

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

Processos estocásticos não-Markovianos

Mendeli Henning Vainstein

Junho 2007

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

Processos estocásticos não-Markovianos

Mendeli Henning Vainstein

Orientador: Professor Fernando Albuquerque de Oliveira

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Física da Universidade de Brasília, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física.

Junho 2007

*Dedico este trabalho
com muito carinho
a meus pais e à minha esposa*

Agradecimentos

Agradeço à minha esposa, Patrícia, que sempre esteve ao meu lado e me apoiou durante esta longa caminhada.

Agradeço a meus pais, pelo seu amor e incentivo.

Agradeço a meus avós, vô Amigo, vó Liginha e vó Lourdes, por todo o carinho.

Agradeço meus sogros, Leão e Fátima, que são para mim segundos pais.

Agradeço ao prof. Fernando Oliveira, sempre me estimulando a trabalhar mais.

Agradeço ao prof. Miguel Rubí pela colaboração frutífera durante meu estágio de doutorado sanduíche na Universidade de Barcelona.

Agradeço aos colegas do instituto e do CIFMC, Rafael Morgado, Ismael Costa, Luciano C. Lapas e João B. Diniz pelas produtivas discussões.

Finalmente, um agradecimento especial a todos os amigos e familiares.

Agradeço ao CNPq pela bolsa.

Sumário

Agradecimentos	i
Lista de figuras	vi
Resumo	vii
Abstract	viii
1 Introdução	1
2 Processos de Markov e equação mestra	4
2.1 Cadeias de Markov	4
2.2 Caminho aleatório	6
2.3 Equação mestra	8
2.3.1 Dedução	9
3 Movimento Browniano e Equação de Langevin	11
3.1 Histórico	12
3.2 Equação de Langevin	15
3.3 Densidade espectral	18
4 Ruído Gaussiano e simetrias sob reversão temporal em modelos de Langevin	21
4.1 Modelos de Langevin e balanço detalhado	22

4.2	Movimento Browniano em fluxos lineares	28
4.2.1	Fluxo elongacional	30
4.2.2	<i>Shear flow</i>	32
4.2.3	Rotação pura	34
4.3	Movimento Browniano no fluxo de Poiseuille	35
4.4	Conclusão	37
5	Equação de Langevin Generalizada	39
5.1	Formalismo de Mori	39
5.2	Função memória	41
5.3	Tipos de difusão	43
6	Comportamento não exponencial da função de correlação	47
6.1	Equações de Langevin generalizadas e difusão	48
6.2	Memória, funções de correlação e ruído	50
6.3	Difusão normal	51
6.4	Difusão anômala	53
6.5	Comportamento Markoviano versus não-Markoviano	55
6.6	Conclusão	57
7	Condição de mistura, ergodicidade e difusão balística	58
7.1	Introdução	58
7.2	Ergodicidade	60
7.3	Difusão balística	64
7.3.1	Segunda lei da termodinâmica e entropia	65
7.3.2	Comportamento não-Gaussiano	68
7.3.3	Aplicações numéricas	71
7.4	Conclusão	73
8	Conclusão	75

A	Solução de equações diferenciais lineares de primeira ordem	77
A.1	Obtenção das Eqs. (3.7) e (3.8)	78
B	Função de Mittag-Leffler	80
C	Trabalhos publicados e submetidos para publicação	82
	Referências Bibliográficas	84

Lista de Figuras

2.1	Caminhante aleatório em uma rede unidimensional infinita.	6
3.1	Trajectoria esquemática gerada por computador que representa o movimento Browniano de uma partícula coloidal.	13
4.1	Campo de velocidades para o fluxo elongacional.	31
4.2	Campo de velocidades para o <i>shear flow</i>	33
4.3	Campo de velocidades para a rotação pura.	34
4.4	Campo de velocidades para o fluxo de Poiseuille, com $R_0 = 1$	36
6.1	Gráfico da função de correlação $R(t)$ para difusão normal ($\nu = 0$). Aqui, $\gamma = 1$, $\omega_D = 2$ e 20 , nas curvas a e b , respectivamente. A curva c é o gráfico de $\exp(-\gamma t)$. Note que as curvas b e c são indistinguíveis, exceto perto da origem (veja a inserção). Inserção: Gráfico das curvas b , c e $\cos(\omega_0 t)$, perto da origem.	52
6.2	Gráfico log-log da função de correlação $R(t)$ para $\omega_D/\gamma = 20$ e $\nu = 0.9, 0.5$, e 0.1 de cima para baixo. Note a transição de uma exponencial esticada a uma lei de potências.	53
6.3	Gráfico do tempo de relaxação τ_ν em função de ν para ω_D/γ igual a $2, 5, 8$ e 10 . Note o crescimento do valor máximo com o aumento da razão ω_D/γ	56

7.1	Evolução de uma variável dinâmica estocástica arbitrária. A curva a representa as flutuações dessa variável ao redor de seu valor de equilíbrio; a curva b representa a aproximação da variável ao seu estado de equilíbrio.	60
7.2	Evolução temporal da temperatura efetiva (em unidades arbitrárias) para difusões normal e balística. A função $R(t)$ foi calculada numericamente para a difusão balística (curva contínua). Para a DB, usamos a distribuição de ruído $\rho(\omega) = 2\gamma_0/\pi$ para $1 < \omega < 4$ e $\rho(\omega) = 0$, caso contrário. Para a difusão normal, usamos $R(t) = \exp(-\gamma_0 t)$. Como a DB converge muito lentamente, usamos $\gamma_0 = 1$ para a DB e $\gamma_0 = 10^{-3}$ para a difusão normal, para poder comparar as duas. Foram escolhidos os valores $T_0 = 1.5$ e $T_0 = 0.5$ para a temperatura inicial. Em ambos os casos, foi usado $T = 1$ para a temperatura do reservatório.	71
7.3	Evolução temporal do fator de não-Gaussianidade normalizado $\eta(t)/\eta(0)$ para difusões normal e balística. Em ambos os casos, a distribuição inicial considerada foi a de Laplace com média e variância unitárias. As funções $R(t)$ são como na Fig. (7.2).	72

Resumo

Modelos de Langevin, que levam em consideração flutuações térmicas, têm aplicação nas mais variadas áreas. Neste trabalho serão estudados fenômenos relacionados a processos difusivos que podem ser modelados por equações de Langevin normais e generalizadas. Daremos bastante ênfase ao papel do ruído ao mostrar que sua forma é determinante para as propriedades difusivas do sistema em consideração, seja no caso Markoviano ou no não-Markoviano. Estudaremos como o ruído determina a forma da função de correlação em sistemas governados por equações de Langevin generalizadas e como influi no tipo de difusão apresentado pelo sistema. Ainda enfocaremos o caso extremo de difusão, denominado difusão balística, e mostraremos algumas de suas propriedades peculiares, como a violação das condições de mistura e de ergodicidade.

Abstract

Langevin models, which take into account thermal fluctuations, have been applied in many areas. In this work, phenomena related to diffusive processes which can be modelled by normal and generalized Langevin equations will be studied. Emphasis will be given to the role played by noise, since its characteristics are determinant for the diffusive properties of the system, both in the Markovian and in the non-Markovian cases. We will show how the noise determines the form of the correlation function in systems governed by generalized Langevin equations and how it affects the type of diffusion presented by the system. We will also focus on a extreme case of diffusion, termed ballistic motion, and show some of its peculiar properties, such as a violation of the conditions of mixing and of ergodicity.

Capítulo 1

Introdução

A difusão é um dos mecanismos fundamentais para o transporte de energia, massa e informação; em física é o processo pelo qual muitos sistemas alcançam a uniformidade e o equilíbrio. Devido à sua importância e à sua presença ubíqua na natureza, ela tem sido o foco de extensas pesquisas em diversos ramos das ciências naturais. Como consequência, vários de seus aspectos são compreendidos hoje [1, 2]. No entanto, ainda persistem questões em aberto, principalmente no caso em que são considerados sistemas fora do equilíbrio, sistemas que apresentam desordem correlacionada ou sistemas que apresentam difusão anômala.

Problemas relacionados a equações de difusão surgem também em economia: o matemático Bachelier [3, 4], um estudante de Poincaré, analisou o movimento Browniano cinco anos antes de Sutherland e Einstein [5, 6]. No entanto, seu trabalho não atraiu a atenção dos físicos, visto que era voltado para a teoria de especulações e flutuações no mercado financeiro. Além disso, ele introduziu o que hoje é conhecida como a equação de Chapman-Kolmogorov [7]. Tendo derivado uma equação de difusão para processos estocásticos, ele mostrou que probabilidade pode difundir de maneira semelhante ao calor.

A maneira usual de se estudar o regime difusivo é estudar o desloca-

mento quadrático médio das partículas, dado por $\langle x^2(t) \rangle \propto t^\alpha$, onde $\langle \dots \rangle$ é uma média sobre um *ensemble*. O expoente α classifica o tipo de difusão: para $\alpha = 1$, têm-se difusão normal; para $0 < \alpha < 1$, subdifusão; e $\alpha > 1$, superdifusão. O estudo da difusão anômala tem encontrado muitas aplicações, desde investigações matemáticas formais [8, 9, 10, 11, 12] a dispositivos da nanotecnologia [13, 14, 15, 16].

Embora o foco principal desta tese sejam processos não-Markovianos, começaremos com o estudo de sistemas Markovianos. Assim, no capítulo 2, serão introduzidos alguns conceitos básicos como cadeias de Markov, que podem ser úteis na dedução de uma equação de difusão. Também será discutida a equação mestra que será aplicada no capítulo 4. No capítulo 3, o movimento Browniano será descrito: em primeiro lugar, será dado um breve histórico [6, 17] do desenvolvimento do seu estudo e em seguida será mostrado como a equação de Langevin pode ser utilizada para demonstrar suas características mais importantes. No capítulo 4, serão mostradas as conseqüências do ruído Gaussiano e da simetria sob reversão temporal em sistemas descritos por uma equação de Langevin. Mostraremos as restrições sobre as distribuições de probabilidades que levam à formulação de relações independentes do tempo, mesmo na presença de perturbações externas. No capítulo 5, iniciaremos o tratamento de sistemas não-Markovianos. A equação de Langevin será generalizada para considerar sistemas com correlações que apresentam difusão anômala [18, 19, 20, 21, 22, 23]. A equação de Langevin generalizada (ELG) pode ser deduzida tanto para sistemas clássicos quanto para sistemas quânticos [24]. No capítulo 6, será mostrado como o ruído colorido em uma ELG leva a um comportamento não-exponencial da função de correlação e caracterizado seu comportamento assintótico para difusões anômalas. Mostramos ainda que a função de correlação é uma função par que, não obstante, pode aproximar uma exponencial para ruídos de banda larga. No capítulo 7, serão discutidos conceitos importantes como a condição de mistura (*mixing*) e ergodicidade. A atenção será voltada para a difusão balística, que apre-

senta característica peculiares, como a não-Gaussianização da distribuição de probabilidades, visto que o sistema não atinge o equilíbrio, permanecendo em um estado metaestável. No último capítulo serão apresentadas as conclusões e perspectivas para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Processos de Markov e equação mestra

2.1 Cadeias de Markov

Uma maneira de se deduzir a equação de difusão é considerar a dinâmica de uma variável estocástica, ou seja, a transição entre diversas possíveis realizações da variável.

Em primeiro lugar, serão dadas algumas definições que também serão úteis em outros capítulos. Considere um sistema cujas propriedades possam ser descritas em termos da variável estocástica Y . A seguinte notação será utilizada para a densidade de probabilidade da variável Y :

$$P_1(y_1, t_1) = (\text{densidade de probabilidade de a variável estocástica } Y \text{ assumir o valor } y_1 \text{ no tempo } t_1) \quad (2.1)$$

$$P_2(y_1, t_1; y_2, t_2) = (\text{densidade de probabilidade conjunta de a variável estocástica } Y \text{ assumir o valor } y_1 \text{ no tempo } t_1 \text{ e } y_2 \text{ no tempo } t_2) \quad (2.2)$$

Podemos definir a probabilidade condicional de um evento acontecer, dado que um outro evento ocorreu no passado

$$P_{1|1}(y_1, t_1 | y_2, t_2) = (\text{densidade de probabilidade condicional de a variável estocástica } Y \text{ assumir o valor } y_2 \text{ no tempo } t_2, \text{ dado que assumia o valor } y_1 \text{ em } t_1), \quad (2.3)$$

a partir da expressão

$$P_1(y_1, t_1)P_{1|1}(y_1, t_1 | y_2, t_2) = P_2(y_1, t_1; y_2, t_2). \quad (2.4)$$

Pode-se definir, de maneira análoga, $P_{n-1|1}(y_1, t_1; \dots; y_{n-1}, t_{n-1} | y_n, t_n)$, onde $t_1 < t_2 < \dots < t_n$. Se a variável estocástica tem memória apenas do passado imediato, então

$$P_{n-1|1}(y_1, t_1; \dots; y_{n-1}, t_{n-1} | y_n, t_n) = P_{1|1}(y_{n-1}, t_{n-1} | y_n, t_n). \quad (2.5)$$

A densidade de probabilidade condicional $P_{1|1}(y_{n-1}, t_{n-1} | y_n, t_n)$ é denominada probabilidade de transição. Um processo para o qual a Eq. (2.5) é satisfeita é denominado processo de Markov que é, portanto, um processo em que o sistema não apresenta correlações com o passado remoto. Ele é completamente determinado pelas duas funções $P_1(y, t)$ e $P_{1|1}(y_1, t_1 | y_2, t_2)$. Assim, a probabilidade de dois passos sucessivos é dada pelo produto das probabilidades dos dois passos individualmente. Os passos sucessivos são estatisticamente independentes, ou seja, a probabilidade de uma transição $y_2, t_2 \rightarrow y_3, t_3$ ocorrer não é influenciada pelo fato de ter ocorrido anteriormente uma transição $y_1, t_1 \rightarrow y_2, t_2$.

Uma cadeia de Markov é um dos exemplos mais simples de um processo de Markov: envolve transições em tempos discretos entre valores discretos de uma variável estocástica. A equação que governa transições de estados m

para o estado n no “tempo” s é

$$P(n, s + 1) = \sum_{m=1}^M P(m, s) P_{1|1}(m, s | n, s + 1). \quad (2.6)$$

2.2 Caminho aleatório

Considere uma partícula que se desloca aleatoriamente em uma rede unidimensional infinita com espaçamento Δ entre os sítios. Este problema pode ser formulado como uma cadeia de Markov de probabilidades de transição. De fato, seja $P_1(n\Delta, s\tau)$ a probabilidade de encontrar a partícula no ponto $x = n\Delta$ após s passos de duração τ . Então

$$P_1(n\Delta, (s + 1)\tau) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} P_1(m\Delta, s\tau) P_{1|1}(m\Delta, s\tau | n\Delta, (s + 1)\tau), \quad (2.7)$$

onde $P_{1|1}(m\Delta, s\tau | n\Delta, (s + 1)\tau)$ é a probabilidade de transição de ir do ponto $x = m\Delta$ ao ponto $x = n\Delta$ em um passo.

Para simplificar, analisar-se-á o caso em que a partícula tem uma probabilidade igual de se deslocar um sítio para a esquerda ou para a direita em cada passo e uma probabilidade nula de se deslocar para qualquer outro sítio.

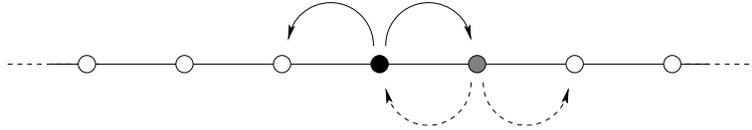


Figura 2.1: Caminhante aleatório em uma rede unidimensional infinita.

Neste caso, a probabilidade de transição é dada por:

$$P_{1|1}(m\Delta, s\tau | n\Delta, (s + 1)\tau) = \frac{1}{2}\delta_{n,m+1} + \frac{1}{2}\delta_{n,m-1}. \quad (2.8)$$

Com isso, a Eq. (2.7) pode ser reescrita como

$$P_1(n\Delta, (s+1)\tau) = \frac{1}{2}P_1((n+1)\Delta, s\tau) + \frac{1}{2}P_1((n-1)\Delta, s\tau). \quad (2.9)$$

Pode-se obter uma equação diferencial para $P_1(n\Delta, s\tau)$ no limite contínuo; para isso, basta subtrair $P_1(n\Delta, s\tau)$ de ambos os lados da Eq. (2.9) e dividir por τ . Daí,

$$\frac{P_1(n\Delta, s\tau + \tau) - P_1(n\Delta, s\tau)}{\tau} = \frac{\Delta^2}{2\tau} \left[\frac{P_1(n\Delta + \Delta, s\tau) + P_1(n\Delta - \Delta, s\tau) - 2P_1(n\Delta, s\tau)}{\Delta^2} \right]. \quad (2.10)$$

Fazendo, agora, $x = n\Delta$, $t = s\tau$ e tomando os limites $\Delta \rightarrow 0$ e $\tau \rightarrow 0$, com t , x e $D \equiv \Delta^2/2\tau$ finitos, obtém-se a seguinte equação diferencial para $P(x, t)$

$$\frac{\partial P_1(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 P_1(x, t)}{\partial x^2}. \quad (2.11)$$

Esta equação é uma equação de difusão para a densidade de probabilidade $P_1(x, t)$.

Para resolver a Eq. (2.11) com condição inicial $P_1(x, 0) = \delta(x)$, será introduzida a transformada de Fourier [25] de $P_1(x, t)$, dada por

$$\tilde{P}_1(k, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx P_1(x, t) e^{ikx}. \quad (2.12)$$

Com este formalismo, a Eq. (2.11) assume a forma

$$\frac{\partial \tilde{P}_1(k, t)}{\partial t} = -Dk^2 \tilde{P}_1(k, t), \quad (2.13)$$

que pode ser resolvida de maneira direta para se obter

$$\tilde{P}_1(k, t) = e^{-Dk^2 t}, \quad (2.14)$$

onde foi usado o fato de que $\tilde{P}_1(k, 0) = 1$, devido à condição inicial. Tomando agora a transformada inversa, obtém-se

$$\begin{aligned} P_1(x, t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-ikx} e^{-Dk^2t} \\ &= \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt}. \end{aligned} \tag{2.15}$$

Definindo os momentos de uma grandeza $\langle f^n(t) \rangle$ como

$$\langle f^n(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx f^n(x, t) P_1(x, t), \tag{2.16}$$

é fácil observar que para o processo discutido acima, $\langle x(t) \rangle = 0$, visto que $P_1(x, t)$ é uma função par de x , e que $\langle x^2(t) \rangle = 2Dt$. Para uma discussão mais abrangente, veja a referência [26].

2.3 Equação mestra

A equação mestra é a equação que governa os processos de Markov. Esta é uma das equações mais importantes na mecânica estatística devido à sua aplicabilidade praticamente universal, tendo sido aplicada a problemas na química, na biologia, em dinâmica de populações, na física de laser, no movimento Browniano, em fluidos e em semicondutores, para listar apenas alguns casos.

Ela governa a evolução temporal de sistemas em que o intervalo de tempo entre eventos pode variar de forma contínua e aleatória, mas com realizações discretas da variável estocástica. Uma versão contínua da equação mestra para o caso em que a variável estocástica pode assumir valores contínuos é a equação de Fokker-Planck [26, 27, 28], que governa a evolução temporal da densidade de probabilidade para uma partícula Browniana. A equação de Fokker-Planck é uma equação diferencial de segunda ordem exata quando o ruído que age sobre a partícula é o ruído branco Gaussiano. Esta questão

será retomada no capítulo 4.

2.3.1 Dedução

Retomando a Eq. (2.6) e substituindo s pelo tempo t , obtém-se

$$P_1(n, t + \Delta t) = \sum_{m=1}^M P_1(m, t) P_{1|1}(m, t|n, t + \Delta t), \quad (2.17)$$

que define as possíveis transições. A equação diferencial para $P_1(n, t)$ pode ser construída a partir da equação acima, notando que

$$\begin{aligned} \frac{\partial P_1(n, t)}{\partial t} &\equiv \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{P_1(n, t + \Delta t) - P_1(n, t)}{\Delta t} \\ &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \sum_{m=1}^M P_1(m, t) [P_{1|1}(m, t|n, t + \Delta t) - \delta_{m,n}]. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Como será tomado o limite $\Delta t \rightarrow 0$, pode-se expandir $P_{1|1}(m, t|n, t + \Delta t)$ em uma série de potências em Δt , mantendo apenas os termos de mais baixa ordem. A forma mais geral para esta série, que conserva a probabilidade em qualquer instante, é dada por

$$P_{1|1}(m, t|n, t + \Delta t) = \delta_{m,n} \left[1 - \Delta t \sum_{l=1}^M w_{m,l}(t) \right] + w_{m,n}(t) \Delta t + \dots, \quad (2.19)$$

onde $w_{m,n}(t)$ é a probabilidade de ocorrer transição por unidade de tempo e $w_{m,n}(t) \Delta t$ é a probabilidade de transição do estado m ao estado n durante o intervalo de tempo $t \rightarrow t + \Delta t$. O termo $[1 - \Delta t \sum_{l=1}^M w_{m,l}(t)]$ é a probabilidade de não ocorrer transição neste mesmo intervalo.

Substituindo a Eq. (2.19) na Eq. (2.18), obtém-se

$$\frac{\partial P_1(n, t)}{\partial t} = \sum_{m=1}^M [P_1(m, t)w_{m,n}(t) - P_1(n, t)w_{n,m}(t)]. \quad (2.20)$$

A equação acima é denominada equação mestra. Ela fornece a taxa de variação da probabilidade $P_1(n, t)$ devido a transições de qualquer estado para o estado n (primeiro termo do lado direito) e devido a transições do estado n para qualquer outro estado (segundo termo).

A probabilidade condicional também satisfaz à equação mestra

$$\frac{\partial P_{1|1}(n_0, 0 | n, t)}{\partial t} = \sum_{m=1}^M [P_{1|1}(n_0, 0 | m, t)w_{m,n}(t) - P_{1|1}(n_0, 0 | n, t)w_{n,m}(t)]. \quad (2.21)$$

Aqui, $P_{1|1}(n_0, 0 | n, t)$ é a probabilidade de se encontrar o sistema no estado n no tempo t , dado que este se encontrava em n_0 no tempo $t = 0$. A probabilidade condicional satisfaz à condição inicial $P_{1|1}(n_0, 0 | n, 0) = \delta_{n,n_0}$.

Para a descrição correta de um sistema físico em equilíbrio com os pesos de Boltzmann, outros fatores devem ser analisados:

- o balanço detalhado [29, 30, 31], o qual impõe restrições nas taxas de transição $w_{m,n}(t)$ ¹;
- a condição de ergodicidade², ou seja, a exigência de que seja possível, no processo de Markov, atingir qualquer estado do sistema partindo de qualquer outro.

A equação mestra pode ainda ser escrita em forma compacta por meio de notação matricial. O leitor interessado é referido ao livro [26].

¹No equilíbrio, o fluxo de probabilidade do estado n para o m deve ser igual ao fluxo do estado m para o n . No capítulo 4, algumas das suas conseqüências serão analisadas.

²O capítulo 7 abordará questões sobre ergodicidade.

Capítulo 3

Movimento Browniano e Equação de Langevin

Na natureza, são comuns sistemas com muitos graus de liberdade, dos quais apenas alguns evoluem em uma escala de tempo muito mais lenta que os outros. É possível observar, com o auxílio de um microscópio, o movimento irregular de partículas coloidais em um meio, ou as pequenas oscilações irregulares de um espelho pequeno suspenso em gás rarefeito, por meio da reflexão de um feixe de luz nele. Esses são exemplos clássicos de movimento Browniano que existe, mesmo no equilíbrio térmico, devido a flutuações.

Os impactos aleatórios das moléculas do ambiente dão origem a dois tipos de efeito: funcionam como uma força impulsiva que mantém o movimento irregular incessante, mas também são a origem da força de fricção que surge quando a partícula em consideração está submetida a uma força externa (a partícula pode estar carregada e ser influenciada por um campo elétrico, por exemplo – esta sofrerá um maior número de colisões na parte anterior que na parte posterior. É daí que surge a força de fricção proporcional à velocidade). A primeira contribuição é aleatória, enquanto que a segunda é sistemática. Tendo em vista que ambas as forças possuem a mesma origem, é

natural imaginar que devem ser relacionadas. Essa relação entre as parcelas sistemática e aleatória das forças microscópicas é bastante geral e se manifesta sob a forma do teorema de flutuação-dissipação (TFD) [18].

O movimento Browniano foi popularizado pelos trabalhos do biólogo Robert Brown [32] e utilizado por Einstein como uma evidência direta da natureza atômica da matéria [6]. O movimento molecular térmico que causa o movimento aleatório da partícula Browniana é a base da teoria microscópica da estrutura da matéria, porque a força aleatória responsável por tais movimentos é devida a colisões com moléculas do meio fluido. De fato, o movimento Browniano só ocorre devido à natureza particularizada da matéria. O fato de a matéria ser discreta causa flutuações em sua densidade, o que, por sua vez, resulta em efeitos observáveis no movimento da partícula Browniana.

Uma teoria fenomenológica deste movimento pode ser obtida ao se escrever as equações de Newton para a partícula massiva e incluir nela uma força de fricção sistemática e uma força aleatória para mimetizar os efeitos dos vários graus de liberdade do fluido em que a partícula está imersa. Esse procedimento leva à equação de Langevin [33, 34].

Dada a equação de Langevin para um processo de movimento Browniano, pode-se obter uma equação para a evolução temporal da distribuição de probabilidades no espaço de fase da partícula Browniana, denominada equação de Fokker-Planck [28].

3.1 Histórico

A observação do movimento Browniano foi relatada pela primeira vez em 1785 pelo físico holandês Jan Ingenhauz, que estudava carvão pulverizado em uma superfície de álcool. O fenômeno recebeu seu nome devido ao trabalho de Brown, publicado em 1828, em que investiga os movimentos de partículas finas, incluindo pólen, poeira e fuligem [32]. Inicialmente, o movimento incessante de partículas de origem orgânica foi tido como uma demonstração



Figura 3.1: Trajetória esquemática gerada por computador que representa o movimento Browniano de uma partícula coloidal.

da descoberta da “molécula primitiva” da matéria viva. Mais tarde esta hipótese foi rejeitada, quando Brown percebeu que todas as partículas finas apresentam este tipo de movimento, independente de sua origem.

Diversas explicações tentativas surgiram para o movimento Browniano antes dos trabalhos de Einstein: Regnault (1858) acreditava que o movimento era causado por aquecimento irregular devido à luz incidente; Weiner (1863) concluiu que a origem não poderia estar nem nas forças entre as partículas, nem em diferenças na temperatura e nem na evaporação; Cantoni e Oehl (1865) descobriram que o movimento permanecia inalterado durante um ano, ao selar o líquido entre duas placas de vidro; S. Exner (1867) descobriu que o movimento é mais rápido para partículas leves e é acentuado pela luz e pelo calor; a idéia de Jevons (1870) de que o movimento seria causado por forças elétricas foi refutada por Dancer (1870), que mostrou que tais forças não influenciam o movimento. Em 1877, Delsaux expressou pela primeira vez a

idéia hoje aceita de que o movimento Browniano tem origem nos impactos das moléculas do líquido nas partículas. Esta idéia também foi expressa por Carbonelle.

A primeira investigação precisa é devida a Gouy (1888), que descobriu que o movimento é acentuado na medida em que a viscosidade do líquido é diminuída e atribuiu o movimento da partícula aos efeitos dos movimentos térmicos das moléculas do líquido. Assim, ficaram estabelecidos os seguintes pontos

1. O movimento é muito irregular, composto de translações e rotações. A trajetória aparenta não ter tangente.
2. Duas partículas aparentam movimentar-se independentemente, mesmo quando a distância entre elas é menor que seus diâmetros.
3. O movimento é mais ativo quanto menores forem as partículas.
4. Composição e densidade das partículas não têm nenhum efeito sobre o movimento.
5. O movimento é mais ativo quanto menos viscoso for o fluido.
6. O movimento é mais ativo quanto mais alta a temperatura.
7. O movimento nunca cessa.

Em 1905, a teoria cinética, que afirmava que o movimento Browniano de partículas microscópicas é causado pelo bombardeio de moléculas do fluido, parecia a mais plausível. Além disso, os sete pontos mencionados acima não entram em conflito com esta teoria.

A teoria cinética parecia poder ser testada de maneira relativamente simples: o teorema de equipartição de energia implica que a energia cinética de translação de uma partícula e de uma molécula devem ser iguais. A última era conhecida aproximadamente, então bastaria medir a velocidade de uma

partícula Browniana. No entanto, conforme observado no primeiro ponto acima, essa é uma tarefa praticamente impossível, visto que é difícil determinar o que significa a velocidade de uma partícula Browniana. O sucesso da teoria de Einstein (1905) foi em grande parte devido ao fato de ele ter evitado esta questão.

No trabalho de Einstein, é proposta a seguinte expressão para o deslocamento quadrático médio de uma partícula que difunde em um meio

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle x^2(t) \rangle}{2t}, \quad (3.1)$$

onde D é a constante de difusão, dada por

$$D = \frac{k_B T}{m\gamma}. \quad (3.2)$$

Aqui, T é a temperatura absoluta, k_B é a constante de Boltzmann e γ é a fricção. Estas relações, que descrevem a difusão normal, são também deduzidas a partir da equação de Langevin (EL).

3.2 Equação de Langevin

Considere uma partícula em um fluido submetida ao movimento Browniano em uma dimensão, por simplicidade. Supõe-se que a partícula está livre para se mover no meio e que o efeito do fluido é incluído por meio de uma força de fricção proporcional à velocidade e por uma força aleatória $\xi(x)$, devido às flutuações de densidade aleatórias no fluido. As equações de movimento da partícula Browniana são

$$m \frac{d}{dt} v(t) = -m\gamma v(t) + \xi(t) \quad \text{e} \quad (3.3)$$

$$\frac{d}{dt} x(t) = v(t). \quad (3.4)$$

Aqui, $x(t)$ e $v(t)$ são a posição e a velocidade da partícula, respectivamente; γ é o coeficiente de fricção e $\xi(t)$ é uma força aleatória Gaussiana não-correlacionada, que satisfaz

$$\langle \xi(t) \rangle_\xi = 0 \quad \text{e} \quad (3.5)$$

$$\langle \xi(0)\xi(t) \rangle_\xi = \sigma\delta(t), \quad (3.6)$$

onde $\langle \dots \rangle_\xi$ indica uma média em relação à distribuição de probabilidades das possíveis realizações da variável estocástica e σ é uma constante que será determinada mais adiante.

A origem física da força $\xi(t)$, que representa o ruído de fundo a que a partícula Browniana está submetida, são os choques eventuais entre esta e as moléculas rápidas que constituem o meio, enquanto que a fricção $-m\gamma v(t)$ é devida à resistência imposta ao movimento da partícula coloidal pelas partículas ao seu redor. Deste modo, percebe-se que há duas escalas de tempo características na descrição do movimento; Δt , que é o tempo característico de correlação de $\xi(t)$ e γ^{-1} , sendo que $\Delta t \ll \gamma^{-1}$. A escala de tempo curta, Δt , é desprezada ao utilizar-se a função $\delta(t)$, admitindo-se assim que o ruído é branco, delta-correlacionado, ou não-correlacionado de um instante ao outro [35].

As equações de Langevin podem ser resolvidas de maneira bastante direta, utilizando, por exemplo, o método de substituição de variáveis (veja o Apêndice A) ou o método das funções de Green [25]. Sejam $v(0) = v_0$ e $x(0) = x_0$ a velocidade e posição da partícula Browniana em $t = 0$.

As soluções são dadas por

$$v(t) = v_0 e^{-\gamma t} + \frac{1}{m} \int_0^t ds e^{-\gamma(t-s)} \xi(s) \quad (3.7)$$

$$x(t) = x_0 + \frac{1}{\gamma} [1 - e^{-\gamma t}] v_0 + \frac{1}{m\gamma} \int_0^t ds [1 - e^{-\gamma(t-s)}] \xi(s). \quad (3.8)$$

Como $\xi(t)$ é uma variável estocástica, $x(t)$ e $v(t)$ também o serão, com pro-

priedades dependentes daquelas de $\xi(t)$.

A velocidade média é dada por $\langle v(t) \rangle_\xi = v_0 e^{-\gamma t}$ e o deslocamento médio, por $\langle (x(t) - x_0) \rangle_\xi = \frac{1}{\gamma} [1 - e^{-\gamma t}] v_0$, com as mesmas condições iniciais. Para obter as correlações, basta usar o fato de que $\langle v_0 \xi(t) \rangle_\xi = 0$.

$$\begin{aligned} \langle v(t_2)v(t_1) \rangle_\xi &= v_0^2 e^{-\gamma(t_2+t_1)} \\ &+ \frac{\sigma}{m^2} \int_0^{t_2} ds_2 \int_0^{t_1} ds_1 \delta(s_2 - s_1) e^{\gamma(s_1-t_1)} e^{\gamma(s_2-t_2)} \end{aligned} \quad (3.9)$$

A integral pode ser facilmente resolvida, resultando em

$$\langle v(t_2)v(t_1) \rangle_\xi = \left[v_0^2 - \frac{\sigma}{2m^2\gamma} \right] e^{-\gamma(t_2+t_1)} + \frac{\sigma}{2m^2\gamma} e^{-\gamma(t_2-t_1)}. \quad (3.10)$$

O mesmo procedimento pode ser adotado para a variância do deslocamento, levando em conta que $\langle x_0 \xi(t) \rangle_\xi = 0$; o resultado é

$$\begin{aligned} \langle [x(t) - x_0]^2 \rangle_\xi &= \frac{1}{\gamma^2} \left[v_0^2 - \frac{\sigma}{2m^2\gamma} \right] [1 - e^{-\gamma t}]^2 \\ &+ \frac{\sigma}{m^2\gamma^2} \left[t - \frac{1}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) \right]. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Para tempos longos, a expressão da variância se torna $\langle [x(t) - x_0]^2 \rangle_\xi = [\sigma/(m^2\gamma^2)]t$, que é o mesmo tipo de comportamento encontrado para um caminhante aleatório, quando o coeficiente de difusão for escolhido como $D = \sigma/2m^2\gamma^2$.

Para obter-se o valor de σ , basta supor que a partícula Browniana está em equilíbrio com o fluido e realizar uma média ponderada pelos pesos de Boltzmann, denotada por $\langle \rangle_T$, sobre todas as possíveis velocidades iniciais v_0 . Pelo teorema de equipartição de energia [6, 36], uma partícula em equilíbrio terá uma energia cinética média igual a $\frac{1}{2}k_B T$ para cada grau de liberdade, $\frac{1}{2}m\langle v_0^2 \rangle_T = \frac{1}{2}k_B T$, onde T é a temperatura absoluta. A função de correlação

para uma partícula em equilíbrio deve ser estacionária¹, portanto, deve-se ter $v_0^2 = \sigma/(2m^2\gamma)$, de modo que o primeiro termo da direita da Eq. (3.10) se anula. Agora, tomando a média térmica da equação resultante, percebe-se que $\sigma = 2m\gamma k_B T$ e a função de correlação pode ser reescrita como

$$\langle\langle v(t_2)v(t_1) \rangle\rangle_\xi \rangle_T = \frac{k_B T}{m} e^{-\gamma|t_2-t_1|}. \quad (3.12)$$

Esta equação mostra que a informação sobre a velocidade inicial da partícula Browniana decai exponencialmente. O mesmo raciocínio aplicado à variância da posição resulta em

$$\langle\langle (x(t) - x_0)^2 \rangle\rangle_\xi \rangle_T = \frac{2k_B T}{m\gamma} \left[t - \frac{1}{\gamma}(1 - e^{-\gamma t}) \right], \quad (3.13)$$

onde supôs-se que $\langle x_0 \rangle_T = \langle v_0 \rangle_T = 0$ e que x_0 e v_0 são estatisticamente independentes, de maneira que $\langle x_0 v_0 \rangle = 0$. Para tempos longos, a Eq. (3.13) se comporta como $\langle\langle (x(t) - x_0)^2 \rangle\rangle_\xi \rangle_T = (2k_B T/m\gamma)t$ e o coeficiente de difusão é dado por $D = k_B T/m\gamma$. O coeficiente de fricção pode ser determinado a partir das propriedades do fluido e da hidrodinâmica. Para uma partícula Browniana esférica grande, caso em que se pode supor que o fluido se adere à superfície, o coeficiente de fricção é dado pela fórmula de Stokes [6, 37], $m\gamma = 6\pi\eta R$, onde η é a viscosidade (*shear viscosity*) do fluido e R , o raio da partícula.

3.3 Densidade espectral

Uma grandeza de interesse ao se estudar processos estocásticos estacionários é a densidade espectral ou densidade de estados. Quando se tem dados experimentais de uma grandeza $\Psi(t)$, ou seja, uma série temporal finita para $\Psi(t)$, o cálculo da densidade espectral é de fundamental interesse,

¹Todos os processos físicos em equilíbrio são estacionários, ou seja, dependem apenas de $|t_2 - t_1|$. A recíproca não é verdadeira.

pois possui uma grande quantidade de informações a respeito do processo estocástico em questão. Suponha que o intervalo de tempo em que se tem os dados tenha comprimento T . A função estudada será denotada por $\Psi(t; T)$, onde $\Psi(t; T) = \Psi(t)$, se $-T/2 \leq t \leq T/2$ e $\Psi(t; T) = 0$ caso contrário. A transformada de Fourier de $\Psi(t; T)$ é

$$\tilde{\Psi}(\omega; T) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \Psi(t; T) e^{i\omega t}. \quad (3.14)$$

Como $\Psi(t; T)$ é real, $\Psi^*(t; T) = \Psi(t; T)$, onde $*$ denota conjugação complexa. A densidade espectral é definida como

$$S_{\Psi, \Psi}(\omega) \equiv \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \tilde{\Psi}^*(\omega; T) \tilde{\Psi}(\omega; T). \quad (3.15)$$

Substituindo a Eq. (3.14) na equação acima, obtém-se

$$\begin{aligned} S_{\Psi, \Psi}(\omega) &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \Psi(t_2; T) \Psi(t_1; T) e^{-i\omega(t_2 - t_1)} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{-i\omega(\tau)} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \Psi(t_1 + \tau; T) \Psi(t_1; T) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{-i\omega(\tau)} \langle \Psi(t_1 + \tau) \Psi(t_1) \rangle_{\bar{t}}, \end{aligned} \quad (3.16)$$

onde $\langle \Psi(t_1 + \tau) \Psi(t_1) \rangle_{\bar{t}}$ denota a média temporal

$$\langle \Psi(t_1 + \tau) \Psi(t_1) \rangle_{\bar{t}} \equiv \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \Psi(t_1 + \tau; T) \Psi(t_1; T). \quad (3.17)$$

A equação acima é a média do produto de números, $\Psi(t_1 + \tau; T) \Psi(t_1; T)$, em cada ponto de uma série temporal $\Psi(t)$. Como se supõe que o processo estocástico é estacionário, as propriedades estocásticas da série não mudam na medida em que se realiza um deslocamento ao longo da série temporal. Portanto, é de se esperar que a média temporal $\langle \Psi(t_1 + \tau) \Psi(t_1) \rangle_{\bar{t}}$ seja igual à média estatística $\langle \Psi(t_1 + \tau) \Psi(t_1) \rangle_{\Psi}$, na qual o valor médio do produto

$\Psi(t_1 + \tau; T)\Psi(t_1; T)$ é computado em um dado ponto $t = t_1$ sobre um número de realizações da série temporal $\Psi(t)$ que tende ao infinito.

Assim, para um processo estacionário, espera-se que

$$C_{\Psi, \Psi}(\tau) \equiv \langle \Psi(t_1 + \tau)\Psi(t_1) \rangle_{\Psi} = \langle \Psi(t_1 + \tau)\Psi(t_1) \rangle_{\bar{t}}. \quad (3.18)$$

Agora, combinando as Eqs. (3.17) e (3.18), obtém-se a seguinte expressão para a densidade espectral

$$\begin{aligned} S_{\Psi, \Psi}(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{-i\omega(\tau)} \langle \Psi(t_1 + \tau)\Psi(t_1) \rangle_{\Psi} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{-i\omega(\tau)} C_{\Psi, \Psi}(\tau). \end{aligned} \quad (3.19)$$

Para o caso do movimento Browniano de uma partícula em equilíbrio térmico com o fluido em que o processo é estacionário, a densidade espectral para o ruído branco

$$\langle \xi(t_1)\xi(t_2) \rangle_{\xi} = 2m\gamma k_B T \delta(t_2 - t_1), \quad (3.20)$$

é dada por

$$S_{\xi, \xi}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{-i\omega(\tau)} \langle \xi(t_1 + \tau)\xi(t_1) \rangle_{\xi} = 2m\gamma k_B T. \quad (3.21)$$

Portanto, um processo com ruído branco contém todas as frequências com peso estatístico igual. A Eq. (3.20) é denominada teorema de flutuação-dissipação. Esta equação recebe este nome visto que relaciona a força de dissipação (sistemática) com a força responsável pelas flutuações (aleatória). Para uma discussão mais abrangente, o leitor interessado é referido aos artigos [18, 35].

Capítulo 4

Ruído Gaussiano e simetrias sob reversão temporal em modelos de Langevin

Os avanços de técnicas experimentais permitiram a manipulação direta de moléculas de polímeros e o estudo de seu comportamento sob o efeito de campos magnéticos [38] e forças hidrodinâmicas [39]. Estes experimentos possibilitaram a análise de processos que ocorrem em escalas espaciais pequenas e abriram novas perspectivas para a aplicação da mecânica estatística fora do equilíbrio a sistemas em pequena escala. Embora estejam em situações de não-equilíbrio, muitos desses sistemas obedecem relações independentes do tempo ou teoremas de flutuação-dissipação generalizados, cuja importância foi demonstrada em diversas situações experimentais [40, 41, 42, 43].

Astumian [44] demonstrou que tais relações podem ser derivadas da teoria de Onsager-Machlup [45], que supõe que o ruído na equação de Langevin é Gaussiano. Neste capítulo, mostramos que estas relações são consequência direta do princípio de simetria sob reversão temporal. Demonstramos um teorema que conecta as duas propriedades quando o sistema está submetido à influência de uma força externa. Nossa conclusão é que a reversibilidade

temporal tem conseqüências importantes para o comportamento estocástico de sistemas fora do equilíbrio, conduzindo, em particular, a restrições na distribuição de probabilidades.

Este capítulo é organizado da seguinte maneira: na seção 4.1, estudaremos equações de Langevin em uma dimensão que têm sido utilizadas como um modelo para a extensão de uma única molécula ou para a dinâmica de partículas coloidais aprisionadas em pinças ópticas em translação. Também analisamos as implicações das simetrias de reversão temporal nestes sistemas. Na seção 4.2, consideramos o movimento Browniano de partículas não-interagentes em campos de velocidade lineares e estacionários em duas dimensões e comparamos os resultados com o caso de equações de Langevin em uma dimensão. Na seção 4.3, discutimos brevemente o movimento Browniano no fluxo não-linear de Poiseuille e concluímos na seção 4.4.

4.1 Modelos de Langevin e balanço detalhado

Muitos métodos, como a microscopia de força atômica e pinças ópticas têm permitido o estudo das propriedades mecânicas do DNA, de proteínas modulares e de polímeros sintéticos por meio da extensão de uma única molécula [46]. No caso do primeiro método, a ponta do microscópio de força atômica está sujeita a flutuações. No segundo, o experimento de extensão de uma molécula é realizado anexando-se o polímero a duas microesferas, uma das quais é mantida imóvel e a outra é movimentada por uma pinça óptica. A microesfera móvel está sujeita a flutuações térmicas devido ao meio solvente, que é grande o bastante para ser considerado como um banho térmico mantido a uma temperatura fixa T . Assim, a extensão da molécula pode ser modelada por meio de uma equação de Langevin superamortecida para a posição da microesfera

$$\gamma \frac{dx}{dt} = -V'(x, t) + \xi(t), \quad (4.1)$$

onde γ é o coeficiente de fricção da partícula, $\xi(t)$ é uma força aleatória aditiva, $V(x, t)$ é um potencial e o apóstrofo denota uma derivada espacial. É comum considerar o caso superamortecido porque o regime em que os efeitos viscosos são importantes representa muitas situações, como o movimento de microrganismos e macromoléculas em solução [44, 47]. Para o potencial, tomamos

$$V(x, t) = V_0(x) - H(t - t_0)Fx, \quad (4.2)$$

onde $H(t)$ é a função de Heaviside, para representar tanto o potencial interno da molécula $V_0(x)$ quanto uma força externa constante F , que é ligada no tempo t_0 . Visto que o meio está em equilíbrio térmico, é comum supor que a força aleatória é um ruído branco Gaussiano com média zero e que obedece ao teorema de flutuação-dissipação, Eq. (3.20).

Um sistema submetido a uma força externa, como a partícula Browniana arrastada estudada experimentalmente por Wang *et al.* [40] pode ser modelado pela Eq. (4.1). No experimento, uma pinça óptica com um potencial harmônico perto do foco é transladada relativamente ao solvente com velocidade constante v_{opt} . A força óptica que atua na partícula coloidal na posição x é dada por $F_{opt} = -k(x - x_0)$, onde x_0 é o centro da armadilha óptica. Portanto, no referencial do laboratório, o sistema pode ser modelado por

$$\gamma \frac{dx}{dt} = -k(x - v_{opt}t) + \xi(t). \quad (4.3)$$

Fazendo uma mudança de variáveis para o referencial em movimento $x_1 = x - v_{opt}t$, a equação equivalente é

$$\gamma \frac{dx_1}{dt} = -\gamma v_{opt} - kx_1 + \xi(t), \quad (4.4)$$

que tem precisamente a forma da Eq. (4.1) com um potencial dado pela Eq. (4.2). Este sistema também foi estudado no formalismo da teoria de Onsager-Machlup [48, 49].

A natureza Gaussiana da força estocástica tem implicações para o comportamento do sistema sob reversão temporal. Neste caso, é possível usar a equação de Fokker-Planck para descrever a evolução da distribuição de probabilidades $P(x, t)$ associada ao processo estocástico dado pela Eq. (4.1)

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P(x, t) &= \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{1}{\gamma} V'(x, t) P(x, t) + D \frac{\partial}{\partial x} P(x, t) \right\} \\ &\equiv \hat{L}_{FP}(x, t) P(x, t), \end{aligned} \quad (4.5)$$

onde $D = k_B T / \gamma$ e $\hat{L}_{FP}(x, t)$ é o operador de Fokker-Planck. A distribuição estacionária é dada por

$$P_s(x, t) = Z^{-1} e^{-V(x, t) / k_B T}, \quad (4.6)$$

onde Z é a constante de normalização e a dependência em t tem origem na função degrau e indica apenas que há dois estados estacionários, dependendo da presença ou ausência da força externa. Para simplificar a notação, a partir de agora, não escreveremos explicitamente a dependência em t . A equação de Fokker-Planck implica a reversibilidade temporal [28, 50], que é dada pela relação entre operadores

$$\hat{L}_{FP}(x) P_s(x) = P_s(\tau x) \hat{L}_{FP}^\dagger(\tau x), \quad (4.7)$$

onde $\hat{L}_{FP}^\dagger(x)$ é o operador adjunto e a reversão temporal é indicada por $\tau = 1$ ($\tau = -1$) se x é uma variável par (ímpar). Uma variável é dita par sob reversão temporal se ela não muda de sinal e ímpar se muda.

Por outro lado, pode-se mostrar que a reversibilidade temporal na escala microscópica implica que a força aleatória seja Gaussiana. Em geral, a distribuição de probabilidades $P(x, t)$ evolui de acordo com a equação mestra

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = \int dx' [\hat{T}(x|x') P(x', t) - \hat{T}(x'|x) P(x, t)], \quad (4.8)$$

que corresponde ao caso em que os estados são contínuos (compare com a Eq. (2.20), que representa o caso com estados discretos). Essa equação pode ser escrita na forma da expansão de Kramers-Moyal [51]

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^n \{a_n(x)P\}, \quad (4.9)$$

onde os $a_n(x)$ são os momentos das probabilidades de transição $\hat{T}(x|x')$, que, utilizando a natureza aditiva do ruído, pode-se mostrar serem dadas por

$$\hat{T}(x|x') = \left[\frac{1}{\gamma} \frac{\partial}{\partial x} V'(x) + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \alpha_n \frac{\partial^n}{\partial x^n} \right] \delta(x - x'). \quad (4.10)$$

Aqui, os α_n são os cumulantes da força estocástica $\gamma^{-1}\xi(t)$, portanto estabelecendo uma conexão entre um modelo de Langevin e a expansão de Kramers-Moyal. Também é possível expressar a força $V'(x)$ em função da distribuição estacionária como

$$\frac{1}{\gamma} V'(x) = - \sum_{n=2}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \alpha_n \left[\frac{1}{P_s(x)} \frac{\partial^{n-1}}{\partial x^{n-1}} P_s(x) \right], \quad (4.11)$$

que no caso em que o ruído é Gaussiano adota a forma simplificada

$$\frac{1}{\gamma} V'(x) = - \frac{\alpha_2}{2} \frac{\partial}{\partial x} \ln P_s(x), \quad (4.12)$$

que é a definição de uma força termodinâmica [52].

A condição de reversibilidade temporal microscópica é dada por

$$\hat{T}(x'|x)P_s(x) = \hat{T}(\tau x|\tau x')P_s(x'), \quad (4.13)$$

onde $P_s(x) = P_s(\tau x)$. Daqui, pode-se mostrar que os momentos

$$T_{lm} \equiv \int dx dx' x^l \hat{T}(x|x') P_s(x') (x')^m \quad (4.14)$$

obedecem à relação de simetria [53]

$$T_{lm} = \tau^{l+m} T_{ml}. \quad (4.15)$$

Substituindo as Eqs. (4.10) e (4.11) na Eq. (4.14) e procedendo à integração por partes, chega-se a

$$T_{ml} = -l \sum_{n=2}^{l+m} \frac{1}{n} \alpha_n \left[\binom{l+m-1}{n-1} - \binom{l-1}{n-1} \theta_{l-n} \right] \langle x^{l+m-n} \rangle, \quad (4.16)$$

onde $\theta_j \equiv 1$ se $j \geq 0$ e $\theta_j \equiv 0$ se $j < 0$. Aplicando a relação (4.15) ao momento com $l = 1$ e $m = 2$, descobre-se que $\alpha_3 = 2\tau\alpha_3$ e, conseqüentemente, $\alpha_3 = 0$. Então, supondo que $\alpha_n = 0$ até $j - 1$ e considerando os momentos com $l = 1$ e $m = j - 1$, obtém-se

$$\alpha_j = (j - 1)\tau^j \alpha_j, \quad (4.17)$$

para se concluir por indução que $\alpha_n = 0$, para $n > 2$ (para o caso na ausência de uma força externa, veja a Ref. [53]). Portanto, a simetria de reversão temporal implica que a força aleatória é Gaussiana e que a equação de Fokker-Planck também é válida nesse caso.

A probabilidade de se observar uma partícula se movendo de x_1 no tempo t_1 para x_n no tempo t_n por qualquer trajetória deve ser a mesma de se observar a trajetória inversa no estado de equilíbrio

$$P_s(x_n)P(x_1, t_1 | \cdots | x_n, t_n) = P_s(x_1)P(x_n, t_n | \cdots | x_1, t_1), \quad (4.18)$$

onde $P(x_1, t_1 | \cdots | x_n, t_n)$ representa a probabilidade conjunta de estar nas

posições x_j no tempo t_j . Daqui, chega-se à condição de balanço detalhado

$$\frac{P(x_1, t_1 | \cdots | x_n, t_n)}{P(x_n, t_n | \cdots | x_1, t_1)} = e^{-[V(x_1) - V(x_n)]/k_B T}, \quad (4.19)$$

que, embora tenha sido deduzida usando a distribuição estacionária de probabilidades, é válida mesmo que o sistema ainda não tenha alcançado um estado estacionário, visto que esta relação é uma condição necessária para garantir que a dinâmica do sistema alcance o estado estacionário com os pesos de Boltzmann corretos.

O aspecto importante é que estamos lidando com a dinâmica de um sistema potencial no qual as probabilidades de transição dependem apenas de diferenças de energia. Isto pode ser visto a partir do fato de que o operador de Fokker-Planck de um sistema potencial pode ser escrito da seguinte forma

$$\hat{L}_{FP}(x) = D \frac{\partial}{\partial x} e^{-V(x)/k_B T} \frac{\partial}{\partial x} e^{V(x)/k_B T}. \quad (4.20)$$

Antes de a força externa F ser ligada, a microesfera está em equilíbrio, flutuando arredor do mínimo de $V_0(x)$ e satisfaz à relação (4.19). No momento em que a força é ligada, a posição do mínimo do potencial muda e a microesfera não estará mais em equilíbrio e levará um certo tempo para relaxar ao seu novo estado de equilíbrio com uma força [54] arredor do novo mínimo. No entanto, a relação (4.19) continua sendo válida, com a diferença de que agora deve ser usado o novo potencial, visto que esta relação deve ser válida independente de o sistema estar em um estado de equilíbrio ou de não-equilíbrio.

Que isto deva acontecer não é inesperado, tendo em vista que do ponto de vista da microesfera aprisionada submetida ao movimento Browniano, a origem da força potencial é irrelevante. A partícula tem sempre uma pequena probabilidade de subir o poço potencial, porque o seu movimento térmico nunca cessa e não muda pelo fato de a força externa ser aplicada. Do nosso ponto de vista, pode parecer estranho que ao puxar a partícula em um sentido

ela se desloque no outro, mas isso é apenas uma consequência natural da relação de balanço detalhado.

No caso unidimensional estudado até agora, sempre há um potencial se a força é função apenas da posição, o que não é necessariamente válido para dimensões mais altas, quando contribuições não-potenciais podem existir.

4.2 Movimento Browniano em fluxos lineares

Para ilustrar as implicações da ausência de um potencial, consideraremos o movimento de partículas em um líquido infinito incompressível em um fluxo estacionário. As partículas são consideradas pequenas o bastante e se movem a baixas velocidades para que o fluxo estacionário não seja perturbado significativamente. A distribuição de probabilidades $P(\mathbf{r}; t)$ de partículas coloidais pontuais no líquido com campo de velocidades dado por $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ pode ser calculada da equação de Smoluchowski [28]

$$\frac{\partial P}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla)P = D\nabla^2 P. \quad (4.21)$$

Conforme discutido anteriormente, ao escrever esta equação, a suposição de que o ruído é Gaussiano no formalismo de Langevin é implicitamente feita. A equação de Langevin correspondente é similar à Eq. (4.1), exceto que neste caso ela é uma equação vetorial com o termo de força $-V'(x, t)$ substituído pelo campo estacionário de velocidades $\mathbf{v}(\mathbf{r})$. Neste capítulo estudaremos a classe de fluxos bidimensionais estacionários cujo campo de velocidades linear tem componentes

$$v_x = Gy \quad \text{e} \quad v_y = \alpha Gx,$$

onde G é uma taxa de *shear* constante e α é um parâmetro que varia em um intervalo que vai desde -1 (rotação pura) a 1 (elongação pura), passando por 0 (*simple shear*). Neste caso, é possível calcular analiticamente [55] a função

distribuição $P(\mathbf{r}; t)$, dadas as condições inicial e de contorno

$$P(\mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r}), \quad \text{e} \quad \lim_{\mathbf{r} \rightarrow \infty} P(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (4.22)$$

respectivamente. A solução é a probabilidade condicional de que uma partícula inicialmente na origem seja encontrada na posição \mathbf{r} no tempo t e é dada pela Gaussiana generalizada

$$P(\mathbf{r}, t) = \frac{\alpha}{2\pi} \left(\frac{2G}{D\chi(t)} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left\{ -\frac{\alpha^{\frac{1}{2}}}{2\chi(t)} \left[\alpha\psi_+(t)x^2 + \psi_-(t)y^2 - 2\alpha^{\frac{1}{2}}(\alpha + 1)\phi(t)xy \right] \right\}, \quad (4.23)$$

onde

$$\begin{aligned} \psi_{\pm}(t) &= (\alpha + 1) \sinh(2\alpha^{\frac{1}{2}}Gt) \pm 2\alpha^{\frac{1}{2}}(1 - \alpha)Gt, \\ \chi(t) &= DG^{-1} \{ (\alpha + 1)^2 [\cosh(2\alpha^{\frac{1}{2}}Gt) - 1] - 2\alpha(\alpha - 1)^2 G^2 t^2 \}, \\ \phi(t) &= \cosh(2\alpha^{\frac{1}{2}}Gt) - 1. \end{aligned}$$

É interessante notar que mesmo na presença de fluxos intensos a solução é Gaussiana. Portanto, este é um exemplo de um sistema que pode ser levado a estados longe do equilíbrio, mas mesmo assim ser caracterizado por distribuições Gaussianas. A distribuição de probabilidades obtida para o sistema infinito não tem uma solução estacionária não trivial, o que pode ser visto ao tomar o limite $t \rightarrow \infty$ na Eq. (4.23), que leva a

$$\lim_{t \rightarrow \infty} P(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (4.24)$$

para todo \mathbf{r} . Isto é esperado, porque o campo de velocidades em consideração permite que as partículas se espalhem sem limite. Para se gerar uma distribuição estacionária seria necessário confinar o sistema a uma região finita utilizando paredes refletoras e/ou considerando condições de contorno

periódicas (como no caso do fluxo de Couette entre dois cilindros). Mostraremos que, embora as relações de Onsager generalizadas [56] sejam satisfeitas pela matriz de mobilidade de uma partícula Browniana em todos os fluxos lineares [57], as relações independentes do tempo são válidas apenas quando o campo de velocidades é potencial.

4.2.1 Fluxo elongacional

Para o fluxo elongacional ($\alpha = 1$), o fluxo é potencial e é possível escrever $\mathbf{v} = -\nabla\Phi$, onde

$$\Phi(x, y) = -Gxy. \quad (4.25)$$

A função distribuição de probabilidades é dada por

$$P(\mathbf{r}; t) = \frac{|G|}{2^{\frac{3}{2}}\pi D [\cosh(2Gt) - 1]^{\frac{1}{2}}} \times \exp \left\{ \frac{-G}{4D} \left[\frac{\sinh(2Gt)}{\cosh(2Gt) - 1} \right] (x^2 + y^2) + \frac{G}{2D} xy \right\}, \quad (4.26)$$

que apresenta as relações independentes do tempo

$$\frac{P(x, y; t|G)}{P(-x, y; t|G)} = \frac{P(\Phi)}{P(-\Phi)} = e^{Gxy/D} = e^{-\gamma\Phi/k_B T}, \quad (4.27)$$

juntamente com todas as outras relações semelhantes que podem ser obtidas por meio de transformações em x , y e G que mantêm Φ invariante. Deve ser salientado que esta relação pode ser deduzida a partir do princípio de balanço detalhado (4.19), simplesmente supondo que as probabilidades de transição dependem apenas da diferença de energia entre os estados final e inicial, o que é consistente com a Eq. (4.20). A seqüência lógica é a seguinte: se o sistema deve apresentar os pesos de Boltzmann no estado estacionário, então o balanço detalhado deve ser satisfeito. Utilizando a propriedade Markoviana,

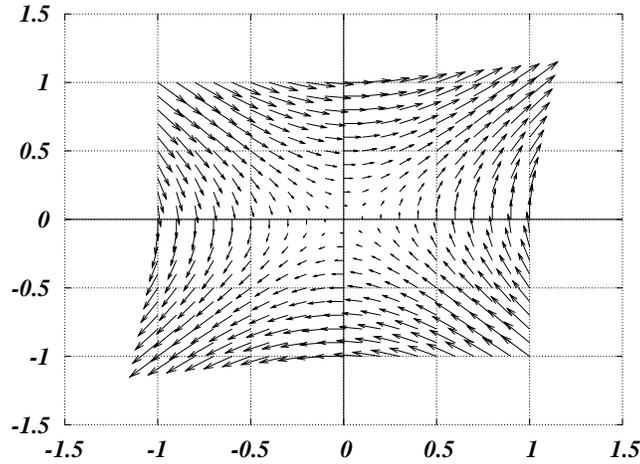


Figura 4.1: Campo de velocidades para o fluxo elongacional.

uma probabilidade de transição pode ser escrita como o produto

$$P(x_a, t_a | x_0, t_0 | x_b, t_b) = P(x_a, t_a | x_0, t_0) P(x_0, t_0 | x_b, t_b). \quad (4.28)$$

Agora, se as probabilidades de transição dependem apenas de diferenças na energia, para o caso particular em que $E_a = E_0 + \Delta E$ e $E_b = E_0 - \Delta E$, teremos

$$\frac{P(x_a, t_a | x_0, t_0 | x_b, t_b)}{P(x_b, t_b | x_0, t_0 | x_a, t_a)} = \left[\frac{P(x_0, t_0 | x_b, t_b)}{P(x_0, t_0 | x_a, t_a)} \right]^2 \quad (4.29)$$

e a Eq. (4.27) é deduzida diretamente daqui utilizando a Eq. (4.19). Ela pode ser reescrita como

$$\frac{P(\Delta E)}{P(-\Delta E)} = e^{-\Delta E/k_B T}. \quad (4.30)$$

Deve ser notado que ao realizar simulações de Monte Carlo com o algoritmo de Metropolis, um dos requisitos para que o sistema atinja a distribuição estacionária correta é precisamente esta relação (o outro requisito é que o algoritmo seja ergódico) [58]. No capítulo 7, será discutido o fato de que se a

função de correlação decai a 0 (sistema atinge o equilíbrio), então a propriedade de ergodicidade é válida e conseqüentemente o teorema de flutuação-dissipação é satisfeito [59, 60, 61]. Do fato de que a função distribuição é normalizada

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} P(x, y; t) dx dy = 1, \quad (4.31)$$

e da Eq. (4.27), chegamos a

$$\langle e^{-\gamma\Phi/k_B T} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\gamma\Phi/k_B T} P(x, y; t) dx dy = 1 \quad (4.32)$$

Este último resultado é válido ao longo da evolução do sistema e no estado estacionário (quando ele existe). As equações (4.27) e (4.32) são análogas àquelas obtidas por Astumian [44] para uma partícula em uma suspensão coloidal em equilíbrio no campo gravitacional [1] e a relações conhecidas como teoremas de flutuação-dissipação generalizados [62].

4.2.2 *Shear flow*

O caso de *shear flow* ($\alpha = 0$) apresenta características diferentes. Sua distribuição de probabilidades é dada por

$$P(\mathbf{r}; t) = (4\pi Dt)^{-1} \left(\frac{3}{(Gt)^2 + 12} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left\{ -\frac{3[x - \frac{1}{2}yGt]^2}{Dt[(Gt)^2 + 12]} - \frac{y^2}{4Dt} \right\}. \quad (4.33)$$

Neste caso, a razão entre as probabilidades de trajetórias simétricas não é mais independente do tempo:

$$\frac{P(x, y; t|G)}{P(-x, y; t|G)} = \exp \left\{ \frac{6Gxy}{D[(Gt)^2 + 12]} \right\}. \quad (4.34)$$

Aqui, percebemos o aparecimento do potencial do fluxo elongacional dividido por uma função do tempo na exponencial. Isso pode ser explicado pelo fato de que o *shear flow* pode ser considerado uma composição de uma rotação,

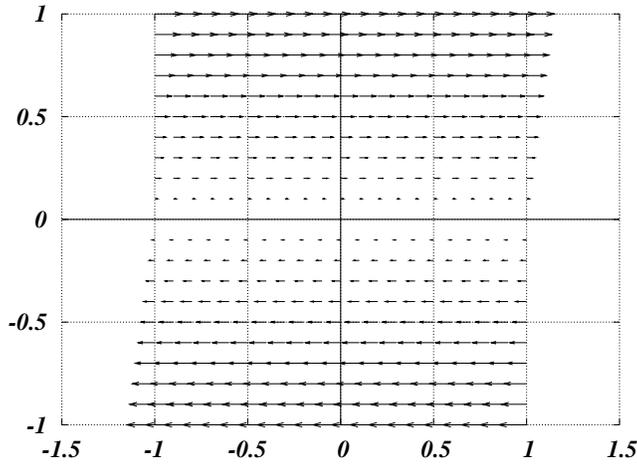


Figura 4.2: Campo de velocidades para o *shear flow*.

cuja vorticidade destrói a natureza potencial do fluxo, e um fluxo elongacional. Para tempos pequenos ou taxas de *shear* pequenas, se expandirmos o expoente até a primeira ordem, este caso obedecerá aproximadamente a lei encontrada para o fluxo elongacional. No entanto, à medida que o tempo passa, a convecção se torna importante e o fluxo não pode mais ser considerado aproximadamente potencial. Para tempos longos, não se pode mais fazer a aproximação independente do tempo e as relações independentes do tempo não mais serão válidas. Neste caso, não se pode seguir os mesmos passos do caso anterior, o que se deve ao fato de que não existe um potencial para o *simple shear*. Podemos considerar como uma realização experimental aproximada do *simple shear* o fluxo de um fluido entre duas placas paralelas que se movem em sentidos opostos. Tendo em vista que o fluxo não tem uma energia potencial, é esperado que a distribuição de partículas Brownianas $P_s(x, y)$ se torne homogênea a tempos longos. Deveríamos obter da Eq. (4.18)

$$\frac{P(\mathbf{r}_1, t_1 | \cdots | \mathbf{r}_n, t_n)}{P(\mathbf{r}_n, t_n | \cdots | \mathbf{r}_1, t_1)} = 1. \quad (4.35)$$

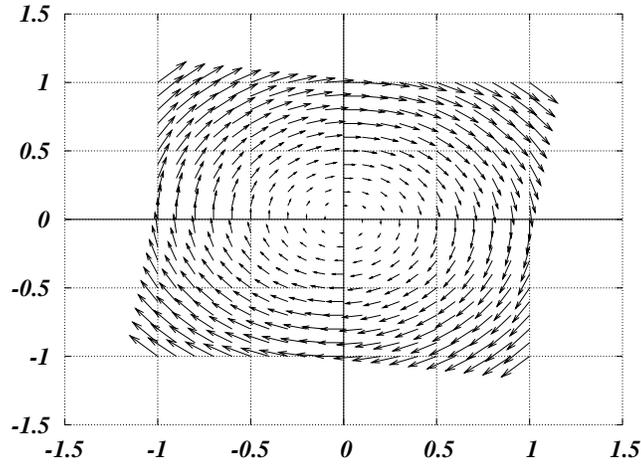


Figura 4.3: Campo de velocidades para a rotação pura.

Ao invés disso, obtemos a Eq. (4.34). Contudo, ao tomar o limite $t \rightarrow \infty$, obtemos a Eq. (4.35), de modo que o resultado estacionário esperado é recuperado a tempos longos.

4.2.3 Rotação pura

O caso de rotação pura ($\alpha = -1$) tem uma função de distribuição idêntica ao caso na ausência de um campo externo de velocidades

$$P(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{4\pi Dt} \exp \left[-\frac{x^2 + y^2}{4Dt} \right], \quad (4.36)$$

que obedece à Eq. (4.35), como esperado, visto que não há um potencial envolvido.

4.3 Movimento Browniano no fluxo de Poiseuille

Até agora, consideramos fluxos lineares. Agora enfocaremos um fluxo não-linear e não-potencial, que em um sistema fixo de coordenadas (x', y') é dado pelo perfil parabólico de velocidades

$$\begin{aligned}v'_x &= \gamma(R_0^2 - y'^2), \text{ e} \\v'_y &= 0,\end{aligned}$$

onde $\gamma = V_{max}/R_0^2$, R_0 é o raio do tubo e V_{max} caracteriza a velocidade máxima no centro do tubo. Este fluxo não-linear tem um perfil parabólico cuja função distribuição não pode ser obtida analiticamente. Uma expansão da distribuição para partículas localizadas perto do centro do tubo foi calculada [55], fazendo-se uma mudança de variáveis para um referencial em movimento

$$\begin{aligned}x'' &= x' - [x'(0) + v'(0)t'], \text{ e} \\y'' &= y' - y'(0)\end{aligned}$$

e depois considerando os parâmetros adimensionais

$$\begin{aligned}t &= Dt'/y_0, \\x &= x''/x_0, \\y &= y''/y_0, \text{ e} \\ \sigma &= \gamma y_0^3/D,\end{aligned}$$

onde σ é um número de Péclet local. Nessas variáveis, a equação de difusão convectiva se torna

$$\partial P/\partial t = \nabla^2 P + \sigma(2y + y^2)\partial P/\partial x, \quad (4.37)$$

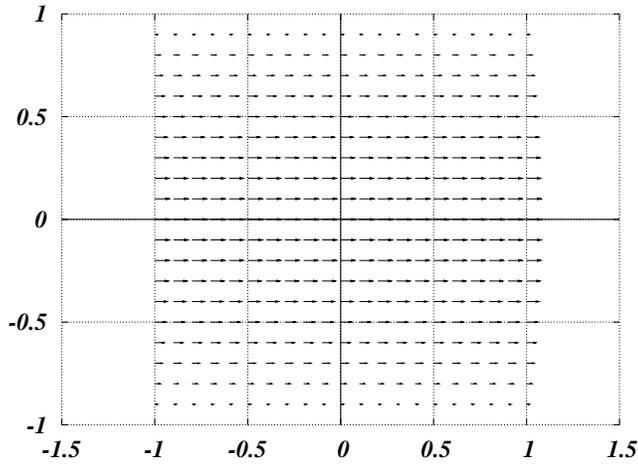


Figura 4.4: Campo de velocidades para o fluxo de Poiseuille, com $R_0 = 1$.

com uma solução aproximada

$$P = P_0 + \sigma P_1 + \sigma^2 P_2 + \dots, \quad (4.38)$$

onde as P_i são dadas por

$$P_i = p_i(x, y, t) \exp \left[-\frac{x^2 + y^2}{4t} \right]. \quad (4.39)$$

As funções p_i se tornam mais complexas na medida em que i aumenta:

$$p_0 = \frac{1}{8(\pi t)^{\frac{3}{2}}}, \quad p_1 = -\frac{x(t + 3y + y^2)}{48(\pi t)^{\frac{3}{2}}} \quad (4.40)$$

e para p_2 , que é uma função par de x , veja a referência [55]. Também neste caso, não há relações independentes do tempo como a expressão (4.27), o que é esperado, levando em conta que este não é um sistema potencial. Em vez

disso, obtém-se como uma aproximação para σ pequeno

$$\begin{aligned} \frac{P(x, y, t)}{P(-x, y, t)} &\approx 1 + 2\sigma \frac{P_1}{P_0} + \sigma^2 \frac{P_1^2}{P_0^2} \\ &= 1 - \sigma \frac{x(t + 3y + y^2)}{3} + \sigma^2 \left[\frac{x(t + 3y + y^2)}{6} \right]^2. \end{aligned} \quad (4.41)$$

Se $\sigma = 0$, a Eq. (4.37) fica reduzida a uma equação de difusão, cuja solução é Gaussiana. Todavia, se $\sigma \neq 0$, então a solução não será Gaussiana, independentemente de σ ser pequeno ou não. Portanto, isto ilustra um caso simples de um sistema que pode estar muito próximo do equilíbrio mas que apresenta um comportamento não-Gaussiano da função distribuição de probabilidades.

4.4 Conclusão

Neste capítulo estudamos modelos de sistemas unidimensional e bidimensional composto de partículas Brownianas não-interagentes e um líquido em equilíbrio térmico levado a um estado estacionário por meio de forças externas. Embora as condições de fluxo sejam estacionárias, a distribuição das partículas coloidais pode não possuir uma solução estacionária, como no caso da suspensão coloidal em uma região infinita. No entanto, em sistemas potenciais, algumas relações independentes do tempo podem ser encontradas.

Demonstramos que o mesmo tipo de relações independentes do tempo que surgem em experimentos com uma única molécula estão presentes no movimento Browniano em um fluxo elongacional. Ao mostrar que a origem dessas relações é a reversibilidade microscópica e a existência de um potencial, concluímos que tais relações são conseqüências naturais da termodinâmica de sistemas potenciais, mesmo quando estados de não-equilíbrio são levados em conta.

Também mostramos que a natureza Gaussiana de uma distribuição não está necessariamente relacionada a condições de equilíbrio. Mesmo que a

força externa seja intensa, mantendo o sistema num estado longe do equilíbrio, a distribuição de probabilidades pode ser Gaussiana, como ocorre na equação de Boltzmann com descrição de equilíbrio local. Chamamos atenção para o fato de que o caráter linear do fluxo é mais importante para a Gaussianização do que o estado de equilíbrio (ou não-equilíbrio) do sistema. Isto foi visto no fato de que mesmo a força externa sendo pequena no fluxo de Poiseuille, a função distribuição não é Gaussiana. Por outro lado, nos casos lineares, como no fluxo elongacional ou no *simple shear*, os fluxos podem ser intensos e mesmo assim as distribuições serem Gaussianas.

Em suma, mostramos as implicações da natureza Gaussiana do ruído sobre o comportamento estocástico de sistemas fora do equilíbrio. Mesmo em sistemas sujeitos a forças externas intensas, como na extensão de moléculas, o processo é levado a cabo em uma solução que funciona como um banho térmico mantido a temperatura constante e, portanto, não há motivo para que o ruído não seja Gaussiano. Isso junto com a natureza potencial do sistema leva naturalmente à presença ubíqua de relações independentes do tempo em sistemas fora do equilíbrio.

Capítulo 5

Equação de Langevin Generalizada

A equação de Langevin normal na ausência de campos externos descreve apenas processos não correlacionados, ou Markovianos, conforme discutido anteriormente. No entanto, problemas relacionados a sistemas reais são muitas vezes não-Markovianos e existem sistemas que são correlacionados e apresentam difusão anômala. Estes não podem ser descritos pela equação de Langevin. Para que esses sistemas possam ser incluídos nesse formalismo, é necessário que a equação seja alterada, de modo que as correlações sejam levadas em consideração.

5.1 Formalismo de Mori

Mori propõe uma generalização da equação de Langevin [19, 63, 64] ao considerar ruídos correlacionados, ao contrário da equação de Langevin normal, em que o ruído é branco (ver Eq. (3.20)). Este formalismo tornou possível o estudo de processos não-Markovianos, em que eventos do passado remoto têm influência nos eventos presentes. A função correlação de forças

torna-se

$$C_\xi = \langle \xi(t)\xi(t') \rangle = mk_B T \Pi(t - t'), \quad (5.1)$$

onde $\Pi(t - t')$ é denominada função memória e representa uma fricção que não é mais instantânea, mas que depende de acontecimentos em tempos anteriores. A Eq. (5.1) recebe o nome de teorema de flutuação-dissipação generalizado [18, 65, 66], por ser uma versão não-Markoviana do teorema de flutuação-dissipação.

Com a função memória, o termo de dissipação da equação de Langevin é substituído por uma integral sobre tempos passados:

$$-m\gamma v(t) \longrightarrow -m \int_0^\infty dt' \Pi(t') v(t - t') \quad (5.2)$$

Assim, chega-se à equação de Langevin generalizada (ELG)

$$m \frac{dv(t)}{dt} = -m \int_0^t dt' \Pi(t - t') v(t') + \xi(t). \quad (5.3)$$

Note que se for escolhida $\Pi(t) = 2\gamma\delta(t)$, obtém-se a equação de Langevin normal.

Uma ilustração simples de como uma ELG pode surgir é ao se eliminar o momento no movimento Browniano de um oscilador harmônico [67]. Partindo das equações Markovianas

$$\frac{dx}{dt} = \frac{p}{m} \quad (5.4)$$

$$\frac{dp}{dt} = -m\omega^2 x - \gamma \frac{p}{m} + \xi_p(t), \quad (5.5)$$

onde $\xi_p(t)$ é uma força flutuante e supondo que o momento é nulo no passado remoto $p(-\infty) = 0$, pode-se resolver a segunda equação integrando-se de

$-\infty$ a t , utilizando o procedimento apresentado no Apêndice A

$$p(t) = \int_{-\infty}^t ds e^{-\gamma(t-s)/m} (-m\omega^2 x(s) + \xi_p(s)) \quad (5.6)$$

$$= \int_{-\infty}^t ds e^{-\gamma s/m} (-m\omega^2 x(t-s) + \xi_p(t-s)). \quad (5.7)$$

Esse resultado pode então ser substituído na Eq. (5.4) para se obter

$$\frac{dx}{dt} = - \int_0^\infty ds \Pi(s) x(t-s) + \xi_x(t), \quad (5.8)$$

onde a função memória $\Pi(t)$ e a nova força flutuante $\xi_x(t)$ são dadas por

$$\Pi(t) = \omega^2 e^{-\gamma|t|/m}, \quad (5.9)$$

$$\xi_x(t) = \frac{1}{m} \int_0^\infty ds e^{-\gamma s/m} \xi_p(t-s). \quad (5.10)$$

No equilíbrio, o segundo momento de x é dado por

$$\langle x^2 \rangle_{eq} = \frac{k_B T}{m\omega^2}. \quad (5.11)$$

Com esse resultado, pode-se calcular o segundo momento da força $\xi_x(t)$, que é dado por

$$\langle \xi_x(t) \xi_x(t') \rangle = \langle x^2 \rangle_{eq} \Pi(|t-t'|). \quad (5.12)$$

5.2 Função memória

A maneira mais direta de se tratar a função memória é estabelecer uma conexão entre a força aleatória, $\xi(t)$, e o banho térmico, composto de osciladores harmônicos [14, 59, 68].

É importante que se questione a origem física da função memória. Partindo do teorema de flutuação-dissipação generalizado e considerando um sis-

tema em que o ruído (banho térmico) pode ser descrito por um *ensemble* de osciladores harmônicos [67, 68, 69, 70], pode-se decompor a força estocástica como sendo originária deste banho térmico.

$$\xi(t) = \sum_i g(\omega_i) \cos(\omega_i t + \theta(\omega_i)), \quad (5.13)$$

onde $g(\omega_i)$ e ω_i são obtidos do espectro de frequências (ver seção 3.3) e $\theta(\omega_i)$ são fases aleatórias distribuídas uniformemente no intervalo $[0, 2\pi)$. Com esta consideração, a função de correlação se torna

$$\begin{aligned} C_\xi(t) &= \langle \xi(t)\xi(0) \rangle = \sum_{i,j} g(\omega_i)g(\omega_j) \langle \cos(\omega_i t + \theta(\omega_i)) \cos(\theta(\omega_j)) \rangle \\ &\rightarrow mk_B T \int_0^\infty d\omega \rho(\omega) \cos(\omega t), \end{aligned} \quad (5.14)$$

onde utilizou-se o fato de que $\langle \cos(\theta(\omega)) \cos(\theta(\omega')) \rangle = \frac{1}{2} \delta(\omega - \omega')$ e passou-se ao limite contínuo. A densidade de estados dos modos normais é dada por $\rho(\omega) = g(\omega)^2/2$.

A função memória pode então ser escrita como

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

onde ρ é a densidade de estados do ruído. A memória é visivelmente par para qualquer distribuição de ruído.

Lee mostrou que sistemas Hamiltonianos que conservam energia apresentam funções memória pares [71], de modo que a Eq. (5.15), deduzida para o banho térmico, satisfaz a esta condição. Se todas as frequências têm o mesmo peso estatístico, tem-se $g(\omega_i) = \text{constante}$ e retorna-se ao ruído branco e à equação de Langevin normal.

5.3 Tipos de difusão

A difusão normal é encontrada em diversos sistemas; no entanto, há indícios de outros tipos de difusão, denominadas anômalas, em que não é válida a Eq. (3.1), mas sim

$$K = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle x^2(t) \rangle}{t^\alpha}. \quad (5.16)$$

Os tipos de difusão são caracterizados de acordo com o expoente α

$$\alpha \longrightarrow \begin{cases} < 1 & \Rightarrow \text{Subdifusão} \\ = 1 & \Rightarrow \text{Difusão normal} \\ > 1 & \Rightarrow \text{Superdifusão} \end{cases} \quad (5.17)$$

Em termos da constante de difusão D , tem-se, para os casos acima

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle [x(t) - x(0)]^2 \rangle}{2t} = \begin{cases} 0 & \Rightarrow \text{Subdifusão} \\ cte & \Rightarrow \text{Difusão normal} \\ \infty & \Rightarrow \text{Superdifusão} \end{cases} \quad (5.18)$$

Como será mostrado a seguir, é possível determinar o tipo de difusão que um sistema apresenta quando o comportamento de sua função memória for conhecido [69].

Definindo a função correlação de velocidades como

$$C_v(t - t') = \langle v(t)v(t') \rangle, \quad (5.19)$$

é possível relacioná-la diretamente à constante de difusão que aparece na Eq. (5.18) da seguinte maneira

$$D = \int_0^\infty dt' C_v(t'), \quad (5.20)$$

que é a fórmula de Kubo [18]. Esta expressão é facilmente obtida a partir da definição da constante de difusão D na Eq.(5.18) utilizando a relação

$$x(t) = x(0) + \int_0^t dt' v(t'). \quad (5.21)$$

Retornando à correlação de velocidades (5.19), pode-se trabalhar com sua transformada de Laplace [25]

$$\tilde{C}_v(z) = \int_0^\infty dt e^{-zt} C_v(t). \quad (5.22)$$

Assim, pela definição de Kubo, a constante de difusão pode ser reescrita como

$$D = \lim_{z \rightarrow 0} \tilde{C}_v(z). \quad (5.23)$$

Para encontrar a transformada de Laplace de $C_v(z)$, multiplica-se a ELG (5.3) por $v(0)$ e toma-se uma média sobre um *ensemble* de partículas governadas pelo mesmo tipo de equação. Note que o ruído é independente para cada uma das partículas e que não há correlação entre a seqüência do ruído e as velocidades iniciais, de modo que $\langle \xi(t)v(0) \rangle = 0$.

$$m \left\langle \frac{dv(t)}{dt} v(0) \right\rangle = -m \int_0^t dt' \Pi(t-t') \langle v(t')v(0) \rangle + \langle \xi(t)v(0) \rangle \quad (5.24)$$

$$\dot{C}_v = - \int_0^t dt' \Pi(t-t') C_v(t'). \quad (5.25)$$

Tomando a transformada de Laplace da equação acima, obtém-se

$$\tilde{C}_v(z) = \frac{C_v(0)}{z + \tilde{\Pi}(z)}. \quad (5.26)$$

Assim, a constante de difusão é dada por

$$D = \frac{C_v(0)}{\tilde{\Pi}(0)} \quad (5.27)$$

Esta expressão indica que o valor de $\tilde{\Pi}(0)$ é determinante com relação ao tipo de difusão encontrado no sistema em questão

$$\tilde{\Pi}(0) = \int_0^\infty dt \Pi(t). \quad (5.28)$$

Se $\tilde{\Pi}(0)$ tiver um valor finito, o sistema apresentará difusão normal. Por outro lado, se $\tilde{\Pi}(0)$ for nulo ou infinito, ficarão caracterizadas superdifusão e subdifusão, respectivamente. Utilizando a formulação de banho térmico (ver seção 5.2), é possível relacionar $\tilde{\Pi}(0)$ diretamente à densidade de estados de ruído do sistema $\rho_n(\omega)$, por meio da Eq. (5.15).

$$\begin{aligned} \tilde{\Pi}(0) &= \lim_{z \rightarrow 0} \int_0^\infty dt e^{-zt} \Pi(t) \\ &= \lim_{z \rightarrow 0} \int_0^\infty d\omega \rho_n(\omega) \int_0^\infty dt e^{-zt} \cos(\omega t) \\ &= \int_0^\infty d\omega \rho_n(\omega) \lim_{z \rightarrow 0} \frac{z}{z^2 + \omega^2} \\ &= \frac{\pi}{2} \rho_n(0). \end{aligned} \quad (5.29)$$

Deste modo, é possível determinar o comportamento difusivo do sistema a partir da densidade de estados do ruído, no limite em que $\omega \rightarrow 0$. A Eq. (5.27) mostra que o conhecimento de $C_v(0)$ e de $\tilde{\Pi}(0)$ é suficiente para determinar o tipo de difusão. Supondo que $C_v(0)$ seja finito, o processo difusivo é controlado por $\tilde{\Pi}(0)$. Definindo um coeficiente de difusão dependente do tempo como

$$D(t) = \int_0^t C_v(t') dt', \quad (5.30)$$

pode-se obter o seu comportamento a partir da função memória, por meio

do teorema do valor final

$$\lim_{t \rightarrow \infty} D(t) = \lim_{z \rightarrow 0} z \tilde{D}(z) = \lim_{z \rightarrow 0} z \frac{\tilde{C}_v(z)}{z}. \quad (5.31)$$

Assim, utilizando a Eq. (5.26), temos

$$\lim_{t \rightarrow \infty} D(t) = \lim_{z \rightarrow 0} \frac{C_v(0)}{z + \tilde{\Pi}(z)} \propto \lim_{t \rightarrow \infty} \tilde{\Pi}^{-1} \left(\frac{1}{t} \right). \quad (5.32)$$

No caso em que $\tilde{\Pi}(z) \propto z^\nu$, para z próximo a 0, tem-se

$$\lim_{t \rightarrow \infty} D(t) \propto \lim_{t \rightarrow \infty} t^\nu. \quad (5.33)$$

Conseqüentemente, da Eq. (5.18), conclui-se que

$$\alpha = \nu + 1. \quad (5.34)$$

Portanto, conhecendo o comportamento de $\tilde{\Pi}(z)$ quando $z \rightarrow 0$, ou, equivalentemente, o de $\Pi(t)$ quando $t \rightarrow \infty$, é possível determinar o expoente α e o tipo de difusão apresentado pelo sistema em consideração.

Capítulo 6

Comportamento não exponencial da função de correlação

Existe uma vasta e crescente literatura que descreve o comportamento não-exponencial de funções de correlação em sistemas coloidais super-resfriados [72], vidros e gases de rede [73, 74], polímeros de cristal líquido [75, 76], proteínas hidratadas [77], crescimento [78], plasmas [79] e em redes de vórtices desordenadas em supercondutores [80]. Esses sistemas apresentam características que são similares àquelas encontradas em sistemas com difusão anômala. A tentativa de se obter funções resposta que são capazes de explicar estes processos de relaxação é uma disciplina com mais de um século. Rudolph Kohlrausch usou exponenciais esticadas $R(t) \sim \exp[-(t/\tau)^\beta]$ com $0 < \beta < 1$ para descrever a relaxação em meios viscoelásticos [81, 82] e a relaxação de dielétricos em uma jarra de Leyden [83]. Mais tarde, seu filho, Friedrich Kohlrausch [84] observou duas universalidades distintas: a exponencial esticada com $0 < \beta < 1$ e o comportamento de lei de potências. Existem dois métodos principais que caracterizam essas relaxações: a abordagem de derivadas fracionárias [2, 11, 85] e o método de recorrência de

Lee [86] aplicado à equação de Mori [9].

Neste capítulo, apresentamos uma maneira alternativa de calcular a função de correlação e resultados que são gerais, desde que se possa descrever o processo difusivo por meio de uma equação de Langevin generalizada (ELG). Derivamos uma função de correlação que é uma função par do tempo. Seu comportamento assintótico é semelhante ao obtido por meio de derivadas fracionárias. No entanto, para tempos curtos, nosso método pode levar a comportamentos mais ricos.

Este capítulo está organizado da seguinte maneira: primeiro damos uma visão geral do problema de um sistema governado por uma ELG e mostramos a conexão com difusão; depois definimos de uma maneira clara o ruído, memória e função de correlação. Construímos então a função memória a partir do teorema de flutuação-dissipação usando um ruído colorido, a partir de uma dada densidade de estados. Depois disso, discutimos difusões normais e anômalas. Finalmente, analisamos a diferença entre processos Markovianos e não-Markovianos.

6.1 Equações de Langevin generalizadas e difusão

Começaremos escrevendo a ELG para uma variável A

$$\frac{dA(t)}{dt} = - \int_0^t \Pi(t-t')A(t') dt' + \xi(t), \quad (6.1)$$

onde $\xi(t)$ é o ruído estocástico sujeito às condições $\langle \xi(t) \rangle = 0$, $\langle \xi(t)A(0) \rangle = 0$ e ao teorema de flutuação-dissipação generalizado

$$C_\xi(t, t') = \langle \xi(t)\xi(t') \rangle = \langle A^2 \rangle_{eq} \Pi(t-t'), \quad (6.2)$$

que pode ser violado em vários processos com relaxação lenta [59, 60] e em sistemas com dinâmica ativada [87]. Antes de continuar, é importante ressaltar a conexão entre a ELG para a variável A e difusão. Com este fim, definimos a variável

$$x(t) = \int_0^t A(t') dt'. \quad (6.3)$$

Assim, podemos estudar o comportamento assintótico do seu segundo momento $\lim_{t \rightarrow \infty} \langle x^2(t) \rangle \sim t^\alpha$ para caracterizar o tipo de difusão, de acordo com o capítulo anterior.

Nosso principal objetivo é discutir o comportamento da função de correlação

$$R(t) = \frac{\langle A(t)A(0) \rangle}{\langle A(0)A(0) \rangle}, \quad (6.4)$$

a partir da qual se pode descrever a maior parte dos processos de interesse, incluindo a relaxação. Utilizamos as condições descritas acima para o ruído para obter uma equação auto-consistente para $R(t)$

$$\frac{dR(t)}{dt} = - \int_0^t R(t-t') \Pi(t') dt'. \quad (6.5)$$

Se então aplicamos a transformada de Laplace à Eq. (6.5), obtemos

$$\tilde{R}(z) = \frac{1}{z + \tilde{\Pi}(z)}. \quad (6.6)$$

Da análise desta equação, é possível obter bastante informação referente ao comportamento assintótico do sistema. Para progredir, precisamos fazer algumas suposições sobre a origem da memória. Para a densidade de estados do ruído ρ , utilizaremos um ruído colorido,

$$\rho(\omega) = \begin{cases} \frac{2\gamma}{\pi} \left(\frac{\omega}{\omega_D} \right)^\beta & , \text{ se } \omega < \omega_D \\ 0 & , \text{ caso contrário,} \end{cases} \quad (6.7)$$

com ω_D como uma frequência de corte de Debye. A função memória pode então ser calculada a partir da Eq. (5.15). A motivação para considerar estes casos surgiu de estudos anteriores [59, 68], nos quais foi provado que se $\tilde{\Pi}(z) \propto z^\nu$ quando $z \rightarrow 0$, então o expoente de difusão é dado por

$$\alpha = 1 + \nu, \quad (6.8)$$

conforme demonstrado no capítulo anterior.

6.2 Memória, funções de correlação e ruído

Para obter $R(t)$, começamos afirmando que sua derivada deve ser nula na origem, devido à Eq. (6.5); portanto, a função de correlação não pode ser nem uma exponencial e nem uma exponencial esticada. A continuação analítica da transformada de Laplace de uma função par é uma função ímpar e vice-versa. Da Eq. (6.6), pode-se ver que $\tilde{R}(z)$ é ímpar, porque $\Pi(t)$ é par (ver Eq. (5.15)). Assim, concluímos que $R(t)$ é par. Lee [71] também demonstrou que tanto a memória como a função correlação devem ser pares para qualquer sistema Hamiltoniano. Conseqüentemente, podemos escrever

$$R(t) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n t^{2n}, \quad (6.9)$$

com $a_0 = R(0) = 1$ e

$$\Pi(t) = \sum_{n=0}^{\infty} b_n t^{2n}. \quad (6.10)$$

Substituindo as Eqs. (5.15) e (6.7) na Eq. (6.5), obtemos a seguinte relação de recorrência

$$a_n = -\frac{2\gamma\omega_D}{\pi(2n)!} \sum_{l=0}^{n-1} \frac{(-1)^l [2(n-1-l)]! \omega_D^{2l}}{(2l+1+\nu)} a_{n-1-l}, \quad (6.11)$$

que deixa evidente um comportamento complexo, em que cada ordem depende de todas as anteriores. Isso não é uma surpresa para um sistema não-Markoviano e é bastante útil explicitar este comportamento em uma série de potências.

A série de potências definida pela Eq. (6.9) é convergente; é relativamente direto provar por indução que $r_n = a_n/a_{n+1} < 0$. Além disso, é fácil mostrar que os valores absolutos dos a_n decrescem se $n > n_0$, para um dado n_0 . Conseqüentemente, tendo em vista que a Eq. (6.9) é uma série alternada e que $r = \lim_{n \rightarrow \infty} |r_n| \rightarrow \infty$, pode-se concluir que ela converge [88] para todo t . Mudando os parâmetros ν , ω_D e γ , é possível geral um grande número de funções.

6.3 Difusão normal

Antes de analisar a difusão anômala, é útil descrever com mais detalhe a difusão normal. Partindo da Eq. (6.7) com $\beta = 0$ e ω_D finito, a difusão será normal, embora o ruído seja colorido. Utilizando este ruído na Eq. (5.15), obtém-se

$$\Pi(t) = \frac{2\gamma \sin(\omega_D t)}{\pi t}. \quad (6.12)$$

Aplicando a transformada de Laplace, chega-se a

$$\tilde{\Pi}(z) = \frac{2\gamma}{\pi} \arctan\left(\frac{\omega_D}{z}\right). \quad (6.13)$$

É interessante notar que esse tipo de memória aparece em modelos de gás de elétrons [89]. Agora mostramos que é possível encontrar pelo menos três escalas temporais para esta memória. Na escala de tempos curtos, dada por $t \ll \tau_D$, com $\tau_D = \omega_D^{-1}$, o primeiro termo na expansão, Eq. (6.9), é

$$R(t) \sim \cos(\omega_0 t), \quad (6.14)$$

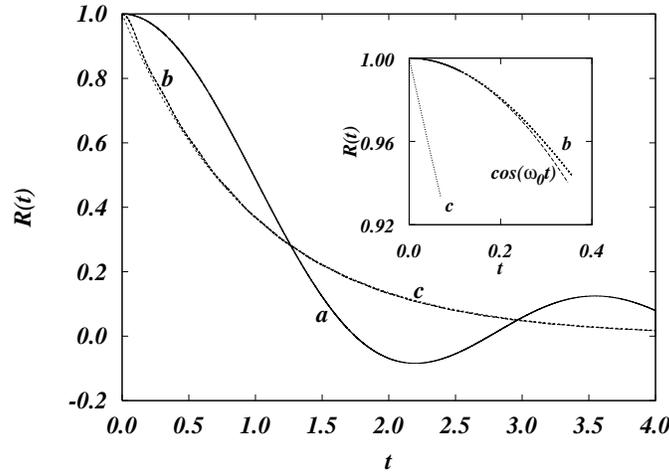


Figura 6.1: Gráfico da função de correlação $R(t)$ para difusão normal ($\nu = 0$). Aqui, $\gamma = 1$, $\omega_D = 2$ e 20 , nas curvas a e b , respectivamente. A curva c é o gráfico de $\exp(-\gamma t)$. Note que as curvas b e c são indistinguíveis, exceto perto da origem (veja a inserção). Inserção: Gráfico das curvas b , c e $\cos(\omega_0 t)$, perto da origem.

onde $\omega_0 = \sqrt{\tilde{\Pi}(0)}$. Para este caso particular, $\tilde{\Pi}(0) = 2\gamma\omega_D/\pi$ introduz a escala de tempo intermediária $\tau^* = \omega_0^{-1} \propto \sqrt{\tau_0\tau_D}$. Na escala de tempos longos, $t \gg \tau_D$, ou, equivalentemente, $z \ll \omega_D$, então $\tilde{\Pi}(z) \sim \tilde{\Pi}(0) = \gamma$. Portanto, da Eq. (6.6), obtém-se $R(t) \sim \exp(-t/\tau_0)$, com $\tau_0 = \gamma^{-1}$. Esse resultado é o mesmo obtido da equação de Langevin normal, que pode ser obtida a partir do caso limite $\omega_D \rightarrow \infty$.

Na figura 6.1 mostramos a função de correlação $R(t)$ em função de t para difusão normal. Utilizamos $\gamma = 1$, $\omega_D = 2$ e 20 nas curvas (a) e (b) , respectivamente. A curva (c) é o gráfico da função $\exp(-\gamma t)$. Pode-se ver claramente que a curva (a) não é uma exponencial; no entanto, em muitas situações práticas, é possível aproximar a curva (b) por uma exponencial para tempos maiores que τ_D . Para tempos curtos, $t \ll \tau_D$, a Eq. (6.14) é a solução e devemos descartar a exponencial como solução em ambos os casos. A inserção mostra a função de correlação $R(t)$ perto da origem para

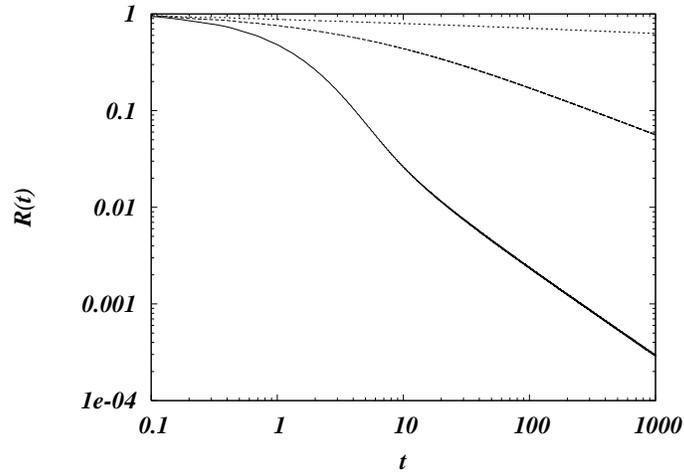


Figura 6.2: Gráfico log-log da função de correlação $R(t)$ para $\omega_D/\gamma = 20$ e $\nu = 0.9, 0.5,$ e 0.1 de cima para baixo. Note a transição de uma exponencial esticada a uma lei de potências.

$\omega_D = 20$. Junto com as curvas (b) e (c), mostramos a função $\cos(\omega_0 t)$. Em muitas situações experimentais, a razão ω_D/γ pode ser muito grande. Entretanto, propomos que sempre haverá um comportamento a tempos curtos que permitirá a distinção de uma exponencial. Mesmo que a distinção não seja possível do ponto de vista experimental, é importante ter em mente que a função de correlação é par.

6.4 Difusão anômala

Agora voltaremos à memória geral. Ao substituir Eq. (6.7) na Eq. (5.15) com $\beta \neq 0$ e calcular a transformada de Laplace, obtemos

$$\tilde{\Pi}(z) = \frac{2\gamma}{\pi} \Psi_\beta(\omega_D/z). \quad (6.15)$$

Aqui,

$$\Psi_\beta(x) = x^{-\beta} \int_0^x \frac{y^\beta}{1+y^2} dy = \frac{1}{2} x \Phi\left(-x^2, 1, \frac{1+\beta}{2}\right), \quad (6.16)$$

onde $\Phi(x, a, b)$ é o Transcendente de Lerch [90, 91], que é útil em certas estatísticas quânticas [92]. Essa função memória tem um comportamento assintótico da forma

$$\lim_{z \rightarrow 0} \tilde{\Pi}(z) \sim \tau_\nu^{\nu-1} z^\nu, \quad (6.17)$$

onde

$$\nu = \begin{cases} \beta, & \text{para } \beta \leq 1 \\ 1, & \text{caso contrário.} \end{cases} \quad (6.18)$$

Este corte mostra que o expoente α , Eq. (6.8), não pode ser maior que 2 (difusão balística).

Aplicando a transformada inversa à Eq. (6.6) e usando a Eq. (6.17), obtemos

$$R(t) \sim E_{1-\nu}(-(t/\tau_\nu)^{1-\nu}), \quad (6.19)$$

que é uma aproximação útil para $t > \tau_D$. Aqui, $E_\delta(x)$ é a função de Mittag-Leffler [2, 8, 93, 94], definida no Apêndice B. Essa função se comporta como uma exponencial esticada a tempos curtos e como uma lei de potências no regime de tempos longos (veja a fig. 6.2). Devido ao comportamento assintótico de lei de potência,

$$E_{1-\nu}(-(t/\tau_\nu)^{1-\nu}) \sim [(t/\tau_\nu)^{1-\nu} \Gamma(-\nu)]^{-1}, \quad (6.20)$$

para $0 < \nu < 1$, obtemos um coeficiente de difusão D infinito, o que é um sinal de superdifusão [68]. O expoente da lei de potências $1 - \nu = 2 - \alpha$ está no intervalo $(0, 2)$, como observado há muito por Friedrich Kohlrausch. Para $\nu = 0$, a função de Mittag-Leffler é a função exponencial e τ_0 é o tempo de relaxação. Os casos limites correspondem a $\nu = 1$ e $\nu = -1$; para estes valores, temos $E_0(x) = (1-x)^{-1}$ e $E_2(x) = \cosh(\sqrt{x})$, respectivamente. Para o último caso, mostraremos que como o argumento da função é negativo, a função de Mittag-Leffler é um cosseno. De fato, tem-se $\tilde{\Pi}(z) = K/z$. A transformada de Laplace inversa resulta em $\Pi(t) = K$. Um valor constante

da memória produz um termo de oscilação harmônica que mantém a partícula localizada, ou em outras palavras, não há difusão, de acordo com a Eq. (6.8). Da Eq. (6.6), obtemos $R(t) = \cos(\sqrt{K}t)$. Para tempos curtos, $t \ll \tau_D$ o primeiro termo na expansão leva a um resultado idêntico à Eq. (6.14), com $\omega_\nu^2 = 2\gamma\omega_D/(1+\nu)\pi$. Na fig. 6.2, mostramos a função de correlação $R(t)$ em função de t para difusão anômala, obtida a partir da integração numérica da Eq. (6.5). Utilizamos ruído de banda larga com $\omega_D/\gamma = 20$ e $\nu = 0.9, 0.5$ e 0.1 . Pode-se notar a transição de uma exponencial esticada a uma lei de potências. Além disso, à medida que o comportamento se torna mais anômalo, isto é, com o aumento de ν a relaxação se torna mais lenta.

Os τ_ν que aparecem na Eq. (6.19) são dados por

$$\tau_\nu = \tau_0 \left[\left(\frac{\gamma}{\omega_D} \right)^\nu \sec \left(\frac{\nu\pi}{2} \right) \right]^{1/(\nu-1)}. \quad (6.21)$$

e correspondem a tempos transientes para a transição do comportamento de uma exponencial esticada $\exp[-(t/\tau_\nu)^{1-\nu}]$ ao comportamento de lei de potências $(t/\tau_{\nu-1})^{\nu-1}$. Na Fig. 6.3 mostramos o tempo transiente τ_ν em função de ν para alguns valores de ω_D/γ . Para a difusão normal, $\tau_0 = 1/\gamma$, ele é equivalente ao tempo de relaxação. Note que o máximo cresce com ω_D/γ . Para ruído de banda larga $\omega_D/\gamma \gg 1$, o tempo transiente se torna muito grande na medida em que ν se aproxima de 1.

6.5 Comportamento Markoviano versus não-Markoviano

Recentemente, algumas situações experimentais foram encontradas nas quais processos não-Markovianos possuem um comportamento Markoviano depois de um tempo longo. Em particular, chamamos atenção aos experimentos de Merikoski *et al.* sobre a evolução de chamadas [95]. Agora mostramos que essa transição é possível no caso de difusão normal. Para t grande, a

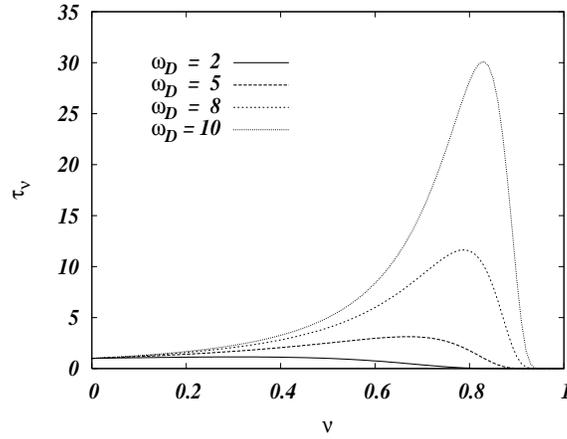


Figura 6.3: Gráfico do tempo de relaxação τ_ν em função de ν para ω_D/γ igual a 2, 5, 8 e 10. Note o crescimento do valor máximo com o aumento da razão ω_D/γ .

Eq. (6.5) pode ser escrita como

$$\frac{dR(t)}{dt} \approx -R(t) \int_0^t \Pi(t') dt'. \quad (6.22)$$

Esta aproximação pode ser justificada pelos seguintes argumentos: se $t' \ll t$, então $R(t - t') \approx R(t)$ e para esses valores $\Pi(t')$ dá a maior contribuição. Ao passo que t' aumenta, digamos $t' \approx t/2$, tanto R quanto Π são pequenos. Finalmente, para $t' \approx t$, $R(t - t') \approx 1$, mas $\Pi(t')$ é muito pequeno.

Note que este desacoplamento ocorre em muitas situações na física. Para a difusão normal, a convergência da integral da função memória para um valor constante $\tilde{\Pi}(z \rightarrow 0) = \gamma$ torna o desacoplamento aceitável. Neste caso, para um ruído de banda larga, $R(t) \sim \exp(-\gamma t)$, como esperado (ver fig. 6.1). Conseqüentemente, enquanto a difusão for normal, $\gamma = \tilde{\Pi}(0)$ é finito independentemente de $\Pi(t)$; depois de um tempo $t > \gamma^{-1}$, todos os processos se comportam como aqueles governados pela equação de Langevin normal. Para difusão anômala, a dependência temporal da integral da memória na Eq. (6.22) faz com que o desacoplamento falhe.

6.6 Conclusão

Discutimos as propriedades de relaxação de uma variável dinâmica $A(t)$ e provamos que nem exponenciais e nem exponenciais esticadas descrevem completamente o processo de relaxação. No entanto, essas funções podem descrever o comportamento assintótico encontrado em muitos trabalhos teóricos e experimentais e encontramos uma função par que pode aproximar uma exponencial à medida que a banda de ruído se torna mais larga (aumentando a razão ω_D/γ). Para ruídos de banda larga, a função de correlação para a difusão anômala será inicialmente próxima de uma exponencial esticada e depois próxima a uma lei de potências.

Derivadas fracionárias foram aplicadas com sucesso ao estudo do comportamento subdifusivo [2]. Neste caso, temos $\alpha = 1 + \nu$, para $-1 < \nu < 0$. O formalismo da ELG permite que ν tenha valores no intervalo $-1 < \nu < 1$ [59, 68, 96], que abrange tanto a subdifusão como a superdifusão. Nossa formulação tem uma grande vantagem, porque a densidade de estados de ruído existe não apenas em sistemas governados por uma ELG como também na maior parte dos sistemas físicos.

Capítulo 7

Condição de mistura, ergodicidade e difusão balística

7.1 Introdução

Mais de cem anos após sua formulação por Boltzmann, a hipótese ergódica (HE) ainda é assunto de estudos tanto na comunidade de matemática quanto na de física. Muitas situações foram encontradas nas quais a HE não é válida [59, 97, 98, 99]. Por outro lado, a condição de mistura (*mixing condition* ou *mixing*), embora presente na maioria dos processos de relaxação, poucas vezes foi objeto de pesquisa [59, 60]. Estudos recentes sobre difusão anômala [59, 68] estabeleceram uma forte hierarquia, que em crescente generalidade é dada por: o teorema de flutuação-dissipação, a hipótese ergódica (HE) e a condição de mistura (CM).

Kubo [100] percebeu que realizar uma média temporal sobre as funções de correlação seria mais realista que realizar estas médias nas variáveis diretamente. Ele então estabeleceu uma condição ergódica na estrutura da teoria de resposta linear, em outras palavras, se o limite de frequência zero de uma susceptibilidade dinâmica for igual a sua contrapartida estática, então o sistema será ergódico. No entanto, como o problema de resolver as equações

dinâmicas de movimento para um sistema com muitos corpos continua sendo uma tarefa árdua na melhor das hipóteses, a validação da HE pelo caminho do método de Kubo foi feita apenas para poucos sistemas.

Com o desenvolvimento do método das relações de recorrência por Lee [86], tornou-se possível obter soluções gerais para as equações de movimento de Heisenberg. Dessa maneira, se tornou possível verificar a validade da HE [97, 98]. É possível evitar o problema da solução das equações ao utilizar o limite assintótico das funções de correlação, que permitem que a HE seja verificada sem uma solução total das equações de movimento dinâmicas. Para tal, apenas precisamos da memória, que é o nosso ponto de partida. Neste capítulo, tentaremos mostrar que ambos os métodos levam ao mesmo resultado.

Do ponto de vista da mecânica estatística, a difusão balística (DB) tem apresentado algumas características surpreendentes, como a violação do *mixing*, da ergodicidade e do teorema de flutuação-dissipação (TFD) [59, 87]. Além disso, o transporte balístico está na fronteira entre processos estocásticos descritos pela equação de Langevin generalizada [101] e a hidrodinâmica. A conexão entre a violação de ergodicidade na DB e em outros sistemas [97, 98] foi discutida recentemente [61]. A violação do TFD também foi discutida em sistemas com dinâmica ativada [87]. Aqui, mostraremos que para todos os regimes difusivos $0 < \alpha < 2$, um processo Gaussiano ocorre para a função distribuição de probabilidades da variável dinâmica. Ademais, mostramos que para a DB, um processo não-Gaussiano ocorre para condições gerais, exceto se a distribuição inicial for Gaussiana. Conseqüentemente, o teorema central do limite (TCL) não pode ser aplicado. De fato, isso ocorre porque o sistema é fortemente correlacionado. Descobrimos que a entropia cresce, mas não atinge seu valor máximo, o que significa que o sistema tem energia disponível para a realização de trabalho mecânico. A prova é bastante geral, sendo válida desde que a densidade espectral de ruído seja uma função par e não-negativa.

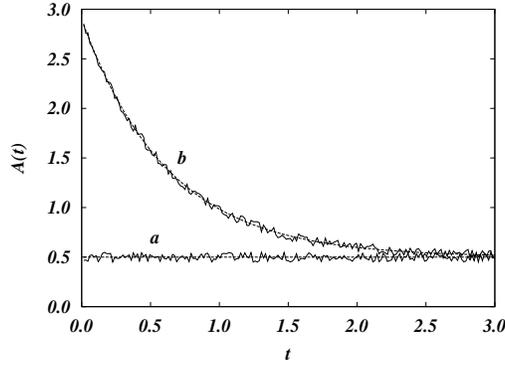


Figura 7.1: Evolução de uma variável dinâmica estocástica arbitrária. A curva *a* representa as flutuações dessa variável ao redor de seu valor de equilíbrio; a curva *b* representa a aproximação da variável ao seu estado de equilíbrio.

7.2 Ergodicidade

Considere a evolução de uma variável dinâmica estocástica $A(t)$, que pode representar um sistema em equilíbrio ou um sistema se aproximando do equilíbrio. A média sobre um *ensemble* $\langle G(A) \rangle$ de qualquer função $G(A)$ é definida como

$$\langle G(A) \rangle = \int_{\Omega} d\Omega \exp(-\beta E(A)) G(A), \quad (7.1)$$

onde $\beta^{-1} = k_B T$, $E(A)$ são as energias e a integração é realizada sobre todos os estados acessíveis do espaço de fase Ω . Daí, é possível definir uma função de correlação como

$$C_A(t) = \langle A(t)A(0) \rangle. \quad (7.2)$$

Para um decaimento exponencial da função de correlação, é possível associar um tempo de relaxação τ , que é mais longo que o tempo típico de uma

flutuação Δt . Também pode-se definir uma média temporal como

$$\overline{A(t)} = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} A(t+t') dt' \quad (7.3)$$

Para $\Delta t \ll T \ll \tau$, a média produzirá a linha contínua na Fig. 7.1, visto que ela suaviza as flutuações. Para tempos $T \gg \tau$, a hipótese ergódica é dada por

$$\overline{A(t)} = \langle A(t) \rangle. \quad (7.4)$$

Em outras palavras, dado um tempo longo o bastante, o sistema chegará a todos os estados acessíveis e uma média temporal será igual a uma média sobre um *ensemble*. Uma prova da hipótese ergódica ainda não foi obtida para casos gerais, mas é esperado que ela seja válida para sistemas macroscópicos em equilíbrio, Fig. 7.1(a). Por outro lado, ela não deve valer para a curva (b), embora se espere que um sistema representado por (b) atinja o equilíbrio para tempos mais longos. O conceito de “longe do equilíbrio” pode ter diversas interpretações, visto que pode depender não apenas das condições iniciais, mas também das trajetórias que o sistema pode seguir [59, 102, 103]. A maneira como o sistema se aproxima do equilíbrio é crucial para essas definições. Conforme discutido no capítulo 4, alguns sistemas, mesmo fora do equilíbrio podem obedecer a relações independentes do tempo, algo que é mais esperado para sistemas equilibrados.

A condição de mistura pode ser expressa como

$$\lim_{t \rightarrow \infty} R(t) = 0, \quad (7.5)$$

onde usamos a função de correlação normalizada $R(t) = C_A(t)/C_A(0)$. A condição de mistura indica que após decorrer um longo intervalo de tempo, não é esperado que $A(t)$ se “lembre” do seu valor inicial.

Recentemente, Lee [98] propôs que a validação da HE está sujeita à

condição

$$0 < \tau = \int_0^\infty R(t)dt < \infty, \quad (7.6)$$

onde τ é um tempo de relaxação, $R(t)$ é a função de correlação normalizada da variável dinâmica estocástica $A(t)$. O valor finito da integral é a condição de Lee [98] para que a HE seja válida. Note que uma condição necessária para a validade da Eq. (7.6) é que a condição de mistura seja satisfeita [59], caso contrário a integral divergiria. A condição imposta por Lee é suficiente para a validade da HE. No entanto, existem situações nas quais ela é demasiadamente restritiva e pode ser relaxada. Provaremos aqui que na difusão anômala a CM é uma condição suficiente.

Conforme discutido nos capítulos 5 e 6, a difusão anômala pode ser bem descrita por uma equação de Langevin generalizada da forma de Mori [59, 68]. Partindo da Eq. (6.5), pode-se obter informação sobre o comportamento a tempos longos da função de correlação utilizando-se a Eq. (6.6)

$$\lim_{t \rightarrow \infty} R(t) = \lim_{z \rightarrow 0} z \tilde{R}(z) = \lim_{z \rightarrow 0} \frac{z}{z + \tilde{\Pi}(z)}, \quad (7.7)$$

onde utilizamos o teorema do valor final [104]. Note que a inversão da transformada de Laplace pode ser calculada analiticamente apenas em poucos casos. No entanto, tendo em vista que conhecemos $\tilde{\Pi}(z)$, o limite pode ser obtido, mesmo sem uma solução explícita para $R(t)$. Para

$$\tilde{\Pi}(z \rightarrow 0) \sim z^\nu, \quad (7.8)$$

a CM não é válida para $\nu = 1$, conforme será demonstrado na próxima seção, sobre difusão balística. Para $\nu = -1$ ou $\alpha = 0$, o sistema se comporta como um oscilador harmônico localizado e da Eq. (6.6), obtemos $R(t) = \cos(\sqrt{K}t)$, que viola a CM e a HE. Conseqüentemente, *mixing* e ergodicidade em processos difusivos ocorrerão apenas quando $-1 < \nu < 1$, que corresponde a $0 < \alpha < 2$, como pode ser visto da Eq. (7.7). Para $\nu = 0$ (difusão normal),

podemos definir um tempo de relaxação finito por meio da Eq. (7.6).

Agora mostraremos que a HE, Eq. (7.4), a CM, Eq. (7.5), e o TFD, Eq. (6.2) estão todos fortemente relacionados em sistemas governados por uma equação de Langevin generalizada. Assim, pode-se esperar que a violação de uma dessas condições implique a violação das outras. No entanto, mostraremos que há uma hierarquia entre esses três conceitos de modo que um pode ser violado sem que outros o sejam. Mostraremos as condições mínimas para a violação dessa hierarquia.

Pode-se esperar das Eqs. (6.1) e (6.2) que o sistema atingirá um estado de equilíbrio

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \overline{A^2(t)} = \langle A^2 \rangle_{eq}, \quad (7.9)$$

que pode ser identificado com a HE. Veremos que esse não é sempre o caso para a dinâmica superdifusiva. Note que a transformada de Laplace da Eq. (6.1)

$$\tilde{A}(z) = \frac{1}{z + \tilde{\Pi}(z)} \left[A(0) + \tilde{\xi}(z) \right] \quad (7.10)$$

sugere uma solução do tipo

$$A(t) = A(0)R(t) + \int_0^t R(t-t')\xi(t')dt', \quad (7.11)$$

onde temos um *ensemble* de valores iniciais $A(0)$. Elevando ao quadrado a Eq. (7.11) e tomando uma média sobre o *ensemble*, obtemos o comportamento assintótico [59]

$$\langle A^2(t \rightarrow \infty) \rangle = \langle A^2 \rangle_{eq} + R^2(t \rightarrow \infty) [\langle A^2(0) \rangle - \langle A^2 \rangle_{eq}]. \quad (7.12)$$

Esse resultado simples tem importantes conseqüências. Primeiro, o sistema somente atingirá o equilíbrio se a condição de mistura, Eq. (7.5), for válida. Em segundo lugar, a HE é válida se a condição de mistura também o for. Finalmente, o TFD será válido se a HE o for. Conseqüentemente, o TFD

é a validação final da seqüência: *mixing* \Rightarrow hipótese ergódica \Rightarrow teorema de flutuação-dissipação. Observe que se a condição de mistura for violada, então o valor final da Eq. (7.12) dependerá das condições iniciais. Esta é a essência da CM.

Nesse ponto, chamamos a atenção para o trabalho de Lee sobre ergodicidade [97]. Ao contrário de outras tentativas de estabelecer a validade da HE de Boltzmann, seu trabalho enfoca médias temporais diretamente e explicitamente, o que foi possível devido a seu método de relações de recorrência [86, 105].

Tornaremos agora para um exemplo de violação da CM, que novamente implica a violação da HE, que é o movimento balístico.

7.3 Difusão balística

Na natureza, difusão normal e subdifusão são prevaletentes, como pode se observado na maior parte dos condutores [106]. No entanto, recentemente na história de investigações sobre condutividade, movimentos superdifusivos e até balísticos foram produzidos em laboratórios. Isso introduz um novo e importante campo de investigação [107, 108, 109, 110, 111, 112]. De fato, pode-se encontrar relatos sobre condutividade balística em nanotubos de carbono [107, 108], em semicondutores [113] e em super-redes de semicondutores com desordem intencionalmente correlacionada [109, 110]. Discutimos aqui a violação da MC e da HE no movimento balístico.

Para a condução balística temos

$$\tilde{\Pi}(z) \propto bz, \quad (7.13)$$

onde b é um número sem dimensões. O limite da Eq. (7.7) é

$$\lim_{t \rightarrow \infty} R(t) = \frac{1}{1+b} \neq 0, \quad (7.14)$$

e a CM é violada. Isto implica que a HE e o TFD são violados [59].

Em breve, para alguns processos como a difusão anômala, a condição de Lee, Eq. (7.6), para a HE é muito restritiva e para que se tenha a HE, somente é necessário que a CM seja válida. Além disso, a integral só é finita para a difusão normal $\alpha = 1$. Para a difusão anômala no intervalo $0 < \alpha < 2$, a integral ou é nula ($0 < \alpha < 1$) ou infinita ($1 < \alpha < 2$).

Em todos esses casos, a CM, a HE e o TFD são válidos.

7.3.1 Segunda lei da termodinâmica e entropia

Estudos recentes [14, 16, 59, 68] demonstraram que a difusão balística possui propriedades peculiares. Consideraremos um movimento Browniano descrito por uma ELG como a Eq. (6.1). Para uma distribuição inicial de valores $A(0)$, é possível obter a evolução temporal dos momentos de A ,

$$\langle A(t) \rangle = \langle A(0) \rangle R(t), \quad (7.15)$$

$$\langle A^2(t) \rangle = \langle A^2 \rangle_{eq} + R^2(t) [\langle A^2(0) \rangle - \langle A^2 \rangle_{eq}], \quad (7.16)$$

onde a função resposta $R(t)$ pode ser obtida da transformada de Laplace inversa da Eq. (6.6). Para a maioria dos sistemas físicos, a condição de mistura, Eq. (7.5) é válida. Não obstante, essa condição falha para o movimento balístico (veja a Eq. (7.14)) e a função correlação temporal de A será não-nula para tempos longos. Em outras palavras, se o sistema balístico não está inicialmente equilibrado, então ele nunca atingirá o equilíbrio e o resultado final de qualquer medida dependerá das condições iniciais. A maior consequência da violação do *mixing* é a presença de uma corrente residual. Suponha que o sistema inicialmente possui uma corrente média U_0 tal que $\langle A(0) \rangle = U_0$. Da Eq. (7.15), obtém-se que $\langle A(t) \rangle = U_0 R(t)$ que apresentará uma corrente residual para $R(t \rightarrow \infty) \neq 0$. No entanto, a corrente efetiva pode ser muito pequena se comparada a U_0 e o seu valor, como qualquer outra propriedade mensurável da DB, dependerá do valor de b definido pela

Eq. (7.21). Em outros termos, o sistema decai a um estado metaestável e permanece nele indefinidamente, mesmo na ausência de um campo externo. Note que a “fricção efetiva”

$$\gamma = \int_0^\infty \Pi(t) dt = \lim_{z \rightarrow 0} bz^{\alpha-1} \quad (7.17)$$

é nula para todos os movimentos superdifusivos $1 < \alpha < 2$. Entretanto, as maiores conseqüências surgem apenas no caso da difusão balística. A variância da variável estocástica A (ou simplesmente o valor quadrático médio de A) pode ser associado a uma temperatura por meio do teorema de equipartição de energia. Desta forma, pode-se escrever

$$\langle A^2(0) \rangle - \langle A(0) \rangle^2 \propto T_0, \quad (7.18)$$

onde T_0 representa a temperatura inicial do sistema. Equivalentemente, para um sistema que alcança o equilíbrio, deve-se ter

$$\langle A^2 \rangle_{eq} - \langle A \rangle_{eq}^2 \propto T, \quad (7.19)$$

onde T é a temperatura do reservatório. Tendo isso em mente, a Eq. (7.16) se torna

$$T_{eff} = T_0 + (T_0 - T) [R^2(t) - 1], \quad (7.20)$$

onde T_{eff} é a temperatura efetiva. Note que alguns autores [87] encontraram temperaturas efetivas que lentamente alcançam a temperatura do reservatório após um tempo de relaxação infinito. No presente caso, a violação da condição de mistura implica que o sistema nunca chega ao equilíbrio, ou seja, $T_{eff} \neq T$ a menos que ele já comece de uma condição de equilíbrio. Essa temperatura efetiva é uma assinatura da metaestabilidade encontrada em vidros, onde o TFD não é válido [59, 103, 114, 115, 116]. A primeira observação de tal fenômeno foi reportada por Kauzmann [114], que percebeu que quando a entropia de um líquido superresfriado é extrapolada abaixo da

temperatura de vidro T_g , ela pode se tornar menor que a entropia do sólido cristalino. Para evitar esse paradoxo, ele sugeriu a existência de uma temperatura *spinodal* efetiva T_{sp} na fase líquida superresfriada. Ricci-Tersenghi *et al.* [116] e Cavagna *et al.* [117] realizaram simulações de Monte Carlo de troca de um único spin em redes quadradas com frustração, na qual eles obtiveram temperaturas efetivas $T_{eff} \neq T$. Métodos de medição dessas temperaturas efetivas [118, 119] e muitas tentativas de obter uma forma do TFD para sistemas inhomogêneos têm sido discutidos na literatura [120, 121, 122]. Também foi demonstrado que uma eliminação drástica dos graus de liberdade rápidos na dinâmica de um sistema pode levar a uma violação do teorema de flutuação-dissipação [123]. Isso devido ao fato de que a equilibração na descrição *coarsened* não necessariamente implica uma equilibração total do sistema; assim, uma relação de flutuação-dissipação, cuja validade está limitada a estados de equilíbrio ou de equilíbrio local [52, 124, 125], pode não existir. O teorema somente é válido quando há uma grande disparidade entre as escalas rápida e lenta de modo que as escalas rápidas relaxem praticamente imediatamente. Esta característica é encontrada em muitas situações diferentes na difusão de uma partícula Browniana em um fluxo de *shear* [115, 126, 127], no problema da difusão anômala [59, 68, 103], em sistemas sujeitos a uma dinâmica ativada [87, 128] e na relaxação de sistemas coloidais superresfriados [72]. Este cenário comum pode sugerir que a violação do teorema de flutuação-dissipação pode originar da falta de ergodicidade inerente a uma descrição *coarsened*, que é relacionada à tácita redução da dimensionalidade do espaço de fase do sistema.

Para que a segunda lei da termodinâmica seja obedecida, é necessário que a condição $-1 \leq R(t \rightarrow \infty) \leq 1$ seja satisfeita, caso contrário, calor fluirá do reservatório frio para o reservatório quente. Para isso, é preciso que $b > 0$ na Eq. (7.14). Para um sistema em contato com um reservatório térmico (canônico), a memória pode ser expressa por meio da Eq. (5.15), em que

$\lim_{z \rightarrow 0} \tilde{\Pi}(z) = 0$ na DB. Da Eq. (7.14), obtém-se para a DB

$$b = \lim_{z \rightarrow 0} \frac{\Pi(z)}{z} = \int \frac{\rho(\omega)}{\omega^2} d\omega \geq 0. \quad (7.21)$$

Este resultado simples e geral garante que a segunda lei seja válida sempre, uma vez que a densidade espectral é sempre não-negativa.

Para um sistema com calor específico $c_v(T)$, pode-se calcular a variação da entropia no processo como

$$\Delta S = \int_{T_0}^{T_{eff}} c_v(T') \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right) dT' \geq 0. \quad (7.22)$$

Novamente, a segunda lei continua válida. No entanto, nota-se que a entropia não atinge o seu valor máximo porque uma integração semelhante de T_{eff} até a temperatura do reservatório T resulta em $\Delta S' \geq 0$. Conseqüentemente, a entropia final será

$$S = S_{\max} - \Delta S'.$$

A entropia não é máxima porque o sistema não atingiu o equilíbrio, uma situação comum em sistemas mesoscópicos [123, 129] que é consistente com a violação de *mixing* e ergodicidade, ou seja, o sistema não esquece completamente sua condição inicial.

7.3.2 Comportamento não-Gaussiano

Da entropia de Gibbs

$$S = -k_B \int P(A) \ln P(A) dA, \quad (7.23)$$

e do teorema H de Boltzmann, a entropia máxima é obtida para uma distribuição Gaussiana [36]. Como a entropia não é máxima, pode-se imaginar que a distribuição não será Gaussiana. De fato, como será discutido abaixo, para

uma DB cuja função distribuição de probabilidades inicial não é Gaussiana, ela evoluirá na direção de uma Gaussiana, mas sem alcançá-la.

Visto que a Eq. (6.1) não indica a distribuição da variável dinâmica A , é preciso enfrentar o problema usando medidas de simetria e do comportamento não-Gaussiano. Pode-se usar os valores médios [130]

$$\begin{aligned}\langle A^3(t) \rangle &= \langle A^3(0) \rangle R^3(t) + 3\langle A(0) \rangle \langle A^2 \rangle_{eq} \\ &\times [1 - R^2(t)] R(t),\end{aligned}\tag{7.24}$$

e

$$\begin{aligned}\langle A^4(t) \rangle &= \langle A^4(0) \rangle R^4(t) + 3\langle A^2 \rangle_{eq} [1 - R^2(t)] \\ &\times \{ \langle A^2 \rangle_{eq} [1 - R^2(t)] \\ &+ 2\langle A^2(0) \rangle R^2(t) \},\end{aligned}\tag{7.25}$$

junto com as Eqs. (7.15) e (7.16) para calcular a obliquidade (*skewness*) [131] e o indicador de não-Gaussianidade unidimensional [132]. A obliquidade é uma medida do grau de assimetria de uma distribuição e é definida por

$$\varsigma(t) \equiv \frac{1}{\sigma_A^3(t)} \{ \langle A^3(t) \rangle - \langle A(t) \rangle [3\sigma_A^2(t) + \langle A(t) \rangle^2] \},$$

onde $\sigma_A^2(t) = \langle A^2(t) \rangle - \langle A(t) \rangle^2$. Substituindo as Eqs. (7.15), (7.16) e (7.24) em $\varsigma(t)$, obtém-se

$$\varsigma(t) = \left[\frac{\sigma_A(0)}{\sigma_A(t)} \right]^3 \varsigma(0) R^3(t).\tag{7.26}$$

O indicador de não-Gaussianidade unidimensional, definido por

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

pode ser utilizado para determinar se uma distribuição é Gaussiana ou não.

Substituindo as Eqs. (7.16) e (7.25) na expressão anterior, tem-se

$$\eta(t) = \left[\frac{\langle A^2(0) \rangle}{\langle A^2(t) \rangle} \right]^2 \eta(0) R^4(t), \quad (7.27)$$

As Eqs. (7.26) e (7.27) são resultados importantes, porque tornam explícita a dependência das condições iniciais. Esses resultados são bastante poderosos, sendo válidos para todos os regimes difusivos. Por exemplo, mostram que se a condição de mistura é válida, então a distribuição final será simétrica e Gaussiana ($\zeta(t) = \eta(t) = 0$), independente dos seus valores iniciais. Isso é verdadeiro para todas as difusões cujos expoentes α estão no intervalo $0 < \alpha < 2$. Além disso, se o valor inicial $\zeta(0)$ é nulo então a distribuição será sempre simétrica. Em outras palavras, a dinâmica preserva a simetria ao longo da evolução do sistema. Da mesma maneira, se a distribuição inicial é uma Gaussiana, então a final também o será. Finalmente, há a situação em que a distribuição inicial não é Gaussiana ($\eta(0) \neq 0$) e a condição de *mixing* não é válida. Neste caso, $\eta(t \rightarrow \infty) \neq 0$ e a distribuição final é não-Gaussiana. No entanto, estará mais próxima da Gaussianidade que a distribuição inicial. Isto pode ser visto ao se analisar a razão $\eta(t)/\eta(0)$ que é sempre menor que 1, desde que $R^2(t) < 1$. A evolução do indicador de não-Gaussianidade está de acordo com a segunda lei da termodinâmica, visto que a entropia de Gibbs, Eq. (7.23), cresce à medida que a distribuição se aproxima de uma Gaussiana. Além disso, sistemas que apresentam superdifusão balística são fortemente correlacionados, o que implica que há uma dependência entre as variáveis $A(t)$, devido à ação da função memória durante a evolução temporal. Com isso, algumas das condições para a validade do TCL são relaxadas, ou seja, a condição de variáveis estocásticas independentes, e demonstra-se que o transporte balístico evolui para uma distribuição não-Gaussiana dependendo das condições iniciais. Embora as difusões anômalas no intervalo $0 < \alpha < 2$ sejam correlacionadas, as correlações não são fortes o bastante, de modo que o TCL continua válido.

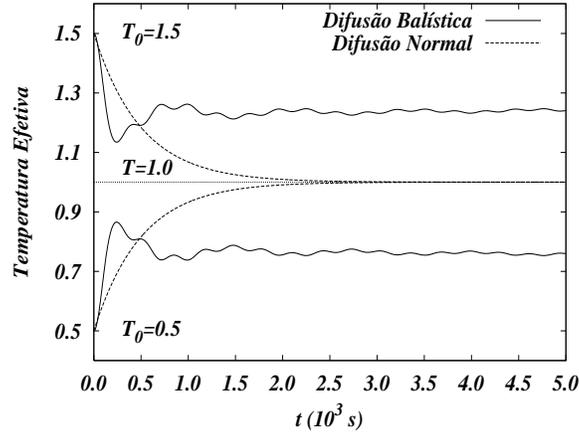


Figura 7.2: Evolução temporal da temperatura efetiva (em unidades arbitrárias) para difusões normal e balística. A função $R(t)$ foi calculada numericamente para a difusão balística (curva contínua). Para a DB, usamos a distribuição de ruído $\rho(\omega) = 2\gamma_0/\pi$ para $1 < \omega < 4$ e $\rho(\omega) = 0$, caso contrário. Para a difusão normal, usamos $R(t) = \exp(-\gamma_0 t)$. Como a DB converge muito lentamente, usamos $\gamma_0 = 1$ para a DB e $\gamma_0 = 10^{-3}$ para a difusão normal, para poder comparar as duas. Foram escolhidos os valores $T_0 = 1.5$ e $T_0 = 0.5$ para a temperatura inicial. Em ambos os casos, foi usado $T = 1$ para a temperatura do reservatório.

7.3.3 Aplicações numéricas

Até agora, apresentamos resultados válidos em geral. Agora exibiremos numericamente a violação de *mixing* e o comportamento não-Gaussiano na DB. Primeiro, começaremos definindo a densidade espectral para a difusão normal, caso da Eq. (6.7) com $\beta = 0$

$$\rho_{\omega_D}(\omega) = \begin{cases} \frac{2\gamma_0}{\pi}, & 0 < \omega < \omega_D \\ 0, & \text{caso contrário,} \end{cases} \quad (7.28)$$

onde γ_0 representa a fricção efetiva, de modo que $\gamma = \lim_{z \rightarrow 0} \tilde{\Pi}(z) = \gamma_0$, independente de ω_D . Para $\omega_D/\gamma_0 \gg 1$, a densidade espectral aproxima um ruído branco, $\Pi(t-t') = 2\gamma_0\delta(t-t')$ e o processo se torna Markoviano. Neste

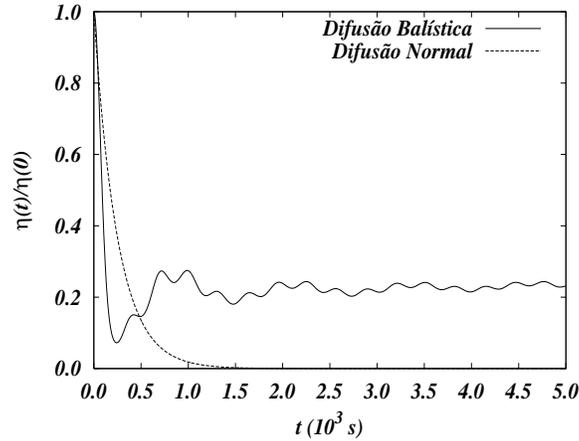


Figura 7.3: Evolução temporal do fator de não-Gaussianidade normalizado $\eta(t)/\eta(0)$ para difusões normal e balística. Em ambos os casos, a distribuição inicial considerada foi a de Laplace com média e variância unitárias. As funções $R(t)$ são como na Fig. (7.2).

caso, $R(t) \approx \exp(-\gamma_0 t)$.

Note que b será infinito na Eq. (7.21) a menos que os modos de baixa frequência sejam restritos. Desta forma, propomos como uma densidade espectral a diferença entre dois processos de Ornstein-Zernike

$$\rho_{DB}(\omega) = \rho_{\omega_2}(\omega) - \rho_{\omega_1}(\omega), \quad (7.29)$$

com $\omega_2 > \omega_1$, de modo que, da Eq. (5.15),

$$\Pi(t) = \frac{2\gamma_0}{\pi} \left[\frac{\sin(\omega_2 t)}{t} - \frac{\sin(\omega_1 t)}{t} \right]. \quad (7.30)$$

Note que neste caso $\lim_{z \rightarrow 0} \tilde{\Pi}(z) = \gamma_0 - \gamma_0 = 0$. Essa fricção nula explica a existência de uma corrente residual, Eq. (7.15). Uma densidade espectral semelhante foi encontrada numericamente na propagação balística de ondas de spin na cadeia de spins de Heisenberg desordenada [112, 133].

A Fig. (7.2) mostra a temperatura efetiva de um sistema em função do

tempo para difusões balística e normal. Foi utilizada a Eq. (7.20) com $T = 1.0$ para a temperatura do reservatório e com as condições iniciais $T_0 = 1.5$ e $T_0 = 0.5$ para as curvas superior e inferior, respectivamente. Para a difusão normal (curva tracejada), foi usado $R(t) = e^{-\gamma_0 t}$, com $\gamma_0 = 10^{-3}$. Para a difusão balística, $R(t)$ foi obtida numericamente [134], usando o ruído, Eqs. (7.28) e (7.29), com $\gamma_0 = 1$, $\omega_1 = 1$ e $\omega_2 = 4$. Como a DB relaxa muito lentamente, a “fricção” γ_0 foi tomada como mil vezes maior que a da difusão normal para que ambas pudessem ser comparadas. Note que, independente da temperatura inicial, no caso da difusão normal o sistema evolui para um estado de equilíbrio térmico com o reservatório, convergindo para a sua temperatura. Por outro lado, a temperatura do sistema com difusão balística se aproxima da temperatura do reservatório, mas não a atinge. Ao invés disso, ela converge a um valor intermediário entre T_0 e a temperatura do reservatório.

A Fig. (7.3) mostra o fator de não-Gaussianidade normalizado em função do tempo. Aqui, $R(t)$ é como na Fig. (7.2). A curva contínua representa a DB e a curva tracejada, a difusão normal. Note que no caso da DB, para valores grandes de t , $R(t)$ oscila ao redor do valor previsto pela Eq. (7.14). No caso da difusão normal a Gaussianização ocorre, enquanto que para a DB não. Em ambos os casos, a distribuição inicial é uma distribuição com $\langle A^2(0) \rangle = 1$ e $\langle A(0) \rangle = 0$.

7.4 Conclusão

Neste capítulo, revisitamos o problema da validade da HE e da CM e obtivemos um acordo entre resultados prévios [59] e os resultado recentes que utilizam o método das relações de recorrência [98]. No entanto, para a difusão anômala, nossa condição é menos restritiva que a de Lee. Tendo em vista que a difusão é um fenômeno fundamental na física, nós a utilizamos como ponto de partida.

Também estudamos a difusão balística para sistemas com memória de longo alcance e enfatizamos resultados anteriores sobre a violação de *mixing*, ergodicidade e das relações de flutuação-dissipação. Mostramos que a segunda lei da termodinâmica é obedecida, mas que no entanto a temperatura não atinge o valor da temperatura do reservatório e que em consequência disso a entropia não atinge seu valor máximo. Sob esta condição, mostramos que a distribuição de velocidades não é Gaussiana.

Capítulo 8

Conclusão

Mostramos que as propriedades do ruído são importantes na determinação das características de um sistema governado por equações de Langevin normais ou generalizadas. No caso da equação de Langevin normal superamortecida, o ruído Gaussiano limita drasticamente a forma da distribuição de probabilidades das posições de partículas Brownianas em um fluxo estacionário, o que leva à existência de relações independentes do tempo, mesmo para sistemas não estacionários.

No estudo da equação de Langevin generalizada, demonstramos como a memória determina o tipo de difusão presente no sistema. Deduzimos a forma da função de correlação para uma classe bastante geral de funções memória e mostramos que a função de correlação, mesmo sendo uma função par, pode aproximar uma função exponencial para a difusão normal quando o ruído é de banda larga. No caso da difusão anômala, a função de correlação pode ser aproximada por uma função de Mittag-Leffler, que apresenta uma transição do comportamento de uma exponencial esticada a uma lei de potências.

Ao focar a difusão balística, algumas de suas propriedades particulares foram apresentadas. Vimos que não há uma relaxação completa ao equilíbrio, visto que a função de correlação não se anula para tempos longos, caracterizando uma violação da condição de mistura. Isso tem importantes

conseqüências como a violação da ergodicidade e do teorema de flutuação-dissipação. Como o sistema não chega ao equilíbrio, o que pode ser visto pelo fato de que ele chega a uma temperatura efetiva diferente da temperatura do reservatório, sua distribuição de probabilidades não atinge uma distribuição Gaussiana, embora a distribuição final seja mais próxima a uma Gaussiana que a inicial.

Estudos recentes aplicaram uma generalização não-Markoviana da equação de Fokker-Planck a processos difusivos no meio intracelular [135, 136], que é modelado como um meio viscoelástico e apresenta difusão anômala. Conforme demonstrado por Adelman [137], a equação de Fokker-Planck não-Markoviana aplicada nestes trabalhos é equivalente a uma equação de Langevin generalizada, o que abre o caminho para um tratamento dessa classe de sistema por meio de um formalismo semelhante ao considerado nesta tese.

Apêndice A

Solução de equações diferenciais lineares de primeira ordem

Existem muitos métodos para resolver uma equação diferencial linear de primeira ordem. Aqui será discutido o método de substituição de variáveis. Começando com a equação inhomogênea

$$\frac{dx(t)}{dt} = ax(t) + b(t), \quad (\text{A.1})$$

pode-se proceder à substituição da variável por

$$x(t) = e^{at}y(t), \quad (\text{A.2})$$

cuja derivada temporal é

$$\frac{dx(t)}{dt} = \frac{d}{dt} (e^{at}y(t)) = ae^{at}y(t) + e^{at}\frac{dy(t)}{dt} \quad (\text{A.3})$$

$$= ax(t) + e^{at}\frac{dy(t)}{dt}. \quad (\text{A.4})$$

Comparando com a Eq. (A.1), obtém-se

$$\frac{dy(t)}{dt} = e^{-at}b(t), \quad (\text{A.5})$$

que pode ser integrada diretamente, sabendo-se que o valor inicial de y é $y(0) = x(0)$

$$y(t) = x(0) + \int_0^t ds e^{-as}b(s). \quad (\text{A.6})$$

Finalmente, retorna-se à variável original, para chegar à solução geral

$$x(t) = e^{at}x(0) + \int_0^t ds e^{a(t-s)}b(s), \quad (\text{A.7})$$

que pode ser escrita na forma alternativa ao se substituir s por $t - s$

$$x(t) = e^{at}x(0) + \int_0^t ds e^{as}b(t - s). \quad (\text{A.8})$$

A.1 Obtenção das Eqs. (3.7) e (3.8)

Dadas as equações diferenciais (3.3) e (3.4), a solução para $v(t)$ é obtida pelo procedimento acima descrito, resultando em

$$v(t) = v_0 e^{-\gamma t} + \frac{1}{m} \int_0^t ds e^{-\gamma(t-s)}\xi(s). \quad (\text{A.9})$$

A solução para $x(t)$ é obtida da equação acima por integração

$$x(t) - x_0 = \int_0^t ds v(s) \quad (\text{A.10})$$

$$= \int_0^t ds v_0 e^{-\gamma s} + \frac{1}{m} \int_0^t ds \int_0^s ds' e^{-\gamma(s-s')}\xi(s'). \quad (\text{A.11})$$

O segundo termo da direita pode ser transformado em

$$\frac{1}{m} \int_0^t ds' \int_{s'}^t ds e^{-\gamma(s-s')} \xi(s') = \frac{1}{m\gamma} \int_0^t ds' [1 - e^{-\gamma(t-s')}] \xi(s'), \quad (\text{A.12})$$

para se obter a solução geral

$$x(t) = x_0 + \frac{1}{\gamma} [1 - e^{-\gamma t}] v_0 + \frac{1}{m\gamma} \int_0^t ds [1 - e^{-\gamma(t-s)}] \xi(s). \quad (\text{A.13})$$

Apêndice B

Função de Mittag-Leffler

A função de Mittag-Leffler é uma generalização natural da função exponencial, que é definida a partir da transformada inversa de Laplace [2]

$$E_\alpha(-(t/\tau)^\alpha) = \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{z + \tau^{-\alpha} z^{1-\alpha}} \right\}, \quad (\text{B.1})$$

onde \mathcal{L} representa a transformada de Laplace.

A função de Mittag-Leffler é uma função inteira que é definida pela série [94]

$$E_\alpha(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^k}{\Gamma(\alpha k + 1)}, \quad (\text{B.2})$$

onde $\Gamma(x)$ é a função Gamma. Alguns valores da função de Mittag-Leffler para α inteiro são

$$E_0 = \frac{1}{1 - z} \quad (\text{B.3})$$

$$E_1 = e^z \quad (\text{B.4})$$

$$E_2 = \cosh(\sqrt{z}). \quad (\text{B.5})$$

Para $0 < \alpha < 1$ e $1 < \alpha < 2$, a seguinte expansão assintótica é válida [8]

$$E_\alpha(-x) \simeq - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-x)^{-k}}{\Gamma(1 - \alpha k)}, \quad x \rightarrow \infty. \quad (\text{B.6})$$

Apêndice C

Trabalhos publicados e submetidos para publicação

1. VAINSTEIN, M. H.; ARENZON J. J. Disordered environments in spatial games, *Phys. Rev. E*, v. 64, p. 051905, 2001.
2. VAINSTEIN, M. H.; STARIOLO, D. A.; ARENZON, J. J. Heterogeneities in systems with quenched disorder, *J. Phys. A: Math. Gen.*, v. 36, p. 10907, 2003.
3. VAINSTEIN, M. H.; MORGADO, R.; OLIVEIRA, F. A.; DE MOURA, F. A. B. F.; COUTINHO-FILHO, M. D. Stochastic description of the dynamics of the random-exchange Heisenberg chain, *Phys. Lett. A*, v. 339, p. 33, 2005.
4. VAINSTEIN, M. H.; MORGADO, R.; OLIVEIRA, F. A. Spatio-temporal conjecture for diffusion, *Physica A*, v. 357, p. 109, 2005.
5. VAINSTEIN, M. H.; COSTA, I. V. L.; OLIVEIRA, F. A. Mixing, ergodicity and the fluctuation-dissipation theorem in complex systems. In: XIX Sitges Conference. “Jamming, yielding, and irreversible deformation in condensed matter”, *Lecture Notes in Physics*, v. 688, p.

159, 2006.

6. VAINSTEIN, M. H.; COSTA, I. V. L.; MORGADO, R.; OLIVEIRA, F. A., Non-exponential relaxation for anomalous diffusion, *Europhys. Lett.*, v. 73, p. 726, 2006.
7. COSTA, I. V. L.; VAINSTEIN, M. H.; LAPAS, L. C.; BATISTA A. A.; OLIVEIRA F. A. Mixing, ergodicity and slow relaxation phenomena, *Physica A*, v. 371, p. 130-134, 2006.
8. LAPAS, L. C.; COSTA, I. V. L.; VAINSTEIN, M. H.; OLIVEIRA F. A. Entropy, non-ergodicity and non-Gaussian behaviour in ballistic transport, *EPL*, v. 77, p. 37004, 2007.
9. VAINSTEIN, M. H.; SILVA A. T. C.; ARENZON J. J. Does mobility decrease cooperation?, *J. Theor. Biol.*, v. 244, p. 722, 2007.
10. VAINSTEIN, M. H.; RUBÍ, J. M. Gaussian noise and time-reversal symmetry in nonequilibrium Langevin models, *Phys. Rev. E*, v. 75, p. 031106, 2007.
11. VAINSTEIN, M. H.; SILVA A. T. C.; ARENZON J. J. Cooperation in diffusive spatial games, *AIP Conference Proceedings*, v. 913, p. 26, 2007.
12. VAINSTEIN, M. H.; RUBÍ, J. M.; VILAR, J. M. G. Stochastic population dynamics in turbulent fields, submetido para publicação no *EPJ Special Topics*.

Referências Bibliográficas

- [1] CHANDRASEKHAR, S. Stochastic problems in physics and astronomy. *Rev. Mod. Phys.*, v. 15, n. 1, p. 1–89, Jan 1943.
- [2] METZLER, R.; KLAFTER, J. The random walk's guide to anomalous diffusion: A fractional dynamics approach. *Phys. Rep.*, v. 339, p. 1, 2000.
- [3] ROBINSON, A. L. The physics of high finance. *Physics Today*, v. 47, p. 55, 1994.
- [4] GOODWIN, I. Is it true, as *60 minutes* confidently argues, physicists are to blame for derivatives debacles? *Physics Today*, v. 48, p. 55, 1995.
- [5] SUTHERLAND, W. A dynamical theory of diffusion for non-electrolytes and the molecular mass of albumin. *Phil. Mag.*, v. 9, p. 781–785, 1905.
- [6] EINSTEIN, A. *Investigations on the theory of the Brownian movement*. New York: Dover Publications Inc., 1985.
- [7] KLAFTER, J.; SHLESINGER, M. F.; ZUMOFEN, G. Beyond Brownian motion. *Physics Today*, v. 49, p. 33, 1996.

- [8] MAINARDI, F. Fractional relaxation-oscillation and fractional diffusion-wave phenomena. *Chaos Solitons Fractals*, Oxford, v. 7, p. 1461, 1996.
- [9] BALUCANI, U.; LEE, M. H.; TOGNETTI, V. Dynamical correlations. *Phys. Rep.*, v. 373, p. 409, 2003.
- [10] BUDINI, A. A.; CACERES, M. Functional characterization of generalized Langevin equations. *J. Phys. A: Math. Gen.*, v. 37, p. 5959–5981, 2004.
- [11] METZLER, R.; KLAFTER, J. The restaurant at the end of the random walk: Recent developments in the description of anomalous transport by fractional dynamics. *J. Phys. A: Math. Gen.*, v. 37, p. 161, 2004.
- [12] DOREA, C.; MEDINO, A. Anomalous diffusion index for Lévy motions. *J. Stat. Phys.*, v. 123, p. 685–698, 2006.
- [13] ASTUMIAN, R. D.; HÄNGGI, P. Brownian motors. *Physics Today*, v. 55, n. 11, p. 33, 2002.
- [14] BAO, J. D.; ZHUO, Y. Z. Ballistic diffusion induced by a thermal broadband noise. *Phys. Rev. Lett.*, v. 91, p. 138104, 2003.
- [15] OSHANIN, G.; KLAFTER, J.; URBACH, M. Molecular motor with a built-in escapement device. *Europhys. Lett.*, v. 68, n. 1, p. 26–32, 2004.
- [16] BULASHENKO, O. M.; RUBI, J. M. Self-consistent theory of current and voltage noise in multimode ballistic conductors. *Phys. Rev. B*, v. 66, p. 045310, 2002.
- [17] NELSON, E. *Dynamical theories of Brownian motion*. Princeton: Princeton University Press, 1972.

- [18] KUBO, R. The fluctuation-dissipation theorem. *Rep. Prog. Phys.*, v. 29, p. 255, 1966.
- [19] PORRÀ, J. M.; WANG, K.; MASOLIVER, J. Generalized Langevin equations: anomalous diffusion and probability distributions. *Phys. Rev. E*, v. 53, p. 5872, 1996.
- [20] HENERY, R. J. The generalized Langevin equation. *J. Phys. A: Gen. Phys.*, v. 5, p. 1312, 1972.
- [21] BRUSTEIN, R.; MARIANER, S.; SCHWARTZ, M. Langevin memory kernel and noise from Lagrangian dynamics. *Physica A*, Amsterdam, v. 175, p. 47, 1991.
- [22] WANG, K. G.; TOKUYAMA, M. Nonequilibrium statistical description of anomalous diffusion. *Physica A*, Amsterdam, v. 265, p. 341, 1999.
- [23] DEUTCH, J. M.; SILBEY, R. Exact generalized Langevin equation for particles in a harmonic lattice. *Phys. Rev. A*, v. 3, p. 2049, 1971.
- [24] CORTÉS, E.; WEST, B. J.; LINDENBERG, K. On the generalized Langevin equation: Classical and quantum mechanical. *J. Chem. Phys.*, v. 82, p. 2708, 1985.
- [25] BUTKOV, E. *Física matemática*. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1988.
- [26] REICHL, L. E. *A modern course in statistical physics*. New York: Wiley-Interscience, 1998.
- [27] COUTINHO-FILHO, M. D. Reflexões sobre o desenvolvimento da mecânica estatística: Um tributo a Ludwig Boltzmann (1844-1994). *Química Nova*, São Paulo, v. 17, p. 536, 1994.

- [28] RISKEN, H. *The Fokker-Planck equation*. Berlin: Springer-Verlag, 1989.
- [29] TOLMAN, R. C. The principle of microscopic reversibility. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, v. 11, p. 436, 1925.
- [30] BRIDGMAN, P. W. Note on the principle of detailed balancing. *Phys. Rev.*, v. 31, p. 101, 1928.
- [31] ONSAGER, L. Reciprocal relations in irreversible processes I. *Phys. Rev.*, v. 37, p. 405, 1931.
- [32] BROWN, R. A brief account of microscopical observations made in the months on june, july, and august, 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies. *Phil. Mag.*, v. 4, p. 161, 1828.
- [33] LANGEVIN, P. Sur la theorie du mouvement Brownien. *C. R. Acad. Sci. Paris*, v. 146, p. 530, 1908.
- [34] LEMONS, D. S.; GYTHIEL, A. Paul Langevin's 1908 paper "On the theory of Brownian motion" ["Sur la theorie du mouvement brownien," *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 146, 530 – 533 1908)]. *Am. J. Phys.*, v. 65, p. 1079, 1997.
- [35] KUBO R. Response, relaxation and fluctuation. In: Sitges International School of Statistical Mechanics, June 1974 Sitges, Barcelona/Spain. *Transport phenomena*. Editors KIRCZENOW, G.; MARRO, J. Berlin: Springer-Verlag, c1974. v. 31. p. 74–124.
- [36] HUANG, K. *Statistical mechanics*. New York: John Wiley & Sons, 1987.
- [37] LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. *Fluid mechanics*. London: Pergamon Press LTD, 1959.

- [38] SMITH, S. B.; FINZI, L.; BUSTAMANTE, C. Direct mechanical measurements of the elasticity of single DNA-molecules by using magnetic beads. *Science*, Washington, v. 258, p. 1122, 1992.
- [39] PERKINS, T. T.; SMITH, D. E.; LARSON, R. G.; CHU, S. Stretching of a single tethered polymer in a uniform flow. *Science*, Washington, v. 268, p. 83, 1995.
- [40] WANG, G. M.; SEVICK, E. M.; MITTAG, E.; SEARLES, D. J.; EVANS, D. J. Experimental demonstration of violations of the second law of thermodynamics for small systems and short time scales. *Phys. Rev. Lett.*, v. 89, n. 5, p. 050601, Jul 2002.
- [41] CARBERRY, D. M.; REID, J. C.; WANG, G. M.; SEVICK, E. M.; SEARLES, D. J.; EVANS, D. J. Fluctuations and irreversibility: An experimental demonstration of a second-law-like theorem using a colloidal particle held in an optical trap. *Phys. Rev. Lett.*, v. 92, p. 140601, 2004.
- [42] SHANG, X. D.; TONG, P.; XIA, K. Q. Test of steady-state fluctuation theorem in turbulent Rayleigh-Bénard convection. *Phys. Rev. E*, v. 72, p. 015301(R), 2005.
- [43] DOUARCHE, F.; JOUBAUD, S.; GARNIER, N. B.; PETROSYAN, A.; CILIBERTO, S. Work fluctuation theorems for harmonic oscillators. *Phys. Rev. Lett.*, v. 97, p. 140603, 2006.
- [44] ASTUMIAN, R. D. The unreasonable effectiveness of equilibrium-like theory for interpreting nonequilibrium experiments. *Am. J. Phys.*, v. 74, p. 683, 2006.
- [45] ONSAGER, L.; MACHLUP, S. Fluctuations and irreversible processes. *Phys. Rev.*, v. 91, n. 6, p. 1505–1512, Sep 1953.

- [46] WANG, K.; FORBES, J. G.; JIN, A. J. Single molecule measurements of titin elasticity. *Prog. Biophys. Mol. Biol.*, v. 77, p. 1, 2001.
- [47] PURCELL, E. M. Life at low Reynolds-number. *Am. J. Phys.*, v. 45, p. 3, 1977.
- [48] ASTUMIAN, R. D. Equilibrium theory for a particle pulled by a moving optical trap. arXiv:cond-mat/0608352v1 [cond-mat.stat-mech], 2006.
- [49] TANIGUCHI, T.; COHEN, E. G. D. Onsager-Machlup theory for nonequilibrium steady states and fluctuation theorems. *J. Stat. Phys.*, v. 126, p. 1–41, 2007.
- [50] QIAN, H.; QIAN, M.; TANG, X. Thermodynamics of the general diffusion process: Time-reversibility and entropy production. *J. Stat. Phys.*, v. 107, p. 1129, 2002.
- [51] VAN KAMPEN, N. G. *Stochastic processes in physics and chemistry*. Amsterdam: North-Holland, 1992.
- [52] DEGROOT, S. R.; MAZUR, P. *Non-equilibrium thermodynamics*. New York: Dover, 1984.
- [53] MAZUR, P.; BEDEAUX, D. Causality, time-reversal invariance and the Langevin equation. *Physica A*, Amsterdam, v. 173, p. 155, 1991.
- [54] TER HAAR, D.; WERGELAND, H. N. S. *Elements of thermodynamics*. Addison-Wesley, 1960.
- [55] FOISTER, R. T.; VAN DE VEN, T. G. M. Diffusion of Brownian particles in shear flows. *J. Fluid Mech.*, v. 96, p. 105, 1980.
- [56] DUFTY, J. W.; RUBÍ, J. M. Generalized Onsager symmetry. *Phys. Rev. A*, v. 36, n. 1, p. 222–225, Jul 1987.

- [57] RUBÍ, J. M.; PÉREZ-MADRID, A. Onsager symmetry principle for a particle moving through a fluid not in equilibrium. *Phys. Rev. A*, v. 43, p. 7040, 1991.
- [58] METROPOLIS, N.; ROSENBLUTH, A. W.; ROSENBLUTH, M. N.; TELLER, A. H. Equation of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.*, v. 21, p. 1087, 1953.
- [59] COSTA, I. V. L.; MORGADO, R.; LIMA, M. V. B. T.; OLIVEIRA, F. A. The fluctuation-dissipation theorem fails for fast superdiffusion. *Europhys. Lett.*, v. 63, p. 173, 2003.
- [60] VAINSTEIN, M. H.; COSTA, I. V. L.; OLIVEIRA, F. A. Mixing, ergodicity and the fluctuation-dissipation theorem in complex systems. In: XIX Sitges Conference. *Jamming, yielding, and irreversible deformation in condensed matter*. Editors MIGUEL, M. C.; RUBI, M. Springer Berlin / Heidelberg, c2006. v. 688 of *Lecture Notes in Physics*. p. 159–188.
- [61] COSTA, I. V. L.; VAINSTEIN, M. H.; BATISTA, A. A.; OLIVEIRA, F. A. Mixing, ergodicity and slow relaxation phenomena. *Physica A*, Amsterdam, v. 371, p. 130, 2006.
- [62] BOCHKOV, G. N.; KUZOVLEV, Y. E. Nonlinear fluctuation-dissipation relations and stochastic models in nonequilibrium thermodynamics : i. Generalized fluctuation-dissipation theorem. *Physica A*, Amsterdam, v. 106, p. 443–479, 1981.
- [63] MORI, H. Transport, collective motion, and Brownian motion. *Prog. Theor. Phys.*, v. 33, p. 423, 1965.
- [64] LEE, M. H. Fick's law, Green-Kubo formula, and Heisenberg's equation of motion. *Phys. Rev. Lett.*, v. 85, p. 2422, 2000.

- [65] KUBO, R.; TODA, M.; HASHITSUME, N. *Statistical physics II*. Berlin: Springer, 1991.
- [66] COSTA, I. V. L. *Violação do teorema de flutuação-dissipação para a superdifusão rápida*. 2002. Dissertação de mestrado, Universidade de Brasília.
- [67] ZWANZIG, R. *Nonequilibrium statistical mechanics*. New York: Oxford University Press, 2001.
- [68] MORGADO, R.; OLIVEIRA, F. A.; BATROUNI, G. G.; HANSEN, A. Relation between anomalous and normal diffusion in systems with memory. *Phys. Rev. Lett.*, v. 89, p. 100601, 2002.
- [69] MORGADO, R. *Difusão e tempo de escape para um sistema com memória de longo alcance*. 2001. Dissertação de mestrado, Universidade de Brasília.
- [70] OLIVEIRA, F. A.; MORGADO, R.; DIAS, C.; BATROUNI, G. G.; HANSEN, A. Comment on “Nonstationarity induced by long-time noise correlations in the Langevin equation”. *Phys. Rev. Lett.*, v. 86, p. 5839, 2001.
- [71] LEE, M. H. Can the velocity autocorrelation function decay exponentially? *Phys. Rev. Lett.*, v. 51, p. 1227–1230, 1983.
- [72] RUBÍ, J. M.; SANTAMARÍA-HOLEK, I.; PÉREZ-MADRID, A. Slow dynamics and local quasi-equilibrium – relaxation in supercooled colloidal systems. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 16, p. S2047, 2004.
- [73] SANTAMARÍA-HOLEK, I.; PÉREZ-MADRID, A.; RUBÍ, J. M. Local quasi-equilibrium description of slow relaxation systems. *J. Chem. Phys.*, v. 120, p. 2818, 2004.

- [74] VAINSTEIN, M. H.; STARIOLO, D. A.; ARENZON, J. J. Heterogeneities in systems with quenched disorder. *J. Phys. A: Math. Gen.*, v. 36, p. 10907–10919, 2003.
- [75] SANTOS, M. B. L.; OLIVEIRA, E. A.; NETO, A. M. F. Rayleigh scattering of a new lyotropic nematic liquid crystal system: crossover of propagative and diffusive behavior. *Liq. Cryst.*, v. 27, p. 1485, 2000.
- [76] BENMOUNA, F.; PENG, B.; GAPINSKI, J.; PATKOWSKI, A.; RUHE, J.; JOHANNSMANN, D. Dynamic light scattering from liquid crystal polymer brushes swollen in a nematic solvent. *Liq. Cryst.*, v. 28, p. 1353, 2001.
- [77] PEYRARD, M. Glass transition in protein hydration water. *Phys. Rev. E*, v. 64, p. 011109, 2001.
- [78] COLAIORI, F.; MOORE, M. A. Stretched exponential relaxation in the mode-coupling theory for the Kardar-Parisi-Zhang equation. *Phys. Rev. E*, v. 63, p. 057103, 2001.
- [79] FERREIRA, J. L.; LUDWIG, G. O.; MONTES, A. Experimental investigations of ion-acoustic double-layers in the electron flow across multidipole magnetic fields. *Plasma Phys. Controlled Fusion*, v. 33, p. 297–311, 1991.
- [80] BOUCHAUD, J. P.; MÉZARD, M.; YEDIDIA, J. S. Variational theory for disordered vortex lattices. *Phys. Rev. Lett.*, v. 67, p. 3840, 1991.
- [81] KOHLRAUSCH, R. *Ann. Phys. (Leipzig)*, v. 12, p. 293, 1847.
- [82] PALMER, R. G.; STEIN, D. L.; ABRAHAMS, E.; ANDERSON, P. W. Models of hierarchically constrained dynamics for glassy relaxation. *Phys. Rev. Lett.*, v. 53, n. 10, p. 958–961, Sep 1984.
- [83] KOHLRAUSCH, R. *Pogg. Ann. Phys.*, v. 91, p. 56, 1854.

- [84] KOHLRAUSCH, F. *Pogg. Ann. Phys*, v. 119, p. 352, 1863.
- [85] CHAVES, A. S. A fractional diffusion equation to describe Lévy flights. *Phys. Lett. A*, v. 239, p. 13, 1998.
- [86] LEE, M. H. Solutions of the generalized Langevin equation by a method of recurrence relations. *Phys. Rev. B*, v. 26, p. 1072, 1982.
- [87] PÉREZ-MADRID, A.; REGUERA, D.; RUBÍ, J. M. Origin of the violation of the fluctuation-dissipation theorem in systems with activated dynamics. *Physica A*, Amsterdam, v. 329, p. 357, 2003.
- [88] APOSTOL, T. M. *Mathematical analysis*. Boston: Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1965.
- [89] LEE, M. H.; HONG, J. Transport behavior of dense protons in a slab. *Phys. Rev. B*, v. 30, p. 6756, 1984.
- [90] ERDÉLYI, A.; MAGNUS, W.; OBERHETTINGER, F.; TRICOMI, F. G. *Higher transcendental functions*. Malabar, Florida: Krieger Pub. Co., 1981.
- [91] WEISSTEIN, E. W. “Lerch Transcendent.” From MathWorld – A Wolfram Web Resource. <http://mathworld.wolfram.com/LerchTranscendent.html>.
- [92] CICCARIELLO, S. The Lerch function and the thermodynamical functions of the ideal quantum gases. *J. Math. Phys.*, v. 45, p. 3353, 2004.
- [93] MITTAG-LEFFLER, G. Sur la representation analytique d’une branche uniforme d’une fonction monogene. *Acta Math.*, v. 29, p. 101, 1905.
- [94] WEISSTEIN, E. W. “Mittag-Leffler Function.” From MathWorld – A Wolfram Web Resource. <http://mathworld.wolfram.com/Mittag-LefflerFunction.html>.

- [95] MERIKOSKI, J.; MAUNUKSELA, J.; MYLLYS, M.; TIMONEN, J.; ALAVA, M. J. Temporal and spatial persistence of combustion fronts in paper. *Phys. Rev. Lett.*, v. 90, p. 24501, 2003.
- [96] POTTIER, N.; MAUGER, A. Anomalous diffusion of a particle in an aging medium. *Physica A*, Amsterdam, v. 332, p. 15, 2004.
- [97] LEE, M. H. Ergodic theory, infinite products, and long time behavior in Hermitian models. *Phys. Rev. Lett.*, v. 87, p. 250601, 2001.
- [98] LEE, M. H. Testing Boltzmann's ergodic hypothesis with electron gas models. *J. Phys. A: Math. Gen.*, v. 39, p. 4651, 2006.
- [99] MUKAMEL, D.; RUFFO, S.; SCHREIBER, N. Breaking of ergodicity and long relaxation times in systems with long-range interactions. *Phys. Rev. Lett.*, v. 95, p. 240604, 2005.
- [100] KUBO, R.; YOKOTA, M.; NAKAJIMA, S. Statistical-mechanical theory of irreversible processes .1. General theory and simple applications to magnetic and conduction problems. *J. Phys. Soc. Jpn.*, v. 12, p. 570–586, 1957.
- [101] HÄNGGI, P.; TALKNER, P.; BORKOVEC, M. Reaction-rate theory - 50 years after Kramers. *Rev. Mod. Phys.*, v. 62, p. 251, 1990.
- [102] BAO, J. D. Comment on “The fluctuation-dissipation theorem fails for fast superdiffusion” by IVL Costa et al. *Europhys. Lett*, v. 67, p. 1050–1051, 2004.
- [103] COSTA, I. V. L.; MORGADO, R.; LIMA, M. V. B. T.; OLIVEIRA, F. A. Comment on “The fluctuation-dissipation theorem fails for fast superdiffusion” - Reply. *Europhys. Lett.*, v. 67, p. 1052, 2004.
- [104] SPIEGEL, M. R. *Theory and problems of Laplace transforms*. New York: McGraw-Hill, 1965.

- [105] LEE, M. H. Derivation of the generalized Langevin equation by a method of recurrence relations. *J. Math. Phys.*, v. 24, p. 2512, 1983.
- [106] DYRE, J. C.; SCHRODER, T. B. Universality of AC conduction in disordered solids. *Rev. Mod. Phys.*, v. 72, p. 873, 2000.
- [107] FRANK, S.; PONCHARAL, P.; WANG, Z. L.; DE HEER, W. A. Carbon nanotube quantum resistors. *Science*, Washington, v. 280, p. 1744, 1998.
- [108] PONCHARAL, P.; BERGER, C.; YI, Y.; WANG, Z. L.; DE HEER, W. A. Room temperature ballistic conduction in carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B*, v. 106, p. 12104, 2002.
- [109] BELLANI, V.; DIEZ, E.; HEY, R.; TONI, L.; TARRICONE, L.; PARRAVICINI, G. B.; DOMÍNGUEZ-ADAME, F.; GÓMEZ-ALCALÁ, R. Experimental evidence of delocalized states in random dimer superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, v. 82, p. 2159, 1999.
- [110] BELLANI, V.; DIEZ, E.; PARISINI, A.; TARRICONE, L.; HEY, R.; PARRAVICINI, G. B.; DOMÍNGUEZ-ADAME, F. Experimental evidence of delocalization in correlated disorder superlattices. *Physica E*, Amsterdam, v. 7, p. 823, 2000.
- [111] OLIVEIRA, F. A.; MORGADO, R.; HANSEN, A.; RUBÍ, J. M. Superdiffusive conduction: AC conductivity with correlated noise. *Physica A*, Amsterdam, v. 357, p. 115–121, 2005.
- [112] VAINSTEIN, M. H.; MORGADO, R.; OLIVEIRA, F. A.; DE MOURA, F. A. B. F.; COUTINHO-FILHO, M. D. Stochastic description of the dynamics of the random-exchange Heisenberg chain. *Phys. Lett. A*, v. 339, p. 33–38, 2005.
- [113] HU, B. B.; DE SOUZA, E. A.; KNOX, W. H.; CUNNINGHAM, J. E.; NUSS, M. C.; KUZNETSOV, A. V.; CHUANG, S. L. Identifying

- the distinct phases of carrier transport in semiconductors with 10 fs resolution. *Phys. Rev. Lett.*, v. 74, p. 1689–1692, 1995.
- [114] KAUZMANN, W. The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures. *Chem. Rev.*, v. 43, p. 219, 1948.
- [115] SANTAMARÍA-HOLEK, I.; REGUERA, D.; RUBÍ, J. M. Diffusion in stationary flow from mesoscopic nonequilibrium thermodynamics. *Phys. Rev. E*, v. 63, p. 051106, 2001.
- [116] RICCI-TERSENGHI, F.; STARIOLO, D. A.; ARENZON, J. J. Two time scales and violation of the fluctuation-dissipation theorem in a finite dimensional model for structural glasses. *Phys. Rev. Lett.*, v. 84, p. 4473, 2000.
- [117] CAVAGNA, A.; GIARDINA, I.; GRIGERA, T. S. Glassy dynamics, metastability limit and crystal growth in a lattice spin model. *Europhys. Lett.*, v. 61, p. 74, 2003.
- [118] EXARTIER, R.; PELITI, L. Measuring effective temperatures in out-of-equilibrium driven systems. *Eur. Phys. J. B*, v. 16, p. 119, 2000.
- [119] BELLON, L.; BUISSON, L.; CICCOTTI, M.; CILIBERTO, S.; DOU-ARCHE, F. Thermal noise properties of two aging materials. [cond-mat/0501324](https://arxiv.org/abs/cond-mat/0501324), 2005.
- [120] BELYI, V. V. Fluctuation-dissipation dispersion relation for a nonlocal plasma. *Phys. Rev. Lett.*, v. 88, p. 255001, 2002.
- [121] BELYI, V. V. Fluctuation-dissipation-dispersion relation and quality factor for slow processes. *Phys. Rev. E*, v. 69, p. 017104, 2004.
- [122] BELYI, V. V. Fluctuation-dissipation-dispersion relations for a time and space nonlocal plasma. *Int. J. Quantum Chem.*, v. 98, p. 183–190, 2004.

- [123] VILAR, J. M. G.; RUBÍ, J. M. Thermodynamics “beyond” local equilibrium. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, v. 98, p. 11081–11084, 2001.
- [124] CALLEN, H. B.; GREENE, R. F. On a theorem of irreversible thermodynamics. *Phys. Rev.*, v. 86, p. 702, 1952.
- [125] GREENE, R. F.; CALLEN, H. B. On a theorem of irreversible thermodynamics. II. *Phys. Rev.*, v. 88, p. 1387, 1952.
- [126] RUBÍ, J. M.; BEDEAUX, D. Brownian-motion in a fluid in elongational flow. *J. Stat. Phys.*, v. 53, p. 125, 1988.
- [127] MAROJA, A. M.; OLIVEIRA, F. A.; CIESLA, M.; LONGA, L. Polymer fragmentation in extensional flow. *Phys. Rev. E*, v. 63, p. 061801, 2001.
- [128] NASPEDRA, M.; REGUERA, D.; PÉREZ-MADRID, A.; RUBÍ, J. M. Glassy dynamics: effective temperatures and intermittencies from a two-state model. *Physica A*, Amsterdam, v. 351, p. 14–21, 2005.
- [129] REGUERA, D.; RUBÍ, J. M.; VILAR, J. M. G. The mesoscopic dynamics of thermodynamic systems. *J. Phys. Chem.*, v. 109, p. 21502, 2005.
- [130] LAPAS, L. C. *Transporte balístico*. 2005. Dissertação de mestrado, Universidade de Brasília.
- [131] AITKEN, A. C. *Statistical mathematics*. 5th. ed. Edinburgh: Oliver and Boyd LTD., 1947.
- [132] RAHMAN, A. Correlations in motion of atoms in liquid argon. *Phys. Rev. A*, v. 136, p. A405, 1964.
- [133] VAINSTEIN, M. H. *A conjectura de MOBH: Processos difusivos em sistemas desordenados*. 2003. Dissertação de mestrado, Universidade de Brasília.

- [134] VAINSTEIN, M. H.; COSTA, I. V. L.; MORGADO, R.; OLIVEIRA, F. A. Non-exponential relaxation for anomalous diffusion. *Europhys. Lett.*, v. 73, p. 726–732, 2006.
- [135] SANTAMARÍA-HOLEK, I.; RUBÍ, J. M. Finite-size effects on microrheology. *J. Chem. Phys.*, v. 125, p. 064907, 2006.
- [136] SANTAMARÍA-HOLEK, I.; RUBÍ, J. M.; GADOMSKI, A. Thermokinetic approach of single particles and clusters involving anomalous diffusion under viscoelastic response. *J. Phys. Chem. B*, v. 111, p. 2293, 2007.
- [137] ADELMAN, S. A. Fokker-Planck equations for simple non-Markovian systems. *J. Chem. Phys.*, v. 64, p. 124, 1976.