], as quais estão diretamente ligadas à entropia de BG,

$$S_{\text{BG}}[P] = -k \int_{-\infty}^{\infty} dx P(\vec{x}, t) \ln[P(\vec{x}, t)]. \quad (1.3)$$

Certamente, estes procedimentos se aplicam ao estudo do problema de produção de entropia em sistemas caracterizados por difusão normal, apropriadamente descritos por tais equações, e conseqüentemente associados à forma entrópica $S_{\text{BG}}[P]$.

A aplicabilidade das equações lineares em física é usualmente restrita a sistemas idealizados, caracterizados por propriedades específicas, tais como: homogeneidade, isotropia, e invariância translacional, com partículas interagindo por meio de forças de curto alcance e com um comportamento dinâmico descrito por memórias curtas. Este é o caso das equações mestra e EFPs lineares mencionadas acima. No entanto, é muito comum, particularmente no que se refere a sistemas complexos, encontrar sistemas físicos que não preenchem estes requisitos como, por exemplo, sistemas que apresentam as seguintes propriedades: interações competitivas, interações de longo alcance, memórias de longo tempo. Nestes casos, as equações associadas devem ser modificadas, e muito frequentemente, termos não lineares

são considerados para levar em conta estes efeitos. Como exemplo, podemos citar generalizações das equações de Schrödinger, Klein-Gordon e de Dirac [12, 13], além das EFPs não lineares [14]. Muitas áreas da física têm sido beneficiadas pelos avanços no estudo de equações não lineares, como a ótica não linear, supercondutividade, física de plasmas, e mecânica estatística de não equilíbrio, uma vez que muitos fenômenos físicos nestas áreas são descritos por estes tipos de equações.

Dentre as equações mencionadas acima podemos destacar as EFPs não lineares [14], que estão intimamente ligadas aos fenômenos de difusão anômala [15]. Estes tipos de fenômenos podem ser encontrados em diversas situações físicas, como o movimento de partículas em meios porosos e dinâmicas de crescimento de superfícies, assim como de vórtices interagentes em supercondutores desordenados [16, 17], entre outros. Da mesma forma que a EFP linear está diretamente associada à entropia de BG da mecânica estatística convencional [2], é possível verificar que alguns tipos de EFPs não lineares estão ligadas à teoria da mecânica estatística não extensiva [18]. A demonstração do teorema H para sistemas que obedecem equações deste tipo nos leva necessariamente à introdução de entropias generalizadas, diferentes da entropia de BG. Estes resultados sugerem uma conexão direta entre a dinâmica de um dado sistema físico e a sua forma entrópica.

Este trabalho consiste de oito capítulos, separados entre a presente introdução, uma revisão bibliográfica concisa, cinco capítulos com resultados originais e uma breve conclusão. No Capítulo 2 apresentamos uma revisão bibliográfica relacionada aos temas abordados nesta tese. Por meio da análise do movimento browniano, definido em termos de uma equação de Langevin, introduzimos as formas lineares da EFP e equação mestra. Mostramos que é possível obter uma generalização da EFP, mais adequada para a descrição de fenômenos não lineares, que pode ser obtida via aproximações da equação mestra. Fazemos também uma breve discussão a respeito do teorema H e o modelo da urna de Ehrenfest, mostrando como estes se relacionam com a EFP linear e a equação mestra. Além disso, discutimos o fenômeno da produção de entropia, obtendo as contribuições de produção e de fluxo de entropia usando a EFP linear, bem como a equação mestra.

No Capítulo 3 analisamos a taxa de variação da entropia em sistemas descritos por EFPs não lineares. A EFP foi considerada em uma forma bastante geral, relacionada com formas entrópicas generalizadas por meio do teorema H. Ambas as contribuições associadas com as variações temporais da entropia, ou seja, o fluxo e a produção de entropia são obtidas, estendendo trabalhos anteriores com a entropia BG para uma ampla classe de formas entrópicas. Por fim, apresentamos alguns casos particulares relacionados com formas entrópicas generalizadas existentes na literatura. Este mesmo formalismo é desenvolvido no Capítulo 4 para sistemas descritos em termos de probabilidades discretas, cuja evolução é dada por uma equação mestra associada a entropias generalizadas.

Uma aplicação física para a abordagem descrita no Capítulo 3 é apresentada no Capítulo 5, onde analisamos a produção de entropia em um sistema de vórtices interagentes em um movimento superamortecido, que mostrou-se associado à mecânica estatística não extensiva. Os resultados analíticos obtidos são comparados com resultados numéricos encontrados por meio de simulações de dinâmica

molecular, onde verifica-se uma boa concordância entre eles.

O modelo da urna de Ehrenfest é modificado no Capítulo 6, onde termos não lineares são introduzidos nas probabilidades de transição. No limite contínuo, estas modificações conduzem a uma EFP não linear com dois termos difusivos, o termo linear usual e outro não linear, associado à difusão anômala. Mostramos que a solução estacionária é a mesma obtida pela extremização da entropia associada. Além disso, os efeitos das contribuições não lineares na produção de entropia são analisados.

Uma extensão da prova do teorema H usando equações mestras, considerando formas entrópicas generalizadas definidas em termos de probabilidades discretas, é apresentada no Capítulo 7. Neste capítulo, mostramos que as derivadas temporais da energia livre e da energia interna estão diretamente relacionadas com as contribuições de produção e fluxo de entropia, respectivamente, sendo estas relações também verificadas quando consideramos EFP não lineares. Por fim, no Capítulo 8 apresentamos nossas conclusões e algumas perspectivas dos temas apresentados.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

Neste capítulo apresentamos algumas definições, demonstrações e resultados conhecidos na literatura, que serão relevantes para o restante da tese. Para revisões mais detalhadas recomendamos os livros Huang [1], Reichl [2] e Balian [3] em mecânica estatística; Prigogine [4–6] e Groot e Mazur [7] para o fenômeno de produção de entropia; para as EFPs sugerimos os livros do Risken [19] (caso linear) e do Frank [14] (caso não linear); Tsallis [18] para a mecânica estatística não extensiva.

O tema principal abordado nesta tese é o fenômeno da produção de entropia em sistemas complexos, envolvendo equações mestras e EFPs não lineares. Desta forma, na sequência apresentaremos as EFPs linear e não linear, assim como a equação mestra e a derivação de EFPs lineares e não lineares via aproximações da equação mestra. Faremos também uma breve discussão a respeito do teorema H e o modelo da urna de Ehrenfest, mostrando como estes se relacionam com as EFPs. Por fim, discutiremos o fenômeno da produção de entropia, mostrando como as contribuições de produção e de fluxo de entropia podem ser obtidas, no caso linear, utilizando a EFP e a equação mestra.

2.1 Equações de Fokker-Planck

Uma das mais importantes equações fenomenológicas da mecânica estatística de não equilíbrio é a EFP linear, que governa a evolução temporal da distribuição de probabilidades associada a um dado sistema físico, na presença de um campo de força externo, desde que os estados do sistema possam ser expressos de forma contínua. Esta equação trata satisfatoriamente diversas situações físicas, como por exemplo, aquelas associadas à difusão normal, e está fundamentalmente associada com a teoria de BG, uma vez que a distribuição de Boltzmann, que usualmente é obtida maximizando a entropia BG (sob certos vínculos), também aparece como a solução estacionária da EFP linear.

Entretanto, como já foi dito, muitos sistemas complexos não são descritos adequadamente por equações lineares, como aqueles que apresentam difusão anômala, como por exemplo, o fenômeno do transporte de partículas em meios desordenados. Uma possível alternativa para descrever o processo de

transporte anômalo consiste em introduzir não linearidades nas equações. Para a EFP diversas generalizações foram propostas, permitindo a descrição de sistemas caracterizados por difusões anômalas e dinâmicas no equilíbrio e fora do equilíbrio. É comum encontrar distribuições de probabilidades em leis de potências, as quais maximizam a entropia de Tsallis, como soluções de algumas EFP não lineares. Isto sugere que o formalismo da mecânica estatística não extensiva está intimamente relacionado com as EFPs não lineares.

2.1.1 Equação de Fokker-Planck linear

A EFP, introduzida por Adriaan Fokker (1887-1972) e Max Planck (1858-1947), descreve a evolução temporal da densidade de probabilidades. O primeiro uso desta equação consistiu na descrição estatística do movimento browniano de uma partícula em um fluido. Como é sabido, o movimento browniano é governado por uma equação de Langevin, que pode ser resolvida para diferentes perturbações estocásticas, permitindo o cálculo de valores médios. Entretanto, um método alternativo consiste em utilizar uma equação diferencial com derivadas parciais para a densidade de probabilidades associada ao processo estocástico, e no caso do processo ser descrito por um ruído gaussiano aditivo, a equação diferencial resultante é uma EFP. Ao descrever um processo estocástico usando uma EFP não temos acesso direto a todas as informações provenientes da equação diferencial estocástica que a originou. No entanto, a EFP é muito útil, por exemplo, para obter expressões analíticas para a densidade de probabilidades no estado estacionário, que em muitos casos não podem ser obtidas diretamente das equações diferenciais estocásticas.

Para derivar um tipo de EFP linear, iremos considerar um processo estocástico descrito por uma variável dependente do tempo $x(t)$, a qual obedece a seguinte equação diferencial

$$\frac{dx(t)}{dt} = f(x, t) + \sqrt{2D}\zeta(t), \quad (2.1)$$

onde $f(x, t)$ denota uma função dependente do tempo, D a constante de difusão e $\zeta(t)$ corresponde a uma variável aleatória, que iremos considerar aqui como sendo um ruído branco, ou seja, com média nula e correlação temporal do tipo delta,

$$\langle \zeta(t) \rangle = 0; \quad (2.2)$$

$$\langle \zeta(t)\zeta(t') \rangle = \delta(t - t'). \quad (2.3)$$

Seja uma função arbitrária $h(x)$, usando a regra de Itô¹ [20], assim como a Eq. (2.1), a equação diferencial estocástica para $h(x)$ é

$$dh = \left(\frac{dh}{dx} \right) f(x, t) dt + D \left(\frac{d^2h}{dx^2} \right) dt + \sqrt{2D} \left(\frac{dh}{dx} \right) \zeta(t) dt . \quad (2.4)$$

Tomando a média em ambos os lados desta equação

$$d\langle h \rangle = \left\langle f(x, t) \left(\frac{dh}{dx} \right) \right\rangle dt + \left\langle D \left(\frac{d^2h}{dx^2} \right) \right\rangle dt , \quad (2.5)$$

ou ainda,

$$\begin{aligned} \frac{d\langle h \rangle}{dt} &= \left\langle f(x, t) \left(\frac{dh}{dx} \right) \right\rangle + \left\langle D \left(\frac{d^2h}{dx^2} \right) \right\rangle \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \left[f(x, t) \left(\frac{dh}{dx} \right) + D \left(\frac{d^2h}{dx^2} \right) \right] P(x, t) dx , \end{aligned} \quad (2.6)$$

onde nas equações acima utilizamos

$$\langle u(x, t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} u(x, t) P(x, t) dx , \quad (2.7)$$

para representar uma média sobre uma dada distribuição de probabilidades $P(x, t)$. Realizando integrações por partes e usando as condições usuais para que $P(x, t)$ seja normalizada ($\lim_{x \rightarrow \pm\infty} P(x, t) = 0$ e $\lim_{x \rightarrow \pm\infty} (\partial P(x, t) / \partial x) = 0$), obtemos

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx h(x) \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = \int_{-\infty}^{\infty} dx h(x) \left[-\frac{\partial}{\partial x} [f(x, t) P(x, t)] + D \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2} \right] . \quad (2.8)$$

¹Para maiores detalhes sobre a prescrição de Itô, veja o Apêndice A.

Como a Eq. (2.8) deve ser válida para qualquer $h(x)$, temos a seguinte EFP linear,

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}[f(x, t)P(x, t)] + D\frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2}. \quad (2.9)$$

Considerando $D > 0$ e $f(x, t)$ independente do tempo e representando uma força confinante, os dois termos do lado direito competirão entre si, de tal forma que para um tempo suficientemente longo, teremos uma solução estacionária. Para um processo descrito por N variáveis $\mathbf{x} = \{x_1, \dots, x_N\}$, a EFP linear pode ser escrita como [19],

$$\frac{\partial P(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = -\sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial x_i}[f_i(\mathbf{x}, t)P(\mathbf{x}, t)] + \sum_{i,j=1}^N D_{i,j} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} P(\mathbf{x}, t), \quad (2.10)$$

onde as variáveis x_i podem ser de natureza diferentes, por exemplo, posição e velocidade.

2.1.2 Equações de Fokker-Planck não lineares

Apesar da EFP linear ser considerada apropriada para uma grande variedade de sistemas físicos, é reconhecido que muitos sistemas reais exibem dinâmicas fora do âmbito das equações diferenciais lineares [14], como por exemplo, difusão anômala [15]. Este tipo de fenômeno pode ser encontrado em diferentes sistemas, como no movimento de partículas em meios porosos [21–24], na dinâmica do crescimento de superfícies [22], na dinâmica de vórtices interagentes em supercondutores desordenados [16, 17, 25], entre outros.

Com o intuito de abordar tais sistemas, diversas generalizações da EFP linear vêm sendo propostas. Essencialmente, duas abordagens têm sido usadas com este propósito. A primeira consiste em introduzir o caráter anômalo do processo por meio de correlações presentes em operadores não locais como acontece nas EFPs fracionárias [26]. A segunda abordagem consiste no uso de EFPs não lineares [14, 22, 27–32], algumas das quais surgiram como generalizações fenomenológicas da EFP usual [27–29], com soluções na forma de leis de potência para a distribuição de probabilidades.

Uma forma geral para uma EFP não linear pode ser escrita como [14, 33],

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial\{A(x)\Psi[P(x, t)]\}}{\partial x} + D\frac{\partial}{\partial x}\left\{\Omega[P(x, t)]\frac{\partial P(x, t)}{\partial x}\right\}, \quad (2.11)$$

onde D representa uma constante positiva com dimensões de energia e $A(x)$ é uma força externa asso-

ciada a um potencial $\phi(x)$ [$A(x) = -d\phi(x)/dx$]. Os funcionais $\Psi[P(x, t)]$ e $\Omega[P(x, t)]$ são quantidades positivas finitas, integráveis e diferenciáveis (ao menos uma vez) com relação à distribuição de probabilidades $P(x, t)$ [33]. Além disso, para garantir que $P(x, t)$ seja normalizada para todo t , as seguintes condições devem ser obedecidas,

$$P(x, t)|_{x \rightarrow \pm\infty} = 0; \quad \left. \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \right|_{x \rightarrow \pm\infty} = 0; \quad A(x)\Psi[P(x, t)]|_{x \rightarrow \pm\infty} = 0 \quad (\forall t). \quad (2.12)$$

Esta EFP apresenta uma forma bastante geral e os funcionais $\Psi[P]$ e $\Omega[P]$ podem ser escolhidos de acordo com os requisitos do sistema estudado, podendo reproduzir formas conhecidas das equações não lineares presentes na literatura. A generalização da Eq. (2.11) para um processo N dimensional pode ser escrita da seguinte forma,

$$\frac{\partial P(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = - \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial x_i} \{A_i(\mathbf{x}, t)\Psi[P(\mathbf{x}, t)]\} + \sum_{i,j=1}^N D_{i,j} \frac{\partial}{\partial x_i} \left\{ \Omega[P(\mathbf{x}, t)] \frac{\partial P(\mathbf{x}, t)}{\partial x_j} \right\}, \quad (2.13)$$

onde $\mathbf{x} = \{x_1, \dots, x_N\}$. Por simplicidade, analisaremos na presente tese somente o caso unidimensional, considerando a Eq. (2.11) como a forma geral das EFPs não lineares.

2.2 Equação mestra

A equação mestra é uma das equações mais importantes para a Física Estatística, com uma vasta gama de aplicações, governando a evolução temporal dos processos estocásticos markovianos. Um processo estocástico é denominado markoviano quando a probabilidade de ocorrência de qualquer evento depende apenas da probabilidade de ocorrência do evento imediatamente anterior [34]. Mais especificamente, a equação mestra descreve como a probabilidade de encontrar o sistema em um dado estado varia com o tempo devido às transições entre os estados.

Considerando um sistema descrito por um conjunto de variáveis estocásticas discretas, podemos definir $P_i(t)$ como a probabilidade de encontrar o sistema em um estado caracterizado pela variável discreta i no instante t . Basicamente, a equação mestra expressa o simples fato de que $P_i(t)$ aumenta com o tempo devido às transições de outros estados para o estado i , e diminui devido às transições do estado i para outros estados, isto é,

$$\frac{\partial P_i(t)}{\partial t} = \sum_j [P_j(t)w_{ji}(t) - P_i(t)w_{ij}(t)]. \quad (2.14)$$

Na equação acima, $w_{kl}(t)$ representa a taxa de probabilidade de transição do estado k para l , ou seja, $w_{kl}(t)dt$ expressa a probabilidade da transição do estado k para o estado l ocorrer durante o intervalo de tempo entre t e $t + dt$. A equação mestra pode também ser escrita para o caso de uma variável estocástica contínua x da seguinte forma,

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = \int_{-\infty}^{+\infty} dx' [P(x', t)w(x'|x) - P(x, t)w(x|x')], \quad (2.15)$$

onde $w(y|z)$ representa a taxa de probabilidade de transição do estado y para o estado z . Escolhendo convenientemente as taxas de transição, ambas as formas da equação mestra (Eqs. (2.14) e (2.15)) levam, sob certas aproximações [2, 35], à EFP linear. No entanto, EFPs não lineares também podem ser obtidas diretamente da equação mestra introduzindo efeitos não lineares nas taxas de transições [36, 37].

2.2.1 Equação mestra e equação de Fokker-Planck linear

A equação mestra, sob certas condições, pode ser aproximada a uma EFP. Com o objetivo de exemplificar tal aproximação, iremos considerar inicialmente o problema do passeio aleatório (uma simplificação do movimento browniano) unidimensional, cujo comprimento do passo é dado por Δ . A equação mestra para este movimento pode ser escrita como

$$\frac{\partial P(n\Delta, t)}{\partial t} = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} [P(m\Delta, t)w_{m,n}(\Delta, t) - P(n\Delta, t)w_{n,m}(\Delta, t)], \quad (2.16)$$

onde $P(n\Delta, t)$ é a probabilidade de encontrar o caminhante no tempo t no ponto $x = n\Delta$. Escolhendo a taxa de transição como sendo

$$w_{k,l}(\Delta, t) = \frac{D}{\Delta^2} (\delta_{k,l+1} + \delta_{k,l-1}), \quad (2.17)$$

onde D é uma constante e substituindo esta taxa de transição na Eq. (2.16), obtemos

$$\frac{\partial P(n\Delta, t)}{\partial t} = \frac{D}{\Delta^2} [P((n+1)\Delta, t) + P((n-1)\Delta, t) - 2P(n\Delta, t)]. \quad (2.18)$$

Considerando $x = n\Delta$ e tomando o limite $\Delta \rightarrow 0$, podemos expandir o lado direito da Eq. (2.18) em série de Taylor,

$$\begin{aligned}
\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} &= \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{D}{\Delta^2} [P(x + \Delta, t) + P(x - \Delta, t) - 2P(x, t)] \\
&= \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{D}{\Delta^2} \left[P(x, t) + \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right)_{\Delta=0} \Delta + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial x^2} \right)_{\Delta=0} \Delta^2 + \dots \right. \\
&\quad \left. + P(x, t) - \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right)_{\Delta=0} \Delta + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial x^2} \right)_{\Delta=0} \Delta^2 + \dots - 2P(x, t) \right] \\
&= D \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2}, \tag{2.19}
\end{aligned}$$

ou seja, no limite $\Delta \rightarrow 0$, o problema do passeio aleatório é descrito por uma EFP simples onde não há forças externas atuando, isto é, por uma equação de difusão. A EFP linear com força externa pode ser obtida da equação mestra usando a taxa de probabilidade de transição de um passeio aleatório com preferência, por exemplo, um bêbado caminhando em uma rua inclinada,

$$w_{k,l}(\Delta, t) = -\frac{1}{\Delta} \delta_{k,l+1} A(k\Delta) + \frac{D}{\Delta^2} (\delta_{k,l+1} + \delta_{k,l-1}). \tag{2.20}$$

Substituindo esta taxa de transição na Eq. (2.16) e repetindo os mesmos procedimentos utilizados anteriormente, obtemos,

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} [A(x)P(x, t)] + D \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2}, \tag{2.21}$$

onde $A(x)$ representa uma força externa agindo sobre o sistema. Como vemos, esta EFP é semelhante à EFP obtida da equação de Langevin (2.1).

2.2.2 Equação mestra e equações de Fokker-Planck não lineares

De modo semelhante ao caso linear, as EFPs não lineares podem ser derivadas por meio de aproximações efetuadas em uma equação mestra. Para obtermos uma EFP não linear usaremos uma abordagem semelhante à utilizada nas Refs. [36, 37], introduzindo não linearidades através da taxa de transição da equação mestra (2.16) [33, 38],

$$w_{k,l}(\Delta, t) = -\frac{1}{\Delta}\delta_{k,l+1}A(k\Delta)a[P(k\Delta)] + \frac{1}{\Delta^2}(\delta_{k,l+1} + \delta_{k,l-1})\Upsilon[P(k\Delta, t), R(l\Delta, t)] , \quad (2.22)$$

onde $A(k\Delta)$ representa uma força externa adimensional, $a[P]$ é um funcional da probabilidade $P(n, t)$, enquanto o funcional $\Upsilon[P, R]$ depende de probabilidades P e R . As probabilidades P e R estão associadas a diferentes estados, embora $R(k\Delta, t) \equiv P(k\Delta, t)$. De modo semelhante ao caso linear, substituímos a taxa de transição (2.22) na Eq. (2.16), definimos $x = n\Delta$ e expandimos os termos dependentes de Δ em série de Taylor. Ao tomarmos o limite $\Delta \rightarrow 0$, obtemos a seguinte equação de EFP não linear,

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial\{A(x)\Psi[P(x, t)]\}}{\partial x} + D\frac{\partial}{\partial x} \left\{ \Omega[P(x, t)]\frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \right\} , \quad (2.23)$$

com

$$\Psi[P(x, t)] = P(x, t)a[P(x, t)] , \quad (2.24)$$

$$\Omega[P(x, t)] = \left[\Upsilon[P, R] + P(x, t) \left(\frac{\partial\Upsilon[P, R]}{\partial P} - \frac{\partial\Upsilon[P, R]}{\partial R} \right) \right]_{R=P} , \quad (2.25)$$

onde usamos o fato que $\partial P(x, t)/\partial x = \partial R(x, t)/\partial x$. Como ilustraremos no próximo capítulo, uma EFP não linear semelhante a esta, Eq. (2.23), pode ser obtida também a partir de uma equação de Langevin.

2.3 O teorema H de Boltzmann

Provado por Boltzmann em 1872, o teorema H é uma consequência natural da equação cinética por ele introduzida. Esta equação, atualmente conhecida por equação de Boltzmann, descreve a evolução temporal da distribuição de partículas no espaço de fases para um gás com inhomogeneidades [2]. Na ausência de forças externas, o sistema deve atingir o equilíbrio após um tempo suficientemente longo.

Considere $f(\vec{p}, \vec{q}, t)$ uma distribuição tal que $f(\vec{p}, \vec{q}, t)d\vec{p}d\vec{q}$ representa o número médio de partículas que, em um instante de tempo t , possuem posições entre \vec{q} e $\vec{q} + d\vec{q}$ e momenta entre \vec{p} e $\vec{p} + d\vec{p}$ no espaço de fases. Desta forma, a equação de Boltzmann pode ser escrita como [1–3]

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m} \frac{\partial f}{\partial \vec{q}} + \vec{F}(\vec{q}) \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{col} , \quad (2.26)$$

onde m denota a massa das partículas, $\vec{F}(\vec{q})$ a força total atuando em um partícula na posição \vec{q} e $(\partial f / \partial t)_{col}$ é denominado de integral de colisões, o qual leva em conta efeitos de colisões entre as partículas do gás. A partir da distribuição $f(\vec{p}, \vec{q}, t)$, Boltzmann definiu o funcional (conhecido como funcional H de Boltzmann),

$$H(t) = \int d\vec{p}d\vec{q}f(\vec{p}, \vec{q}, t) \ln f(\vec{p}, \vec{q}, t) , \quad (2.27)$$

o qual obedece a desigualdade

$$\frac{dH(t)}{dt} \leq 0 , \quad (2.28)$$

conhecida como teorema H de Boltzmann. Logo, a função $H(t)$ possui uma direção bem definida no tempo, o que abre a possibilidade de uma conexão com a segunda lei da termodinâmica. Portanto, o funcional $H(t)$ foi relacionado com a entropia de BG pela seguinte expressão

$$S_{BG}(t) = -kH(t) + constante . \quad (2.29)$$

Uma vez que $H(t)$ sempre decresce com o tempo, $S_{BG}(t)$ irá, por sua vez, sempre aumentar com o mesmo, ou seja,

$$\frac{dH(t)}{dt} \leq 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{dS_{BG}}{dt} \geq 0 , \quad (2.30)$$

para um sistema isolado.

A prova do teorema H pode ser realizada de diferentes formas, como por exemplo por meio da definição estatística da entropia (na qual a entropia é expressa apenas em termos de probabilidades), que, no caso de BG, é

$$S_{BG} = -k \int_{-\infty}^{\infty} dx P(x, t) \ln P(x, t) , \quad (2.31)$$

em termos de probabilidades contínuas, e

$$S_{\text{BG}} = -k \sum_i P_i(t) \ln P_i(t), \quad (2.32)$$

no caso discreto. Deste modo, a variação temporal da entropia depende diretamente da derivada temporal da probabilidade, onde pode-se utilizar, por exemplo, a EFP linear ou uma equação mestra, como mostraremos na sequência.

2.3.1 Teorema H usando a equação de Fokker-Planck linear

Iremos considerar aqui a EFP linear dada por,

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial[A(x)P(x, t)]}{\partial x} + D \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2}, \quad (2.33)$$

onde a força $A(x)$ está associada a um potencial externo $\phi(x)$, de modo que $A(x) = -(d\phi(x)/dt)$. Além disso, assumiremos as seguintes condições de contorno

$$P(x, t)|_{x \rightarrow \pm\infty} = 0; \quad \left. \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \right|_{x \rightarrow \pm\infty} = 0; \quad [A(x)P(x, t)]|_{x \rightarrow \pm\infty} = 0 \quad (\forall t). \quad (2.34)$$

Uma vez que estamos lidando com um sistema que troca energia com o ambiente, aqui representado pelo potencial externo $\phi(x)$, é importante definirmos também o funcional da energia livre,

$$F = U - TS_{\text{BG}}; \quad U = \int_{-\infty}^{\infty} dx \phi(x)P(x, t), \quad (2.35)$$

onde U representa a energia interna do sistema.

Neste caso, o teorema H corresponde a um sinal bem definido para a derivada temporal da energia livre, o qual consideramos como $(dF/dt) \leq 0$. Usando as definições acima, tem-se

$$\begin{aligned}\frac{dF}{dt} &= \frac{\partial}{\partial t} \left(\int_{-\infty}^{\infty} dx \phi(x)P(x,t) + kT \int_{-\infty}^{\infty} dx P(x,t) \ln P(x,t) \right) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx (\phi(x) + kT \ln P(x,t)) \frac{\partial P}{\partial t}.\end{aligned}\quad (2.36)$$

Substituindo a EFP da Eq. (2.33) para a derivada temporal da probabilidade na equação anterior, obtemos

$$\frac{dF}{dt} = - \int_{-\infty}^{\infty} dx (\phi(x) + kT \ln P(x,t)) \frac{\partial}{\partial x} \left(A(x)P(x,t) - D \frac{\partial P}{\partial x} \right), \quad (2.37)$$

que, integrando por partes e assumindo as condições dadas pela Eq. (2.34), resulta em

$$\frac{dF}{dt} = - \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{1}{P(x,t)} \left(A(x)P(x,t) - kT \frac{\partial P}{\partial x} \right) \left(A(x)P(x,t) - D \frac{\partial P}{\partial x} \right), \quad (2.38)$$

onde usamos $A(x) = -(d\phi(x)/dx)$. Identificando $D = kT$, a derivada temporal da energia livre pode ser escrita como,

$$\frac{dF}{dt} = - \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{1}{P(x,t)} \left(A(x)P(x,t) - D \frac{\partial P}{\partial x} \right)^2 \leq 0, \quad (2.39)$$

o que corresponde ao teorema H para o presente caso.

2.3.2 Teorema H usando a equação mestra

Consideraremos agora o caso de probabilidades discretas, tal que a evolução da distribuição de probabilidade seja governada pela equação mestra definida pela Eq. (2.14). Para um sistema em contato com um reservatório térmico, o funcional da energia livre pode ser escrito como

$$F = U - TS_{BG}, \quad U = \sum_i \varepsilon_i P_i(t), \quad (2.40)$$

onde ε_k representa um autovalor de energia. Portanto, pelas Eqs. (2.32) e (2.40), a derivada temporal da energia livre é dada por

$$\begin{aligned} \frac{dF}{dt} &= \frac{d}{dt} \left(\sum_i \varepsilon_i P_i(t) + kT \sum_i P_i(t) \ln P_i(t) \right) \\ &= \sum_i [\varepsilon_i + kT \ln P_i(t)] \frac{\partial P_i(t)}{\partial t}, \end{aligned} \quad (2.41)$$

que, usando a equação mestra dada pela Eq. (2.14), resulta em

$$\frac{dF}{dt} = \sum_{i,j} [\varepsilon_i + kT \ln P_i] [P_j w_{ji} - P_i w_{ij}]. \quad (2.42)$$

Por simetria, podemos trocar os índices $i \leftrightarrow j$; somando esta nova equação com a Eq. (2.42), obtemos

$$\frac{dF}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} [(\varepsilon_i + kT \ln P_i) - (\varepsilon_j + kT \ln P_j)] (P_j w_{ji} - P_i w_{ij}). \quad (2.43)$$

Sabe-se que as taxas de probabilidade de transição $w_{lm}(t)$ da equação mestra (2.14) satisfazem, no equilíbrio, a condição de balanço detalhado, $P_j^{eq} w_{ji} = P_i^{eq} w_{ij}$. Usando a distribuição de equilíbrio de BG, esta condição equivale a

$$w_{ji} e^{-\varepsilon_j/(kT)} = w_{ij} e^{-\varepsilon_i/(kT)}. \quad (2.44)$$

Realizando a seguinte mudança de variável $\tilde{w}_{lm} = w_{lm} e^{-\varepsilon_l/(kT)}$, a Eq. (2.43) pode ser reescrita como

$$\frac{dF}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} [(\varepsilon_i + kT \ln P_i) - (\varepsilon_j + kT \ln P_j)] [P_j e^{+\varepsilon_j/(kT)} \tilde{w}_{ji} - P_i e^{+\varepsilon_i/(kT)} \tilde{w}_{ij}], \quad (2.45)$$

onde os novos coeficientes \tilde{w}_{lm} são simétricos ($\tilde{w}_{ji} = \tilde{w}_{ij}$). Nota-se ainda que, na Eq. (2.45), os termos entre parênteses podem ser escritos como,

$$\varepsilon_l + kT \ln P_l = kT \ln [P_l e^{+\varepsilon_l/(kT)}], \quad (2.46)$$

de modo que podemos definir uma nova variável \tilde{P}_l , tal que $\tilde{P}_l = P_l e^{+\varepsilon_l/(kT)}$. Portanto, a derivada temporal da energia livre é dada por

$$\frac{dF}{dt} = -\frac{kT}{2} \sum_{i,j} \tilde{w}_{ij} (\tilde{P}_i - \tilde{P}_j) (\ln \tilde{P}_i - \ln \tilde{P}_j) \leq 0, \quad (2.47)$$

sendo o equilíbrio alcançado quando $\tilde{P}_i = \tilde{P}_j$.

Dadas certas limitações da teoria de BG, principalmente no que se refere à análise de sistemas complexos, no Capítulo 7 propomos uma prova do teorema H usando equações mestras associadas a formas entrópicas generalizadas.

2.3.3 Teorema H usando equações de Fokker-Planck não lineares

A prova do teorema H usando EFPs não lineares foi feita recentemente por diversos autores [14, 33, 38–41], considerando uma forma entrópica generalizada [33],

$$S[P] = k\Lambda[Q[P]]; \quad Q[P] = \int_{-\infty}^{\infty} dx g[P(x, t)]; \quad g(0) = g(1) = 0; \quad \frac{d^2 g}{dP^2} \leq 0, \quad (2.48)$$

onde k é uma constante positiva com dimensões de entropia, $\Lambda[Q[P]]$ representa um funcional monotonicamente crescente, pelo menos uma vez diferenciável, enquanto o funcional interno $g[P(x, t)]$ deve ser ao menos duas vezes diferenciável. No caso de um sistema sujeito a um potencial externo $\phi(x)$, o teorema H corresponde a um sinal bem definido para a derivada temporal do funcional de energia livre

$(dF/dt \leq 0)$,

$$F = U - \theta S; \quad U = \int_{-\infty}^{\infty} dx \phi(x)P(x, t), \quad (2.49)$$

onde θ representa um parâmetro positivo com dimensões de temperatura.

Com estas equações temos

$$\begin{aligned} \frac{dF}{dt} &= \frac{d}{dt} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} dx \phi(x)P(x, t) - k\theta \Lambda[Q[P]] \right\} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \left(\phi(x) - k\theta \frac{d\Lambda[Q]}{dQ} \frac{dg[P]}{dP} \right) \frac{\partial P}{\partial t}. \end{aligned} \quad (2.50)$$

Usando a EFP não linear da Eq. (2.11) na derivada temporal da equação acima e integrando por partes (assumindo as condições de contorno 2.12), obtemos

$$\begin{aligned} \frac{dF}{dt} &= - \int_{-\infty}^{\infty} dx \left(\frac{d\phi(x)}{dx} \Psi[P] + D\Omega[P] \frac{\partial P}{\partial x} \right) \\ &\quad \times \left(\frac{d\phi(x)}{dx} - k\theta \frac{d\Lambda[Q]}{dQ} \frac{d^2g[P]}{dP^2} \frac{\partial P}{\partial x} \right). \end{aligned} \quad (2.51)$$

Para que o sinal da derivada temporal da energia livre seja bem definido (o qual foi considerado como $(dF/dt) \leq 0$ nas Refs. [33, 42]), os funcionais da Eq. (2.11) devem estar diretamente relacionados com a forma entrópica,

$$- \frac{d\Lambda[Q]}{dQ} \frac{d^2g[P]}{dP^2} = \frac{\Omega[P]}{\Psi[P]}, \quad (2.52)$$

onde foi assumido, de maneira análoga ao caso linear, que $D = k\theta$. Com isto,

$$\frac{dF}{dt} = - \int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi[P] \left(\frac{d\phi(x)}{dx} + D \frac{\Omega[P]}{\Psi[P]} \frac{\partial P}{\partial x} \right)^2 \leq 0, \quad (2.53)$$

lembrando que D e $\Psi[P]$ são quantidades positivas, e $\Psi[P]$ é um funcional monotonamente crescente de $P(x, t)$.

A Eq. (2.52) apresenta uma importante relação entre os funcionais $\Psi[P]$ e $\Omega[P]$ e as possíveis formas entrópicas, criando uma conexão entre a dinâmica descrita por meio da EFP (2.11) e a mecânica estatística, representada pela entropia da Eq. (2.48). Esta relação leva também a uma correspondência entre famílias inteiras de EFPs, definidas pela razão $\Omega[P]/\Psi[P]$, e uma única forma entrópica, permitindo o cálculo da forma entrópica associada com uma classe de EFPs. Por outro lado, considerando uma dada forma entrópica, esta relação permite também encontrar a família de EFPs associada.

Outro fato que fortalece a relação (2.52) é que, no equilíbrio, ela é equivalente ao princípio de entropia máxima [33]. Para verificarmos isto, introduzimos o seguinte funcional

$$I[P(x, t)] = \frac{1}{k}S[P] + \alpha \left(1 - \int_{-\infty}^{\infty} dx P(x, t) \right) + \beta \left(U - \int_{-\infty}^{\infty} dx \phi(x)P(x, t) \right), \quad (2.54)$$

onde α e β são multiplicadores de Lagrange. Impondo a condição $\delta I[P]/\delta P = 0$ para $P = P_{eq}$, obtemos

$$\left. \frac{d\Lambda[Q]}{dQ} \frac{dg[P]}{dP} \right|_{P=P_{eq}} = \alpha + \beta\phi(x), \quad (2.55)$$

onde P_{eq} representa a distribuição de probabilidade no equilíbrio. Pela EFP não linear geral da Eq. (2.11), a distribuição de equilíbrio satisfaz a

$$A(x) = D \frac{\Omega[P_{eq}]}{\Psi[P_{eq}]} \frac{dP_{eq}}{dx}, \quad (2.56)$$

que, integrando, leva

$$\phi_0 - \phi(x) = D \int_{x_0}^x dx \frac{\Omega[P_{eq}]}{\Psi[P_{eq}]} \frac{dP_{eq}}{dx} = D \int_{P_{eq}(x_0)}^{P_{eq}(x)} \frac{\Omega[P_{eq}(x')]}{\Psi[P_{eq}(x')]} dP_{eq}(x'). \quad (2.57)$$

Por outro lado, integrando a relação (2.52), no equilíbrio,

$$- \int_{P_{eq}(x_0)}^{P_{eq}(x)} \frac{d\Lambda[Q]}{dQ} \frac{d^2g[P_{eq}(x')]}{dP_{eq}^2(x')} dP_{eq}(x') = \int_{P_{eq}(x_0)}^{P_{eq}(x)} \frac{\Omega[P_{eq}(x')]}{\Psi[P_{eq}(x')]} dP_{eq}(x'), \quad (2.58)$$

que comparada com a Eq. (2.57) leva a

$$\left. \frac{d\Lambda[Q]}{dQ} \frac{dg[P]}{dP} \right|_{P=P_{eq}} = \frac{1}{D} \phi(x) + C, \quad (2.59)$$

onde C é uma constante de integração. Nota-se que a equação acima é equivalente àquela obtida maximizando a entropia, Eq. (2.55), com $C = \alpha$ e $D = 1/\beta = k\theta$.

Outra importante propriedade requerida pelo funcional $F[P]$ que satisfaz o teorema H é que o mesmo deve apresentar um limite inferior para todo tempo t ,

$$F(P(x, t)) \geq F(P_{eq}(x)), \quad (2.60)$$

assumindo a existência de um único estado de equilíbrio no funcional $F(P(x, t))$. Desta forma, a Eq. (2.60) juntamente com a imposição do teorema H, para um decaimento temporal de F , assegura que após um tempo suficientemente longo, o sistema irá sempre encontrar o estado de equilíbrio. A prova para tal propriedade pode ser encontrada nas Refs. [33, 43].

2.4 O modelo da urna de Ehrenfest

Uma das mais sérias objeções ao teorema H de Boltzmann baseia-se no teorema mecânico demonstrado por Poincaré. Segundo este teorema qualquer sistema de partículas com uma energia finita e confinado a um volume também finito, com forças de interação dependendo apenas da posição, sempre retorna para uma vizinhança arbitrariamente próxima de suas condições iniciais após um tempo suficientemente longo. Este resultado automaticamente exclui a existência de uma direção privilegiada no tempo para qualquer função mecânica. No entanto, o teorema H não é um teorema puramente mecânico, ele reflete a hipótese de caos molecular, o que troca uma informação microscópica por uma espécie de comportamento médio.

Motivados por estes aspectos, Paul e Tatiana Ehrenfest introduziram em 1907 [44] um modelo probabilístico bastante simples com o intuito de ilustrar o teorema H de Boltzmann. Desde então este

modelo, atualmente chamado de modelo da urna de Ehrenfest tem sido amplamente estudado, seja por sua importância para a mecânica estatística, ou pelo interesse matemático como um exemplo de processo markoviano simples. Pode-se descrever este modelo da seguinte forma: (i) sejam duas urnas, A e B , e N bolas distintas, numeradas de 1 a N , distribuídas nestas duas urnas; (ii) um número inteiro entre 1 e N é aleatoriamente escolhido de tal modo que todos os números têm probabilidades iguais de serem escolhidos e a bola correspondente a este número é trocada de urna; (iii) este processo é regularmente repetido em intervalos de tempo iguais.

O “estado macroscópico” do sistema é caracterizado para um tempo s por um número inteiro l , tal que $N_A(s) = l$ representa o número de bolas na urna A , e $N_B(s) = N - l$ o número de bolas na urna B , sendo $[N = N_A(s) + N_B(s)] (\forall s)$. Já o “estado microscópico” do sistema é dado pelo conjunto de números das N_A (N_B) bolas na urna A (B).

Seja $P(l, T)$ a probabilidade de encontrar l bolas na urna A depois de s passos; um estado com l bolas na urna A pode somente ser alcançado a partir de estados com $l - 1$ ou $l + 1$. Então devemos ter

$$P(l, s + 1) = w_{l-1,l}P(l - 1, s) + w_{l+1,l}P(l + 1, s) . \quad (2.61)$$

É razoável supor que as probabilidades de transição $w_{i,j}$ sejam dadas pelas seguintes expressões

$$w_{l-1,l} = \frac{N - (l - 1)}{N} \quad \text{e} \quad w_{l+1,l} = \frac{(l + 1)}{N} , \quad (2.62)$$

lembrando que $w_{l-1,l}$ corresponde à probabilidade de, após s passos sortear-se uma bola da urna B (que contém $N - (l - 1)$ bolas), enquanto $w_{l+1,l}$ corresponde à probabilidade de, nesse mesmo instante, sortear uma bola da urna A (que tem $l + 1$ bolas). Portanto, a equação mestra (2.61) pode ser escrita na forma

$$P(l, s + 1) = \frac{N - (l - 1)}{N}P(l - 1, s) + \frac{(l + 1)}{N}P(l + 1, s) . \quad (2.63)$$

A equação mestra anterior desempenha um papel semelhante à equação de transporte de Boltzmann. É possível mostrar, a partir desta equação que, na média, o sistema decai para o equilíbrio de forma irreversível, como requerido pelo teorema H.

Pode-se obter também uma EFP associada ao modelo da urna de Ehrenfest, via aproximações da equação mestra Eq. (2.63). Para isto, reescrevemos a Eq. (2.63)

$$NP(l, s + 1) = l[P(l + 1, s) - P(l - 1, s)] + [P(l + 1, s) + P(l - 1, s)] + NP(l - 1, s), \quad (2.64)$$

de tal forma que podemos considerar o limite contínuo introduzindo as seguintes variáveis,

$$x = \sqrt{\frac{2D}{N}}(l - N/2), \quad t = \frac{s}{N}; \quad \Rightarrow \quad \Delta x = \sqrt{\frac{2D}{N}}, \quad \Delta t = \frac{1}{N}. \quad (2.65)$$

Neste caso, definimos a probabilidade contínua de encontrar uma bola em uma dada “posição” x no tempo t como $P(x, t) = NP(l, s)$. É importante notar que devido à simetria presente na variável x , quanto $N \rightarrow \infty$ tem-se $x \in [-\infty, \infty]$, tal que no equilíbrio espera-se $\langle x \rangle = 0$. Por meio de uma expansão em série de Taylor em que consideramos somente termos até a ordem $1/N$, têm-se as seguintes relações

$$\begin{aligned} NP(l, s + 1) &= P(x, t) + \Delta t \frac{\partial P(x, t)}{\partial t}; \\ NP(l \pm 1, s) &= P(x, t) \pm \Delta x \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} + \frac{(\Delta x)^2}{2} \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2}. \end{aligned} \quad (2.66)$$

Substituindo na Eq. (2.64),

$$\begin{aligned} P(x, t) + \frac{1}{N} \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} &= \frac{2}{N} \left(\sqrt{\frac{N}{2D}} x + \frac{N}{2} \right) \sqrt{\frac{2D}{N}} \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} + \frac{2}{N} \left[P(x, t) + \frac{D}{N} \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2} \right] \\ &\quad + \left[P(x, t) - \sqrt{\frac{2D}{N}} \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} + \frac{D}{N} \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2} \right] \\ \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} &= 2x \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} + 2P(x, t) + D \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2}. \end{aligned} \quad (2.67)$$

Assim, a EFP linear relacionada com o modelo da urna de Ehrenfest é,

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = 2 \frac{\partial}{\partial x} [xP(x, t)] + D \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2}, \quad (2.68)$$

a qual pode ser associada com um passeio aleatório na presença de um potencial confinante $\phi(x) = x^2$. No Capítulo 6 iremos propor uma generalização do modelo da urna de Ehrenfest, para a qual a EFP

associada possui termos difusivos não lineares, usualmente associados à entropia de Tsallis.

2.5 Produção de entropia

O conceito de produção de entropia baseia-se na formulação fenomenológica da segunda lei da termodinâmica proposta por Rudolf Clausius (1822-1888), onde postula-se a existência de uma função de estado S , a entropia, a qual é uma quantidade extensiva e que para qualquer sistema termodinamicamente isolado nunca decresce com o tempo, devendo alcançar seu valor máximo no estado de equilíbrio. A segunda lei pode então ser escrita como

$$\frac{dS}{dt} \geq 0 \quad (\text{sistema isolado}), \quad (2.69)$$

onde a igualdade (desigualdade) vale para processos reversíveis (irreversíveis). Baseados nestes resultados os conceitos abaixo foram introduzidos [4–7]:

- (i) A taxa de variação, dS/dt , pode ser separada em duas contribuições: a taxa de produção de entropia, Π , devido a mudanças no interior do sistema e a taxa de fluxo de entropia do sistema para a vizinhança, Φ , originado pelas interações com o ambiente, ou seja,

$$\frac{dS}{dt} = \Pi - \Phi. \quad (2.70)$$

- (ii) A taxa de produção de entropia Π em virtude de mudanças no interior do sistema é sempre não negativa:

$$\Pi \geq 0. \quad (2.71)$$

Nesta formulação, a distinção entre processos reversíveis e irreversíveis torna-se essencial. A taxa de produção de entropia Π é nula quando o sistema sofre apenas variações reversíveis e é sempre positiva se o sistema está sujeito a um processo irreversível,

$$\begin{aligned} \Pi &= 0 && (\text{processo reversível}), \\ \Pi &> 0 && (\text{processo irreversível}). \end{aligned} \quad (2.72)$$

Desta forma, somente processos irreversíveis contribuem com a produção de entropia. Como exemplos de processos irreversíveis têm-se as reações químicas, a condução de calor e a difusão. Por outro lado,

um exemplo de processo reversível é a propagação de onda no limite no qual a absorção da onda é desprezível. Para um sistema isolado, o fluxo de entropia é, por definição, igual a zero, e as Eqs. (2.70) e (2.71) reduzem-se à formulação clássica da segunda lei da termodinâmica da Eq. (2.69).

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 (probabilidades contínuas) ou uma equação mestra (probabilidades discretas).

2.5.1 Produção de entropia usando a equação de Fokker-Planck linear

Uma das possíveis abordagens para definir e calcular as taxas de produção de entropia e de fluxo de entropia em sistemas fora do equilíbrio é usando a EFP linear, como apresentado, por exemplo, nas Refs. [7,8]. Com o objetivo de ilustrar tal abordagem iremos considerar a EFP linear,

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}[A(x)P(x,t)] + D\frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2}, \quad (2.73)$$

ou, na forma de uma equação de continuidade,

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial J(x,t)}{\partial x}; \quad J(x,t) = A(x)P(x,t) - D\frac{\partial P(x,t)}{\partial x}, \quad (2.74)$$

onde D é uma constante positiva e $A(x)$ uma força externa atuando sobre o sistema. Adotaremos também as seguintes condições de contorno

$$P(x,t)|_{x \rightarrow \pm\infty} = 0; \quad \left. \frac{\partial P(x,t)}{\partial x} \right|_{x \rightarrow \pm\infty} = 0; \quad A(x)P(x,t)|_{x \rightarrow \pm\infty} = 0 \quad (\forall t). \quad (2.75)$$

Como vimos anteriormente, a EFP relaciona-se com a forma entrópica através da Eq. (2.52). Portanto, tem-se que a entropia associada com a EFP linear é a de BG,

$$S_{BG} = -k \int_{-\infty}^{\infty} dx P(x,t) \ln P(x,t). \quad (2.76)$$

Usando a EFP na forma da Eq. (2.74), a derivada temporal da entropia pode ser escrita como

$$\frac{dS_{\text{BG}}}{dt} = k \int_{-\infty}^{\infty} dx [\ln P(x, t) + 1] \frac{\partial J(x, t)}{\partial x}. \quad (2.77)$$

Integrando por partes e usando a definição de corrente de probabilidade $J(x, t)$ na Eq. (2.74), é possível mostrar que

$$\frac{dS_{\text{BG}}}{dt} = k \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{[J(x, t)]^2}{DP(x, t)} - k \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{A(x)J(x, t)}{D}. \quad (2.78)$$

Note que o primeiro termo do lado direito da equação é positivo definido, e assim podemos identificá-lo com a produção de entropia, ou seja,

$$\Pi_{\text{BG}} = k \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{[J(x, t)]^2}{DP(x, t)} \geq 0, \quad (2.79)$$

e, comparando com a Eq. (2.70), identificamos o fluxo de entropia como

$$\Phi_{\text{BG}} = k \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{A(x)J(x, t)}{D}. \quad (2.80)$$

É importante ressaltar que, na situação em que não há forças externas atuando sobre o sistema, ou seja, o sistema está isolado, o fluxo de entropia descrito pela Eq. (2.80) é nulo. Consequentemente, somente o termo de produção de entropia contribui para o aumento da entropia do sistema,

$$\frac{dS_{\text{BG}}}{dt} = \Pi \geq 0, \quad (2.81)$$

o que está de acordo com a Eq. (2.69).

2.5.2 Produção de entropia usando a equação mestra

Outro modo de obter a produção de entropia é através de uma equação mestra. A produção de entropia em sistemas descritos por uma equação mestra tem sido objeto de estudo de diversos trabalhos [8–11, 45, 46], sendo utilizada, por exemplo, no cálculo numérico da produção de entropia em um gás em uma rede fora do equilíbrio [45]. Semelhante à abordagem considerando a EFP linear, a forma entrópica usualmente utilizada é a de BG com probabilidades discretas,

$$S_{\text{BG}} = -k \sum_i P_i(t) \ln P_i(t), \quad (2.82)$$

juntamente com a equação mestra usual

$$\frac{\partial P_i(t)}{\partial t} = \sum_j [P_j(t)w_{ji}(t) - P_i(t)w_{ij}(t)]. \quad (2.83)$$

Uma expressão frequentemente utilizada para a produção de entropia em sistemas descritos por uma equação mestra, proposta por Schnakenberg [10], é

$$\Pi_{\text{BG}} = \frac{k}{2} \sum_{i,j} [P_j(t)w_{ji}(t) - P_i(t)w_{ij}(t)] \ln \frac{P_j(t)w_{ji}(t)}{P_i(t)w_{ij}(t)}, \quad (2.84)$$

estando esta relacionada com o teorema de flutuação de Gallavotti e Cohen [47, 48] e com a igualdade de Jarzynski [49]. A expressão na Eq. (2.84) satisfaz as propriedades necessárias para a produção de entropia citadas anteriormente, sendo sempre maior ou igual a zero, uma vez que

$$P_j w_{ji} > P_i w_{ij} \longrightarrow \ln \left[\frac{P_j w_{ji}}{P_i w_{ij}} \right] > 0; \quad (2.85)$$

$$P_j w_{ji} < P_i w_{ij} \longrightarrow \ln \left[\frac{P_j w_{ji}}{P_i w_{ij}} \right] < 0, \quad (2.86)$$

e além disso, $\Pi_{\text{BG}} = 0$ no equilíbrio. Para sistemas descritos por uma equação mestra e que satisfazem um teorema H, o equilíbrio termodinâmico implica na condição do balanço detalhado, onde $P_j w_{ji} = P_i w_{ij}$, para qualquer par de estados i e j [46]. Portanto, estando o sistema em equilíbrio, o termo entre colchetes na Eq. (2.84) é igual a zero, e não há produção de entropia no interior do sistema. Uma expressão para a taxa de fluxo de entropia do sistema para o ambiente pode ser encontrada no trabalho

de Lebowitz e Spohn [11],

$$\Phi_{\text{BG}} = k \sum_{i,j} P_j(t) w_{ji}(t) \ln \frac{w_{ji}(t)}{w_{ij}(t)}. \quad (2.87)$$

Para uma demonstração detalhada de como podem ser obtidas as equações para a produção e o fluxo de entropia nas Eqs. (2.84) e (2.87), respectivamente, sugerimos a Ref. [11]. Entretanto, estes cálculos serão efetuados no Capítulo 4 para taxas de transições mais gerais, levando em conta efeitos não lineares.

Capítulo 3

Produção de entropia e equações de Fokker-Planck não lineares

A definição e o cálculo da produção de entropia em sistemas fora do equilíbrio tem sido objeto de estudo de diversos trabalhos na literatura, sendo usualmente utilizada a entropia de BG juntamente com a EFP linear, no caso de probabilidades contínuas, ou a equação mestra, quando as probabilidades são discretas. Apesar destas equações serem consideradas apropriadas para a descrição de diversos fenômenos naturais, sabe-se atualmente que as mesmas não são adequadas no tratamento de sistemas mais complicados, como por exemplo, para processos que envolvem difusão anômala. Visando abordar tais fenômenos, esta tese tem como objetivo desenvolver uma abordagem para o cálculo da produção de entropia mais adequada a sistemas complexos, fazendo uso de formas entrópicas gerais, associadas a EFPs e equações mestras não lineares. Primeiramente, abordaremos neste capítulo o fenômeno da produção de entropia utilizando EFPs não lineares. O mesmo fenômeno envolvendo equações mestras será analisado na sequência, no Capítulo 4.

Com este objetivo, iremos considerar aqui uma forma entrópica geral, definida como [33]

$$S[P] = k\Lambda[Q[P]]; \quad Q[P] = \int_{-\infty}^{\infty} dx g[P(x, t)]; \quad g(0) = g(1) = 0; \quad \frac{d^2g}{dP^2} \leq 0, \quad (3.1)$$

onde k representa uma constante positiva, com dimensões de entropia. Até onde sabemos, a análise da produção de entropia, no âmbito das entropias generalizadas, considerando EFPs não lineares gerais não tinha sido realizada até recentemente, com exceção da análise da difusão anômala usando a equação dos meios porosos na Ref. [50]. Nesta etapa, iremos estudar a produção de entropia relacionada com a forma entrópica geral definida na Eq. (3.1), associada com a seguinte EFP não linear,

$$\eta \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial \{A(x)\Psi[P(x, t)]\}}{\partial x} + D \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \Omega[P(x, t)] \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \right\}, \quad (3.2)$$

onde D representa uma constante com dimensões de energia, $A(x)$ uma força externa associada a um potencial $\phi(x)$ [$A(x) = -d\phi(x)/dx$] e introduzimos um fator constante η (coeficiente de atrito efetivo) de acordo com a Ref. [2]. Os funcionais $\Psi[P(x, t)]$ e $\Omega[P(x, t)]$ são definidos como quantidades positivas finitas, integráveis e diferenciáveis (ao menos uma vez) com relação à distribuição de probabilidades $P(x, t)$ [33, 38]. Além disso, impomos as seguintes condições de contorno,

$$P(x, t)|_{x \rightarrow \pm\infty} = 0; \quad \left. \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \right|_{x \rightarrow \pm\infty} = 0; \quad A(x)\Psi[P(x, t)]|_{x \rightarrow \pm\infty} = 0 \quad (\forall t). \quad (3.3)$$

Conforme detalharemos na sequência, neste trabalho (publicado segundo Ref. [51]) derivamos expressões gerais para as taxas de produção e de fluxo de entropia, e para a energia dissipada por unidade de tempo, ou seja, potência dissipada. Introduzimos também uma equação do tipo Langevin associada com a EFP não linear considerada aqui, e reobtemos a expressão para a potência dissipada, a qual é válida para o caso de uma força externa geral (conservativa ou não). Por fim, apresentamos alguns casos particulares.

3.1 Produção de entropia

Para os cálculos que serão apresentados a seguir, é conveniente escrever a Eq. (3.2) na forma de uma equação de continuidade [51],

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial J(x, t)}{\partial x}; \quad J(x, t) = \frac{1}{\eta} \left\{ A(x)\Psi[P] - D\Omega[P] \left[\frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \right] \right\}, \quad (3.4)$$

e deste modo, a derivada temporal da entropia $S[P]$ definida pela Eq. (3.1) pode ser escrita como

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}S[P] &= k \frac{d\Lambda[Q[P]]}{dQ} \frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{+\infty} dx g[P(x, t)] = k \frac{d\Lambda[Q]}{dQ} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{dg}{dP} \frac{\partial P}{\partial t} \\ &= -k \frac{d\Lambda[Q]}{dQ} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{dg}{dP} \frac{\partial J(x, t)}{\partial x}. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Integrando por partes,

$$\frac{d}{dt}S[P] = k \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{d\Lambda[Q]}{dQ} \frac{d^2g}{dP^2} J(x, t) \left\{ \frac{A(x)\Psi[P] - \eta J(x, t)}{D\Omega[P]} \right\}, \quad (3.6)$$

e usando a relação Eq. (2.52), obtemos

$$\frac{d}{dt}S[P] = -\frac{k}{D} \int_{-\infty}^{+\infty} dx A(x)J(x,t) + \frac{k\eta}{D} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{\{J(x,t)\}^2}{\Psi[P]}. \quad (3.7)$$

Então, pela relação na Eq. (2.70), identificamos o fluxo de entropia, que representa a troca de entropia entre o sistema e sua vizinhança como [51]

$$\Phi = \frac{k}{D} \int_{-\infty}^{+\infty} dx A(x)J(x,t), \quad (3.8)$$

assim como a contribuição devido à produção de entropia,

$$\Pi = \frac{k\eta}{D} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{\{J(x,t)\}^2}{\Psi[P]}. \quad (3.9)$$

Lembrando que as constantes k , η , D e o funcional $\Psi[P(x,t)]$ foram definidos anteriormente como quantidades positivas, então $\Pi \geq 0$. Além disso, no equilíbrio termodinâmico $\partial P/\partial t = 0$, levando a $J(x,t) = J_{eq}$ (constante). Isso implica que, se J_{eq} for igual a zero para algum valor de x , deverá também ser igual a zero para qualquer outro. Assim, para satisfazer as condições de contorno da Eq. (3.3), $J_{eq} = 0$, e conseqüentemente $\Pi_{eq} = \Phi_{eq} = 0$.

Iremos mostrar agora como a taxa de fluxo de entropia da Eq. (3.8) está diretamente relacionada com a potência dissipada \mathcal{P} , associada com a força conservativa $A(x)$,

$$\mathcal{P} = \left\langle A(x) \frac{dx}{dt} \right\rangle, \quad (3.10)$$

onde $\langle \rangle$ denota uma média sobre a distribuição de probabilidades $P(x,t)$. Neste caso, podemos reescrever a potência dissipada como

$$\begin{aligned} \mathcal{P} &= -\frac{d}{dt}U(t) = -\frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \phi(x)P(x,t) \\ &= -\int_{-\infty}^{+\infty} dx \phi(x) \frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \phi(x) \frac{\partial J(x,t)}{\partial x}, \end{aligned} \quad (3.11)$$

onde usamos a equação de continuidade na última igualdade. Integrando por partes e usando as condições de contorno da Eq. (3.3), obtemos

$$\mathcal{P} = - \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{d\phi(x)}{dx} J(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx A(x) J(x, t), \quad (3.12)$$

que pode ser comparada com a Eq. (3.8), levando a

$$\mathcal{P} = \frac{D}{k} \Phi. \quad (3.13)$$

A potência dissipada pode também ser expressa em termos dos funcionais da EFP não linear definida na Eq. (3.2). Para tal, substituímos a densidade de corrente de probabilidade $J(x, t)$ da Eq. (3.4) na Eq. (3.12),

$$\begin{aligned} \mathcal{P} &= \frac{1}{\eta} \int_{-\infty}^{+\infty} dx A^2(x) \Psi[P] - \frac{D}{\eta} \int_{-\infty}^{+\infty} dx A(x) \Omega[P] \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \\ &= \frac{1}{\eta} \int_{-\infty}^{+\infty} dx A^2(x) \Psi[P] + \frac{D}{\eta} \int_{-\infty}^{+\infty} dx P(x, t) \frac{\partial}{\partial x} (A(x) \Omega[P]), \end{aligned} \quad (3.14)$$

onde integramos por partes a segunda integral. Esta última equação pode ser escrita como [51]

$$\mathcal{P} = \frac{1}{\eta} \left\langle \frac{A^2(x) \Psi[P]}{P(x, t)} + D \frac{\partial}{\partial x} (A(x) \Omega[P]) \right\rangle. \quad (3.15)$$

Na sequência mostraremos que esta relação é bastante geral, podendo ser obtida também de uma equação de Langevin; conseqüentemente, é válida para uma força mais geral, caracterizada por duas contribuições, uma conservativa e outra não conservativa.

3.1.1 A equação de Langevin associada

Iremos considerar aqui uma equação do tipo Langevin, definida em termos de um ruído multiplicativo $\zeta(t)$,

$$\eta \frac{dx}{dt} = f(x, t) + h(x, t) \zeta(t), \quad (3.16)$$

sendo $f(x, t)$ e $h(x, t)$ funções arbitrárias, enquanto a variável estocástica $\zeta(t)$ é caracterizada por

$$\langle \zeta(t) \rangle = 0 ; \quad \langle \zeta(t)\zeta(t') \rangle = 2\eta D\delta(t-t') . \quad (3.17)$$

Nas equações acima os $\langle \rangle$ denotam médias sobre a distribuição de probabilidades $P(x, t)$ (ou seja, médias de ensemble), como as definidas na Eq. (3.10). Sabe-se que esta equação de Langevin está associada, pela prescrição de Stratonovich (veja o Apêndice A), com a seguinte equação de Fokker-Planck [20],

$$\eta \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial [f(x, t)P(x, t)]}{\partial x} + D \frac{\partial}{\partial x} \left\{ h(x, t) \frac{\partial}{\partial x} [h(x, t)P(x, t)] \right\} . \quad (3.18)$$

Note que a EFP linear pode ser recuperada a partir da Eq. (3.18) no caso particular em que consideramos um ruído aditivo (isto é $h(x, t) = \text{constante}$), ou seja considerando a equação de Langevin usual, conforme a Eq. (2.1). Além disso, a função $f(x, t)$ definida na Eq. (3.16) pode estar associada com uma força geral, conservativa ou não. Com o objetivo de recuperarmos a EFP não linear da Eq. (3.2), iremos nos restringir a escrever $h(x, t)$ como um funcional de $P(x, t)$, ou seja, $h(x, t) \equiv h[P(x, t)]$. Na Ref. [29] utilizou-se uma dependência na forma de potências, $h(x, t) \propto [P(x, t)]^\nu$, para derivar a EFP não linear das Refs. [27, 28], associadas com a entropia de Tsallis [18, 52]. Certamente $f(x, t)$ depende da força externa; no entanto, $f(x, t)$ poderá apresentar também uma dependência funcional da probabilidade $P(x, t)$. Portanto, escrevemos

$$h(x, t) \frac{\partial}{\partial x} [h(x, t)P(x, t)] = h[P(x, t)] \frac{\partial}{\partial P} \{h[P(x, t)]P(x, t)\} \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} , \quad (3.19)$$

de tal forma que Eq. (3.18) torna-se

$$\eta \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial [f(x, t)P(x, t)]}{\partial x} + D \frac{\partial}{\partial x} \left\{ h[P(x, t)] \frac{\partial}{\partial P} \{h[P(x, t)]P(x, t)\} \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \right\} . \quad (3.20)$$

Substituindo $A(x)$ por $\tilde{A}(x)$ na Eq. (3.2) e comparando com a Eq. (3.20), obtemos as seguintes relações,

$$f(x, t)P(x, t) = \tilde{A}(x)\Psi[P(x, t)] , \quad (3.21)$$

$$h[P(x, t)] \frac{\partial}{\partial P} \{h[P(x, t)]P(x, t)\} = \Omega[P(x, t)] . \quad (3.22)$$

Neste caso, $\tilde{A}(x)$ representa uma força geral, podendo ser escrita como

$$\tilde{A}(x) = A(x) + A^*(x), \quad (3.23)$$

isto é, composta por uma parte conservativa, $A(x) = -d\phi/dx$, e uma parte não conservativa, $A^*(x)$.

Na sequência, derivaremos uma expressão para a potência dissipada associada com a força geral $\tilde{A}(x)$, usando a equação de Langevin. Deste modo, temos

$$\mathcal{P} = \left\langle \tilde{A}(x) \frac{dx}{dt} \right\rangle = \frac{1}{\eta} \langle \tilde{A}(x) f(x, t) \rangle + \frac{1}{\eta} \langle h(x, t) \tilde{A}(x) \zeta(t) \rangle, \quad (3.24)$$

onde substituímos a Eq. (3.16).

Consideremos o teorema de Novikov [53],

$$\langle u(x, t) \zeta(t) \rangle = D \left\langle h(x, t) \frac{\partial u(x, t)}{\partial x} \right\rangle \quad (3.25)$$

onde $u(x, t)$ é uma função qualquer de $x(t)$ e t , e a equação de Langevin e a variável aleatória consideradas são as mesmas apresentadas nas Eqs. (3.16) e (3.17), respectivamente. Aplicando este teorema no segundo termo da Eq. (3.24), obtemos

$$\begin{aligned} \langle h(x, t) \tilde{A}(x) \zeta(t) \rangle &= D \left\langle h(x, t) \frac{\partial}{\partial x} [\tilde{A}(x) h(x, t)] \right\rangle \\ &= D \int_{-\infty}^{+\infty} dx h(x, t) \left\{ \frac{\partial}{\partial x} [\tilde{A}(x) h(x, t)] \right\} P(x, t). \end{aligned} \quad (3.26)$$

Integrando por partes duas vezes e substituindo a Eq. (3.22), podemos escrever este termo como

$$\begin{aligned} \langle h(x, t) \tilde{A}(x) \zeta(t) \rangle &= D \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{\partial}{\partial x} \{ \tilde{A}(x) \Omega[P] \} P(x, t) \\ &= \left\langle D \frac{\partial}{\partial x} \{ \tilde{A}(x) \Omega[P] \} \right\rangle. \end{aligned} \quad (3.27)$$

Agora, usando este resultado juntamente com a Eq. (3.21), a potência dissipada da Eq. (3.24) torna-se,

$$\mathcal{P} = \frac{1}{\eta} \left\langle \frac{\tilde{A}^2(x) \Psi[P]}{P(x, t)} + D \frac{\partial}{\partial x} \{ \tilde{A}(x) \Omega[P] \} \right\rangle, \quad (3.28)$$

apresentando a mesma forma da Eq. (3.15), obtida no caso de uma força conservativa. É fácil ver que a relação existente entre a potência dissipada e o fluxo de entropia [veja a Eq. (3.13)] aplica-se também para a força externa geral da Eq. (3.23). Portanto,

$$\begin{aligned}
\Phi &= \frac{k}{\eta D} \left\langle \frac{\tilde{A}^2(x)\Psi[P(x,t)]}{P(x,t)} + D \frac{\partial}{\partial x} \{ \tilde{A}(x)\Omega[P(x,t)] \} \right\rangle \\
&= \frac{k}{\eta D} \left\langle \frac{A^2(x)\Psi[P(x,t)]}{P(x,t)} + D \frac{\partial}{\partial x} \{ A(x)\Omega[P(x,t)] \} \right\rangle \\
&+ \frac{k}{\eta D} \left\langle \frac{(A^*(x))^2\Psi[P(x,t)]}{P(x,t)} + D \frac{\partial}{\partial x} \{ A^*(x)\Omega[P(x,t)] \} \right\rangle \\
&+ \frac{2k}{\eta D} \left\langle \frac{(A(x)A^*(x))\Psi[P(x,t)]}{P(x,t)} \right\rangle .
\end{aligned} \tag{3.29}$$

Note que há três contribuições para o fluxo de entropia, originados, respectivamente, das forças conservativa e não conservativa, assim como uma contribuição mista. Podemos também, reescrever o fluxo de entropia como a soma de dois termos, $\Phi = \Phi_1 + \Phi_2$, simétricos em $A(x)$ e $A^*(x)$ respectivamente,

$$\begin{aligned}
\Phi_1 &= \frac{k}{\eta D} \left\langle \frac{A(x)\tilde{A}(x)\Psi[P(x,t)]}{P(x,t)} + D \frac{\partial}{\partial x} \{ A(x)\Omega[P(x,t)] \} \right\rangle , \\
\Phi_2 &= \frac{k}{\eta D} \left\langle \frac{A^*(x)\tilde{A}(x)\Psi[P(x,t)]}{P(x,t)} + D \frac{\partial}{\partial x} \{ A^*(x)\Omega[P(x,t)] \} \right\rangle .
\end{aligned} \tag{3.30}$$

3.1.2 Alguns casos particulares

Iremos aqui abordar a taxa de produção de entropia, assim como o fluxo de entropia por unidade de tempo, para algumas formas entrópicas conhecidas. Como apresentado na Ref. [33], uma dada forma entrópica está relacionada com uma família de EFPs do tipo mostrado na Eq. (3.2), com seus funcionais satisfazendo

$$\Omega[P] = a[P]b[P] ; \quad \Psi[P] = a[P]P . \tag{3.31}$$

Todas estas equações estão relacionadas com a mesma entropia por meio da relação da Eq. (2.52), a qual torna-se

$$-\frac{d\Lambda[Q]}{dQ} \frac{d^2g}{dP^2} = \frac{b[P]}{P}, \quad (3.32)$$

enquanto que a densidade de corrente da Eq. (3.4) é dada por

$$J(x, t) = \frac{a[P]}{\eta} \left\{ A(x)P(x, t) - D b[P] \left[\frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \right] \right\}. \quad (3.33)$$

A liberdade de escolha do funcional $a[P]$ gera diferentes EFPs, caracterizadas por distintos comportamentos dinâmicos, apesar de apresentarem o mesmo estado estacionário e estarem associadas a uma mesma forma entrópica. Estas características são refletidas na densidade de corrente anterior, onde a forma entrópica é identificada por meio do funcional $b[P]$ na Eq. (3.32), enquanto os possíveis comportamentos dinâmicos, descritos pela EFP não linear na Eq. (3.2), distinguem-se por meio do funcional multiplicativo $a[P]$ na Eq. (3.33). Estes dois funcionais irão aparecer nas quantidades dependentes do tempo definidas nas Eqs. (3.8) e (3.9), levando às seguintes contribuições para o fluxo e a produção de entropia [51],

$$\Phi = \frac{k}{\eta D} \int_{-\infty}^{+\infty} dx A(x) a[P] \left\{ A(x)P(x, t) - D b[P] \left[\frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \right] \right\}, \quad (3.34)$$

$$\Pi = \frac{k}{\eta D} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{a[P]}{P(x, t)} \left\{ A(x)P(x, t) - D b[P] \left[\frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \right] \right\}^2. \quad (3.35)$$

Curiosamente, apesar da forma entrópica não depender explicitamente de $a[P]$, este funcional aparece naturalmente na derivada temporal dS/dt por meio da EFP associada. No entanto, para cada família, a EFP mais simples associada a uma dada forma entrópica é obtida considerando $a[P] = 1$. A seguir, discutiremos alguns exemplos de entropias conhecidas usando a mais simples das EFPs de cada família.

a) Entropia de Boltzmann-Gibbs

Iremos considerar aqui a produção de entropia de BG, já anteriormente estudada por diversos autores, usando a EFP linear (veja, por exemplo, as Refs. [7–9]). Neste caso, temos

$$S_{BG} = -k \int_{-\infty}^{+\infty} dx P(x, t) \ln P(x, t), \quad (3.36)$$

que, quando comparada com a Eq. (3.1), corresponde a $\Lambda \equiv I$ (operador identidade) e $g[P] = -P(x, t) \times \ln P(x, t)$. Da Eq. (3.32) tem-se que $b[P] = 1$, levando a

$$\Phi_{\text{BG}} = \frac{k}{\eta D} \int_{-\infty}^{+\infty} dx A(x) \left\{ A(x)P(x, t) - D \left[\frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \right] \right\}, \quad (3.37)$$

$$\Pi_{\text{BG}} = \frac{k}{\eta D} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{1}{P(x, t)} \left\{ A(x)P(x, t) - D \left[\frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \right] \right\}^2. \quad (3.38)$$

Vale a pena ressaltar que as expressões acima coincidem com aquelas obtidas anteriormente na literatura [7–9].

b) Entropia de Tsallis

A entropia de Tsallis é definida em termos de um parâmetro real q [18, 52],

$$S_q = k \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{P(x, t) - P^q(x, t)}{q - 1}, \quad (3.39)$$

que corresponde a $\Lambda \equiv I$ e $g[P] = [P(x, t) - P^q(x, t)]/(q - 1)$. Da Eq. (3.32) tem-se que $b[P] = qP^{q-1}$ e então,

$$\Phi_q = \frac{k}{\eta D} \int_{-\infty}^{+\infty} dx A(x) \left\{ A(x)P(x, t) - qD [P(x, t)]^{q-1} \left[\frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \right] \right\}, \quad (3.40)$$

$$\Pi_q = \frac{k}{\eta D} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{1}{P(x, t)} \left\{ A(x)P(x, t) - qD [P(x, t)]^{q-1} \left[\frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \right] \right\}^2. \quad (3.41)$$

Considerando $A(x) = 0$, a contribuição da produção de entropia recupera a obtida previamente a partir de uma equação de difusão anômala [50].

c) Entropia de Kaniadakis

A entropia de Kaniadakis é também definida em termos de um parâmetro real κ [54, 55],

$$S_\kappa = -\frac{k}{2\kappa} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left(\frac{1}{1 + \kappa} [P(x, t)]^{1+\kappa} - \frac{1}{1 - \kappa} [P(x, t)]^{1-\kappa} \right), \quad (3.42)$$

da qual identifica-se $\Lambda \equiv I$ e

$$g[P] = -\frac{1}{2\kappa} \left(\frac{1}{1 + \kappa} [P(x, t)]^{1+\kappa} - \frac{1}{1 - \kappa} [P(x, t)]^{1-\kappa} \right). \quad (3.43)$$

Substituindo na Eq. (3.32) obtém-se $b[P] = (P^\kappa + P^{-\kappa})/2$ e

$$\Phi_\kappa = \frac{k}{\eta D} \int_{-\infty}^{+\infty} dx A(x) \left\{ A(x)P(x,t) - D \frac{[P(x,t)]^\kappa + [P(x,t)]^{-\kappa}}{2} \left[\frac{\partial P(x,t)}{\partial x} \right] \right\}, \quad (3.44)$$

$$\Pi_\kappa = \frac{k}{\eta D} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{1}{P(x,t)} \left\{ A(x)P(x,t) - D \frac{[P(x,t)]^\kappa + [P(x,t)]^{-\kappa}}{2} \left[\frac{\partial P(x,t)}{\partial x} \right] \right\}^2. \quad (3.45)$$

d) Entropia de Renyi

A entropia de Renyi é definida como [56]

$$S_q^R = k \frac{\ln \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} dx [P(x,t)]^q \right\}}{1 - q}, \quad (3.46)$$

da qual obtém-se [33],

$$\Lambda[Q[P]] = \frac{\ln Q[P]}{1 - q}; \quad \frac{d\Lambda[Q[P]]}{dQ} = \frac{1}{(1 - q)Q[P]}; \quad g[P] = [P(x,t)]^q, \quad (3.47)$$

levando a

$$b[P] = \frac{q[P(x,t)]^{q-1}}{\int_{-\infty}^{+\infty} dx [P(x,t)]^q}. \quad (3.48)$$

O fluxo e a produção de entropia correspondentes são dados respectivamente por

$$\Phi_q^R = \frac{k}{\eta D} \int_{-\infty}^{+\infty} dx A(x) \left\{ A(x)P(x,t) - \frac{qD[P(x,t)]^{q-1}}{\int_{-\infty}^{+\infty} dx [P(x,t)]^q} \left[\frac{\partial P(x,t)}{\partial x} \right] \right\}, \quad (3.49)$$

$$\Pi_q^R = \frac{k}{\eta D} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{1}{P(x,t)} \left\{ A(x)P(x,t) - \frac{qD[P(x,t)]^{q-1}}{\int_{-\infty}^{+\infty} dx [P(x,t)]^q} \left[\frac{\partial P(x,t)}{\partial x} \right] \right\}^2. \quad (3.50)$$

É importante lembrar que as quantidades acima são fisicamente relevantes somente no intervalo $0 < q < 1$, para o qual a entropia da Eq. (3.46) apresenta a concavidade apropriada requerida pelo teorema H [33].

3.2 Conclusões e perspectivas

Neste capítulo analisamos a variação da entropia em sistemas descritos por EFPs. A EFP foi considerada em uma forma bastante geral escrita em termos de funcionais da probabilidade $\Psi[P(x, t)]$ e $\Omega[P(x, t)]$, que aparecem nos termos confinante e de difusão, respectivamente. Como mostrado na prova do teorema H (Capítulo 2), esta EFP não linear está diretamente relacionada com entropias generalizadas, podendo descrever diversos fenômenos não lineares encontrados na natureza. Expressões para as duas contribuições associadas com as variações temporais da entropia, ou seja, o fluxo e a produção de entropia foram obtidas, sendo a segunda sempre positiva para processos irreversíveis, como esperado. Mostramos também que a contribuição do fluxo de entropia do sistema para o ambiente está diretamente relacionada com a potência dissipada por uma força conservativa atuando sobre o sistema. Por fim, apresentamos alguns casos particulares relacionados com formas entrópicas de interesse, sendo os resultados existentes na literatura para a entropia de BG e a EFP linear recuperados.

A presente análise é relevante para processos irreversíveis encontrados em muitos sistemas físicos para os quais formas entrópicas generalizadas são aplicáveis. No Capítulo 5 apresentaremos uma aplicação do formalismo aqui apresentado em um modelo de vórtices interagentes em um supercondutor do tipo II.

Capítulo 4

Produção de entropias generalizadas e equação mestra

Para ir além do tratamento da produção de entropia via EFPs, é interessante abordar o mesmo fenômeno utilizando a equação mestra, a qual governa a evolução temporal de processos estocásticos markovianos. Para um sistema descrito em termos de variáveis estocásticas discretas, a equação mestra para uma probabilidade $P_i(t)$ de encontrar o sistema em um estado caracterizado pela variável i em um instante de tempo t , é dada por

$$\frac{\partial P_i(t)}{\partial t} = \sum_j [P_j(t)w_{ji}(t) - P_i(t)w_{ij}(t)]. \quad (4.1)$$

Na equação acima, $w_{kl}(t)$ representa a taxa de probabilidade de transição do estado k para l , ou seja, $w_{kl}(t)dt$ expressa a probabilidade de transição do estado k para o estado l ocorrer durante o intervalo de tempo entre t e $t + dt$.

Muitos dos tratamentos na literatura corrente calculam a produção de entropia de BG em diversas situações físicas, fazendo o uso da equação mestra anterior [9–11, 46]. Essencialmente, obtém-se neste caso

$$\Pi_{\text{BG}} = \frac{k}{2} \sum_{i,j} (P_j w_{ji} - P_i w_{ij}) \ln \left(\frac{P_j w_{ji}}{P_i w_{ij}} \right), \quad (4.2)$$

$$\Phi_{\text{BG}} = \frac{k}{2} \sum_{i,j} (P_j w_{ji} - P_i w_{ij}) \ln \left(\frac{w_{ji}}{w_{ij}} \right). \quad (4.3)$$

Certamente, estes procedimentos se aplicam ao estudo de produção de entropia em sistemas caracterizados por difusão normal, apropriadamente descritos por tais equações, e consequentemente associados à

forma entropica $S_{BG}[P]$.

Na presente investigação iremos calcular a produção de entropia associada com formas entrópicas gerais, para sistemas descritos por probabilidades discretas que evoluem segundo a equação mestra (4.1) (trabalho publicado segundo Ref. [57]). Como mostrado nas referências [33, 36–38], os efeitos não lineares podem ser introduzidos através das probabilidades de transição, levando a conexões entre a Eq. (4.1) e entropias generalizadas. Na sequência, derivamos expressões gerais para a produção e o fluxo de entropia para sistemas descritos pela equação mestra (4.1) e aplicamos estes resultados para algumas formas entrópicas conhecidas.

4.1 Produção de entropia

Iremos considerar a forma entrópica geral $S[P]$ definida em termos de probabilidades discretas como

$$S[P] = k\Lambda[Q[P]] ; \quad Q[P] = \sum_i g[P_i(t)] ; \quad g(0) = g(1) = 0 ; \quad \frac{d^2 g}{dP_i^2} \leq 0 , \quad (4.4)$$

onde k é uma constante positiva com dimensões de entropia, $\Lambda[Q[P]]$ representa um funcional monotonicamente crescente, pelo menos uma vez diferenciável, enquanto que o funcional interno $g[P_i(t)]$ deve ser ao menos duas vezes diferenciável. Desta forma, a derivada temporal da entropia pode ser escrita como

$$\frac{d}{dt}S[P] = k \frac{d\Lambda(Q[P])}{dQ} \frac{d}{dt} \sum_i g[P_i(t)] = k \frac{d\Lambda}{dQ} \sum_i g'(P_i) \frac{\partial P_i}{\partial t} \quad (4.5)$$

onde definimos

$$g'(X) \equiv \left. \frac{dg[P]}{dP} \right|_{P=X} . \quad (4.6)$$

Substituindo a derivada temporal pela Eq. (4.1), a Eq. (4.5) pode ser escrita como

$$\frac{d}{dt}S[P] = k \frac{d\Lambda}{dQ} \sum_{i,j} g'(P_i) [P_j(t)w_{ji}(t) - P_i(t)w_{ij}(t)] . \quad (4.7)$$

Somando e subtraindo o seguinte termo

$$k \frac{d\Lambda}{dQ} \sum_{i,j} g'(P_i w_{ij})(P_j w_{ji} - P_i w_{ij}), \quad (4.8)$$

onde utilizamos a definição da Eq. (4.6); assim, obtemos

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} S[P] &= k \frac{d\Lambda}{dQ} \sum_{i,j} \{g'(P_i w_{ij})[P_j w_{ji} - P_i w_{ij}] - [g'(P_i w_{ij}) - g'(P_i)] \\ &\quad \times [P_j w_{ji} - P_i w_{ij}]\}. \end{aligned} \quad (4.9)$$

Por simetria, podemos trocar os índices $i \leftrightarrow j$; somando esta nova equação com a Eq. (4.9), obtemos

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} S[P] &= -\frac{k}{2} \frac{d\Lambda}{dQ} \sum_{i,j} [(g'(P_i w_{ij}) - g'(P_j w_{ji})) - (g'(P_i) - g'(P_j))][P_j w_{ji} - P_i w_{ij}] \\ &\quad + \frac{k}{2} \frac{d\Lambda}{dQ} \sum_{i,j} [g'(P_i w_{ij}) - g'(P_j w_{ji})][P_j w_{ji} - P_i w_{ij}]. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Comparando com a relação dada pela Eq. (2.70), podemos identificar o fluxo de entropia do sistema para o ambiente como [57]

$$\Phi = \frac{k}{2} \frac{d\Lambda}{dQ} \sum_{i,j} \{[g'(P_i w_{ij}) - g'(P_i)] - [g'(P_j w_{ji}) - g'(P_j)]\} [P_j w_{ji} - P_i w_{ij}], \quad (4.11)$$

assim como a contribuição devido à produção de entropia no interior do sistema,

$$\Pi = \frac{k}{2} \frac{d\Lambda}{dQ} \sum_{i,j} [g'(P_i w_{ij}) - g'(P_j w_{ji})][P_j w_{ji} - P_i w_{ij}]. \quad (4.12)$$

Lembrando que, sendo $g[X]$ uma função côncava, a sua primeira derivada $g'[X]$ é uma função monótona decrescente [58]. Consequentemente, tem-se que

$$P_j w_{ji} > P_i w_{ij} \longrightarrow g'(P_i w_{ij}) > g'(P_j w_{ji}), \quad (4.13)$$

$$P_j w_{ji} < P_i w_{ij} \longrightarrow g'(P_i w_{ij}) < g'(P_j w_{ji}). \quad (4.14)$$

Usando estas relações juntamente com o fato de que k e $d\Lambda/dQ$ são quantidades positivas, pode-se facilmente verificar que Π é sempre positivo. Note que, as expressões derivadas para o fluxo (4.11) e para a produção de entropia (4.12) podem ser entendidas como generalizações das expressões Eq. (4.2) e Eq. (4.3) propostas por Schnakenberg [10] e Lebowitz e Sphon [11], respectivamente, e reduzem-se a estas quando consideramos a entropia de BG, como mostraremos na sequência.

4.2 Alguns casos particulares

A seguir apresentaremos as contribuições referentes à produção e ao fluxo de entropia considerando algumas formas entrópicas conhecidas [57].

a) Entropia de Boltzmann-Gibbs

Iremos considerar agora a produção de entropia de BG, a qual tem sido estudada por diversos autores usando equações mestra (veja, por exemplo, as Ref. [9–11, 45, 46]). Neste caso, temos

$$S_{\text{BG}} = -k \sum_i P_i(t) \ln P_i(t), \quad (4.15)$$

que, quando comparada com a Eq. (4.4), corresponde a

$$\frac{d\Lambda[Q]}{dQ} = 1; \quad g(P_i) = -P_i \ln P_i; \quad g'(P_i) = -\ln P_i - 1, \quad (4.16)$$

levando a

$$\Phi_{\text{BG}} = \frac{k}{2} \sum_{i,j} [P_j w_{ji} - P_i w_{ij}] \ln \left[\frac{w_{ji}}{w_{ij}} \right]. \quad (4.17)$$

$$\Pi_{\text{BG}} = \frac{k}{2} \sum_{i,j} [P_j w_{ji} - P_i w_{ij}] \ln \left[\frac{P_j w_{ji}}{P_i w_{ij}} \right]. \quad (4.18)$$

Vale a pena ressaltar que estas expressões são iguais às obtidas anteriormente na literatura [10, 11].

b) Entropia de Tsallis

Seja a entropia de Tsallis [18],

$$S_q = k \sum_i \frac{P_i^q(t) - P_i(t)}{1 - q}, \quad (4.19)$$

para a qual identifica-se $\Lambda[Q] = Q$ e

$$\frac{d\Lambda[Q]}{dQ} = 1; \quad g(P_i) = \frac{P_i^q - P_i}{1 - q}; \quad g'(P_i) = \frac{qP_i^{q-1} - 1}{1 - q}. \quad (4.20)$$

A contribuição da produção de entropia dada pela Eq. (4.12) neste caso é

$$\begin{aligned} \Pi_q &= \frac{k}{2} \sum_{i,j} \left[\frac{q(P_i w_{ij})^{q-1} - 1}{1 - q} - \frac{q(P_j w_{ji})^{q-1} - 1}{1 - q} \right] [P_j w_{ji} - P_i w_{ij}] \\ &= \frac{k}{2} \frac{q}{1 - q} \sum_{i,j} [(P_i w_{ij})^{q-1} - (P_j w_{ji})^{q-1}] [P_j w_{ji} - P_i w_{ij}], \end{aligned} \quad (4.21)$$

lembrando que $g''(P_i) = -qP_i^{q-2}$, ou seja, a entropia de Tsallis é côncava para $q > 0$. Portanto, têm-se as seguintes relações,

- $q > 1$ [$q/(1 - q) < 0$]:

$$\begin{aligned} P_j w_{ji} > P_i w_{ij} &\Rightarrow (P_j w_{ji})^{q-1} > (P_i w_{ij})^{q-1}; \\ P_j w_{ji} < P_i w_{ij} &\Rightarrow (P_j w_{ji})^{q-1} < (P_i w_{ij})^{q-1}; \end{aligned}$$

- $0 < q < 1$ [$q/(1 - q) > 0$]:

$$\begin{aligned} P_j w_{ji} > P_i w_{ij} &\Rightarrow (P_j w_{ji})^{q-1} < (P_i w_{ij})^{q-1} ; \\ P_j w_{ji} < P_i w_{ij} &\Rightarrow (P_j w_{ji})^{q-1} > (P_i w_{ij})^{q-1} , \end{aligned}$$

o que mostra que a expressão para produção de entropia na Eq. (4.21) é sempre positiva para qualquer valor de $q > 0$. Já o fluxo de entropia dado pela Eq. (4.11), no caso da entropia de Tsallis resulta em

$$\begin{aligned} \Phi_q &= \frac{k}{2} \sum_{i,j} \left\{ \left[\frac{q(P_i w_{ij})^{q-1} - 1}{1 - q} - \frac{qP_i^{q-1} - 1}{1 - q} \right] - \left[\frac{q(P_j w_{ji})^{q-1} - 1}{1 - q} - \frac{qP_j^{q-1} - 1}{1 - q} \right] \right\} \\ &\quad \times [P_j w_{ji} - P_i w_{ij}] \\ &= \frac{k}{2} \frac{q}{1 - q} \sum_{i,j} [P_i^{q-1} (w_{ij}^{q-1} - 1) - P_j^{q-1} (w_{ji}^{q-1} - 1)] [P_j w_{ji} - P_i w_{ij}] . \end{aligned} \quad (4.22)$$

Conforme é mostrado nas Refs. [33, 36–38], EFPs não lineares podem ser obtidas via aproximações da equação mestra na Eq. (4.1), considerando as probabilidades de transição $w_{ij}(t)$ dependentes das probabilidades $P_i(t)$ e $P_j(t)$. Estas probabilidades de transição podem ser relevantes para diversos fenômenos relacionados com a difusão anômala. Um exemplo típico é encontrado nas Refs. [36, 37], onde é proposta a seguinte probabilidade de transição

$$w_{ij}(t) = (\delta_{i,j+1} + \delta_{i,j-1}) [aP_i^{\mu-1}(t) + bP_j^{\nu-1}(t)] , \quad (4.23)$$

onde a , b , μ e ν são quantidades reais, restritas a condições de estabilidade e normalização impostas [36]. Particularmente, a EFP não linear apresentada nas Refs. [27, 28] é recuperada para $b = 0$ e $\mu = 2 - q$, onde a constante positiva a transforma-se no coeficiente de difusão. Esta equação está relacionada com a entropia de Tsallis, seja via Teorema H [14, 33, 38–42], assim como por meio da sua solução, a qual coincide com a distribuição obtida quando a entropia de Tsallis é maximizada. Podemos, desta forma, utilizar a taxa de transição anterior com $b = 0$ e $\mu = 2 - q$ nas relações para a produção e o fluxo de entropia dadas pelas Eqs.(4.21) e (4.22), respectivamente. Para a primeira, tem-se

$$\begin{aligned} \Pi_q &= \frac{k}{2} \frac{q}{1 - q} a^q \sum_i \{ P_i^{(q-1)(2-q)} [P_{i-1}^{2-q} + P_{i+1}^{2-q}] + P_i^{2-q} [P_{i-1}^{(q-1)(2-q)} + P_{i+1}^{(q-1)(2-q)}] \\ &\quad - P_{i-1}^{q(2-q)} - P_{i+1}^{q(2-q)} - 2P_i^{q(2-q)} \} , \end{aligned} \quad (4.24)$$

enquanto que no segundo caso,

$$\begin{aligned} \Phi_q = & \frac{k}{2} \frac{q}{1-q} \sum_i \left\{ a^q \{ P_i^{(q-1)(2-q)} [P_{i-1}^{2-q} + P_{i+1}^{2-q}] + P_i^{2-q} [P_{i-1}^{(q-1)(2-q)} + P_{i+1}^{(q-1)(2-q)}] \right. \\ & - P_{i-1}^{q(2-q)} - P_{i+1}^{q(2-q)} - 2P_i^{q(2-q)} \} - a \{ P_i^{q-1} [P_{i-1}^{2-q} + P_{i+1}^{2-q}] + P_i^{2-q} [P_{i-1}^{q-1} + P_{i+1}^{q-1}] \\ & \left. - P_{i-1} - P_{i+1} - 2P_i \} \right\} . \end{aligned} \quad (4.25)$$

Podemos ainda combinar estas duas expressões e obter a taxa de variação total da entropia,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} S_q[P] = \Pi_q - \Phi_q = & \frac{k}{2} \frac{q}{1-q} a \sum_i \left\{ P_i^{q-1} [P_{i-1}^{2-q} + P_{i+1}^{2-q}] + P_i^{2-q} [P_{i-1}^{q-1} + P_{i+1}^{q-1}] \right. \\ & \left. - P_{i-1} - P_{i+1} - 2P_i \right\} . \end{aligned} \quad (4.26)$$

As Eqs. (4.24)–(4.26) expressam a variação temporal da entropia de Tsallis somente em termos das probabilidades $\{P_i(t)\}$, onde a probabilidade de transição da Eq. (4.23) foi considerada como

$$w_{ij}(t) = a(\delta_{i,j+1} + \delta_{i,j-1})P_i^{1-q}(t) . \quad (4.27)$$

Considerando que a taxa de transição acima conduz a uma EFP associada com a mecânica estatística não extensiva [36, 37], as quantidades anteriormente calculadas podem ser relevantes para uma grande variedade de sistemas que exibem o fenômeno de difusão anômala.

c) Entropia de Kaniadakis

A entropia de Kaniadakis pode ser escrita como

$$S_\kappa = -\frac{k}{2\kappa} \sum_i \left(\frac{1}{1+\kappa} [P_i(t)]^{1+\kappa} - \frac{1}{1-\kappa} [P_i(t)]^{1-\kappa} \right) , \quad (4.28)$$

da qual identificamos $\Lambda \equiv I$ e

$$\frac{d\Lambda[Q]}{dQ} = 1 ; \quad g(P_i) = -\frac{1}{2\kappa} \left(\frac{P_i^{1+\kappa}}{1+\kappa} - \frac{P_i^{1-\kappa}}{1-\kappa} \right) ; \quad g'(P_i) = \frac{1}{2\kappa} (P_i^{-\kappa} - P_i^\kappa) , \quad (4.29)$$

onde tem-se que $g''(P_i) = -(P_i^{-\kappa-1} + P_i^{\kappa-1})/2 \leq 0$, logo S_κ é côncava para qualquer $\kappa \in \mathfrak{R}$. Substituindo na equação para a produção de entropia (4.12), obtemos

$$\Pi_\kappa = \frac{k}{2} \sum_{i,j} \left[\left(\frac{(P_i w_{ij})^{-\kappa}}{2\kappa} - \frac{(P_i w_{ij})^\kappa}{2\kappa} \right) - \left(\frac{(P_j w_{ji})^{-\kappa}}{2\kappa} - \frac{(P_j w_{ji})^\kappa}{2\kappa} \right) \right] [P_j w_{ji} - P_i w_{ij}], \quad (4.30)$$

que pode ser reescrita como

$$\Pi_\kappa = \frac{k}{4\kappa} \sum_{ij} [1 + (P_i P_j w_{ij} w_{ji})^\kappa] [(P_i w_{ij})^{-\kappa} - (P_j w_{ji})^{-\kappa}] [P_j w_{ji} - P_i w_{ij}]. \quad (4.31)$$

Neste caso, duas situações são possíveis,

- $\kappa > 0$:

$$\begin{aligned} P_j w_{ji} > P_i w_{ij} &\Rightarrow (P_j w_{ji})^{-\kappa} < (P_i w_{ij})^{-\kappa}; \\ P_j w_{ji} < P_i w_{ij} &\Rightarrow (P_j w_{ji})^{-\kappa} > (P_i w_{ij})^{-\kappa}; \end{aligned}$$

- $\kappa < 0$:

$$\begin{aligned} P_j w_{ji} > P_i w_{ij} &\Rightarrow (P_j w_{ji})^{-\kappa} > (P_i w_{ij})^{-\kappa}; \\ P_j w_{ji} < P_i w_{ij} &\Rightarrow (P_j w_{ji})^{-\kappa} < (P_i w_{ij})^{-\kappa}, \end{aligned}$$

implicando em $\Pi \geq 0$ para qualquer κ real. Para o fluxo de entropia na Eq. (4.11), tem-se que

$$\begin{aligned} \Phi_\kappa &= \frac{k}{4\kappa} \sum_{i,j} \{ [(P_i w_{ij})^{-\kappa} - (P_i w_{ij})^\kappa - P_i^{-\kappa} + P_i^\kappa] - [(P_j w_{ji})^{-\kappa} - (P_j w_{ji})^\kappa - P_j^{-\kappa} + P_j^\kappa] \} \\ &\quad \times [P_j w_{ji} - P_i w_{ij}] \\ &= \frac{k}{4\kappa} \sum_{i,j} \{ (1 - w_{ij}^\kappa) [(P_i w_{ij})^{-\kappa} + P_i^\kappa] - (1 - w_{ji}^\kappa) [(P_j w_{ji})^{-\kappa} + P_j^\kappa] \} \\ &\quad \times [P_j w_{ji} - P_i w_{ij}]. \end{aligned} \quad (4.32)$$

d) Entropia de Hanel-Thurner

Uma forma entrópica bastante geral foi introduzida Hanel-Thurner na Ref. [59] (veja também a

Ref. [60]), a qual depende de dois parâmetros reais, c e d , de tal forma a recuperar como casos particulares muitas entropias encontradas na literatura, com por exemplo, as entropias de BG, Tsallis e Kaniadakis. Esta entropia é expressa em termos de uma função Gamma incompleta,

$$S_{c,d} = \frac{e \sum_i \Gamma(1+d, 1-c \ln P_i)}{1-c+cd} - \frac{c}{1-c+cd}, \quad (4.33)$$

onde e corresponde à constante de Napier, com c e d sendo números reais. Comparando com a Eq. (4.4), tem-se que $\Lambda[Q] = Q$ e

$$g(P_i) = \frac{1}{1-c+cd} [e\Gamma(1+d, 1-c \ln P_i) - cP_i]; \quad (4.34)$$

$$g'(P_i) = \frac{c}{1-c+cd} [(1-c \ln P_i)^d P_i^{c-1} - 1]. \quad (4.35)$$

Pela Eq. (4.12), a contribuição de produção de entropia correspondente é

$$\begin{aligned} \Pi_{c,d} &= \frac{k}{2} \frac{c}{1-c+cd} \sum_{i,j} [(1-c \ln(P_i w_{ij}))^d (P_i w_{ij})^{c-1} - (1-c \ln(P_j w_{ji}))^d (P_j w_{ji})^{c-1}] \\ &\quad \times [P_j w_{ji} - P_i w_{ij}]. \end{aligned} \quad (4.36)$$

Sendo a entropia de Hanel-Thurner na Eq. (4.33) côncava para $d \geq 0$ e $0 < c \leq 1$, enquanto que a sua concavidade depende de combinações particulares destes dois parâmetros na região $d < 0$ e $0 < c \leq 1$ [59, 60], iremos restringir nossa análise ao primeiro caso, para o qual $c/(1-c+cd) \geq 0$. Neste caso, tem-se que

$$\begin{aligned} P_j w_{ji} > P_i w_{ij} &: (P_j w_{ji})^{c-1} < (P_i w_{ij})^{c-1}, \\ &\quad (1-c \ln(P_j w_{ji}))^d < (1-c \ln(P_i w_{ij}))^d, \\ P_j w_{ji} < P_i w_{ij} &: (P_j w_{ji})^{c-1} > (P_i w_{ij})^{c-1}, \\ &\quad (1-c \ln(P_j w_{ji}))^d > (1-c \ln(P_i w_{ij}))^d, \end{aligned} \quad (4.37)$$

levando a $\Pi_{c,d} \geq 0$ para $d \geq 0$ e $0 < c \leq 1$. Já o fluxo de entropia (4.11) torna-se

$$\begin{aligned} \Phi_{c,d} = & \frac{k}{2} \frac{c}{1-c+cd} \sum_{i,j} \{ [1 - c \ln(P_i w_{ij})]^d (P_i w_{ij})^{c-1} - [1 - c \ln(P_j w_{ji})]^d (P_j w_{ji})^{c-1} \\ & - [1 - c \ln P_i]^d P_i^{c-1} + [1 - c \ln P_j]^d P_j^{c-1} \} [P_j w_{ji} - P_i w_{ij}]. \end{aligned} \quad (4.38)$$

d) Entropia de Renyi

A entropia de Renyi é definida como

$$S_q^R = k \frac{\ln \{ \sum_i [P_i(t)]^q \}}{1-q} \quad (q \in \mathfrak{R}), \quad (4.39)$$

da qual tem-se que $\Lambda[Q[P]] = \ln Q[P]/(1-q)$, onde $Q[P] = \sum_i P_i^q$. Consequentemente,

$$\frac{d\Lambda[Q]}{dQ} = \frac{1}{(1-q)Q} = \frac{1}{(1-q) \sum_i P_i^q}; \quad g(P_i) = P_i^q; \quad g'(P_i) = q P_i^{q-1}. \quad (4.40)$$

A produção de entropia correspondente é dada por

$$\begin{aligned} \Pi_q^R &= \frac{k}{2} \frac{1}{(1-q) \sum_l P_l^q} \sum_{i,j} [q(P_i w_{ij})^{q-1} - q(P_j w_{ji})^{q-1}] [P_j w_{ji} - P_i w_{ij}] \\ &= \frac{k}{2Q[P]} \frac{q}{1-q} \sum_{ij} [(P_i w_{ij})^{q-1} - (P_j w_{ji})^{q-1}] [P_j w_{ji} - P_i w_{ij}]. \end{aligned} \quad (4.41)$$

Lembrando que $\Lambda[Q]$ é monotonamente crescente somente para $q < 0$, assim como $g''(P_i) = q(q-1)P_i^{q-2}$, a entropia de Renyi é côncava somente $0 < q < 1$, e consequentemente, reproduz resultados fisicamente relevantes, somente neste intervalo. Desta forma, neste intervalo, $q/(1-q) > 0$ e

$$\begin{aligned} P_j w_{ji} > P_i w_{ij} &\Rightarrow (P_j w_{ji})^{q-1} < (P_i w_{ij})^{q-1}; \\ P_j w_{ji} < P_i w_{ij} &\Rightarrow (P_j w_{ji})^{q-1} > (P_i w_{ij})^{q-1}, \end{aligned}$$

ou seja, $\Pi_q^R \geq 0$ para qualquer valor de q pertencente ao intervalo $0 < q < 1$. Pela Eq. (4.11) podemos obter a contribuição do fluxo de entropia,

$$\begin{aligned}
\Phi_q^R &= \frac{k}{2} \frac{1}{(1-q) \sum_l P_l^q} \sum_{i,j} [q(P_i w_{ij})^{q-1} - qP_i^{q-1} - q(P_j w_{ji})^{q-1} - qP_j^{q-1}] [P_j w_{ji} - P_i w_{ij}] \\
&= \frac{k}{2Q[P]} \frac{q}{1-q} \sum_{i,j} [P_i^{q-1}(w_{ij}^{q-1} - 1) - P_j^{q-1}(w_{ji}^{q-1} - 1)] [P_j w_{ji} - P_i w_{ij}]. \quad (4.42)
\end{aligned}$$

É interessante notar que, comparando as Eqs. (4.41) e (4.42) com as Eqs. (4.21) e (4.22), temos as seguintes relações,

$$\Phi_q^R = \frac{1}{\sum_k P_k^q} \Phi_q \quad \text{e} \quad \Pi_q^R = \frac{1}{\sum_k P_k^q} \Pi_q. \quad (4.43)$$

Isto ocorre pois as entropias de Renyi e de Tsallis estão relacionadas da seguinte forma,

$$S_q^R = k \frac{\ln[1 + (1-q)(S_q/k)]}{1-q}, \quad (4.44)$$

levando a

$$\frac{dS_q^R}{dt} = \frac{dS_q^R}{dS_q} \frac{dS_q}{dt} = \frac{1}{\sum_i P_i^q} \frac{dS_q}{dt} = \frac{1}{Q[P]} \frac{dS_q}{dt}. \quad (4.45)$$

4.3 Conclusões e perspectivas

Apresentamos aqui um formalismo complementar ao apresentado no Capítulo 3, analisando a variação temporal de formas entrópicas generalizadas, definidas por meio de probabilidades discretas governadas por uma equação mestra. Obtemos expressões para contribuições de fluxo e produção de entropia para formas entrópicas gerais, estendendo o trabalho anterior para probabilidades discretas. Até onde conhecemos, este tipo de análise só havia sido realizada para a entropia de BG. Mostramos que a produção de entropia é sempre positiva para processos irreversíveis, e que ambas as contribuições tornam-se nulas quando impomos a condição de balanço detalhado, como esperado.

Para ilustrar o formalismo desenvolvido, analisamos alguns exemplos de formas entrópicas, sendo os resultados presentes na literatura para a produção e o fluxo associados a entropia de BG recuperados como um caso particular. De acordo com trabalhos encontrados na literatura [33, 36–38], estas entropias

generalizadas estão associadas a equações mestras introduzindo efeitos não lineares nas probabilidades de transição correspondentes. Portanto, espera-se que a análise apresentada neste capítulo seja aplicável para processos irreversíveis em muitos sistemas físicos dentro do ramo dos sistemas complexos caracterizados por não linearidades, para os quais formas entrópicas generalizadas parecem ser as candidatas adequadas para sua descrição.

Capítulo 5

Produção de entropia em um sistema não extensivo: vórtices interagentes

Iremos abordar aqui uma aplicação do método para o cálculo da produção de entropia proposto no Capítulo 3. Para tal iremos considerar um sistema de partículas interagentes em um movimento superamortecido, o qual tem sido usado na literatura para descrever fenômenos físicos tais como fluxo de vórtices em supercondutores desordenados do tipo II, partículas carregadas em suspensões coloidais e mecanismos físicos dos plasmas empoeirados [25, 61, 62]. Este sistema pode ser descrito a partir da equação de movimento de uma partícula i em um movimento superamortecido, onde podemos desprezar a aceleração ($\vec{a}_i = 0$), em um meio com coeficiente de atrito η , dada por

$$\begin{aligned}\vec{F}_i = m_i \vec{a}_i = 0 &= -\eta \vec{v}_i + \vec{F}_i^{pp} + \vec{F}_i^{ext} \\ \eta \vec{v}_i &= \vec{F}_i^{pp} + \vec{F}_i^{ext} \quad (i = 1, 2, \dots, N),\end{aligned}\tag{5.1}$$

onde \vec{v}_i representa a velocidade da partícula i , $\eta \vec{v}_i$ a força de atrito, \vec{F}_i^{pp} a força interna resultante da interação entre as partículas, denotando as contribuições das demais partículas, e \vec{F}_i^{ext} uma força externa. As interações partícula-partícula são repulsivas e radialmente simétricas sendo expressas por

$$\vec{F}_i^{pp} = \frac{f_0}{2} \sum_{j \neq i} K_1(r_{ij}/\lambda) \hat{r}_{ij},\tag{5.2}$$

onde $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ é a distância entre as partículas i e j , e $\hat{r}_{ij} = (\vec{r}_i - \vec{r}_j)/r_{ij}$ o vetor unitário definido ao longo do eixo que liga as partículas. Além disso, K_1 é a função de Bessel modificada do tipo 2 de 1ª ordem, f_0 é uma constante positiva com unidades de força e λ é o comprimento de penetração

de London, que define uma distância característica do sistema. Consideraremos a força externa \vec{F}_i^{ext} associada a um potencial externo confinante, que terá o papel de desacelerar as partículas levando-as a um estado estacionário após um tempo suficientemente longo.

A EFP associada a este sistema pode ser obtida via um procedimento conhecido como aproximação de “*coarse-graining*”, que consiste em olhar o sistema em uma escala maior que os intervalos discretos, considerando as variáveis como contínuas. Com o intuito de ilustrar tal procedimento, introduzimos a seguinte equação de continuidade,

$$\frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot \vec{J}, \quad (5.3)$$

onde $\rho(\vec{r}, t)$ é a densidade local de partículas no tempo t , e $\vec{J} = \rho(\vec{r}, t)\vec{v}$ é a densidade de corrente. Assumindo que a densidade local de partículas varia suavemente na escala da interação, podemos utilizar a aproximação $\rho(\vec{r}, t) \approx \rho(0, t) + \vec{r} \cdot \vec{\nabla} \rho(\vec{r}, t)$, obtida por meio de uma expansão em série de Taylor considerando somente termos de primeira ordem. Deste modo, podemos reescrever a equação 5.2 como,

$$\vec{F}^{pp} = \frac{f_0}{2} \int d^2r \rho(\vec{r}, t) K_1(r/\lambda) \hat{r} \approx \frac{f_0}{2} \int d^2r [\vec{r} \cdot \vec{\nabla} \rho(\vec{r}, t)] K_1(r/\lambda) \hat{r}. \quad (5.4)$$

Lembrando que, sendo \vec{F}^{pp} radialmente simétrica, a integral envolvendo o termo $\rho(0, t)$ é nula. Uma vez que a variação da densidade é muito pequena dentro do intervalo característico da força, podemos aproximar a equação anterior por,

$$\vec{F}^{pp} \approx a \vec{\nabla} \rho(\vec{r}, t); \quad a = \pi \int_0^\infty dr r^2 f_0 K_1(r/\lambda), \quad (5.5)$$

que, resolvendo a integral, fornece $a = 2\pi f_0 \lambda^3$.

Investigamos neste trabalho o movimento de partículas em uma caixa bidimensional de comprimento L_x e altura L_y sob a ação de uma força externa na direção x , $\vec{F}^{ext} = -A(x)\hat{x}$. Deste modo, pode-se assumir que a concentração é apenas fracamente dependente na coordenada transversal y , ou seja $\rho(\vec{r}, t) \approx \rho(x, t)$. Portanto, a Eq. (5.3) pode ser reescrita como,

$$\eta \frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \rho(x, t) \left[a \frac{\partial \rho(x, t)}{\partial x} - A(x) \right] \right\}, \quad (5.6)$$

que é uma equação de Fokker-Planck em termos da densidade $\rho(x, t)$. Definindo a probabilidade $P(x, t) = (L_y/N)\rho(x, t)$, a Eq. (5.6) leva a seguinte EFP não linear [16, 17, 25]

$$\eta \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial[A(x)P(x, t)]}{\partial x} + 2D \frac{\partial}{\partial x} \left\{ [\lambda P(x, t)] \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \right\}, \quad (5.7)$$

onde $D = N\pi f_0 \lambda^2 / L_y$, e comparando com a EFP não linear apresentada nos capítulos anteriores, identificamos $\Psi[P(x, t)] = P(x, t)$ e $\Omega[P(x, t)] = 2\lambda P(x, t)$. Esta equação representa um caso particular da EFP não linear usualmente considerada na mecânica estatística não extensiva [18]; desta forma, conhecemos a solução analítica para a evolução temporal da distribuição de probabilidades para condição inicial $P(x, 0) = \delta(x)$ e uma força externa harmônica $A(x) = -\alpha x$ ($\alpha > 0$) [27, 28],

$$P(x, t) = B(t)[1 - \beta(t)x^2]_+, \quad (5.8)$$

onde $[y]_+ = y$ para $y > 0$, sendo nulo em caso contrário. Podemos identificar a solução acima como uma q -gaussiana com $q = 0$. Além disso, a distribuição na Eq. (5.8) apresenta um suporte compacto no intervalo $[-\bar{x}(t), \bar{x}(t)]$, onde $\bar{x}(t) = \beta^{-1/2}(t)$. Para garantir a normalização da probabilidade para qualquer tempo t , os parâmetros dependentes do tempo $B(t)$ e $\beta(t)$ devem estar diretamente relacionados com seus valores em um tempo de referência t_0 ,

$$\frac{\beta(t)}{\beta(t_0)} = \left[\frac{B(t)}{B(t_0)} \right]^2. \quad (5.9)$$

Para a distribuição Eq. (5.8), obtém-se

$$B(t)\beta(t) = a_0[1 + a_1 e^{-3\alpha t}]^{-1}; \quad a_0 = \frac{\alpha}{4D\lambda}; \quad a_1 = \frac{\alpha}{4D\lambda\beta(t_0)B(t_0)} - 1. \quad (5.10)$$

Desta forma, dados valores para α , D , $B(t_0)$ e $\beta(t_0)$, é possível obter os parâmetros com dependência temporal $B(t)$, $\beta(t)$ e, conseqüentemente, $\bar{x}(t)$, utilizando as Eqs. (5.8) e (5.10).

Conforme discutido anteriormente, sabemos que a entropia e a EFP estão relacionadas via teorema H por meio da seguinte expressão

$$-\frac{d^2g}{dP^2} = \frac{\Omega[P]}{\Psi[P]}, \quad (5.11)$$

onde consideramos $\Lambda \equiv I$ na Eq. (2.52). Para o caso da Eq. (5.7), onde $\Psi[P(x, t)] = P(x, t)$ e $\Omega[P(x, t)] = 2\lambda P(x, t)$, a forma da entropia correspondente é

$$S_2[P] = k \left\{ 1 - \lambda \int_{-\bar{x}(t)}^{+\bar{x}(t)} dx [P(x, t)]^2 \right\}. \quad (5.12)$$

Durante a prova do teorema H utilizando uma EFP não linear, relacionamos o parâmetro θ (presente na definição da energia livre) com o coeficiente de difusão D (da EFP não linear), tal que

$$k\theta \equiv D = \frac{N\pi f_0 \lambda^2}{L_y} = n\pi f_0 \lambda^2. \quad (5.13)$$

Desta equação tem-se que a quantidade $k\theta$, que possui dimensão de energia está diretamente relacionada com a densidade $n = N/L_y$ e a interação entre os vórtices. No caso do sistema de vórtices em um supercondutor do tipo II, a densidade n pode ser controlada experimentalmente [63, 64], possibilitando a variação da temperatura θ . Além disso, como mostrado na Ref. [65], os valores de θ em um supercondutor do tipo II são, de modo geral, muito maiores do que a temperatura ambiente ($\theta \gg T$), de modo que o ruído térmico pode ser desprezado ($T/\theta \simeq 0$). Neste caso, certas propriedades termodinâmicas, como por exemplo a entropia e o calor específico, tornam-se desprezíveis utilizando o formalismo de BG da mecânica estatística. No entanto, como mostrado na Ref. [16], é possível verificar a terceira lei da termodinâmica no limite $T \rightarrow 0$, onde $S_{BG} \rightarrow 0$, mantendo a entropia generalizada $S_2 > 0$.

Neste trabalho¹ estamos interessados em analisar a produção e o fluxo da entropia S_2 associada ao sistema físico definido anteriormente para diferentes valores da densidade linear n , desprezando o ruído térmico (trabalho submetido para publicação segundo Ref. [66]). Para comparar os resultados analíticos e numéricos, considerou-se nas simulações uma condição inicial semelhante à utilizada na resolução da Eq. (5.7), a qual leva a solução na Eq. (5.8). O processo irreversível investigado consiste na expansão de vórtices em um caixa de dimensões L_x e L_y . No tempo $t = 0$, as partículas encontram-se aleatoriamente distribuídas em uma região muito pequena do espaço em torno de $x = 0$, que pode ser considerada uma aproximação razoável para uma distribuição tipo delta de Dirac. Para tempos pequenos, devido às grandes interações repulsivas, as partículas movem-se rapidamente a partir da região central da caixa.

¹Realizado em conjunto com o colega Maurício de Souza Ribeiro, o qual efetuou as simulações de dinâmica molecular correspondentes.

À medida que o sistema evolui, o potencial harmônico passa a ter um papel importante fazendo com que as partículas desacelerem. Para tempos suficientemente longos, as forças repulsivas e confinantes se equilibram, conduzindo ao estado estacionário. Durante as expansões, espera-se que $\Pi > 0$ e $\Phi \neq 0$, e à medida que o sistema se aproxima do estado estacionário $\Pi, \Phi \rightarrow 0$. Na sequência apresentaremos os resultados teóricos obtidos para este sistema e então compararemos com os resultados numéricos obtidos via simulações de dinâmica molecular.

5.1 Produção e fluxo de entropia

Por simplicidade iremos escrever a Eq. (5.7) na forma de uma equação de continuidade [66],

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial J(x, t)}{\partial x}, \quad (5.14)$$

onde

$$J(x, t) = \frac{1}{\eta} \left\{ A(x)P(x, t) - 2\lambda DP(x, t) \left[\frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \right] \right\}. \quad (5.15)$$

Além disso, assumimos as seguintes condições de contorno

$$P(x, t)|_{x=\pm\bar{x}} = 0, \quad \left. \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \right|_{x=\pm\bar{x}} = \mp\xi(t) \quad (\xi(t) > 0), \quad (5.16)$$

de modo que, para a distribuição dada pela Eq. (5.8) no intervalo $[-\bar{x}(t), \bar{x}(t)]$ temos

$$\begin{aligned} \Psi[P(x, t)]|_{x=\pm\bar{x}} &= P(x, t)|_{x=\pm\bar{x}} = 0, \\ \Omega[P(x, t)]|_{x=\pm\bar{x}} &= 2\lambda P(x, t)|_{x=\pm\bar{x}} = 0, \\ \left. \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \right|_{x=\pm\bar{x}} &= \mp\xi(t), \quad \xi(t) = 2B(t)\beta(t)\bar{x} \\ J(x, t)|_{x=\pm\bar{x}} &= 0. \end{aligned} \quad (5.17)$$

Utilizando estas condições de contorno é possível mostrar que a EFP dada pelas Eqs. (5.14) e (5.15), associada à forma entrópica (5.12), conduz às seguintes expressões para o fluxo e a produção de entropia ²,

$$\Phi = \frac{k}{D} \int_{-\bar{x}}^{+\bar{x}} dx A(x) J(x, t), \quad (5.18)$$

e

$$\Pi = \eta \frac{k}{D} \int_{-\bar{x}}^{+\bar{x}} dx \frac{[J(x, t)]^2}{P(x, t)} \geq 0, \quad (5.19)$$

semelhantes àquelas apresentadas no Capítulo 3. Para o cálculo da produção e do fluxo de entropia no sistema de vórtices, $J(x, t)$ é dado pela Eq. (5.15), e desta forma a produção de entropia é escrita como

$$\begin{aligned} \Pi &= \eta \frac{k}{D} \int_{-\bar{x}}^{+\bar{x}} dx \frac{1}{\eta^2} \left[A(x) P(x, t) - 2\lambda D P(x, t) \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \right]^2 \frac{1}{P(x, t)} \\ &= \frac{1}{\eta} \frac{k}{D} \int_{-\bar{x}}^{+\bar{x}} dx \left[A^2(x) P(x, t) - 4\lambda D A(x) P(x, t) \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \right. \\ &\quad \left. + 4\lambda^2 D^2 P(x, t) \left(\frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \right)^2 \right]. \end{aligned} \quad (5.20)$$

Lembrando que $A(x) = -\alpha x$ ($\alpha \geq 0$), e $P(x, t)$ é dado pela Eq. (5.8), tal que $\partial P(x, t)/\partial x = -2B(t)\beta(t)x$, com $x \leq \beta^{-1/2}(t)$, a Eq. (5.20) pode ser escrita como,

$$\begin{aligned} \Pi &= \frac{1}{\eta} \frac{k}{D} \int_{-\bar{x}}^{+\bar{x}} dx \left\{ (-\alpha x)^2 B(t) [1 - \beta(t)x^2] - 4\lambda D (-\alpha x) B(t) [1 - \beta(t)x^2] (-2B(t)\beta(t)x) \right. \\ &\quad \left. + 4\lambda^2 D^2 B(t) [1 - \beta(t)x^2] (-2B(t)\beta(t)x)^2 \right\}. \end{aligned} \quad (5.21)$$

Resolvendo a integral, obtemos

²Para mais detalhes, veja o Apêndice B.

$$\begin{aligned}
\Pi &= \frac{1}{\eta D} k \left\{ \frac{2\alpha^2 B(t)}{15} [3(1 - \beta(t)\bar{x}^2) + 2]\bar{x}^3 - \frac{16\alpha\lambda DB^2(t)\beta(t)}{15} [3(1 - \beta(t)\bar{x}^2) + 2]\bar{x}^3 \right. \\
&\quad \left. + \frac{32\lambda^2 D^2 B^3(t)\beta^2(t)}{15} [3(1 - \beta(t)\bar{x}^2) + 2]\bar{x}^3 \right\} \\
&= \frac{1}{\eta D} k 2B(t)[\alpha - 4\lambda DB(t)\beta(t)]^2 \frac{[3(1 - \beta(t)\bar{x}^2) + 2]\bar{x}^3}{15}. \tag{5.22}
\end{aligned}$$

Como $P(\pm\bar{x}, t) = B(t)[1 - \beta(t)\bar{x}^2] = 0$, tem-se que $1 - \beta(t)\bar{x}^2 = 0$. Logo,

$$\Pi = \frac{4}{15} \frac{kB(t)[\alpha - 4\lambda DB(t)\beta(t)]^2}{\eta D} \bar{x}^3 \geq 0. \tag{5.23}$$

Utilizando $\beta(t)\bar{x}^2 = 1$, a Eq. (5.23) pode ser reescrita de duas formas, ou seja, eliminando $\beta(t)$,

$$\Pi = \frac{4}{15} \frac{kB(t)}{\eta D} \frac{[\alpha\bar{x}^2 - 4\lambda DB(t)]^2}{\bar{x}} \geq 0, \tag{5.24}$$

ou ainda, eliminando \bar{x} [66],

$$\Pi = \frac{4}{15} \frac{kB(t)\sqrt{\beta(t)}}{\eta D} \left[\frac{\alpha}{\beta(t)} - 4\lambda DB(t) \right]^2 \geq 0. \tag{5.25}$$

O fluxo de entropia para o sistema de vórtices é obtido substituindo a Eq. (5.15) na Eq. (5.18),

$$\begin{aligned}
\Phi &= \frac{1}{\eta D} k \int_{-\bar{x}}^{+\bar{x}} dx \left[A^2(x)P(x, t) - 2\lambda DA(x)P(x, t) \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \right] \\
&= \frac{1}{\eta D} k \int_{-\bar{x}}^{+\bar{x}} dx \{ (-\alpha x)^2 B(t)[1 - \beta(t)x^2] - 2\lambda D(-\alpha x)[-2B(t)\beta(t)x]B(t)[1 - \beta(t)x^2] \} \\
&= \frac{1}{\eta D} k \int_{-\bar{x}}^{+\bar{x}} dx \alpha B(t) \{ \alpha - 4\lambda DB(t)\beta(t) \} [x^2 - \beta(t)x^4] \tag{5.26}
\end{aligned}$$

Resolvendo a integral e utilizando $1 - \beta(t)\bar{x}^2 = 0$, tem-se que,

$$\begin{aligned}
\Phi &= 2\frac{1}{\eta} \frac{k}{D} \alpha B(t) \{\alpha - 4\lambda DB(t)\beta(t)\} \frac{[3(1 - \beta(t)\bar{x}^2) + 2]\bar{x}^3}{15} \\
&= \frac{4}{15} \frac{k\alpha B(t)[\alpha - 4\lambda DB(t)\beta(t)]}{\eta D} \bar{x}^3 .
\end{aligned} \tag{5.27}$$

A equação para o fluxo de entropia também pode ser reescrita de duas formas diferentes, dado que $\beta(t)\bar{x}^2 = 1$. A primeira, eliminando $\beta(t)$,

$$\Phi = \frac{4}{15} \frac{k\alpha B(t)}{\eta D} [\alpha\bar{x}^2 - 4\lambda DB(t)]\bar{x} , \tag{5.28}$$

e a segunda eliminando \bar{x} [66],

$$\Phi = \frac{4}{15} \frac{k\alpha B(t)}{\eta D \sqrt{\beta(t)}} \left[\frac{\alpha}{\beta(t)} - 4\lambda DB(t) \right] . \tag{5.29}$$

Como vimos no Capítulo 3, a potência dissipada devido a uma força conservativa está diretamente relacionada com o fluxo de entropia Φ . Portanto, pode-se utilizar a Eq. (5.28) ou a Eq. (5.29) para obter a potência dissipada pela força $A(x) = -\alpha x$ por meio da relação

$$\mathcal{P} = \frac{D}{k} \Phi . \tag{5.30}$$

Outro resultado interessante é a variação total da entropia no sistema,

$$\frac{dS_2}{dt} = \Pi - \Phi , \tag{5.31}$$

que pode ser obtida utilizando as Eqs. (5.24) e (5.28) para a produção e o fluxo de entropia, respectivamente,

$$\frac{dS_2}{dt} = \frac{16}{15} \frac{k\lambda B^2(t)}{\eta} \frac{[4\lambda DB(t) - \alpha \bar{x}^2]}{\bar{x}}. \quad (5.32)$$

Da mesma maneira, utilizando as expressões para Π e Φ onde eliminamos o parâmetro \bar{x} , Eqs. (5.25) e (5.29) respectivamente, tem-se [66],

$$\frac{dS_2}{dt} = \frac{16}{15} \frac{k\lambda B^2(t) \sqrt{\beta(t)}}{\eta} \left[4\lambda DB(t) - \frac{\alpha}{\beta(t)} \right]. \quad (5.33)$$

Na sequência exibiremos figuras das grandezas calculadas acima em função do tempo e compararemos estes resultados analíticos obtidos para as taxa de produção e o fluxo de entropia, bem como a variação temporal dS_2/dt , com os resultados numéricos obtidos via simulações de dinâmica molecular.

5.2 Resultados numéricos

Iremos agora confrontar os resultados analíticos para a produção, o fluxo e a variação temporal total da entropia apresentados na seção anterior com os resultados obtidos a partir de simulações de dinâmica molecular; este procedimento consiste na integração numérica das equações de movimento para todas as N partículas interagindo de acordo com a Eq. (5.1). A simulação consiste em uma caixa bidimensional com comprimento $L_x = 280\lambda$ e altura $L_y = 20\lambda$, onde λ é o comprimento característico da força de repulsão entre as partículas, sendo L_x escolhido de modo que as partículas nunca encontrem a borda, podendo-se considerar o sistema infinito nesta direção. Além disso, assume-se condições de contorno periódicas na direção y .

Com o intuito de evitar as dificuldades numéricas decorrentes das interações entre os vórtices, quando os mesmos estão separados por distâncias muito pequenas, substitui-se a condição inicial $P(x, t) = \delta(x)$ por uma distribuição uniforme estreita, considerando que todas as partículas encontram-se aleatoriamente dispersas em uma pequena região em torno de $x = 0$ em $t = 0$. A escolha do parâmetro α está diretamente relacionada com o tempo que o sistema leva para alcançar o estado estacionário, de modo que, o comportamento qualitativo de Π , Φ e dS_2/dt permanece inalterado pela escolha de diferentes valores de α . Os valores de α escolhidos para as simulações foram $\alpha = 10^{-3} f_0 \lambda$, associado a um tempo mais longo para alcançar o estado estacionário, e $\alpha = 10^{-2} f_0 \lambda$, o que corresponde a um tempo mais curto para atingir o estado estacionário. Por outro lado, a escolha do parâmetro D está relacionada com a densidade de vórtices $n = N/L_y$, uma vez que D é linearmente proporcional a n e, portanto, ao

parâmetro θ definido pela Eq. (5.13), o qual corresponde à temperatura efetiva no estado estacionário. Usando a Eq. (5.13), a quantidade $2D\lambda$ presente na EFP não linear (5.7), assim como na Eq. (5.15), é dada por $2D\lambda = n(2\pi f_0\lambda^3)$, a qual pode divergir da estimada numericamente. Com o objetivo de ajustar os resultados analíticos com os resultados numéricos usamos $2D\lambda = n[(5,87 \pm 0,02)f_0\lambda^3]$. Esta discordância entre as estimativas teóricas e numéricas (levando a uma discrepância relativa em torno de 7%) é uma consequência direta da aproximação de *coarse-graining* realizada para obter a EFP não linear na Eq. (5.7) [16, 17]. O número de partículas considerado nas simulações foram $N = 4000, 2000$ e 1000 , que levam a três valores distintos para a densidade linear de vórtices, respectivamente $(200/\lambda)$, $(100/\lambda)$, e $(50/\lambda)$, e conseqüentemente, a três valores diferentes da temperatura efetiva θ .

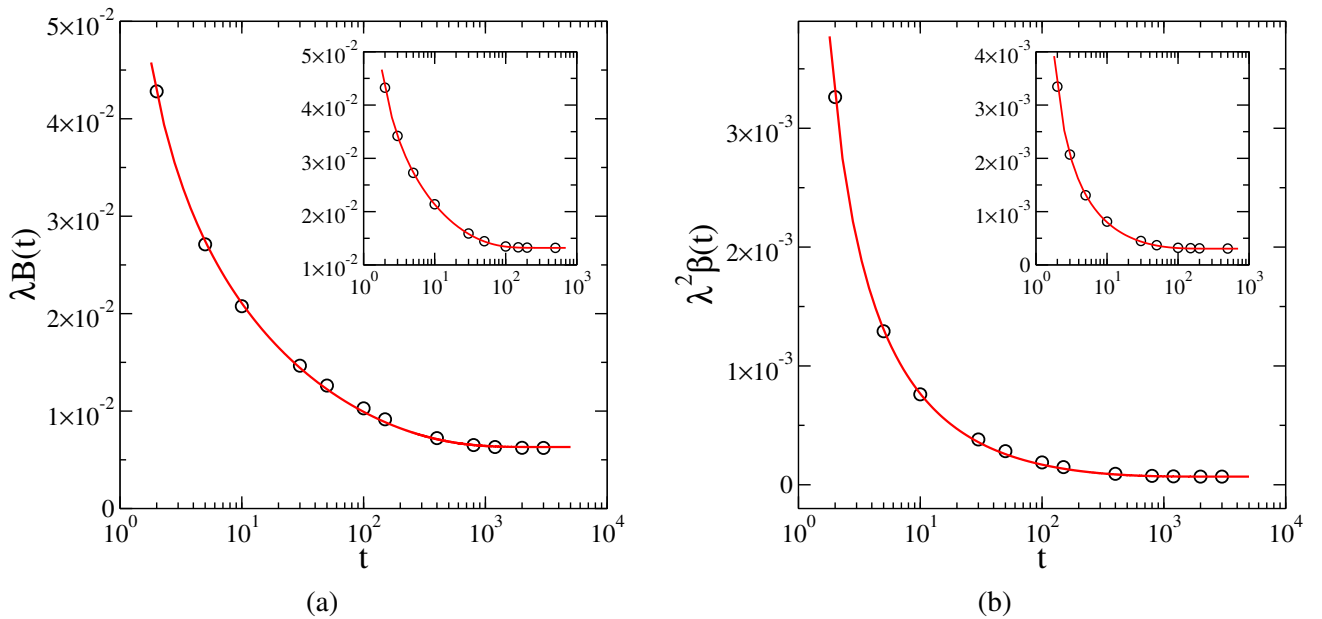


Figura 5.1: Os parâmetros adimensionais $\lambda B(t)$, e $\lambda^2\beta(t)$ da distribuição Eq. (5.8) versus o tempo estão representados em (a) e (b), respectivamente. Os símbolos são os resultados numéricos, enquanto que linhas cheias são os resultados analíticos. Em cada caso, dois valores da constante confinante são considerados, $\alpha = 10^{-3}f_0\lambda$ e $\alpha = 10^{-2}f_0\lambda$ (nas respectivas inserções). A densidade linear de vórtices considerada foi $n = (200/\lambda)$. O tempo é adimensional, medido em termos do passo temporal da dinâmica molecular δt .

Na Fig. 5.1 estão exibidos o comportamento temporal dos parâmetros $B(t)$ [Fig. 5.1(a)] e $\beta(t)$ [Fig. 5.1(b)] da distribuição apresentada na Eq. (5.8) em linear-log [66]. Em cada caso, escolhemos dois valores para a constante α , $\alpha = 10^{-3}f_0\lambda$ e $\alpha = 10^{-2}f_0\lambda$. As linhas cheias correspondem às curvas analíticas e os resultados numéricos estão representados por símbolos. O número de partículas considerado foi $N = 4000$, ou seja, $n = (200/\lambda)$. Podemos ver por meio da Fig. 5.1 que, para o maior valor de α o sistema aproxima-se do estado estacionário mais rapidamente, no entanto, o comportamento qualitativo de $B(t)$ e $\beta(t)$ permanece inalterado para ambos os valores de α .

A corrente de probabilidade $J(x, t)$ versus a posição é exibida na Fig. 5.2 [66]. Na Fig. 5.2(a), representa-se $J(x, t)$ para valores típicos de tempo de evolução. Nota-se que, para todos os tempos

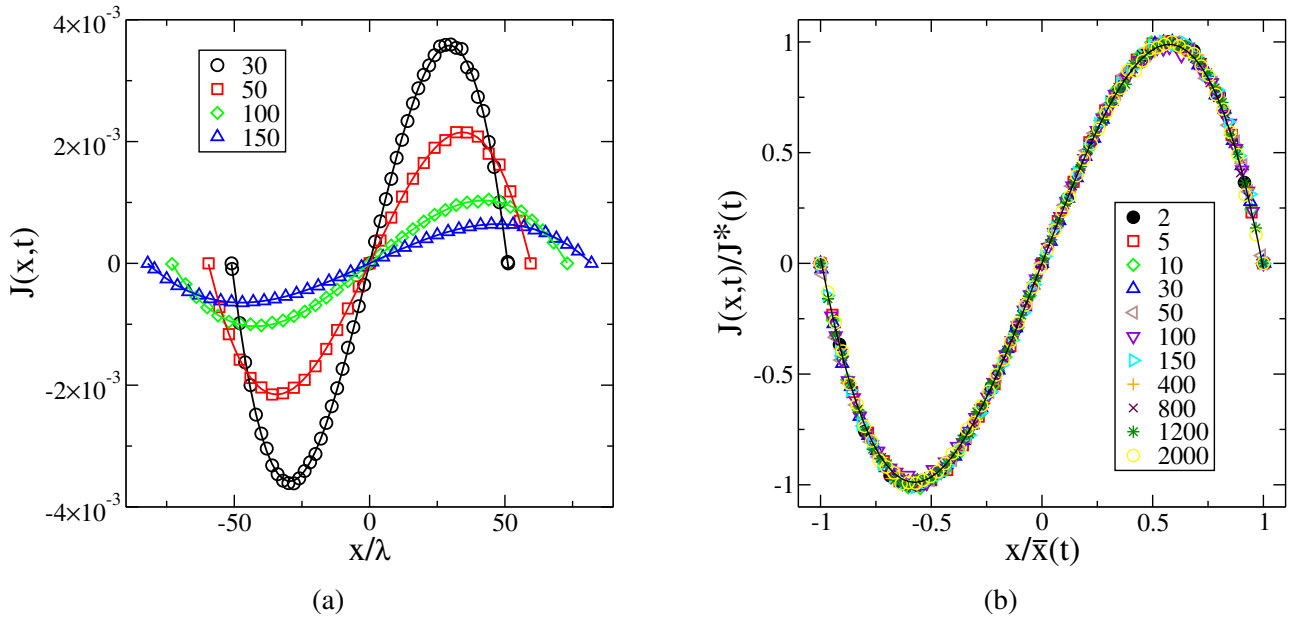


Figura 5.2: (a) A corrente de probabilidade adimensional da Eq. (5.15) é representada versus a posição x (em unidades de λ) para valores típicos do tempo de evolução. Novamente, os resultados numéricos estão representados por símbolos, e os resultados analíticos pelas linhas cheias. (b) A mesma quantidade é apresentada de um modo conveniente onde os dados obtidos para tempos diferentes colapsam em uma única curva universal, onde $J^*(t)$ é o valor máximo de $J(x,t)$ no tempo t . O tempo é adimensional, medido em termos do passo temporal da dinâmica molecular δt .

considerados, a corrente de probabilidade é nula para $x = 0$, o que está de acordo com o esperado, uma vez que $A(x)|_{x=0} = 0$, e $(\partial P(x,t)/\partial x)|_{x=0} = 0$, sendo nula também para $x = \pm \bar{x}(t)$, como imposto pelas condições de contorno (5.17). Pode-se claramente ver na Fig. 5.2(a) a simetria $J(x,t) = -J(-x,t)$ ($\forall t$).

A Fig. 5.2(b) apresenta as curvas mostradas na Fig. 5.2(a), assim como curvas para outros tempos, agora em uma representação conveniente, $J(x,t)/J^*(t)$ versus $x/\bar{x}(t)$, onde $J^*(t)$ é o valor máximo de $J(x,t)$ para cada tempo. É interessante notar que todos os dados obtidos para tempos diferentes colapsam em uma única curva. Esta curva apresenta um valor máximo de $J(x,t)/J^*(t)$ para $x/\bar{x}(t) \approx 0,6$, portanto, tem-se que $(\partial J(x,t)/\partial x)|_{|x/\bar{x}(t)| \approx 0,6} = 0$ para todo t . Os resultados mostrados nas Figs. 5.1 e 5.2 evidenciam a boa concordância entre os resultados das simulações numéricas do sistema de vórtices e os resultados analíticos derivados da EFP não linear (5.7).

A produção de entropia $\Pi(t)$ e o fluxo de entropia $\Phi(t)$ são exibidos como função do tempo na Fig. 5.3 para valores distintos do parâmetro D , obtidos escolhendo três valores para o número total de vórtices, sendo eles $N = 4000$, 2000 e 1000 , que equivalem, pela Eq. (5.13), a $D = 200\pi f_0\lambda$, $D = 100\pi f_0\lambda$ e $D = 50\pi f_0\lambda$, respectivamente [66]. Assim como na Fig. 5.1, foram realizadas simulações para dois valores da constante confinante, $\alpha = 10^{-3}f_0\lambda$ e $\alpha = 10^{-2}f_0\lambda$. Da Fig. 5.3(a) observa-se que $\Pi(t) \geq 0$ para todo o tempo, como esperado, e o estado estacionário é atingido (dentro da nossa precisão numérica) para $(\Pi(t) \approx 10^{-8})$. Como mostrado na Fig. 5.3(b), no processo irreversível em

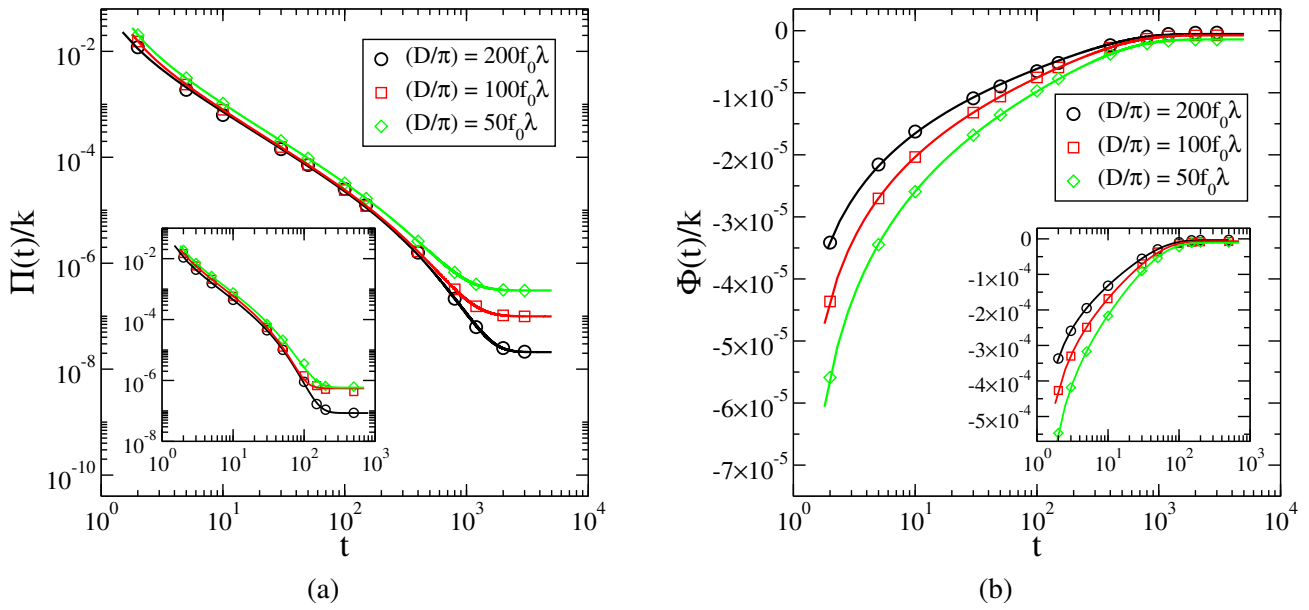


Figura 5.3: (a) A produção de entropia Π e o fluxo de entropia Φ versus o tempo são apresentados. Novamente, os resultados numéricos estão representados por símbolos, e os resultados analíticos pelas linhas cheias. Em cada caso, dois valores da constante confinante são considerados, $\alpha = 10^{-3}f_0\lambda$ e $\alpha = 10^{-2}f_0\lambda$ (nas respectivas inserções). Três valores para o número total de vórtices foram considerados, $N = 4000$, $N = 2000$ e $N = 1000$, que correspondem a três valores distintos do parâmetro D . O tempo é adimensional, medido em termo do passo temporal da dinâmica molecular δt .

análise tem-se que $\Phi(t) \leq 0$; consequentemente, neste caso a Eq. (5.31) pode ser reescrita como,

$$\frac{dS_2}{dt} = \Pi + |\Phi|. \quad (5.34)$$

Portanto, pode-se concluir que a força externa $A(x)$ atua de forma a aumentar a variação temporal da entropia do sistema, gerada por um fluxo de entropia para o interior do sistema. Assim como para $B(t)$ e $\beta(t)$, a constante α não afeta qualitativamente as quantidades $\Pi(t)$ e $\Phi(t)$, apresentadas na Fig. 5.3. A única mudança visível consiste no tempo que o sistema leva para alcançar o estado estacionário; para o maior valor, $\alpha = 10^{-2}f_0\lambda$ (veja as inserções nas figuras), este tempo diminui tipicamente por um fator de 10.

Por fim, analisamos a evolução no tempo da derivada temporal da entropia, bem como a evolução da própria entropia $S_2(t)$, e os resultados estão representados na Fig. 5.4, onde os símbolos correspondem aos resultados numéricos e as linhas cheias, às curvas analíticas [66]. Comparando a Fig. 5.4(a) com as Figs. 5.3(a) e (b), nota-se que o comportamento exibido por $dS_2(t)/dt$ é essencialmente o mesmo exibido por $\Pi(t)$. Na Fig. 5.4(b), pode-se ver que a entropia total do sistema aumenta com o tempo para todos os valores do parâmetro D considerados, até que o sistema atinge o estado estacionário, quando o valor da entropia passa a ser constante e dado por [65, 67],

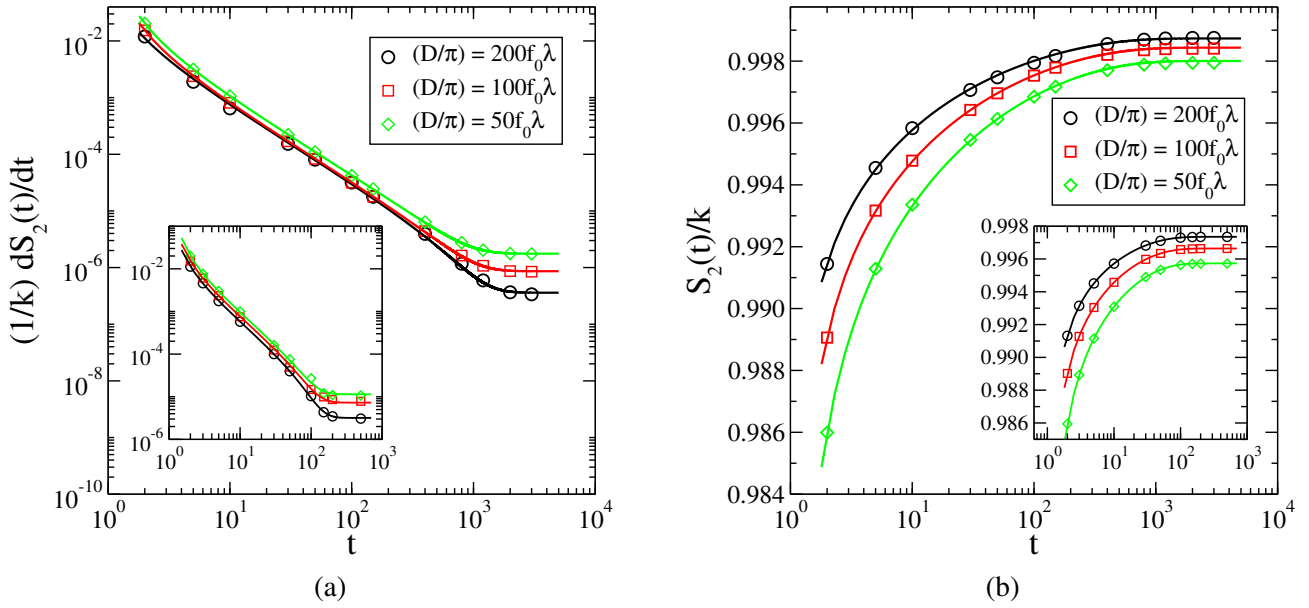


Figura 5.4: A taxa de variação temporal da entropia, bem como a entropia estão representadas como função do tempo. Em cada caso, dois valores da constante confinante são considerados, $\alpha = 10^{-3} f_0 \lambda$ e $\alpha = 10^{-2} f_0 \lambda$ (nas respectivas inserções). Em ambos os casos, três valores distintos do número total de vórtices foram considerados, $N = 4000$, $N = 2000$ e $N = 1000$, correspondendo a três valores distintos do parâmetro D . O tempo é adimensional, medido em termos do passo temporal da dinâmica molecular δt .

$$\frac{S_2^{(est)}}{k} = 1 - \frac{3^{2/3}}{5} \left(\frac{\alpha \lambda^2}{k\theta} \right). \quad (5.35)$$

No entanto, o resultado mais importante que pode-se obter da Fig. 5.4 refere-se à segunda lei da termodinâmica, que pode ser observada como $(dS_2(t)/dt) \geq 0$ na Fig. 5.4(a), e mais claramente com o aumento de $S_2(t)$ na Fig. 5.4(b). Deste modo, a Fig. 5.4 ilustra a segunda lei da termodinâmica para um processo irreversível em um sistema descrito pela forma entrópica da Eq. (5.12), onde os efeitos térmicos foram desprezados ($T \rightarrow 0$).

5.3 Conclusões e perspectivas

Neste capítulo apresentamos uma aplicação do método proposto no Capítulo 3 em um modelo de vórtices supercondutores em um movimento superamortecido, identificado por uma EFP não linear. O sistema foi estudado em um regime tal que os efeitos térmicos podem ser desprezados e, desta forma, as contribuições da entropia de BG puderam ser desconsideradas. Todos os resultados analíticos obtidos utilizando o método proposto foram comparados com os resultados numéricos encontrados via simula-

ções de dinâmica molecular deste sistema, apresentando uma boa concordância. Ambas contribuições da derivada temporal da entropia foram analisadas, ou seja, as taxas de produção e fluxo de entropia. Além disso, mostrou-se que a segunda lei da termodinâmica é verificada também neste sistema.

Capítulo 6

Generalização do modelo da urna de Ehrenfest

Uma das explicações mais brilhantes sobre a natureza do teorema H foi apresentada por meio do modelo da urna introduzido por Paul e Tatiana Ehrenfest em 1907 [44], fornecendo uma interpretação estatística para a irreversibilidade. Este modelo consiste em duas urnas, A e B , e N bolas distintas, numeradas de 1 a N , distribuídas nestas duas urnas. A cada instante de tempo s , um número inteiro entre 1 e N é aleatoriamente sorteado e a bola correspondente a este número é trocada de urna. Apesar deste modelo ser bastante simples, foi utilizado como um modelo de troca de calor entre dois corpos com diferentes temperaturas no início do século XX, onde as temperaturas foram simbolizadas pelo número de bolas em cada urna, e as trocas de calor aconteciam por meio de um processo aleatório [68].

Sejam $N_A(s)$ e $N_B(s)$ o número de bolas em cada uma das urnas no tempo s , de forma que $N_A(s) + N_B(s) = N$ ($\forall s$), e $P(l, s)$ a probabilidade de encontrar $N_A(s) = l$ bolas na urna A no tempo s (e consequentemente, $N_B(s) = N - l$ bolas na urna B). Como mostrado no Capítulo 2, este sistema é governado pela seguinte equação mestra,

$$P(l, s + 1) = \frac{l + 1}{N} P(l + 1, s) + \frac{N - l + 1}{N} P(l - 1, s) . \quad (6.1)$$

Como um estado com l bolas na urna A pode ser alcançado somente movendo uma bola desta urna para a urna B ($N_A: l + 1 \rightarrow l$), ou movendo uma bola da urna B para urna A ($N_A: l - 1 \rightarrow l$), de modo que as probabilidades de transição que aparecem no primeiro e segundo termo do lado direito da equação mestra são dadas respectivamente pelas frações de bolas nas urnas A e B no tempo s , $(l + 1)/N$ e $[N - (l - 1)]/N$.

Conforme mostramos no Capítulo 2, uma EFP linear associada a este modelo pode ser obtida via aproximações da equação mestra correspondente. Esta equação mestra, definida pela Eq. (6.1), pode ser reescrita como

$$NP(l, s + 1) = l[P(l + 1, s) - P(l - 1, s)] + [P(l + 1, s) + P(l - 1, s)] + NP(l - 1, s) . \quad (6.2)$$

Podemos considerar o limite contínuo introduzindo a seguinte mudança de variáveis,

$$x = \sqrt{\frac{2D}{N}} \left(l - \frac{N}{2} \right), \quad t = \frac{s}{N} \quad \Rightarrow \quad \Delta x = \sqrt{\frac{2D}{N}}, \quad \Delta t = \frac{1}{N}, \quad (6.3)$$

e definindo $P(x, t) = NP(l, s)$ como a probabilidade de encontrar uma bola em uma dada “posição” x no tempo t . Expandindo a Eq. (6.2) e mantendo somente termos até a ordem $1/N$, obtém-se a seguinte EFP linear [68, 69]

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = 2 \frac{\partial}{\partial x} [xP(x, t)] + D \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2}, \quad (6.4)$$

a qual pode ser associada com um passeio aleatório na presença de um potencial confinante $\phi(x) = x^2$, ou seja, sujeito a uma força restauradora $A(x) = -[d\phi(x)/dx] = -2x$.

Conforme discutido anteriormente, sabe-se que o modelo da urna de Ehrenfest da Eq. (6.1) está diretamente relacionado com a entropia de BG [70], sendo o mesmo utilizado para reforçar o teorema H de Boltzmann. Além disso, que a EFP linear definida pela Eq. (6.4) tem como solução uma distribuição gaussiana, cuja variância é $\langle x^2 \rangle \sim t$ (para tempos suficientemente curtos), típico de um processo de difusão linear [2]. Sabe-se também que o limite de tempo longo desta distribuição coincide com a distribuição obtida quando maximizamos a entropia de BG. Portanto, vemos claramente que a EFP linear, a distribuição Gaussiana, a difusão linear e a entropia de BG estão intimamente relacionados com os eventos não correlacionados presentes neste modelo.

Neste capítulo iremos propor uma modificação no modelo da urna de Ehrenfest da Eq. (6.1), onde não linearidades são introduzidas nas probabilidades de transição (trabalho submetido segundo Ref. [71]), seguindo um procedimento semelhante ao realizado nas Refs. [36, 37], onde EFPs não lineares foram obtidas via aproximações em uma equação mestra. Muitas generalizações do modelo da urna de Ehrenfest foram propostas na literatura, como por exemplo nas Refs. [70, 72–74], no entanto, até onde temos conhecimento, nenhuma delas foi associada a uma EFP não linear. Sabe-se que as EFPs não lineares são fortes candidatas para explicarem uma vasta gama de processos, principalmente aqueles associados ao fenômeno da difusão anômala [14, 18, 27, 28, 33, 38, 40–42], levando a um crescente interesse no estudo de EFPs não lineares. Portanto, generalizações do modelo da urna de Ehrenfest que incorporem tais efeitos não lineares tornaram-se de grande importância. Na sequência definiremos uma modificação no modelo de urna de Ehrenfest, introduzindo não linearidades nas taxas de transição da equação mestra, de modo que uma EFP não linear e sua forma entrópica correspondente poderão ser obtidas quando tomarmos o limite contínuo. Discutiremos também o fenômeno de produção de entropia, obtendo as expressões para a produção e o fluxo de entropia correspondentes ao modelo em análise. Na Sec. 6.3, apresentaremos a solução estacionária e de equilíbrio, analisando alguns casos particulares.

6.1 Modelo da urna de Ehrenfest não linear

Definiremos a seguinte modificação do modelo da urna de Ehrenfest [71],

$$P(l, s + 1) = W_{l+1,l}[P]P(l + 1, s) + W_{l-1,l}[P]P(l - 1, s), \quad (6.5)$$

onde $W_{l+1,l}[P]$ e $W_{l-1,l}[P]$ são as probabilidades de removermos uma bola da urna A ($l + 1 \rightarrow 1$), ou de adicionarmos uma bola na urna A ($l - 1 \rightarrow 1$), respectivamente. Uma vez que estas probabilidades de transição apresentam uma dependência na probabilidade de ocupação, P , elas não correspondem mais a eventos não correlacionados. Como veremos, as taxas de transição consideradas neste modelo são bastante gerais, de modo que poderemos recuperar alguns casos de particulares de interesse. Definimos tais taxas como [71],

$$W_{l+1,l}[P] = \frac{(l + 1) + w_{l+1,l}[P]}{N}, \quad W_{l-1,l}[P] = \frac{N - (l - 1) + w_{l-1,l}[P]}{N}, \quad (6.6)$$

onde

$$w_{l\pm 1,l}[P] = c_1 P^{\mu-1}(l \pm 1, s) + c_2 P^{\nu-1}(l, s) - c_2 P^{\nu-2}(l \pm 1, s)P(l, s) - c_1 P^{-1}(l \pm 1, s)P^\mu(l, s). \quad (6.7)$$

É importante ressaltar que as constantes adimensionais c_1 e c_2 e expoentes μ e ν devem assumir valores reais tais que as probabilidades de transição satisfaçam $0 \leq W_{l+1,l}[P] \leq 1$ e $0 \leq W_{l-1,l}[P] \leq 1$. Por meio da análise das Eqs. (6.6) e (6.7), vê-se que o caso linear pode ser recuperado tomando os seguintes casos particulares: (i) $c_1 = c_2 = 0$; (ii) c_1 e c_2 são não nulos, e os expoentes $\mu = 0$ e $\nu = 2$. Esta dependência nas taxas de transição com a probabilidade de ocupação dada pela Eq. (6.7) é semelhante àquela introduzida na equação mestra nas Refs. [36, 37], e conduzem a uma EFP não linear bastante geral, como veremos mais adiante. Cada um dos termos da Eq. (6.7) atua de modo a aumentar ou diminuir as probabilidades de transição $W_{l\pm 1,l}[P]$, dependendo da probabilidade de ocupação de cada urna. Considerando ambas as constantes c_1 e c_2 positivas, o termo $c_1 P^{\mu-1}(l + 1, s)$ aumenta (diminui) a probabilidade transição $W_{l+1,l}[P]$ para $0 < \mu < 1$ ($\mu > 1$). Por outro lado, o termo $c_2 P^{\nu-1}(l, s)$ contribui para manter o mesmo número de bolas (mudar o número de bolas) se $0 < \nu < 1$ ($\nu > 1$) em ambas as probabilidades de transição $W_{l\pm 1,l}[P]$. Estes efeitos aparecem combinados nos outros dois termos da Eq. (6.7), ou seja, $c_2 P^{\nu-2}(l \pm 1, s)P(l, s)$ e $c_1 P^{-1}(l \pm 1, s)P^\mu(l, s)$. Contribuições como as encontradas na Eq. (6.7) podem ser relevantes em muitos sistemas complexos, onde encontramos correlações fortes e/ou interações de longo alcance, como aqueles citados na Ref. [36].

Nosso interesse agora é encontrar uma EFP não linear associada à equação mestra da Eq. (6.5). Para isto, seguiremos o mesmo procedimento adotado para o caso linear, de modo que esta equação pode ser reescrita como,

$$\begin{aligned} NP(l, s + 1) = & l[P(l + 1, s) - P(l - 1, s)] + [P(l + 1, s) + P(l - 1, s)] \\ & + NP(l - 1, s) + [w_{l+1,l}P(l + 1, s) + w_{l-1,l}P(l - 1, s)]. \end{aligned} \quad (6.8)$$

Comparando com a equação mestra do modelo da urna de Ehrenfest padrão definido pela Eq. (6.2), verifica-se que foi adicionado o termo $[w_{l+1,l}P(l + 1, s) + w_{l-1,l}P(l - 1, s)]$, onde foram introduzidas as não linearidades. Substituindo as probabilidades de transição (6.7) na equação acima tem-se,

$$\begin{aligned} NP(l, s + 1) = & l[P(l + 1, s) - P(l - 1, s)] + [P(l + 1, s) + P(l - 1, s)] + NP(l - 1, s) \\ & + c_1[P^\mu(l + 1, s) + P^\mu(l - 1, s)] + c_2P^{\nu-1}(l, s)[P(l + 1, s) + P(l - 1, s)] \\ & - c_2P(l, s)[P^{\nu-1}(l + 1, s) + P^{\nu-1}(l - 1, s)] - 2c_1P^\mu(l, s). \end{aligned} \quad (6.9)$$

Usando a mesma mudança de variáveis apresentada na Eq. (6.3), e expandindo em série de Taylor, obtemos

$$\begin{aligned} P(x, t) + \frac{1}{N} \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = & \frac{2}{N} \left(\sqrt{\frac{N}{2D}}x + \frac{N}{2} \right) \sqrt{\frac{2D}{N}} \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} + \frac{2}{N} P(x, t) + P(x, t) \\ & - \sqrt{\frac{2D}{N}} \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} + \frac{D}{N} \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2} + a \left[P^\mu(x, t) + \frac{D}{N} \frac{\partial^2 P^\mu(x, t)}{\partial x^2} \right] \\ & + bP^{\nu-1}(x, t) \left[P(x, t) + \frac{D}{N} \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2} \right] \\ & - bP(x, t) \left[P^{\nu-1}(x, t) + \frac{D}{N} \frac{\partial^2 P^{\nu-1}(x, t)}{\partial x^2} \right] - aP^\mu(x, t), \end{aligned} \quad (6.10)$$

onde $a = (2c_1)/N^\mu$ e $b = (2c_2)/N^\nu$ e somente termos até a ordem $1/N$ foram considerados. Após algumas simplificações, obtemos a seguinte EFP não linear [71]

$$\begin{aligned} \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = & 2 \frac{\partial [xP(x, t)]}{\partial x} + D \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2} + aD \frac{\partial^2 P^\mu(x, t)}{\partial x^2} + bDP^{\nu-1}(x, t) \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2} \\ & - bDP(x, t) \frac{\partial^2 P^{\nu-1}(x, t)}{\partial x^2}, \end{aligned} \quad (6.11)$$

a qual pode ser reescrita na forma geral, apresentada nos capítulos anteriores, como

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = - \frac{\partial (A(x)\Psi[P(x, t)])}{\partial x} + D \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \Omega[P(x, t)] \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \right\}, \quad (6.12)$$

onde

$$\begin{aligned} A(x) &= -2x, \\ \Psi[P(x, t)] &= P(x, t), \\ \Omega[P(x, t)] &= 1 + a\mu P^{\mu-1}(x, t) + b(2 - \nu)P^{\nu-1}(x, t). \end{aligned} \quad (6.13)$$

De forma consistente com o modelo da urna de Ehrenfest usual, a EFP linear (6.4) é recuperada fazendo $a\mu = b(2 - \nu) = 0$ nas Eqs. (6.12) e (6.13), que abrange os seguintes casos particulares: (i) $c_1 = c_2 = 0$; (ii) c_1 e c_2 são não nulos com os expoentes $\mu = 0$ e $\nu = 2$. Além disso, os termos relacionados com a difusão não linear na Eq. (6.11) correspondem aos mesmos presentes na EFP não linear na Ref. [36], obtida via aproximações de uma equação mestra onde as probabilidades de transição consideradas também apresentavam dependência em $P(x, t)$. Na verdade, à parte da restrição a um potencial harmônico $\phi(x) = x^2$, ou seja, a uma força restauradora $A(x) = -[d\phi(x)/dx] = -2x$, a Eq. (6.11) difere da EFP não linear encontrada na Ref. [36] apenas pelo termo de difusão linear.

Com o intuito de garantir que $P(x, t)$ seja normalizável para todo tempo, assumiremos que as Eqs. (6.12) e (6.13) satisfaçam as seguintes condições de contorno,

$$P(x, t)|_{x \rightarrow \pm\infty} = 0, \quad \left. \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \right|_{x \rightarrow \pm\infty} = 0, \quad A(x)\Psi[P(x, t)]|_{x \rightarrow \pm\infty} = 0, \quad (6.14)$$

que são as condições de contorno usuais utilizadas ao longo desta tese.

É interessante obter também a forma entrópica associada a EFP não linear dada pelas Eqs. (6.12) e (6.13). Para isto, utilizamos o mesmo procedimento adotado nos capítulos anteriores, onde definimos

a seguinte forma entrópica geral,

$$S[P] = k \int_{-\infty}^{+\infty} dx g[P(x, t)], \quad g(0) = g(1) = 0, \quad \frac{d^2 g}{dx^2} \leq 0, \quad (6.15)$$

onde k é uma constante positiva com dimensões de entropia, enquanto que o funcional $g[P(x, t)]$ deve ser ao menos duas vezes diferenciável. Sabe-se que esta forma entrópica relaciona-se com a EFP não linear através do teorema H, por meio da seguinte equação,

$$-\frac{d^2 g}{dP^2} = \frac{\Omega[P]}{\Psi[P]}, \quad (6.16)$$

onde consideramos $D = k\theta$ (θ é um parâmetro positivo, com unidades de temperatura, conforme definido na Eq. (2.49)). Substituindo os funcionais da Eq. (6.13) na Eq. (6.16), integrando duas vezes e impondo as condições de contorno definidas pela Eq. (6.14), obtém-se

$$g[P] = - \left[P(x, t)(\ln P(x, t) - 1) + \frac{a}{\mu - 1} P^\mu(x, t) + \frac{b(2 - \nu)}{\nu(\nu - 1)} P^\nu(x, t) \right] + C_1 P(x, t) + C_2, \quad (6.17)$$

onde C_1 e C_2 são constantes de integração que podem ser obtidas por meio das condições de contorno $g(0) = g(1) = 0$,

$$C_1 = -1 + \frac{a}{\mu - 1} + \frac{b(2 - \nu)}{\nu(\nu - 1)}; \quad C_2 = 0. \quad (6.18)$$

Logo,

$$g[P] = -P(x, t) \ln P(x, t) + a \frac{P(x, t) - P^\mu(x, t)}{\mu - 1} + \frac{b(2 - \nu)}{\nu} \frac{P(x, t) - P^\nu(x, t)}{(\nu - 1)}. \quad (6.19)$$

Portanto, a forma entrópica associada à EFP não linear (6.11) é dada por [71]

$$S[P] = -k \int_{-\infty}^{+\infty} dx P \ln P + ka \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{P - P^\mu}{\mu - 1} + k \frac{b(2 - \nu)}{\nu} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{P - P^\nu}{\nu - 1}. \quad (6.20)$$

Podemos notar a presença de contribuições de entropias conhecidas na equação acima, uma referente à de BG e outras duas relacionadas com a entropia de Tsallis, caracterizadas pelos expoentes μ e ν . As contribuições do tipo Tsallis, ou seja, os dois últimos termos da Eq. (6.20), podem também ser enquadradas na classe de entropias de dois índices presentes na literatura [54, 55, 59, 60, 75], definindo apropriadamente a , b , μ e ν . Além disso, o sistema de vórtices interagentes descrito no Capítulo 5, típico de supercondutores do tipo II, apresenta uma EFP não linear do mesmo tipo da apresentada nas Eqs. (6.12) e (6.13), e caracterizada por uma entropia da mesma forma da Eq. (6.20) com $\mu = \nu = 2$, ou seja, dada pela soma das contribuições de BG e Tsallis [16].

6.2 Produção de entropia

Dada a presente generalização do modelo da urna de Ehrenfest, de onde obtemos a EFP não linear definida pelas Eqs. (6.12) e (6.13), podemos utilizar o procedimento discutido no Capítulo 3 para obter as contribuições de produção e fluxo de entropia. Para isto, é conveniente escrever as Eqs. (6.12) e (6.13) na forma de uma equação de continuidade, ou seja,

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial J(x, t)}{\partial x}, \quad (6.21)$$

onde

$$J(x, t) = -2xP(x, t) - D[1 + a\mu P^{\mu-1}(x, t) + b(2 - \nu)P^{\nu-1}(x, t)] \frac{\partial P(x, t)}{\partial x}. \quad (6.22)$$

Como vimos, as contribuições de produção e fluxo de entropia utilizando a EFP definida pela Eq. (6.12) e as condições de contorno (6.14) são, respectivamente,

$$\Pi = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{[J(x, t)]^2}{\Psi[P]} dx, \quad (6.23)$$

e

$$\Phi = \int_{-\infty}^{+\infty} A(x)J(x, t) dx . \quad (6.24)$$

Desta forma, substituindo a corrente de probabilidade da Eq. (6.22) na Eq. (6.23), a taxa de produção de entropia para este caso torna-se

$$\Pi = \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ 2xP^{\frac{1}{2}} + D \left[P^{-\frac{1}{2}} + a\mu P^{\mu-\frac{3}{2}} + b(2-\nu)P^{\nu-\frac{3}{2}} \right] \frac{\partial P}{\partial x} \right\}^2 dx , \quad (6.25)$$

e utilizando as Eqs. (6.22) e (6.24), a taxa de fluxo de entropia pode ser escrita como

$$\Phi = \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ 4x^2P(x, t) + 2Dx \frac{\partial}{\partial x} \left[P(x, t) + aP^\mu(x, t) + \frac{b(2-\nu)}{\nu}P^\nu(x, t) \right] \right\} dx . \quad (6.26)$$

Integrando o segundo termo por partes e impondo as condições de contorno (6.14),

$$\begin{aligned} \Phi &= \int_{-\infty}^{+\infty} 4x^2P(x, t) dx - 2D \int_{-\infty}^{+\infty} \left[P(x, t) + aP^\mu(x, t) + \frac{b(2-\nu)}{\nu}P^\nu(x, t) \right] dx \\ &= - \int_{-\infty}^{+\infty} P(x, t) \left[2D - 4x^2 + 2aDP^{\mu-1}(x, t) + D\frac{2b(2-\nu)}{\nu}P^{\nu-1}(x, t) \right] dx . \end{aligned} \quad (6.27)$$

Restringiremos agora nossa análise ao caso $\mu = \nu = 2 - q$; conforme discutiremos na próxima seção, esta situação pode ser relacionada com a mecânica estatística não extensiva. Conseqüentemente, a corrente de probabilidade da Eq. (6.22), torna-se [71]

$$J(x, t) = -2xP(x, t) - D\{1 + [a(2-q) + bq]P^{1-q}(x, t)\} \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} , \quad (6.28)$$

que pode ser reescrita como,

$$J(x, t) = -2xP(x, t) + J^{(l)}(x, t) + J^{(nl)}(x, t) , \quad (6.29)$$

onde separamos a corrente de probabilidade da Eq. (6.28) em duas contribuições de difusão, uma linear e outra não linear, dadas respectivamente por

$$J^{(l)}(x, t) = -D \frac{\partial P(x, t)}{\partial x}, \quad (6.30)$$

e

$$J^{(nl)}(x, t) = -D[a(2 - q) + bq]P^{1-q}(x, t) \frac{\partial P(x, t)}{\partial x}. \quad (6.31)$$

A primeira, $J^{(l)}(x, t)$, é a contribuição para a corrente de probabilidade correspondente aos movimentos aleatórios, isto é, não correlacionados, enquanto $J^{(nl)}(x, t)$ envolve os termos não lineares associados à difusão anômala. Pela análise da Eq. (6.28), juntamente com as Eqs. (6.30) e (6.31), podemos ver que, se $[a(2 - q) + bq]P^{1-q}(x, t) \gg 1$, temos que $|J^{(nl)}(x, t)| \gg |J^{(l)}(x, t)|$, e os efeitos não lineares prevalecem. Por outro lado, quando $[a(2 - q) + bq]P^{1-q}(x, t) \ll 1$, ou seja, $|J^{(nl)}(x, t)| \ll |J^{(l)}(x, t)|$, o processo passa a ser dominado pela difusão linear, associada aos movimentos aleatórios.

Consideremos então uma situação em que inicialmente as duas urnas apresentam aproximadamente o mesmo número de bolas, ou seja, $N_A \approx N/2$ e $N_B \approx N/2$. Neste caso, a variável x definida pela Eq. (6.3) é muito pequena no início do processo, de modo que os termos relacionados com a difusão prevalecem sobre a contribuição confinante na Eq. (6.29). Desta forma, a contribuição da produção de entropia na Eq. (6.25) é muito maior do que a contribuição de fluxo na Eq. (6.27), isto é, $\Pi \gg |\Phi|$. Particularmente neste caso, a contribuição não linear $J^{(nl)}(x, t)$ atua de modo aumentar a produção de entropia na Eq. (6.23). Portanto, as correlações entre os movimento das bolas em cada uma das urnas, introduzidas neste modelo por meio de taxas de transição dependentes das probabilidades de ocupação, levam a um aumento da produção total de entropia. Por outro lado, para um tempo suficientemente longo, o sistema aproxima-se do estado estacionário, de forma que as contribuições da força confinante $A(x) = -2x$ tornam-se da mesma ordem de grandeza que as contribuições difusivas, levando a $\Pi \approx |\Phi|$.

6.3 Solução estacionária e de equilíbrio

Consideremos primeiramente as distribuições estacionárias para a EFP não linear definida pelas Eqs. (6.12) e (6.13), de modo que $[\partial P_{est}(x)/\partial t] = 0$. Tendo em mente a conservação de probabilidade dadas as condições de contorno na Eq. (6.14), a condição de solução estacionária equivale aqui a $J_{est}(x) = 0$, ou seja,

$$J_{est}(x) = -2xP_{est} - D [1 + a\mu P_{est}^{\mu-1} + b(2-\nu)P_{est}^{\nu-1}] \frac{\partial P_{est}}{\partial x} = 0, \quad (6.32)$$

a qual, após uma integração em x , resulta em [71]

$$\ln(P_{est}) + \frac{a\mu}{\mu-1} P_{est}^{\mu-1} + \frac{b(2-\nu)}{\nu-1} P_{est}^{\nu-1} = \frac{1}{D}(C - x^2), \quad (6.33)$$

onde C é uma constante de integração.

Um resultado interessante pode ser obtido ao compararmos a solução estacionária da EFP não linear, mostrada na Eq. (6.33), com a distribuição de equilíbrio. Para tal, iremos maximizar a forma entrópica na Eq. (6.20), utilizando os vínculos de normalização e conservação da energia dados, respectivamente, por

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx P(x, t) = 1, \quad U = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \phi(x) P(x, t). \quad (6.34)$$

Supondo que a extremização da entropia leve a um único estado de equilíbrio, uma consequência direta do teorema H é que o sistema atingirá o equilíbrio após um tempo suficientemente longo. Desta forma, nos referiremos a este estado como o estado de equilíbrio.

Seja o seguinte funcional [71],

$$I[P] = \frac{S[P]}{k} + \alpha \left(1 - \int_{-\infty}^{+\infty} dx P(x, t) \right) + \beta \left(U - \int_{-\infty}^{+\infty} dx \phi(x) P(x, t) \right), \quad (6.35)$$

onde α e β são os multiplicadores de Lagrange. Sabe-se que o princípio da Entropia Máxima equivale à extremização do funcional da Eq. (6.35) [3]. Portanto, fazendo $(\delta I / \delta P)|_{P=P_{eq}} = 0$, onde $P_{eq}(x)$ representa a distribuição de equilíbrio, tem-se

$$\left(\frac{dg[P]}{dP} - \alpha - \beta \phi(x) \right) \Big|_{P=P_{eq}} = 0. \quad (6.36)$$

Considerando a entropia dada pela Eq. (6.20) e o funcional $g[P]$ da Eq. (6.19), temos

$$-(\ln P_{eq} + 1) + \frac{a}{\mu - 1}(1 - \mu P_{eq}^{\mu-1}) + \frac{b(2 - \nu)}{\nu(\nu - 1)}(1 - \nu P_{eq}^{\nu-1}) = \alpha + \beta\phi. \quad (6.37)$$

Lembrando que $A(x) - d\phi(x)/dx = -2x$, e portanto, $\phi(x) = x^2 + \phi_0$, a Eq. (6.37) resulta em [71]

$$\ln P_{eq} + \frac{a}{\mu - 1}\mu P_{eq}^{\mu-1} + \frac{b(2 - \nu)}{\nu - 1}P_{eq}^{\nu-1} = \beta(C' - x^2), \quad (6.38)$$

onde definimos a constante C' como

$$1 - \frac{a}{\mu - 1} - \frac{b(2 - \nu)}{\nu(\nu - 1)} + \alpha + \beta\phi_0 = -\beta C'. \quad (6.39)$$

A menos das constantes C e C' , a Eq. (6.38) para o estado de equilíbrio coincide com a Eq. (6.33), correspondente ao estado estacionário da EFP não linear definida pelas Eqs. (6.12) e (6.13), onde identificamos $P_{eq}(x) \leftrightarrow P_{est}(x)$ e $\beta = D^{-1} = (k\theta)^{-1}$, como esperado. Este importante resultado mostra a consistência da conexão entre o funcional entrópico da Eq. (6.20) e a EFP não linear definida pelas Eqs. (6.12) e (6.13), anteriormente demonstrado por meio do teorema H. Vale a pena ressaltar que a solução estacionária da EFP não linear da Eq. (6.33) e a distribuição de equilíbrio da Eq. (6.38) foram obtidas de formas independentes. Na sequência, analisaremos alguns casos particulares da Eq. (6.38) (ou equivalentemente, da Eq. (6.33)).

6.3.1 Casos particulares

Uma vez que os termos com os expoentes μ e ν na Eq. (6.20) são facilmente relacionados com a entropia de Tsallis, iremos reescrever estes expoentes da seguinte forma $\mu = 2 - q_1$ e $\nu = 2 - q_2$, onde q_1 e q_2 referem-se ao índice “ q ” da entropia Tsallis. Por meio desta escolha, a Eq. (6.38) pode ser reescrita como

$$\ln P_{eq}(x) + \frac{a(2 - q_1)}{1 - q_1}P_{eq}^{1-q_1}(x) + \frac{bq_2}{1 - q_2}P_{eq}^{1-q_2}(x) = \beta(C' - x^2), \quad (6.40)$$

a qual pode também ser escrita em termos do q-logaritmo, $\ln_q(u) = (u^{1-q} - 1)/(1 - q)$,

$$\ln P_{eq}(x) + a(2 - q_1) \ln_{q_1}[P_{eq}(x)] + bq_2 \ln_{q_2}[P_{eq}(x)] = \beta(C'' - x^2). \quad (6.41)$$

Esta equação mostra claramente que a distribuição de equilíbrio $P_{eq}(x)$ (e consequentemente, $P_{est}(x)$) será o resultado da combinação destes logaritmos, de modo que o seu resultado final dependerá das escolhas de a , b , q_1 e q_2 . Abaixo apresentaremos resultados para alguns valores típicos de q_1 e q_2 .

a) Caso $q_1 = q_2 = 1$:

Este caso particular corresponde à entropia de BG e, consequentemente, à EFP linear, para o qual a Eq. (6.41) leva a [71]

$$(1 + a + b) \ln[P_{eq}(x)] = \beta(C'' - x^2), \quad (6.42)$$

ou seja,

$$P_{eq}(x) = \exp\left[\frac{\beta(C'' - x^2)}{1 + a + b}\right]. \quad (6.43)$$

Impondo a condição de normalização, obtém-se

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P_{eq}(x) dx = \exp\left[\frac{C''}{B}\right] \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{x^2}{B}\right] dx = \exp\left[\frac{C''}{B}\right] \sqrt{B\pi} = 1, \quad (6.44)$$

onde $B = \beta^{-1}(1 + a + b)$. Assim, a solução neste caso é dada por uma distribuição gaussiana,

$$P_{eq}(x) = \left(\frac{1}{B\pi}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{x^2}{B}\right], \quad (6.45)$$

como esperado. No caso em que $a = b = 0$ e $\beta = D^{-1} = 2$, recuperamos a solução estacionária da EFP

linear, Eq. (6.4), para modelo da urna de Ehrenfest usual [69],

$$P_{eq}(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} e^{-2x^2}. \quad (6.46)$$

b) Caso $q_1 = q_2 = 0$:

Substituindo $q_1 = q_2 = 0$ na Eq. (6.40), obtém-se [71]

$$\ln P_{eq}(x) + 2aP_{eq}(x) = \beta(C' - x^2). \quad (6.47)$$

Aplicando a operação exponencial em ambos os lados da Eq. (6.47) e multiplicando-a por $2a$,

$$\begin{aligned} \exp[\ln P_{eq}(x) + 2aP_{eq}(x)] &= \exp[\beta(C' - x^2)] \\ 2aP_{eq}(x)e^{2aP_{eq}(x)} &= 2ae^{\beta(C' - x^2)}. \end{aligned} \quad (6.48)$$

Nota-se que a equação acima possui a forma $Y = Xe^X$, cuja solução pode ser escrita em termos de uma função W-Lambert, $X = W(Y)$ (veja, por exemplo a Ref. [37]),

$$P_{eq}(x) = \frac{1}{2a} W\left(2ae^{\beta(C' - x^2)}\right). \quad (6.49)$$

Esta equação é semelhante a equação de equilíbrio encontrada na Ref. [16] para um sistema de vórtices, usado como modelo para supercondutores do tipo II. Com dito anteriormente, este sistema pode ser descrito por uma EFP não linear semelhante à apresentada nas Eqs. (6.12) e (6.13), caracterizada por uma entropia na forma da Eq. (6.20), com $\mu = \nu = 2$.

Apesar da Eq. (6.47) não apresentar uma solução analítica explícita, a solução de equilíbrio recupera os seguintes casos limites: (i) $2a \ll 1$, onde o comportamento da distribuição gaussiana prevalece; $2a \gg 1$, onde a função W-Lambert se aproxima de uma parábola, correspondendo ao importante limite para a fase supercondutora em supercondutores do tipo II reais [65, 67]. Na Fig. 6.1(a) e (b) exibimos a distribuição de equilíbrio da Eq. (6.49) para alguns valores típicos do parâmetro a e β , respectivamente. Na Fig. 6.1(a), fixamos $\beta = 2$ e variamos o valor do parâmetro a , na qual nota-se que a largura da

distribuição aumenta à medida que aumentamos o valor de a . Por outro lado, um comportamento inverso acontece na Fig. 6.1(b), onde fixamos $a = 1$ e variamos β , de onde concluímos que o parâmetro de Lagrange β está relacionado com o inverso da largura da distribuição.

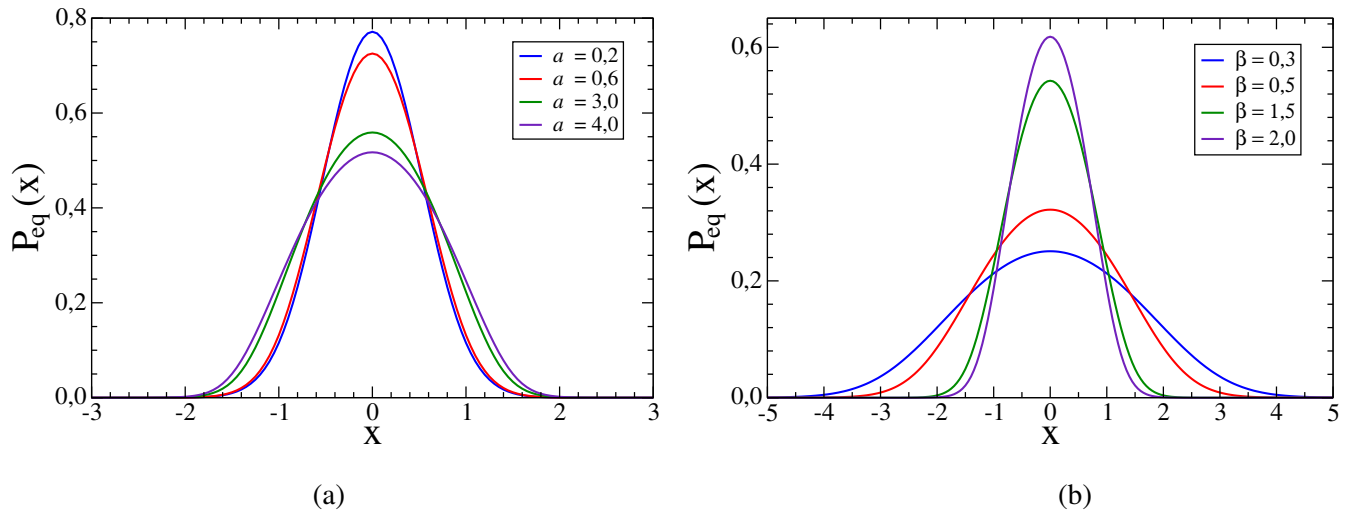


Figura 6.1: A distribuição de equilíbrio $P_{eq}(x)$ da Eq. (6.49) é representada em função de x nos casos: (a) $\beta = 2$ e diferentes valores de a ; (b) $a = 1$ e diferentes valores de β .

c) Caso $q_1 = q$ ($q \neq 1$) e $q_2 = 0$:

Neste caso, a Eq. (6.40) fica,

$$\ln P_{eq}(x) + \frac{a(2-q)}{1-q} P_{eq}^{1-q}(x) = \beta(C' - x^2). \quad (6.50)$$

Aplicando a função exponencial em ambos os lados desta equação,

$$P_{eq}(x) \exp \left[\frac{a(2-q)}{1-q} P_{eq}^{1-q}(x) \right] = e^{\beta(C' - x^2)}. \quad (6.51)$$

Assim como no caso anterior, podemos escrever esta equação na forma de uma função W-Lambert. Para isto, elevamos ambos os lados da Eq. (6.51) ao expoente $(1-q)$ e multiplicamos a equação resultante por $a(2-q)$, de forma que obtemos,

$$a(2-q)P_{eq}^{1-q}(x) \exp [a(2-q)P_{eq}^{1-q}(x)] = a(2-q) \exp [(1-q)\beta(C' - x^2)] , \quad (6.52)$$

ou ainda, em termos de um função do tipo W-Lambert,

$$a(2-q)P_{eq}^{1-q}(x) = W \left(a(2-q)e^{(1-q)\beta(C' - x^2)} \right) . \quad (6.53)$$

Portanto, a solução estacionária neste caso é

$$P_{eq}(x) = \left[\frac{W \left(a(2-q) \exp [(1-q)\beta(C' - x^2)] \right)}{a(2-q)} \right]^{\frac{1}{1-q}} . \quad (6.54)$$

Lembrando que, para a equação acima tenha soluções reais tais que $0 \leq P_{eq}(x) \leq 1$, devemos ter $a(2-q) > 0$.

Na Fig. 6.2, a distribuição acima é exibida para alguns valores típicos do parâmetro q . Os parâmetros foram definidos como $a = \beta = 2$, e a constante C' foi escolhida de tal modo que a distribuição $P_{eq}(x)$ fosse normalizada. Como podemos ver na Fig 6.2(a), os casos $q < 1$ produzem essencialmente distribuições com caudas curtas. Por outro lado, os casos $q > 1$ levam a um comportamento típico de distribuições com caudas longas, como pode ser visto na Fig. 6.2(b) na representação log-linear.

d) Caso $q_1 = 2, q_2 = q$:

Nesta caso, a Eq. (6.40) fica

$$\ln P_{eq}(x) + \frac{bq}{1-q} P_{eq}^{1-q}(x) = \beta(C' - x^2) . \quad (6.55)$$

Da mesma forma que nos casos anteriores, queremos escrever a equação acima na forma $Xe^X = Y$. Assim, aplicamos a função exponencial na Eq. (6.55),

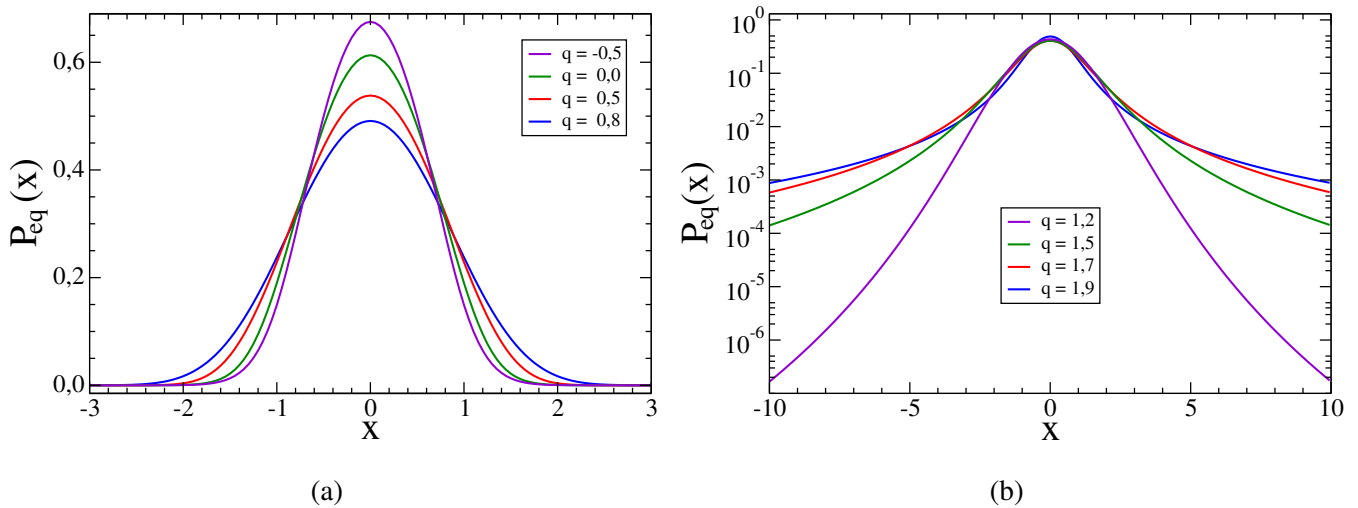


Figura 6.2: A distribuição de equilíbrio $P_{eq}(x)$ da Eq. (6.54) é representada em função de x , com $a = \beta = 2$ para diferentes valores de q : (a) $q < 1$, na representação linear-linear; (b) $q > 1$, em log-linear.

$$P_{eq}(x) \exp \left[\frac{bq}{1-q} P_{eq}^{1-q}(x) \right] = e^{\beta(C'-x^2)}, \quad (6.56)$$

elevamos ambos os lados desta equação ao expoente $1 - q$, multiplicamos o resultado por bq , e obtemos,

$$bq P_{eq}^{1-q}(x) \exp [bq P_{eq}^{1-q}(x)] = bq e^{(1-q)\beta(C'-x^2)}, \quad (6.57)$$

que pode ser escrita usando a função do tipo W-Lambert,

$$bq P_{eq}^{1-q}(x) = W \left(bq \exp [(q-1)\beta(C'-x^2)] \right). \quad (6.58)$$

Logo, a solução estacionária para o caso em que $q_1 = 2$ e $q_2 = q$ pode ser escrita como,

$$P_{eq}(x) = \left[\frac{W \left(bq \exp [(q-1)\beta(C'-x^2)] \right)}{bq} \right]^{\frac{1}{1-q}}, \quad (6.59)$$

e novamente, devemos ter $bq > 0$.

A distribuição definida pela Eq. (6.59) é representada na Fig. 6.3 para alguns valores típicos do

parâmetro q . Novamente, a constante C' foi escolhida de tal modo que a distribuição da Eq. (6.59) fosse normalizada, já os parâmetros b e β foram definidos como $b = 2$ e $\beta = 2$. Como podemos ver, os resultados apresentados neste caso são semelhantes aos mostrados na Fig. 6.2, sendo que para $q < 1$, mostrados na Fig 6.3(a), temos essencialmente distribuições com caudas curtas, enquanto que para $q > 1$, o comportamento típico é de uma distribuição com cauda longa, como pode ser observado na Fig. 6.3(b).

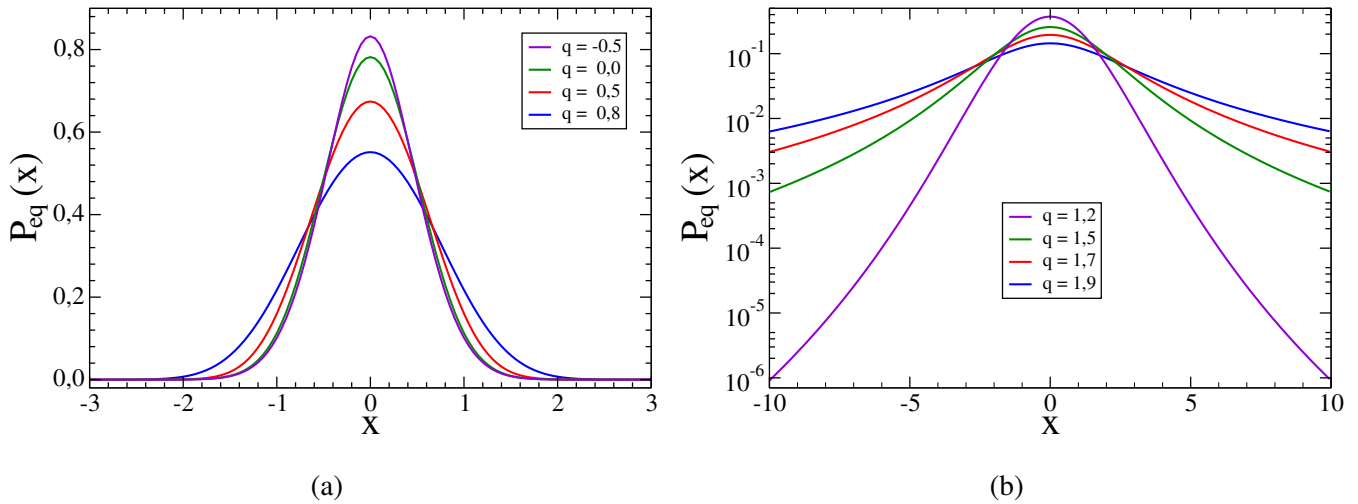


Figura 6.3: A distribuição de equilíbrio $P_{eq}(x)$ da Eq. (6.59) é representada em função de x , com $b = \beta = 2$ para diferentes valores de q : (a) $q < 1$, na representação linear-linear; (b) $q > 1$, em log-linear.

e) Caso $q_1 = q_2 = q$:

Por fim apresentaremos o caso onde $q_1 = q_2 = q$, de forma que a Eq. (6.40) pode ser escrita como [71]

$$(1 - q) \ln P_{eq}(x) + [a(2 - q) + bq] P_{eq}^{1-q}(x) = (1 - q)\beta(C' - x^2), \quad (6.60)$$

ou ainda, da seguinte forma

$$[a(2 - q) + bq] P_{eq}^{1-q}(x) \exp \{ [a(2 - q) + bq] P_{eq}^{1-q}(x) \} = [a(2 - q) + bq] e^{(1-q)\beta(C' - x^2)}, \quad (6.61)$$

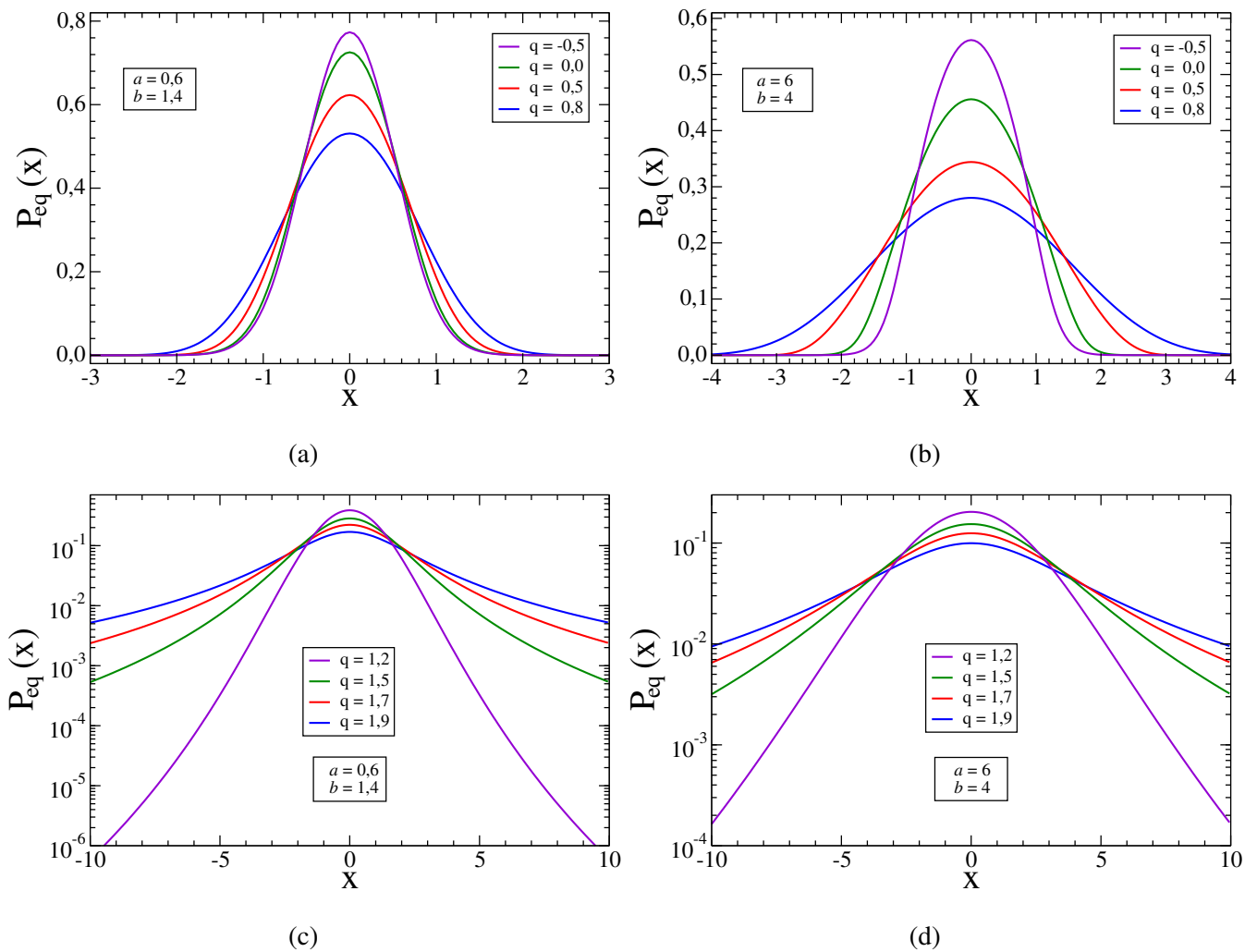


Figura 6.4: A distribuição de equilíbrio $P_{eq}(x)$ da Eq. (6.63) é representada em função de x , para $\beta = 2$ e para diferentes valores de a , b , e: $q < 1$, nos painéis (a) e (b), na representação linear-linear; $q > 1$, nos painéis (c) e (d), em log-linear.

onde aplicamos a função exponencial na Eq. (6.60), elevamos à potência $(1 - q)$, e por fim, multiplicamos o resultado por $[a(2 - q) + bq]$. Podemos identificar na Eq. (6.61) a forma $Xe^X = Y$, de modo que esta equação pode também ser reescrita em termos de uma função W-Lambert. Logo,

$$[2a + q(b - a)]P_{eq}^{1-q} = W \left([2a + q(b - a)] e^{(1-q)\beta(C' - x^2)} \right). \quad (6.62)$$

Assim, tem-se a seguinte solução,

$$P_{eq}(x) = \left[\frac{W \left([2a + q(b - a)] \exp \left[(1 - q)\beta(C' - x^2) \right] \right)}{2a + q(b - a)} \right]^{\frac{1}{1-q}}, \quad (6.63)$$

Neste caso, para que a equação acima tenha uma solução real, $[2a + q(b - a)] > 0$. Este resultado é bastante geral, recuperando todas as situações de (b) a (d) como casos particulares, por meio da escolha apropriada dos parâmetros a , b e q .

Na Fig. 6.4 exibimos a distribuição estacionária definida pela Eq. (6.63) para alguns valores típicos dos parâmetros a e b , com $q < 1$ nos painéis (a) e (b), e $q > 1$ nos painéis (c) e (d). Os casos $q < 1$ produzem essencialmente distribuições com caudas curtas, e podemos ver que, comparando as Figs. 6.4(a) e 6.4(b) os parâmetros a e b estão diretamente relacionados com a largura da distribuição. Por outro lado, os casos $q > 1$ levam a distribuições com caudas longas, representados nas Figs. 6.4(c) e 6.4(d) em log-linear. Da mesma forma que no caso em que $q < 1$, aumentando os parâmetros a e b aumentamos a largura de cada distribuição.

6.4 Conclusões e perspectivas

Neste capítulo propomos uma modificação no modelo da urna de Ehrenfest, introduzindo efeitos não lineares nas probabilidades de transição, definidas por meio de dependências na probabilidade de ocupação de ambas as urnas. Desta forma, passamos de movimentos aleatórios de bolas entre as caixas, para um processo onde há correlações entre os movimentos. Estas modificações conduzem, no limite contínuo, a uma EFP não linear caracterizada por três termos difusivos: um termo linear e outros dois não lineares. Mostramos que a entropia associada a esta EFP não linear é composta pela soma das entropias de BG e de Tsallis. É importante ressaltar que esta generalização recupera a EFP não linear (e sua respectiva forma entrópica) relacionada ao sistema de vórtices interagentes em um supercondutor do tipo II, abordado no Capítulo 5, quando fazemos $\mu = \nu = 2$.

Considerando a EFP não linear associada a este modelo, analisamos também o fenômeno da produção de entropia. Mostramos que, para tempos de evolução relativamente curtos, a contribuição de produção de entropia irá prevalecer sobre a contribuição de fluxo, sendo que as não linearidades introduzidas atuam de modo a aumentar a produção de entropia neste modelo. Além disso, obtemos a solução estacionária da EFP não linear associada a esta generalização do modelo da urna de Ehrenfest, e mostramos que a mesma coincide com a solução de equilíbrio obtida através da extremização da entropia. Por fim, alguns casos particulares foram analisados.

Capítulo 7

Teorema H generalizado usando equações mestras

Nos últimos anos temos visto um crescimento do número de estudos que buscam generalizar importantes equações e propriedades da mecânica estatística para um formalismo mais adequado à análise de sistemas complexos. Um exemplo disto é o teorema H, o qual mostrou-se recentemente ser válido também quando levamos em consideração diferentes formas entrópicas [14, 33, 38–42]. Usualmente, prova-se o teorema H definindo uma forma entrópica e substituindo a derivada temporal da distribuição de probabilidades por uma equação mestra ou uma EFP.

Para um sistema em contato com um reservatório térmico, o teorema H corresponde a um sinal bem definido para a derivada temporal do funcional da energia livre ($dF/dt \leq 0$), que pode ser definida para um sistema fora do equilíbrio como

$$F = U - \theta S; \quad U = \sum_i \varepsilon_i P_i, \quad (7.1)$$

onde θ representa um parâmetro positivo com dimensões de temperatura e U denota o valor médio da energia interna.

Assim como no Capítulo 4, consideraremos um sistema descrito em termos de variáveis estocásticas discretas, cuja evolução temporal é dada pela seguinte equação mestra,

$$\frac{\partial P_i(t)}{\partial t} = \sum_j [P_j(t)w_{ji}(t) - P_i(t)w_{ij}(t)], \quad (7.2)$$

onde $P_i(t)$ rotula a probabilidade de encontrar o sistema em um estado caracterizado pela variável i em um instante de tempo t e w_{ij} representa a taxa de probabilidade de transição do estado i para o estado j . No caso da entropia de BG, a prova do teorema H usando uma equação mestra semelhante à definida pela

Eq. (7.2) é bastante conhecida na literatura, sendo a derivada temporal da energia livre escrita como [76],

$$\frac{dF}{dt} = \frac{kT}{2} \sum_{i,j} \tilde{w}_{ij} (\tilde{P}_i - \tilde{P}_j) \ln \left[\frac{\tilde{P}_i}{\tilde{P}_j} \right] \leq 0, \quad (7.3)$$

onde \tilde{w}_{kl} e \tilde{P}_k são dados, respectivamente, por

$$\tilde{w}_{kl} = w_{kl} e^{-\beta \varepsilon_k}; \quad \tilde{P}_k = P_k e^{+\beta \varepsilon_k}. \quad (7.4)$$

Nas equações acima usamos $\theta = T$ e $\beta = (kT)^{-1}$. Assumindo que as taxas de probabilidades de transição w_{kl} são, de um modo geral, não nulas para qualquer estado k e l , a situação em que energia livre é independente do tempo equivale a $\tilde{P}_k = \tilde{P}_l$, ou seja,

$$\frac{P_k}{P_l} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_k}}{e^{-\beta \varepsilon_l}}. \quad (7.5)$$

Em outras palavras, no caso da entropia de BG apenas a distribuição canônica, que é aqui a distribuição de equilíbrio, faz com que a energia livre seja constante no tempo.

No entanto, a teoria de BG apresenta limitações, principalmente no que se refere ao estudo de sistemas complexos, fazendo-se necessário uma generalização deste importante teorema, tornando-o mais adequado ao tratamento de tal classe de sistemas. Deste modo, propomos neste capítulo uma prova para o teorema H utilizando equações mestras, considerando formas entrópicas generalizadas definidas em termos de probabilidades discretas. Para isto, primeiramente demonstraremos duas relações bastante interessantes entre as derivadas temporais da energia livre e da energia interna com as taxas de produção e fluxo de entropia, respectivamente, obtidas utilizando EFPs não lineares. Na sequência usaremos estas relações na prova do teorema H generalizado utilizando equações mestras. Por fim, analisaremos alguns casos particulares.

7.1 Produção de entropia e o teorema H

Como mostrado no Capítulo 2, a prova do teorema H usando a EFP não linear da Eq. (2.11) foi efetuada recentemente por diversos autores [33, 38–43] considerando uma forma entrópica generalizada definida pela Eq. (2.48). Deste modo, as derivadas temporais do funcional da energia livre e da energia interna definidos pelas Eq. (2.49) são dadas respectivamente pelas seguintes expressões,

$$\frac{dF}{dt} = - \int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi[P] \left(\frac{d\phi(x)}{dx} + D \frac{\Omega[P]}{\Psi[P]} \frac{\partial P}{\partial x} \right)^2 \leq 0 ; \quad (7.6)$$

$$\frac{dU}{dt} = \int_{-\infty}^{\infty} dx \phi(x) \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} , \quad (7.7)$$

lembrando que os funcionais da EFP não linear $\Psi[P]$ e $\Omega[P]$ são quantidades positivas, monotonamente crescentes, e relacionam-se com os funcionais da forma entrópica (2.48) pela Eq. (2.52).

Por outro lado, conforme discutido no Capítulo 3, o fenômeno da produção de entropia usando a EFP não linear da Eq. (2.11) (onde consideramos o coeficiente de atrito $\eta = 1$) e a forma entrópica definida pela Eq. (2.48), pode ser descrito por meio da seguinte equação,

$$\frac{d}{dt} S[P] = \Pi - \Phi, \quad (7.8)$$

onde as taxas de produção e de fluxo de entropia são, respectivamente,

$$\Pi = \frac{k}{D} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{[J(x, t)]^2}{\Psi[P]} ; \quad (7.9)$$

$$\Phi = \frac{k}{D} \int_{-\infty}^{+\infty} dx A(x) J(x, t) . \quad (7.10)$$

Nas equações acima $J(x, t)$ é a corrente de probabilidade, obtida quando reescrevemos a EFP não linear da Eq. (2.11) na forma de uma equação de continuidade, ou seja,

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = - \frac{\partial J(x, t)}{\partial x} ; \quad J(x, t) = A(x) \Psi[P] - D \Omega[P] \left[\frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \right] . \quad (7.11)$$

Ao substituir a corrente de probabilidade $J(x, t)$ dada pela equação anterior na expressão para a produção de entropia da Eq. (7.9), tem-se

$$\begin{aligned}
\Pi &= \frac{k}{D} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{1}{\Psi[P]} \left(A(x)\Psi[P] - D\Omega[P] \frac{\partial P(x,t)}{\partial x} \right)^2 \\
&= \frac{k}{D} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \Psi[P] \left(\frac{d\phi(x)}{dx} + D \frac{\Omega[P]}{\Psi[P]} \frac{\partial P(x,t)}{\partial x} \right)^2,
\end{aligned} \tag{7.12}$$

lembrando que a força confinante $A(x)$ foi definida como $A(x) = -[d\phi(x)/dx]$. Comparando a Eq. (7.12) com a Eq. (7.6), nota-se que a taxa de produção de entropia é diretamente proporcional à variação temporal da energia livre, ou seja,

$$\Pi = -\frac{1}{\theta} \frac{dF}{dt}, \tag{7.13}$$

onde consideramos $D = k\theta$. Este resultado está de acordo com o esperado pelo teorema H, uma vez que $\Pi \geq 0$ por definição, levando a $(dF/dt) \leq 0$.

Já o termo de fluxo de entropia dado pela Eq. (7.10), pode ser reescrito como

$$\begin{aligned}
\Phi &= -\frac{k}{D} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{d\phi(x)}{dx} J(x,t) = \frac{k}{D} \int_{-\infty}^{\infty} dx \phi(x) \frac{\partial J(x,t)}{\partial x} \\
&= -\frac{k}{D} \int_{-\infty}^{\infty} dx \phi(x) \frac{\partial P(x,t)}{\partial t},
\end{aligned} \tag{7.14}$$

onde realizamos uma integração por partes (considerando as condições de contorno dadas pela Eq. (2.12)) e substituímos a equação de continuidade da Eq. (7.11). Da mesma forma, quando comparamos a equação acima com a Eq. (7.8), temos

$$\Phi = -\frac{1}{\theta} \frac{dU}{dt}. \tag{7.15}$$

Logo, uma variação positiva (negativa) do fluxo de entropia, $\Phi > 0$ ($\Phi < 0$), equivale a um decréscimo (acrécimo) da energia interna do sistema. Além disso, na situação em que o sistema encontra-se isolado, que para um sistema descrito pela EFP da Eq. (2.11) equivale a $A(x) = 0$, tem-se $\Phi = (dU/dt) = 0$.

Utilizando as Eqs. (7.13) e (7.15) é fácil mostrar que as seguintes equações

$$\frac{d}{dt}S[P] = \Pi - \Phi, \quad (7.16)$$

e

$$\frac{dF}{dt} = \frac{dU}{dt} - \theta \frac{dS}{dt} \Rightarrow \frac{dS}{dt} = -\frac{1}{\theta} \frac{dF}{dt} + \frac{1}{\theta} \frac{dU}{dt}, \quad (7.17)$$

são equivalentes. As relações (7.13) e (7.15) são bastante gerais, sendo válidas para qualquer sistema descrito pela EFP não linear da Eq. (2.11). Na verdade, como veremos na sequência, formas equivalentes para estas equações podem ser obtidas também para sistemas descritos por equações mestras.

7.2 Teorema H e equações mestras

Iremos agora propor uma generalização do teorema H para um sistema descrito em termos de variáveis estocásticas discretas, cuja evolução da probabilidade $P_i(t)$ é dada pela equação mestra (7.2). Para isto, iremos considerar a seguinte forma entrópica,

$$S[P] = k \sum_i g[P_i(t)]; \quad g(0) = g(1) = 0; \quad \frac{d^2g}{dP_i^2} \leq 0. \quad (7.18)$$

Por simplicidade assumimos $\Lambda \equiv I$ (operador identidade) na Eq. (4.4). No entanto, a extensão dos resultados que apresentaremos a seguir para a forma entrópica mais geral definida pela Eq. (4.4) poderá ser efetuada facilmente.

A derivada temporal da entropia definida pela Eq. (7.18) é dada por

$$\frac{d}{dt}S[P] = k \frac{d}{dt} \sum_i g[P_i(t)] = k \sum_i \frac{dg}{dP_i} \frac{\partial P_i}{\partial t}, \quad (7.19)$$

que, substituindo a derivada temporal da probabilidade pela equação mestra dada pela Eq. (7.2), pode ser escrita como

$$\frac{d}{dt}S[P] = k \sum_{i,j} \frac{dg}{dP_i} [P_j(t)w_{ji}(t) - P_i(t)w_{ij}(t)]. \quad (7.20)$$

Por simetria, podemos trocar os índices $i \leftrightarrow j$; somando esta nova equação com a Eq. (7.20), obtemos

$$\frac{d}{dt}S[P] = \frac{k}{2} \sum_{i,j} [g'(P_i) - g'(P_j)] [P_j(t)w_{ji}(t) - P_i(t)w_{ij}(t)] , \quad (7.21)$$

onde definimos

$$g'(X) \equiv \left. \frac{dg[P]}{dP} \right|_{P=X} . \quad (7.22)$$

A derivada temporal da energia interna da Eq. (7.1) pode ser obtida seguindo o mesmo procedimento adotado para obter a Eq. (7.21), resultando em

$$\frac{dU}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} [\varepsilon_i - \varepsilon_j] [P_j(t)w_{ji}(t) - P_i(t)w_{ij}(t)] . \quad (7.23)$$

Utilizando as Eqs. (7.1), (7.21) e (7.23), a derivada temporal do funcional da energia livre por ser escrita como

$$\frac{dF}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \{ \varepsilon_i - \varepsilon_j - k\theta [g'(P_i) - g'(P_j)] \} [P_j(t)w_{ji}(t) - P_i(t)w_{ij}(t)] . \quad (7.24)$$

Uma vez que as relações encontradas usando a EFP não linear entre a variação temporal da energia livre e a taxa de produção de entropia, bem como entre a derivada temporal da energia interna e o fluxo de entropia, são bastante gerais, é razoável supor que as mesmas continuem válidas para sistemas descritos por probabilidades discretas, obedecendo equações mestras. Ou seja, assumiremos

$$\frac{dF}{dt} = -\theta\Pi \quad \text{e} \quad \frac{dU}{dt} = -\theta\Phi , \quad (7.25)$$

também para sistemas descritos por equações mestras, cujas soluções estacionárias satisfaçam a condição de balanço detalhado $P_j^{est}w_{ji} = P_i^{est}w_{ij}$. Utilizando os resultados obtidos no Capítulo 4, o fluxo de entropia do sistema para o ambiente, Φ , e a taxa de produção de entropia, Π , são dados por,

$$\Phi = \frac{k}{2} \sum_{i,j} \{ [g'(P_i w_{ij}) - g'(P_i)] - [g'(P_j w_{ji}) - g'(P_j)] \} [P_j w_{ji} - P_i w_{ij}] ; \quad (7.26)$$

$$\Pi = \frac{k}{2} \sum_{i,j} [g'(P_i w_{ij}) - g'(P_j w_{ji})] [P_j w_{ji} - P_i w_{ij}] \geq 0 , \quad (7.27)$$

onde usamos as Eqs. (4.11) e (4.12), com $[d\Lambda[Q]/dQ] \equiv 1$. Portanto, a variação temporal da energia interna e do funcional da energia livre podem ser escritos, respectivamente, como

$$\frac{dU}{dt} = -\frac{k\theta}{2} \sum_{i,j} \{ [g'(P_i w_{ij}) - g'(P_i)] - [g'(P_j w_{ji}) - g'(P_j)] \} [P_j w_{ji} - P_i w_{ij}] ; \quad (7.28)$$

$$\frac{dF}{dt} = -\frac{k\theta}{2} \sum_{i,j} [g'(P_i w_{ij}) - g'(P_j w_{ji})] [P_j w_{ji} - P_i w_{ij}] \leq 0 , \quad (7.29)$$

de onde tem-se que $dF/dt \leq 0$, como esperado pelo teorema H. Comparando a Eq. (7.23) [Eq. (7.24)] com a Eq. (7.28) [Eq. (7.29)], nota-se que para que elas sejam equivalentes, a seguinte relação deve ser satisfeita,

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j} \{ \varepsilon_i - \varepsilon_j + k\theta \{ [g'(P_i w_{ij}) - g'(P_i)] - [g'(P_j w_{ji}) - g'(P_j)] \} \} [P_j w_{ji} - P_i w_{ij}] = 0 . \quad (7.30)$$

Uma vez que, de um modo geral, tem-se $[P_j(t)w_{ji}(t) - P_i(t)w_{ij}(t)] \neq 0$, para que a Eq. (7.30) seja válida para quaisquer estados i e j em um dado instante de tempo t , é necessário que,

$$\varepsilon_i - \varepsilon_j + k\theta \{ [g'(P_i w_{ij}) - g'(P_i)] - [g'(P_j w_{ji}) - g'(P_j)] \} = 0 \quad (\forall t) . \quad (7.31)$$

Esta equação relaciona os termos da equação mestra com a forma entrópica e deve ser válida para qualquer sistema descrito pela equação mestra dada pela Eq. (7.2). No caso particular em que a condição de balanço detalhado é satisfeita, podemos utilizar a equação anterior para obter as distribuições estacionárias. Neste caso, tem-se que $g'(P_i^{est} w_{ij}) = g'(P_j^{est} w_{ji})$; logo,

$$\beta(\varepsilon_i - \varepsilon_j) = g'(P_i^{est}) - g'(P_j^{est}) , \quad (7.32)$$

onde consideramos $\beta = (k\theta)^{-1}$. Supondo que P_k^{est} seja uma função do autovalor de energia ε_k , uma solução possível para esta equação é do tipo

$$P_k(\varepsilon_k) = \mathcal{G}(\beta\varepsilon_k) , \quad (7.33)$$

onde $\mathcal{G}(y)$ é a função inversa de $g'(x)$, ou seja, $\mathcal{G}[g'(P_k^{est})] = P_k^{est}$. Desta forma, a condição de balanço detalhado pode ser escrita de um modo geral como,

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(\beta\varepsilon_i)w_{ij} &= \mathcal{G}(\beta\varepsilon_j)w_{ji} \\ \tilde{w}_{ij} &= \tilde{w}_{ji} , \end{aligned} \quad (7.34)$$

onde $\tilde{w}_{kl} = [\mathcal{G}(\beta\varepsilon_k)]w_{kl}$. Com intuito de ilustrar estes resultados, analisaremos na sequência alguns casos particulares.

a) Boltzmann-Gibbs:

Seja a entropia de BG,

$$S_{BG} = -k \sum_i P_i(t) \ln P_i(t) , \quad (7.35)$$

que, quando comparada com a Eq. (7.18), corresponde a

$$g(P_i) = -P_i \ln P_i ; \quad g'(P_i) = -\ln P_i - 1 . \quad (7.36)$$

Neste caso, a Eq. (7.31) fica,

$$\beta(\varepsilon_i - \varepsilon_j) + [-\ln(P_i w_{ij}) + \ln(P_i)] - [-\ln(P_j w_{ji}) + \ln(P_j)] = 0 , \quad (7.37)$$

ou

$$\beta(\varepsilon_i - \varepsilon_j) + \ln \left[\frac{w_{ji}}{w_{ij}} \right] = 0 \quad (7.38)$$

Este resultado equivale à Eq. (7.34) (e à Eq. (7.4)), uma vez que $\mathcal{G}(x) = e^{-1-x}$, ou seja,

$$\begin{aligned}\tilde{w}_{ij} &= \tilde{w}_{ji} \\ w_{ij}e^{-\beta\varepsilon_i} &= w_{ji}e^{-\beta\varepsilon_j}.\end{aligned}\tag{7.39}$$

Aplicando a condição de balanço detalhado na Eq. (7.37), temos para a distribuição estacionária,

$$\beta(\varepsilon_i - \varepsilon_j) + \ln(P_i^{est}) - \ln(P_j^{est}) = 0,\tag{7.40}$$

o que nos dá a distribuição de Boltzmann,

$$P_k^{est} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_k}}{Z(\beta)},\tag{7.41}$$

onde $1/Z(\beta)$ representa um fator de normalização.

Usando as Eqs. (7.26) e (7.27), as variações da energia interna e da energia livre são respectivamente,

$$\begin{aligned}\frac{dU}{dt} &= -\theta\Phi = -\frac{k\theta}{2} \sum_{i,j} [P_j w_{ji} - P_i w_{ij}] \ln \left[\frac{w_{ji}}{w_{ij}} \right] \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} (\varepsilon_i - \varepsilon_j) [P_j w_{ji} - P_i w_{ij}],\end{aligned}\tag{7.42}$$

e

$$\frac{dF}{dt} = -\theta\Pi = -\frac{k\theta}{2} \sum_{i,j} [P_j w_{ji} - P_i w_{ij}] \ln \left[\frac{P_j w_{ji}}{P_i w_{ij}} \right].\tag{7.43}$$

É importante ressaltar que neste caso as Eqs. (7.39), (7.42) e (7.43) recuperam resultados amplamente conhecidos na literatura [76, 77].

b) Entropia de Tsallis

Seja a entropia,

$$S_q = k \sum_i \frac{P_i^q(t) - P_i(t)}{1 - q}, \quad (7.44)$$

para a qual identifica-se

$$g(P_i) = \frac{P_i^q - P_i}{1 - q}; \quad g'(P_i) = \frac{qP_i^{q-1} - 1}{1 - q}. \quad (7.45)$$

Substituindo na Eq. (7.31), tem-se

$$\beta(\varepsilon_i - \varepsilon_j) + \frac{q}{1 - q} [(P_i w_{ij})^{q-1} - (P_i)^{q-1} - (P_j w_{ji})^{q-1} + (P_j)^{q-1}] = 0, \quad (7.46)$$

que no caso particular em que o sistema encontra-se no estado estacionário [$P_i^{est} w_{ij} = P_j^{est} w_{ji}$], leva a

$$\beta(\varepsilon_i - \varepsilon_j) = \frac{q(P_i^{est})^{q-1} - 1}{1 - q} - \frac{q(P_j^{est})^{q-1} - 1}{1 - q}. \quad (7.47)$$

Deste modo a solução estacionária para a equação mestra associada à entropia de Tsallis é dada por

$$P_k^{est}(\varepsilon_k) = \frac{1}{Z_q(\beta)} [1 + (1 - q)\beta\varepsilon_k]^{\frac{1}{q-1}}, \quad (7.48)$$

onde identificamos $P_k^{est} = \mathcal{G}(\beta\varepsilon_k)$, com $1/Z_q(\beta)$ representando um fator de normalização. É importante notar que a distribuição da Eq. (7.48) corresponde precisamente à distribuição de equilíbrio obtida através da maximização da entropia da Eq. (7.44), com os vínculos de normalização da probabilidade e da definição da energia interna segundo a Eq. (7.1). A condição de balanço detalhado da Eq. (7.34) pode ser reescrita neste caso como,

$$\begin{aligned} \tilde{w}_{ij} &= \tilde{w}_{ji} \\ w_{ij} \left[\frac{1 + (1 - q)\beta\varepsilon_i}{q} \right]^{\frac{1}{q-1}} &= w_{ji} \left[\frac{1 + (1 - q)\beta\varepsilon_j}{q} \right]^{\frac{1}{q-1}}. \end{aligned} \quad (7.49)$$

c) Entropia de Kaniadakis

A entropia de Kaniadakis pode ser escrita como

$$S_\kappa = -\frac{k}{2\kappa} \sum_i \left(\frac{1}{1+\kappa} [P_i(t)]^{1+\kappa} - \frac{1}{1-\kappa} [P_i(t)]^{1-\kappa} \right), \quad (7.50)$$

da qual identificamos

$$g(P_i) = -\frac{1}{2\kappa} \left(\frac{P_i^{1+\kappa}}{1+\kappa} - \frac{P_i^{1-\kappa}}{1-\kappa} \right); \quad g'(P_i) = \frac{1}{2\kappa} (P_i^{-\kappa} - P_i^\kappa). \quad (7.51)$$

Substituindo as relações acima na Eq. (7.31), tem-se

$$\begin{aligned} \beta(\varepsilon_i - \varepsilon_j) = & \frac{(P_j w_{ji})^{-\kappa} - (P_j w_{ji})^\kappa}{2\kappa} - \frac{(P_i w_{ij})^{-\kappa} - (P_i w_{ij})^\kappa}{2\kappa} - \frac{(P_j)^{-\kappa} - (P_j)^\kappa}{2\kappa} \\ & + \frac{(P_i)^{-\kappa} - (P_i)^\kappa}{2\kappa}. \end{aligned} \quad (7.52)$$

Ao assumirmos a condição de balanço detalhado, $P_i^{est} w_{ij} = P_j^{est} w_{ji}$, temos

$$\beta(\varepsilon_i - \varepsilon_j) = -\frac{[P_j^{est}]^{-\kappa} - [P_j^{est}]^\kappa}{2\kappa} + \frac{[P_i^{est}]^{-\kappa} - [P_i^{est}]^\kappa}{2\kappa}, \quad (7.53)$$

cuja solução é

$$P_k^{est}(\varepsilon_k) = \frac{1}{Z_\kappa(\beta)} \left[\sqrt{1 + (\kappa\beta\varepsilon_k)^2} + \kappa\beta\varepsilon_k \right]^{\frac{1}{\kappa}}, \quad (7.54)$$

onde identificamos $P_k = \mathcal{G}(\beta\varepsilon_k)$, com $1/Z_\kappa(\beta)$ representando um fator de normalização. A distribuição acima corresponde precisamente à distribuição de equilíbrio das Refs. [54, 55]. A condição de balanço detalhado da Eq. (7.34) neste caso é

$$\begin{aligned} \tilde{w}_{ij} &= \tilde{w}_{ji} \\ w_{ij} \left[\sqrt{1 + (\kappa\beta\varepsilon_i)^2} + \kappa\beta\varepsilon_i \right]^{\frac{1}{\kappa}} &= w_{ji} \left[\sqrt{1 + (\kappa\beta\varepsilon_j)^2} + \kappa\beta\varepsilon_j \right]^{\frac{1}{\kappa}}. \end{aligned} \quad (7.55)$$

7.3 Conclusões e perspectivas

Propomos neste capítulo uma generalização do teorema H utilizando equações mestras, de maneira análoga à prova do teorema H usando EFPs não lineares efetuada recentemente [33,38,42], considerando formas entrópicas generalizadas. A partir deste resultado, juntamente com aqueles apresentados no Capítulo 3, mostramos que para sistemas descritos por EFPs não lineares as variações temporais da energia livre e da energia interna estão diretamente relacionadas com as taxas de produção e fluxo de entropia, respectivamente. A prova de tais relações é bastante simples e direta, sugerindo que devam ser válidas não somente para sistemas descritos por EFPs, mas também para aqueles descritos por meio de equações mestras. Na verdade, estas mesmas relações já haviam sido verificadas no caso particular da entropia de BG utilizando uma equação mestra [77]. A fim de provar o teorema H considerando uma forma entrópica generalizada, propomos que uma relação envolvendo termos da equação mestra e da entropia deve ser satisfeita. No caso particular em que o sistema satisfaz a condição de balanço detalhado, esta relação conduz à distribuição de equilíbrio. Por fim, analisamos alguns exemplos de formas entrópicas conhecidas, sendo os resultados conhecidos para a entropia de BG recuperados como caso particular.

Capítulo 8

Conclusões

O fenômeno da produção de entropia em sistemas fora do equilíbrio tem sido objeto de diversos trabalhos na literatura, frequentemente associados à entropia de BG juntamente com a EFP linear ou a equação mestra. No entanto, a aplicabilidade das equações lineares em física usualmente é restrita a sistemas idealizados, não sendo adequadas ao tratamento de sistemas mais complicados, como por exemplo, aqueles cujos processos envolvem difusão anômala. Desta forma, esta tese apresentou como objetivo principal uma abordagem para o estudo da produção de entropia mais adequada a sistemas pertencentes à classe dos sistemas complexos. Neste último capítulo apresentamos uma síntese dos nossos principais resultados e propomos algumas possíveis extensões para estes.

No Capítulo 3, a taxa de produção de entropia em sistemas descritos por EFPs não lineares foi analisada. Para tal, consideramos uma EFP não linear bastante geral, escrita em termos de dois funcionais da probabilidade $P(x, t)$, relacionados, respectivamente, aos termos de arrasto e difusão. Obtemos expressões para ambas as contribuições associadas a variações temporais da entropia, ou seja, as taxas de fluxo e produção de entropia, sendo a segunda sempre positiva para processos irreversíveis, como esperado. Alguns exemplos de formas entrópicas conhecidas foram analisados, sendo a produção de entropia e o fluxo associado à entropia de BG e à EFP linear recuperados como casos particulares. Uma vez que a EFP não linear considerada está diretamente relacionada com entropias generalizadas, a abordagem desenvolvida neste capítulo é relevante para o estudo de diversos fenômenos não lineares encontrados na natureza.

Uma extensão do formalismo desenvolvido no Capítulo 3 é efetuada no Capítulo 4 onde investigamos a variação temporal de formas entrópicas generalizadas, definidas por meio de probabilidades discretas, governadas por uma equação mestra. Encontramos expressões para as contribuições de produção e de fluxo de entropia, obtidas para entropias bastante gerais, estendendo trabalhos anteriores com probabilidades discretas, os quais, até onde conhecemos, haviam sido realizados apenas para a entropia BG. Mostramos também que ambas as contribuições tornam-se nulas quando impomos a condição de balanço detalhado, sendo a taxa de produção de entropia sempre positiva para processos irreversíveis, como esperado. Com intuito de ilustrar os resultados obtidos, algumas formas entrópicas de interesse

foram analisadas, sendo as expressões da produção e fluxo de entropia de BG recuperadas como casos particulares.

Apresentamos no Capítulo 5 uma aplicação do método para o cálculo da produção de entropia utilizando EFPs, descrito no Capítulo 3. Neste capítulo, consideramos um processo irreversível em um modelo de vórtices interagentes em um movimento superamortecido, associado a um EFP não linear. O sistema foi estudado em um regime tal que os efeitos térmicos podem ser desprezados, e desta forma, as contribuições da entropia de BG puderam ser desconsideradas. Ambas as contribuições da variação temporal da entropia foram analisadas, ou seja, a produção de entropia e o fluxo de entropia do sistema para o ambiente. Apesar da ausência de ruído térmico, mostramos que a segunda lei da termodinâmica é verificada por meio do aumento de $S_2(t)$ (entropia do tipo Tsallis) com o tempo, até o sistema atingir o estado estacionário. Todos os resultados analíticos foram comparados com dados numéricos obtidos via simulações de dinâmica molecular deste sistema, apresentando uma boa concordância.

Na sequência, modificamos o modelo de urna de Ehrenfest, introduzindo efeitos não lineares nas probabilidades de transição. Estas não linearidades, que foram definidas por meio de dependências na probabilidade de ocupação de ambas as urnas, fazem com que o processo passe a apresentar correlações entre os movimentos das bolas no modelo. Estas modificações conduzem, no limite contínuo, a uma EFP não linear caracterizada por dois termos difusivos, o termo linear do modelo da urna de Ehrenfest usual e outro não linear, típico da difusão anômala. Obtemos a entropia associada esta EFP, sendo esta composta pela soma das entropias de BG e de Tsallis, e analisamos a produção de entropia. Além disso, mostramos que dois procedimentos diferentes, a extremização da entropia e o estado estacionário da EFP correspondente, conduzem à mesma equação para a distribuição de equilíbrio, a qual foi resolvida em alguns casos particulares. É importante ressaltar ainda que esta generalização recupera a mesma EFP não linear relacionada ao sistema de vórtices, abordado no Capítulo 5, quando $\mu = \nu = 2$.

Por fim, no Capítulo 7 estendemos a prova do teorema H para formas entrópicas generalizadas usando equações mestras. A prova do teorema H para entropias generalizadas usando EFPs não lineares foi efetuada recentemente [33, 38, 42]. Por meio dos resultados obtidos nos capítulos anteriores, mostramos que as contribuições de produção e fluxo de entropia estão diretamente relacionados com as derivadas temporais da energia livre e da energia interna, respectivamente. Esta relação é facilmente verificada quando utilizamos EFPs, de modo que argumentamos que também devam ser válidas quando utilizamos equações mestras. Para que esta relação seja verificada para sistemas descritos por equações mestras uma equação deve ser satisfeita. Mostramos que tal equação conduz à distribuição de equilíbrio quando impomos a condição de balanço detalhado.

Como algumas perspectivas para trabalhos envolvendo os temas abordados ao longo desta tese, podemos destacar: (i) estudo de outros sistemas específicos cuja produção e fluxo de entropia sejam descritos pelo formalismo desenvolvido no presente trabalho, como por exemplo, plasmas e sistemas biológicos; (ii) análise de outros modelos de urnas (ver por exemplo, Ref. [72]), seus respectivos limites contínuos e possíveis entropias associadas; (iii) de maneira análoga ao que acontece no caso BG, tentar relacionar

o termo de produção de entropia generalizado, obtido através da equação mestra, como a igualdade de Jarzynski [49], assim como com o teorema de flutuação de Gallavotti e Cohen [47, 48].

Apêndice A

Integral estocástica: Itô versus Stratonovich

Em nossos cálculos do Capítulo 3, consideramos a seguinte equação diferencial estocástica,

$$\eta \frac{dx(t)}{dt} = f(x, t) + h(x, t)\zeta(t), \quad (\text{A.1})$$

onde

$$\langle \zeta(t) \rangle = 0; \quad \langle \zeta(t)\zeta(t') \rangle = 2\eta D\delta(t - t'). \quad (\text{A.2})$$

Esta é uma equação não-linear do tipo Langevin, contendo um termo do tipo ruído multiplicativo $h(x, t)\zeta(t)$. Sabe-se que a variável aleatória $\zeta(t)$ pode ser representada por uma sequência aleatória de funções delta [19]. Assim, cada salto da função delta em $\zeta(t)$ gera um salto também em $x(t)$. No entanto, não está claro na Eq. (A.1) qual o valor de $x(t)$ a ser substituído em $h(x, t)$; se o valor de $x(t)$ antes do salto, o seu valor depois, ou ainda uma média de ambos.

Com o objetivo de exemplificar o problema, consideraremos a seguinte integral estocástica,

$$\int_{t_0}^t dt' h(x(t'), t')\zeta(t'). \quad (\text{A.3})$$

Podemos escrever $\zeta(t') = \frac{dW(t')}{dt'}$, onde $W(t')$ é também uma função aleatória conhecida como processo de Wiener. Desta forma, temos

$$\int_{t_0}^t dt' h(x(t'), t')\zeta(t') = \int_{t_0}^t dt' h(x(t'), t') \frac{dW(t')}{dt'} = \int_{t_0}^t h(x(t'), t') dW(t'), \quad (\text{A.4})$$

e lembrando que, de acordo com as relações (A.2), temos

$$\langle W(t) \rangle = 0; \quad \langle W^2(t) \rangle = 2\eta Dt. \quad (\text{A.5})$$

Com o intuito de obter uma interpretação para a integral (A.4), duas opções são frequentemente utilizadas:

1. Prescrição de Itô

$$I : \int_{t_0}^t dt' h(x(t'), t') dW(t') = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^N h(x(t_{i-1})) (W(t_i) - W(t_{i-1})) \quad (\text{A.6})$$

2. Prescrição de Stratonovich

$$S : \int_{t_0}^t dt' h(x(t'), t') dW(t') = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^N h\left(\frac{x(t_i) + x(t_{i-1})}{2}\right) (W(t_i) - W(t_{i-1})) \quad (\text{A.7})$$

Note que as duas interpretações não são equivalentes. Enquanto na prescrição de Itô o valor de $x(t)$ em h corresponde ao seu valor antes do salto, para Stratonovich este valor é uma média dos valores antes e depois do salto. Ou seja, uma mesma integral estocástica, de modo geral, pode levar a diferentes expressões, de acordo com a interpretação escolhida. Um exemplo disso é a EFP obtida a partir da equação de Langevin (A.1).

Vamos considerar a seguinte expansão de Kramers-Moyal [19]

$$\partial_t P(u, t) = \sum_{n \geq 1} (-1)^n \partial_u^n [D^{(n)}(u, t) P(u, t)], \quad (\text{A.8})$$

onde

$$D^{(n)}(u, t) = \frac{1}{n!} \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\langle [u(t + \delta) - u(t)]^n \rangle}{\delta}. \quad (\text{A.9})$$

Queremos determinar os coeficientes $D^{(1)}$ (termo de arraste), $D^{(2)}$ (termo difusivo) e $D^{(n)}$ para $n \geq 3$ usando a equação de Langevin (A.1) para ambas as prescrições. Desta forma, usamos

$$\eta(x(t + dt) - x(t)) = f(x(t), t) dt + h(x(t_\alpha), t_\alpha) [W(t + dt) - W(t)], \quad (\text{A.10})$$

com $t_\alpha = t + \alpha dt$, $\alpha = 0$ para Itô, e $\alpha = 1/2$ para Stratonovich. Assim, temos

$$\begin{aligned} h(x(t_\alpha), t_\alpha) &= h(x(t), t) + \partial_x [h(x(t), t)] (x(t_\alpha) - x(t)) + \dots \\ &= h(x(t), t) + \frac{1}{\eta} \partial_x [h(x(t), t)] \{ f(x(t), t) \alpha dt \\ &\quad + h(x(t), t) [W(t + \alpha dt) - W(t)] \}. \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Substituindo na Eq. (A.11),

$$\begin{aligned}
 \eta(x(t+dt) - x(t)) &= f(x(t), t)dt + h(x(t), t)[W(t+dt) - W(t)] \\
 &+ \frac{1}{\eta} \partial_x [h(x(t), t)] \{f(x(t), t)\alpha dt\} [W(t+dt) - W(t)] \\
 &+ \frac{1}{\eta} \partial_x [h(x(t), t)] \{h(x(t), t)[W(t+\alpha dt) - W(t)][W(t+dt) - W(t)]\}.
 \end{aligned} \tag{A.12}$$

Agora, tomando a média,

$$\begin{aligned}
 \eta \langle (x(t+dt) - x(t)) \rangle &= f(x(t), t)dt + \frac{1}{\eta} \partial_x [h(x(t), t)] \{h(x(t), t) \langle [W(t+\alpha dt) - W(t)] \\
 &\times [W(t+dt) - W(t)] \rangle\} \\
 &= f(x, t)dt + \frac{1}{\eta} h(x, t) \partial_x h(x, t) \int_t^{t+dt} dt' \int_t^{t+\alpha dt} dt'' \langle \zeta(t') \zeta(t'') \rangle \\
 \langle (x(t+dt) - x(t)) \rangle &= \frac{1}{\eta} \{f(x, t) + 2\alpha Dh(x, t) \partial_x [h(x, t)]\} dt.
 \end{aligned} \tag{A.13}$$

Logo, o termo de arraste $D^{(1)}$ é dado por $f(x, t)/\eta$ para Itô ($\alpha = 0$), e por $[f(x, t) + Dh(x, t) \partial_x h(x, t)]/\eta$ na interpretação de Stratonovich ($\alpha = 1/2$). Cálculo semelhante pode ser feito para obter o termo difusivo da EFP; neste caso obtém-se $D^{(2)} = Dh^2(x, t)/\eta$ em ambas as interpretações. Todos os demais coeficientes $D^{(n)}$ ($n \geq 3$) são nulos, tanto para Itô quanto para Stratonovich.

Desta forma, a equação diferencial estocástica (A.1) leva a EFP

$$\eta \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = - \frac{\partial [f(x, t)P(x, t)]}{\partial x} + D \frac{\partial^2 [h^2(x, t)P(x, t)]}{\partial x^2}, \tag{A.14}$$

pela prescrição de Itô, enquanto que a mesma equação leva a

$$\eta \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = - \frac{\partial [f(x, t)P(x, t)]}{\partial x} + D \frac{\partial}{\partial x} \left\{ h(x, t) \frac{\partial}{\partial x} [h(x, t)P(x, t)] \right\}, \tag{A.15}$$

usando a prescrição de Stratonovich para a integral estocástica. É importante notar que ambas as interpretações levam a mesma EFP para uma equação do tipo Langevin com ruído aditivo, ou seja $h(x, t) = \text{constante}$.

Apêndice B

Condições de contorno para uma distribuição de probabilidades com suporte compacto

Seja a equação de Fokker-Planck não linear apresentada no Capítulo 5,

$$\eta \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = - \frac{\partial [A(x)P(x, t)]}{\partial x} + 2D \frac{\partial}{\partial x} \left\{ [\lambda P(x, t)] \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \right\}. \quad (\text{B.16})$$

Por conveniência, escrevemos a Eq. (B.16) na forma de uma equação de continuidade,

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = - \frac{\partial J(x, t)}{\partial x}, \quad (\text{B.17})$$

onde

$$J(x, t) = \frac{1}{\eta} \left\{ A(x)P(x, t) - 2\lambda DP(x, t) \left[\frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \right] \right\}. \quad (\text{B.18})$$

Além disso, assumimos as seguintes condições de contorno para a solução utilizada no Capítulo 5,

$$P(x, t)|_{x=\pm\bar{x}} = 0, \quad \left. \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \right|_{x=\pm\bar{x}} = \mp \xi(t) \quad (\xi(t) > 0). \quad (\text{B.19})$$

Deste modo, para a distribuição dada pela Eq. (5.8), definida no intervalo $[-\bar{x}(t), \bar{x}(t)]$ temos

$$\begin{aligned}
\Psi[P(x, t)]|_{x=\pm\bar{x}} &= P(x, t)|_{x=\pm\bar{x}} = 0, \\
\Omega[P(x, t)]|_{x=\pm\bar{x}} &= 2\lambda P(x, t)|_{x=\pm\bar{x}} = 0, \\
\left. \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} \right|_{x=\pm\bar{x}} &= \mp \xi(t), \quad \xi(t) = 2B(t)\beta(t)\bar{x} \\
J(x, t)|_{x=\pm\bar{x}} &= 0.
\end{aligned} \tag{B.20}$$

Pela prova do teorema H, sabemos que a entropia e a equação de Fokker-Planck estão relacionadas da seguinte forma

$$-\frac{d^2 g}{dP^2} = \frac{\Omega[P]}{\Psi[P]}, \tag{B.21}$$

onde utilizamos $(d\Lambda[Q]/dQ) = 1$ na Eq. (2.52). Para $\Psi[P(x, t)] = P(x, t)$ e $\Omega[P(x, t)] = 2\lambda P(x, t)$, a forma da entropia correspondente é

$$S = k \left\{ 1 - \lambda \int_{-\bar{x}}^{+\bar{x}} dx [P(x, t)]^2 \right\}. \tag{B.22}$$

Assim, podemos calcular a taxa de variação da entropia

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} S[P] &= k \frac{d}{dt} \left\{ 1 - \lambda \int_{-\bar{x}}^{+\bar{x}} dx [P(x, t)]^2 \right\} \\
&= -k\lambda \frac{d}{dt} \int_{-\bar{x}}^{+\bar{x}} dx [P(x, t)]^2 \\
&= -2k\lambda \int_{-\bar{x}}^{+\bar{x}} dx P(x, t) \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} \\
&= 2k\lambda \int_{-\bar{x}}^{+\bar{x}} dx P(x, t) \frac{\partial J(x, t)}{\partial x},
\end{aligned} \tag{B.23}$$

onde usamos a Eq. (B.17). Integrando por partes a Eq. (B.23), obtemos

$$\frac{d}{dt} S[P] = -2k\lambda \int_{-\bar{x}}^{+\bar{x}} dx J(x, t) \frac{\partial P(x, t)}{\partial x}, \tag{B.24}$$

e usando a corrente de probabilidades dada pela Eq. (B.18),

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial x} = \frac{A(x)P(x, t) - \eta J(x, t)}{2\lambda DP(x, t)}, \quad (\text{B.25})$$

resultando em

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}S[P] &= -2k\lambda \int_{-\bar{x}}^{+\bar{x}} dx J(x, t) \frac{A(x)P(x, t) - \eta J(x, t)}{2\lambda DP(x, t)} \\ &= -\frac{k}{D} \int_{-\bar{x}}^{+\bar{x}} dx \left[A(x)J(x, t) - \eta \frac{[J(x, t)]^2}{P(x, t)} \right] \\ &= \eta \frac{k}{D} \int_{-\bar{x}}^{+\bar{x}} dx \frac{[J(x, t)]^2}{P(x, t)} - \frac{k}{D} \int_{-\bar{x}}^{+\bar{x}} dx A(x)J(x, t). \end{aligned} \quad (\text{B.26})$$

Analisando a Eq. (B.26), podemos identificar o termo

$$\Pi = \eta \frac{k}{D} \int_{-\bar{x}}^{+\bar{x}} dx \frac{[J(x, t)]^2}{P(x, t)} \geq 0, \quad (\text{B.27})$$

como sendo a produção de entropia, e

$$\Phi = \frac{k}{D} \int_{-\bar{x}}^{+\bar{x}} dx A(x)J(x, t), \quad (\text{B.28})$$

como o fluxo de entropia do sistema para o ambiente. Portanto, ambas as contribuições da produção e do fluxo de entropia apresentam expressões equivalentes àquelas obtidas no Capítulo 3, com uma simples modificação nos limites de integração.

Referências

- [1] K. Huang, *Statistical Mechanics*, Segunda Edição (Wiley, Nova York, 1987).
- [2] L. E. Reichl, *A Modern Course in Statistical Physics*, Segunda Edição (John Wiley and Sons, Nova York, 1998).
- [3] R. Balian, *From Microphysics to Macrophysics*, vol. I e II (Springer, Berlin, 2007).
- [4] I. Prigogine, *Introduction fo the Thermodynamics of Irreversible Processes* (John Wiley and Sons, Nova York, 1967).
- [5] P. Glansdorff, I. Prigogine, *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations* (John Wiley and Sons, Nova York, 1971).
- [6] G. Nicolis, I. Prigogine, *Self-Organization in Nonequilibrium Systems* (John Wiley and Sons, Nova York, 1977).
- [7] S. R. de Groot, P. Mazur, *Non-Equilibrium Thermodynamics* (Dover Publications, Nova York, 1984).
- [8] T. Tomé, *Braz. J. Phys.* **36**, 1285 (2006).
- [9] T. Tomé, M. J. de Oliveira, *Phys. Rev. E* **82**, 021120 (2010).
- [10] J. Schnakenberg, *Rev. Mod. Phys.* **48**, 571 (1976).
- [11] J. Lebowitz, H. Spohn, *J. Stat. Phys.* **95**, 333 (1999).
- [12] F. D. Nobre, M. A. Rego-Monteiro, C. Tsallis, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 140601 (2011).
- [13] F. D. Nobre, M. A. Rego-Monteiro, C. Tsallis, *Europhys. Lett.* **97**, 41001 (2012).
- [14] T. D. Frank, *Nonlinear Fokker-Planck Equations: Fundamentals and Applications* (Springer, Berlin, 2005).
- [15] J. P. Bouchaud, A. Georges, *Phys. Rep.* **195**, 127 (1990).

- [16] J. S. Andrade, G. F. T. da Silva, A. A. Moreira, F. D. Nobre, E. M. F. Curado, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 260601 (2010).
- [17] M. S. Ribeiro, F. D. Nobre, E. M. F. Curado, *Phys. Rev. E* **85**, 021146 (2012).
- [18] C. Tsallis, *Introduction to Nonextensive Statistical Mechanics* (Springer, Nova York, 2009).
- [19] H. Risken, *The Fokker-Planck Equation: Methods of Solution and Applications*, Segunda Edição (Springer, Berlin, 1996).
- [20] K. Jacobs, *Stochastic Processes for Physicists* (Cambridge University Press, Cambridge, 2010).
- [21] M. Muskat, *The Flow of Homogeneous Fluids Through Porous Media* (McGraw-Hill, Nova York, 1937).
- [22] H. Spohn, *J. Phys. (France)* I **3**, 69 (1993).
- [23] B. Berkowitz, H. Scher, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4038 (1997).
- [24] A. Klemm, H.-P. Müller, R. Kimmich, *Phys. Rev. E* **55**, 4413 (1997).
- [25] S. Zapperi, A. A. Moreira, J. S. Andrade, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3622 (2001).
- [26] R. Metzler, J. Klafter, *Phys. Rep.* **339**, 1 (2000).
- [27] A. Plastino, A. Plastino, *Physica A* **222**, 347 (1995).
- [28] C. Tsallis, D. J. Bukman, *Phys. Rev. E* **54**, R2197 (1996).
- [29] L. Borland, *Phys. Rev. E* **57**, 6634 (1998).
- [30] T. Frank, *Physica A* **301**, 52 (2001).
- [31] L. C. Malacarne, R. S. Mendes, I. T. Pedron, E. K. Lenzi, *Phys. Rev. E* **63**, 030101 (2001).
- [32] L. C. Malacarne, R. S. Mendes, I. T. Pedron, E. K. Lenzi, *Phys. Rev. E* **65**, 052101 (2002).
- [33] V. Schwämmle, F. D. Nobre, E. M. F. Curado, *Phys. Rev. E* **76**, 041123 (2007).
- [34] S. R. A. Salinas, *Introdução à Física Estatística*, Segunda Edição (Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013).
- [35] N. G. van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, Terceira Edição (North-Holland, Amsterdam, 2007).
- [36] E. M. F. Curado, F. D. Nobre, *Phys. Rev. E* **67**, 021107 (2003).
- [37] F. D. Nobre, E. M. Curado, G. Rowlands, *Physica A* **334**, 109 (2004).

- [38] V. Schwämmle, E. M. Curado, F. D. Nobre, *Eur. Phys. J. B* **58**, 159 (2007).
- [39] P.-H. Chavanis, *Phys. Rev. E* **68**, 036108 (2003).
- [40] M. Shiino, *J. Math. Phys.* **42**, 2540 (2001).
- [41] T. Frank, A. Daffertshofer, *Physica A* **295**, 455 (2001).
- [42] V. Schwämmle, E. M. Curado, F. D. Nobre, *Eur. Phys. J. B* **70**, 107 (2009).
- [43] M. S. Ribeiro, F. D. Nobre, E. M. F. Curado, *Entropy* **13**, 1928 (2011).
- [44] P. Ehrenfest, T. Ehrenfest, *Phys. Z.* **8**, 311 (1907).
- [45] L. Crochik, T. Tomé, *Phys. Rev. E* **72**, 057103 (2005).
- [46] T. Tomé, M. J. de Oliveira, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 020601 (2012).
- [47] G. Gallavotti, E. Cohen, *J. Stat. Phys.* **80**, 931 (1995).
- [48] G. Gallavotti, *Chaos* **8**, 384 (1998).
- [49] C. Jarzynski, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2690 (1997).
- [50] A. Compte, D. Jou, *J. Phys. A* **29**, 4321 (1996).
- [51] G. A. Casas, F. D. Nobre, E. M. F. Curado, *Phys. Rev. E* **86**, 061136 (2012).
- [52] C. Tsallis, *J. Stat. Phys.* **52**, 479 (1988).
- [53] E. A. Novikov, *Sov. Phys. JETP* **23**, 166 (2009).
- [54] G. Kaniadakis, *Physica A* **296**, 405 (2001).
- [55] G. Kaniadakis, *Phys. Rev. E* **66**, 056125 (2002).
- [56] A. Renyi, *Probability Theory* (North Holland, Amsterdam, 1970).
- [57] G. A. Casas, F. D. Nobre, E. M. F. Curado, *Phys. Rev. E* **89**, 012114 (2014).
- [58] R. Courant, F. John, *Introduction to Calculus and Analysis*, vol. I (Springer-Verlag, Berlin, 1989).
- [59] R. Hanel, S. Thurner, *Europhys. Lett.* **93**, 2006 (2011).
- [60] R. Hanel, S. Thurner, *Entropy* **15**, 5324 (2013).
- [61] H. J. Jensen, A. Brass, A. J. Berlinsky, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1676 (1988).
- [62] P. K. Shukla, *Physics of Plasmas* **8**, 1791 (2001).

- [63] Lee C.-S., Janko B., Derenyi I., Barabasi A.-L., *Nature* **400**, 337 (1999).
- [64] J. E. Villegas, *et al.*, *Science* **302**, 1188 (2003).
- [65] F. D. Nobre, A. M. C. Souza, E. M. F. Curado, *Phys. Rev. E* **86**, 061113 (2012).
- [66] M. S. Ribeiro, G. A. Casas, F. D. Nobre, *Phys. Rev. E* **91**, 012140 (2015).
- [67] E. M. F. Curado, A. M. C. Souza, F. D. Nobre, R. F. S. Andrade, *Phys. Rev. E* **89**, 022117 (2014).
- [68] M. Kac, *Am. Math. Monthly* **54**, 369 (1947).
- [69] J. Nagler, C. Hauert, H. G. Schuster, *Phys. Rev. E* **60**, 2706 (1999).
- [70] M. J. Klein, *Physica* **22**, 569 (1956).
- [71] G. A. Casas, F. D. Nobre, E. M. F. Curado, Nonlinear Ehrenfest's urn model; aceito para publicação no *Phys. Rev. E* (2015).
- [72] W. Feller, *An Introduction to Probability Theory and Its Applications*, vol. I, Terceira Edição (John Wiley and Sons, Nova York, 1968).
- [73] C. Godrèche, J. M. Luck, *J. Phys. Condens. Matt.* **14**, 1601 (2002).
- [74] E. Lutz, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 190602 (2004).
- [75] E. P. Borges, I. Roditi, *Phys. Lett. A* **246**, 399 (1998).
- [76] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet, *Éléments de Physique Statistique* (Hermann, Paris, 1989).
- [77] H. Ge, H. Qian, *Phys. Rev. E* **81**, 051133 (2010).