

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

INSTITUTO DE FÍSICA

# **Difusão anômala e termodinâmica de nanopartículas**

**Luciano Calheiros Lapas**

Setembro 2008

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

INSTITUTO DE FÍSICA

# Difusão anômala e termodinâmica de nanopartículas

**Luciano Calheiros Lapas**

Orientador: Prof. Dr. Fernando Albuquerque de Oliveira

Orientador na Espanha: Prof. Dr. José Miguel Rubí

*Tese submetida ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Física*

Setembro 2008

# Difusão anômala e termodinâmica de nanopartículas

por

**Luciano Calheiros Lapas**

Tese submetida ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Física

Aprovada por:

Prof. Dr. Fernando Albuquerque de Oliveira  
(Orientador) – IFD/UnB

Prof. Dr. Wagner Figueiredo  
FSC/UFSC

Prof. Dr. Reinaldo Roberto Rosa  
LAC/INPE

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Chang Chung Yu Dorea  
MAT/UnB

Prof. Dr. Annibal Dias de Figueiredo Neto  
IFD/UnB

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Vanessa Carvalho de Andrade  
Coordenadora de Pós-Graduação  
Instituto de Física

*Connaître, ce n'est point démontrer, ni expliquer. C'est accéder à la vision.*

“Conhecer não é demonstrar nem explicar, é aceder à visão.”

(Antoine de Saint-Exupéry)

*A láurea deste trabalho é dedicada àqueles que não tiveram a oportunidade de percorrer o caminho do conhecimento, mas que ensinaram com toda a sabedoria de seus olhos.*

**In memoria** à minha querida avó, Ana Calheiros.

## Agradecimentos

À minha esposa, Luciana C. B. Lapas, amor desta e de outras vidas, fonte de inspiração à minha alma.

À minha mãe, a quem devo minha vida e que, apesar de todas as dificuldades, sempre lutou pela felicidade de seus filhos. Às minhas irmãs e amados sobrinhos, que constantemente me apoiaram e ampararam. Ao meu pai, a quem devo muito nesta vida, à sua esposa e meu querido irmão.

À minha nova família, Dna. Célia Machado e Marina Bruschi.

Àquele que foi muito mais que um paciente orientador, um grande pai-amigo, prof. Fernando A. Oliveira.

Ao prof. Miguel Rubí, prof. Agustin Pérez-Madrid e prof. Ignasi Fita, por todos os ensinamentos e oportunidades a mim dados no estágio de doutoramento na Universidade de Barcelona.

Ao prof. Annibal D. Figueiredo Neto, à prof<sup>a</sup>. Chang Y. Dorea, ao prof. Reinaldo R. Rosa e ao prof. Wagner Figueiredo pela paciência e diligência na apreciação desta tese.

Aos amigos de confraria: Adriano A. Batista, André L. Penna, Cássia C. Donato, Guilherme R. Rezende, Ismael V. L. Costa, Jefferson A. Cunha, João B. Diniz, Mendeli H. Vainstein e Rafael Morgado, pelas frutíferas discussões. Além dos amigos de toda a vida: Clean Orben e Vinícius C. Araújo.

Aos professores e funcionários do Instituto de Física e do Centro Internacional de Física da Matéria Condensada, por toda consideração, diligência, carinho e ensinamentos; em especial: José Dalvino, grande amigo e fonte de sabedoria.

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

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

# Sumário

Agradecimentos	i
Sumário	ii
Lista de Figuras	iii
Lista de Símbolos	iv
Lista de Abreviaturas	vii
Resumo	viii
Abstract	ix
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Introdução aos métodos estatísticos e à descrição de sistemas físicos</b>	<b>6</b>
2.1 Introdução . . . . .	6
2.2 Processos Markovianos e Equações Estocásticas . . . . .	7
2.2.1 Teorema do Limite Central . . . . .	12
2.3 Descrição estatística do ensemble canônico . . . . .	15
2.4 Ergodicidade e mistura em processos físicos . . . . .	19
<b>3 Movimento Browniano</b>	<b>22</b>
3.1 Introdução . . . . .	22
3.2 Histórico . . . . .	23
3.3 Equação de Langevin Normal . . . . .	27
3.4 Teorema de Flutuação-Dissipação . . . . .	29
3.5 Difusão e Regimes Difusivos . . . . .	30
3.5.1 Regimes difusivos e a correlação do momento linear . . . . .	31
3.6 Equação de Langevin Generalizada . . . . .	32
3.6.1 Solução da ELG . . . . .	33
3.7 Regimes difusivos e a Função Memória . . . . .	33
3.7.1 Regimes superdifusivos . . . . .	35
3.8 Teorema de Flutuação-Dissipação Generalizado . . . . .	36
3.9 Violação de mistura, ergodicidade e TFDG . . . . .	38

3.10	Comportamento não-exponencial . . . . .	40
<b>4</b>	<b>Segunda Lei da Termodinâmica e não-gaussianização em difusão balística</b>	<b>46</b>
4.1	Introdução . . . . .	46
4.2	Corrente residual . . . . .	47
4.3	Segunda Lei da Termodinâmica . . . . .	48
4.3.1	Temperatura efetiva . . . . .	48
4.3.2	Entropia . . . . .	51
4.4	Comportamento não-gaussiano . . . . .	52
4.5	TFDG fora do equilíbrio para sistemas estacionários . . . . .	54
4.6	Resultados numéricos . . . . .	55
<b>5</b>	<b>Teorema de Khinchin e difusão anômala</b>	<b>59</b>
5.1	Introdução . . . . .	59
5.2	Teorema de Khinchin . . . . .	60
5.3	Fenômeno de difusão . . . . .	60
5.4	Médias e condição de equilíbrio . . . . .	61
5.4.1	Média sobre ensemble . . . . .	61
5.4.2	Média sobre o tempo . . . . .	62
5.5	Simulações . . . . .	64
<b>6</b>	<b>Efeito multipolar na condutância térmica entre nanopartículas</b>	<b>67</b>
6.1	Introdução . . . . .	67
6.2	Transferência de calor para interações de curto alcance . . . . .	68
6.2.1	Expansão multipolar . . . . .	68
6.2.2	Transferência de calor e o TFD . . . . .	71
6.3	Condutância térmica . . . . .	74
<b>7</b>	<b>Estudo termodinâmico da condução de calor em nanoescalas</b>	<b>78</b>
7.1	Introdução . . . . .	78
7.2	Estado estacionário . . . . .	79
7.3	Estado quase-estacionário . . . . .	84
7.4	Fluxo de calor . . . . .	87
<b>8</b>	<b>Conclusões</b>	<b>90</b>
8.1	Teorema de Flutuação-Dissipação Generalizado e a difusão anômala . . . . .	90
8.2	Segunda Lei da Termodinâmica e não-gaussianização em transporte balístico . . . . .	91
8.3	Teorema de Khinchin e difusão anômala . . . . .	92
8.4	Efeito multipolar na condutância térmica entre nanopartículas . . . . .	93
8.5	Estudo termodinâmico da condução de calor em nanoescalas . . . . .	93
<b>A</b>	<b>Momentos de ordem superior</b>	<b>95</b>
<b>B</b>	<b>Propriedades do tensor de superfície esférica</b>	<b>98</b>
<b>C</b>	<b>Equação de dissipação de energia</b>	<b>100</b>

<b>D Trabalhos publicados e submetidos para publicação</b>	<b>102</b>
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>104</b>

# Lista de Figuras

- 3.1 Figura ilustrativa do caminho aleatório de uma partícula browniana e um trecho de suas colisões em meio a um fluido. . . . . 24
- 3.2 Gráfico do tempo transiente  $\tau_\nu$  em função do índice  $\nu$  para valores  $\omega_D/\gamma$  igual a 2, 5, 8 e 10. Note que o crescimento do ponto de máximo se dá a medida que a razão  $\omega_D/\gamma$  aumenta. . . . . 44
- 4.1 Figura ilustrativa da densidade espectral em função da frequência. (a) difusão normal: a densidade espectral para a difusão normal assume um valor constante no intervalo  $(0, \omega_D)$ , de outra forma assume valor nulo; (b) DB: limitando os modos de baixa frequência, pode-se escrever a densidade espectral de ruído como a diferença entre dois processos de Ornstein-Zernike, Eq. (4.27). . . . . 56
- 4.2 Evolução temporal da temperatura efetiva (em unidade arbitrária) para difusão normal e balística. . . . . 57
- 4.3 Evolução temporal do fator não-gaussiano normalizado,  $\eta(t)/\eta(0)$ , para difusão normal e balística. . . . . 57
- 5.1 Resultados numéricos para a função distribuição de probabilidades. (a) Subdifusão ( $\alpha = 0.5$ ), (b) difusão normal ( $\alpha = 1$ ) e (c) superdifusão ( $\alpha = 1.5$ ). As médias temporais (círculo) são obtidas mediante a trajetória de uma partícula e através de seu histograma para o intervalo de tempos indo de  $t = 100s$  a  $t = 5000s$ . Para as médias sobre ensemble (quadrados), calculamos o histograma utilizando  $5 \cdot 10^4$  partículas, no instante  $t = 1000s$ . A linha contínua é a distribuição de Maxwell-Boltzmann. Gráficos internos: a curva  $a$  corresponde à função  $t^\alpha$  e a curva  $b$  ao deslocamento quadrático médio obtido a partir da simulação . . . . . 65
- 6.1 Ilustração esquemática da interação entre duas nanopartículas, NP1 e NP2, com temperaturas  $T_1$  and  $T_2$ , respectivamente. Cada nanopartícula é associada a um momento multipolar (momentos  $\mathbf{M}_{(1)}^{(l)}$  e  $\mathbf{M}_{(2)}^{(m)}$ ) e estão separadas por uma distância  $d$  entre seus centros. . . . . 69

- 
- 6.2 Condutância térmica  $G_{12}$  em função da distância  $d$ , reproduzindo os dados obtidos via Simulação de Dinâmica Molecular por Domingues *et al.* [32]. Os pontos cinza representam a condutância quando as partículas de raios efetivos 0.72, 1.10 e 1.79 nanômetros estão em contato. As linhas sólidas (laranja) equivalem ao resultado analítico obtido por esses autores. Os valores da condutância a distâncias curtas são representados pelas linhas traço-pontilhadas (cinza). O gráfico interno ilustra diferentes guias de comportamento em função da distância com diferentes valores de expoente. . . . . 76
- 7.1 Condutância térmica  $G_{12}$  entre duas nanopartículas em função da distância de separação entre seus centros  $d$ . A linha sólida (laranja) mostra o ajuste da Eq. (7.26) aos dados obtidos via Simulação de Dinâmica Molecular por Domingues *et al.* [32] para duas nanopartículas com raios efetivos  $R = 1.10$  nanômetros. O ponto cinza representa a condutância quando as nanopartículas estão em contato. . . . . 84

# Lista de Símbolos

$\rho$	Função distribuição de probabilidade.....	7
$\delta(x)$	Função delta de Dirac .....	9
$\tau^*$	Tempo de relaxação .....	13
$\tau$	Período .....	15
$\Pi$	Volume do espaço de fase .....	16
$S$	Entropia .....	17
$k_B$	Constante de Boltzmann .....	17
$T$	Temperatura .....	18
$\mathcal{H}$	Hamiltoniano .....	18
$\hbar$	Constante de Planck dividida por $2\pi$ .....	18
$\beta$	Inverso de $k_B T$ .....	19
$\mathbf{\Pi}$	Variáveis do espaço de fase .....	20
$D$	Constante de difusão .....	25
$N_A$	Número de Avogadro .....	25
$P$	Pressão osmótica .....	25
$c(x)$	Concentração de soluto .....	25
$R$	Constante dos gases .....	25
$\mathbf{K}$	Força externa (inteiramente virtual) .....	26
$\varrho$	Número de partículas por unidade de volume .....	26
$m$	Massa da partícula browniana .....	26
$\gamma$	Constante de fricção com dimensões de frequência .....	26
$v(t)$	Velocidade de uma partícula browniana em função do tempo $t$ .....	27
$p(t)$	Momento linear de uma partícula browniana em função do tempo $t$ ....	27
$\xi(t)$	Força estocástica em função do tempo $t$ .....	27
$D_p$	Constante de difusão no espaço dos momentos lineares .....	30

$\alpha$	Expoente de difusão .....	31
$x(t)$	Posição de uma partícula browniana .....	31
$D$	Constante de difusão generalizada .....	32
$\Gamma(t)$	Função memória .....	32
$\tilde{f}(z)$	Transformada de Laplace da função $f(t)$ .....	33
$R(t)$	Função de Relaxação .....	33
$b$	Constante de proporcionalidade .....	35
$\kappa$	Constante de resposta para difusão balística .....	40
$\tau_\nu$	Tempo transiente .....	41
$\rho_r$	Densidade espectral do ruído .....	41
$\varphi$	Função aleatória de fases .....	41
$\omega_D$	Frequência de corte de Debye .....	42
$F_\Gamma(t)$	Função Gama .....	43
$J_{ef}$	Corrente efetiva .....	47
$\rho_{sis,loc}(t)$	Distribuição de equilíbrio local .....	49
$P_{sis}(t)$	Probabilidade do sistema browniano .....	49
$T_{res}$	Temperatura do reservatório térmico .....	49
$T_{ef}$	Temperatura efetiva .....	49
$T_0$	Temperatura inicial do sistema browniano .....	49
$c_v$	Capacidade calorífica .....	51
$S_{eq}$	Entropia de equilíbrio .....	52
$\varsigma(t)$	Obliquidade .....	53
$\eta(t)$	Fator de não-gaussianização .....	53
$\chi(t)$	Função Resposta .....	61
$d$	Distância entres nanopartículas .....	67
$\hat{\mathbf{M}}_{(i)}^{(n)}$	Momento multipolar de ordem $n$ da nanopartícula $i$ .....	69
$e_{\mathbf{r}}$	Carga elétrica na posição $\mathbf{r}$ .....	69
$X_\alpha^{(n)}(\mathbf{r})$	Tensor simétrico irredutível .....	69
$\hat{\mathbf{r}}$	Vetor unitário .....	69
$\hat{\mathbf{V}}_{(i,j)}(d)$	Potencial de interação entre as nanopartículas $i$ e $j$ .....	70
$Q$	Quantidade de calor .....	71
$\mathbf{P}^{(n,m)}(\omega)$	Polarizabilidade multipolar .....	71
$\Theta(\omega, T_i)$	Energia média de um oscilador harmônico dependente da temperatura da nanopartícula $i$ e da frequência $\omega$ .....	71

---

$\mathbf{J}(\mathbf{\Pi}; t)$	Corrente de probabilidade .....	80
$\mu(\mathbf{\Pi}; t)$	Potencial químico termodinâmico .....	80
$\mathbf{L}(\mathbf{\Pi})$	Matriz de coeficientes fenomenológicos .....	81
$\mathbf{D}(\rho)$	Matriz dos coeficientes de difusão .....	81
$\mathbf{M}(\rho)$	Matriz de mobilidade .....	81
$\varphi(p, t)$	Densidade de probabilidade no espaço dos momentos .....	82
$J$	Corrente líquida no espaço dos momentos .....	82
$N(\omega, T)$	Distribuição de Planck em função da frequência $\omega$ e da temperatura $T$ .	83
$K_i$	Constante de taxa .....	88

# Lista de Abreviaturas

<b>CM</b>	Condição de Mistura
<b>DB</b>	Difusão Balística
<b>ECK</b>	Equação de Chapman-Kolmogorov
<b>ED</b>	Equação de Difusão
<b>ELG</b>	Equação de Langevin Generalizada
<b>FDP</b>	Função Distribuição de Probabilidade
<b>HE</b>	Hipótese Ergódica
<b>MB</b>	Movimento Browniano
<b>NPs</b>	Nanopartículas
<b>SDM</b>	Simulação de Dinâmica Molecular
<b>TFD</b>	Teorema de Flutuação-Dissipação
<b>TFDG</b>	Teorema de Flutuação-Dissipação Generalizado
<b>TK</b>	Teorema de Khinchin
<b>TLC</b>	Teorema do Limite Central
<b>TRL</b>	Teoria de Resposta Linear

## Resumo

Modelos de difusão e transferência de energia em nanoescalas têm despertado crescente interesse devido às suas aplicações em diversas áreas. Neste trabalho, consideramos uma ampla faixa de difusão descrita pela Equação de Langevin Generalizada, onde se tem estabelecido uma conexão hierárquica entre a Condição de Mistura, Hipótese Ergódica e o Teorema de Flutuação-Dissipação Generalizado. Desenvolvemos um estudo sobre os processos de relaxação não-exponenciais, além de apresentar uma ampla descrição para a validade do Teorema de Khinchin e da Segunda Lei da Termodinâmica, mesmo quando a ergodicidade não é assegurada. Nesse caso, obtemos uma formulação para o cálculo da obliquidade e o fator de não-gaussianização para qualquer função distribuição de probabilidade do momento linear. Ênfase foi dada ao transporte balístico, para o qual demonstramos que a entropia não alcança um máximo global e um comportamento não-gaussiano pode ser observado, implicando na inaplicabilidade do Teorema do Limite Central.

Analisamos também a transferência de calor entre duas nanopartículas separadas por uma distância situada no domínio das interações de campo-próximo, onde a energia de troca é devido às interações coulombianas. A condutância térmica é calculada assumindo que as nanopartículas têm as distribuições de carga caracterizadas por flutuações de momentos de multipolo em equilíbrio térmico com seus respectivos banhos térmicos, os quais são mantidos em diferentes temperaturas. Essa quantidade, entretanto, resulta do Teorema de Flutuação-Dissipação para as flutuações dos momentos multipolares. Vamos comparar o comportamento da condutância em função da distância entre as nanopartículas com resultados obtidos por meio de simulações de dinâmica molecular. O formalismo proposto nos permite fornecer uma descrição completa do crescimento acentuado da condutância à medida que a distância entre as nanopartículas diminui. Por outro lado, a partir de um formalismo nanotermodinâmico, foram calculados o fluxo de calor e a condutância térmica entre duas nanopartículas sujeitas a um campo externo, de modo a removê-las do equilíbrio com seus respectivos banhos, os quais são mantidos a diferentes temperaturas.

## Abstract

Models for diffusion and energy transfer at the nanoscale have aroused increasing interest due to their applications in various fields. In this work, we have considered a wide-range of diffusion phenomena described by the Generalized Langevin Equation, from which has been established a hierarchical connection among Mixing Condition, Ergodicity Hypothesis, and the Generalized Fluctuation-Dissipation Theorem. We have developed a study on the non-exponential relaxation processes, besides providing a full description for the validity of the Khinchin Theorem and the Second Law of Thermodynamics, even when the ergodicity breaks down. In this case, we have obtained a formulation of the skewness and the non-Gaussian factor for any probability distribution function of the linear momentum. Emphasis has been given to the ballistic transport, for which we have demonstrated that the entropy does not reach a global maximum and a non-Gaussian behavior may be observed. This implies the non-applicability of the Central Limit Theorem.

The heat transfer between two nanoparticles separated by a distance lying in the near-field domain in which energy interchange is due to the Coulomb interactions has been also analyzed. The thermal conductance has been computed by assuming that the nanoparticles have charge distributions characterized by fluctuating multipole moments in equilibrium with heat baths at two different temperatures. This quantity follows from the Fluctuation-Dissipation Theorem for the fluctuations of the multipolar moments. We will compare the behavior of the conductance as a function of the distance between the particles with the result obtained by means of molecular dynamics simulations. The formalism proposed enables us to provide a comprehensive explanation of the marked growth of the conductance when decreasing the distance between the nanoparticles. In other way, based on a nanothermodynamic formalism, the heat current and the thermal conductance between two nanoparticles have been calculated in the presence of an external field, in order to remove them from equilibrium with their respective baths, which are kept at different temperatures.

# Capítulo 1

## Introdução

A difusão é um processo espontâneo de transporte de matéria, calor, momento etc., através de um determinado sistema, que pode ser modelado quantitativamente pela Equação de Difusão. Ela estabelece uma aproximação da evolução temporal da função densidade de probabilidade associada à posição do objeto transportado; em certas ocasiões, suas soluções possuem diferentes denominações e formulações, dependendo apenas da situação física. Como exemplo, os processos difusivos em meios viscosos são tratados pela teoria do movimento browniano.

O movimento browniano (MB) é um movimento aleatório ao qual as partículas inseridas em um certo fluido estão sujeitas a forças aleatórias que advêm do movimento térmico do sistema. Essa força aleatória que move a partícula browniana é devido à colisão com as partículas do fluido circundante, tal que as colisões sucessivas com as partículas do meio, mesmo que no equilíbrio termodinâmico, mantêm a agitação térmica do sistema e produz certa resistência ao movimento, quando esse é exercido por uma força externa.

A relação de difusão obtida por Einstein-Sutherland [1, 2] prediz apenas um dado tipo de difusão (difusão normal), tal que a média do deslocamento quadrático evolui de forma assintótica linearmente com o tempo, quando tomadas no equilíbrio termodinâmico. Entretanto, outros regimes difusivos foram demonstrados [3, 4, 159, 6], sendo que seus comportamentos não se manifestam de modo linear, como ocorre na difusão normal. Nesses regimes (difusão anômala) o deslocamento quadrático médio de um certo sistema evolui com uma lei de potência de expoente fracionário. Assim, a evolução temporal do momento linear de uma partícula browniana é melhor descrita pela Equação de Langevin Generalizada (ELG), a qual é descrita através de uma Função Memória e um ruído estocástico gaussiano.

A teoria do MB vem sendo desenvolvida e aplicada a sistemas complexos, atraindo

---

a atenção de pesquisadores de importantes áreas do conhecimento: biologia matemática e ecologia [7, 8, 9], simulação de sistemas que possuem uma diversidade de escalas de espaço e tempo em situações fora do equilíbrio [10], novos materiais e nanociência [11, 12]. Tal importância se deve ainda à possibilidade de se lançar mão da teoria browniana fora do equilíbrio para descrever estruturas dissipativas; que são sistemas abertos em situações distantes do equilíbrio termodinâmico, em que há uma constante auto-organização atrelada ao fluxo incessante de matéria e energia. Nessas situações, o problema fundamental está em compreender como os fenômenos difusivos sob efeito de memória estão relacionados com os processos de auto-organização e a formação de padrões, que surgem em sistemas complexos em situações envolvendo conflito, comportamento crítico ou mecanismos evolucionários [9, 13]. Efetivamente, muitos desses sistemas levam a uma aparente violação da Segunda Lei da Termodinâmica. Contudo, quando analisados sob o escopo da teoria do movimento browniano, são violados os princípios de mistura, ergodicidade e, em alguns casos, o Teorema de Flutuação-Dissipação. Isso é o que ocorre, basicamente, nos processos superdifusivos balísticos, que se encontram na fronteira entre os processos brownianos e os processos ativados<sup>1</sup> [14, 15, 16, 17].

Na natureza, fenômenos de difusão normal e subdifusão são predominantes, como podem ser observados na maioria dos condutores [18]. Recentemente [19, 20, 21, 22, 23, 24], entretanto, os fenômenos de superdifusão, inclusive o transporte balístico, têm sido produzidos em laboratórios no estudo de condutividade. De fato, podemos encontrar estudos confiáveis sobre condutividade balística em nanotubos de carbono [19, 20], em semicondutores [25] e em super-redes semicondutoras com desordem correlacionada intencional [21, 22].

Analogamente ao estudo de processos difusivos, o estudo dos mecanismos de transferência de energia em nanoescala [26] tem despertado grande interesse devido à emergência de campos interdisciplinares da nanociência, como p.ex. a física de estado sólido [27], nanotermodinâmica [28, 29, 30] e engenharia elétrica [31]. Um dos problemas básicos nesse campo é determinar a transferência de energia entre duas nanopartículas (NPs) em diferentes temperaturas. A forma com que a energia é transportada depende crucialmente da distância entre as partículas. Para distâncias suficientemente grandes a troca de calor se dá via radiação térmica, através da emissão e absorção de fótons. Entretanto, para distâncias da ordem de alguns nanômetros, foi verificado recentemente através de Simulação de Dinâmica

---

<sup>1</sup>Os processos ativados correspondem às transições entre os estados metaestáveis separados por uma barreira de energia demasiadamente grande para ser superada apenas pelas flutuações térmicas. Esses processos são caracterizados por longas escalas de tempo quando comparadas ao tempo acessível em simulação.

---

Molecular (SDM) que o mecanismo dominante é devido às interações coulombianas (radiação de campo-próximo) [32].

Para interações de campo-próximo, a condutância tem sido obtida através de um modelo de interação dipolar [32]. Desde que esses dipolos estejam sob efeito de flutuações térmicas, o Teorema de Flutuação-Dissipação aplicado a NPs [33, 34, 35, 36] fornece a energia que se dissipa na forma de calor em cada NP. Desse modo, tem sido observado que a condutância térmica varia de acordo com uma potência da distância de separação entre as NPs. Todavia, para regiões muito próximas ao contato mecânico, a condutância adquire um comportamento abrupto que não é previsto pelo modelo dipolar, de modo que elas não podem ser tratadas como um sistema termodinâmico no equilíbrio e, então, o referido mecanismo de intercâmbio de energia deixa de ser válido [32, 37]. Esse cenário é análogo ao de ter as NPs sob efeito de um campo externo, que modifica os parâmetros intensivos de modo a caracterizar o estado do sistema [34]. Assim, o campo externo remove cada uma das NPs do equilíbrio e as mantém em um estado fora de equilíbrio.

Em via de melhor compreender as duas frentes de pesquisa aqui abordadas, organizaremos este trabalho da seguinte forma:

No Segundo Capítulo, trataremos dos conceitos básicos relativos aos métodos estatísticos e à descrição de sistemas físicos. Nesse sentido, abordaremos o formalismo necessário à compreensão de processos markovianos, de modo a obter a equação de difusão. Faremos uma breve introdução sobre ensemble canônico, distribuição de probabilidades e relação entre irreversibilidade e o comportamento gaussiano. Abordaremos ainda as definições de média temporal, média sobre ensemble e função de correlação, esclarendo também os conceitos de Condição de Mistura e Hipótese Ergódica.

No Capítulo 3 desenvolveremos uma breve exposição sobre as principais características do MB relacionado às difusões normal e anômala. Apresentaremos cronologicamente os formalismos usuais para descrição do MB, dando ênfase à difusão anômala descrita pela ELG, que amplia o campo de atuação para processos não-gaussianos e não-markovianos com ruídos correlacionados. Apresentaremos também uma ampla discussão sobre as relações entre os regimes difusivos não-lineares, a função de correlação do momento linear e a Função Memória [14, 38]. A partir da ELG, abordaremos os primeiros resultados originais desta tese, tais como: a demonstração do Teorema de Flutuação-Dissipação Generalizado (TFDG) e o comportamento não-exponencial nos processos de relaxação, que influenciam diretamente os resultados posteriormente abordados. Discutiremos ainda os principais resultados até então obtidos [15, 16, 39], tais como a violação de mistura, ergodicidade e

FTDG.

No Capítulo 4, além do conceito de temperatura efetiva, demonstraremos que todos regimes difusivos podem ser descritos através de uma função de distribuição de probabilidade gaussiana de variável dinâmica, independente das condições iniciais. Para o transporte balístico, entretanto, veremos que um processo não-gaussiano ocorrerá sempre que as condições iniciais forem de não-equilíbrio; conseqüentemente o Teorema do Limite Central não poderá ser aplicado. Demonstraremos ainda que a entropia cresce, porém sem alcançar um máximo global, que significa que o sistema não atinge um equilíbrio termodinâmico. As demonstrações desses resultados são gerais, sendo válidas desde que a densidade espectral de ruído seja definida como uma função par e não-negativa.

Recentemente [40], foi declarado que, contrário ao Teorema de Khinchin<sup>2</sup> (TK), irreversibilidade não é uma condição suficiente para a ergodicidade. Em outras palavras, o TK pode não ser válido para grande parte dos sistemas existentes. No Capítulo 5, entretanto, mostraremos que o TK é válido para todos os regimes difusivos descritos pela ELG, mesmo quando a ergodicidade é violada.

Nosso propósito no Capítulo 6 é fornecer um formalismo geral, o qual nos permitirá analisar o comportamento da condutância térmica devido a interações multipolares de qualquer ordem. Nesse sentido, vamos lançar mão da Teoria de Resposta Linear para derivar uma expressão para o TFD aplicado às flutuações de multipolos. Ênfase será dada às contribuições quadrupolares, que permitirão reproduzir o comportamento observado via Simulação de Dinâmica Molecular para alguns tamanhos de NPs [32].

Em seguida, Capítulo 7, desenvolveremos o formalismo termodinâmico adequado para o estado estacionário do fluxo de calor entre as NPs e para a condutância no regime de flutuação-dissipação. Generalizaremos esse formalismo no intuito de estudar estados de não-equilíbrio e, então, obteremos uma expressão geral para o fluxo de calor. Além disso, vamos obter o fluxo de calor, a condutância e a susceptibilidade no caso em que uma força constate é aplicada ao sistema.

Finalmente, Capítulo 8, apresentaremos as conclusões inerentes aos principais resultados obtidos nesta tese.

Apesar da aparente distinção entre os temas aqui abordados, difusão anômala e termodinâmica de nanopartículas, alguns resultados são equivalentes. Esse marco se estabelece em virtude da abordagem que respalda todo o desenvolvimento que apresentaremos

---

<sup>2</sup>O Teorema de Khinchin estabelece que a irreversibilidade de um sistema sobre uma certa variável dinâmica é uma condição necessária e suficiente para que essa variável seja ergódica.

a seguir, que é baseado na Teoria de Resposta Linear [41, 42, 43]. Desse modo, analogias entre ambos formalismos podem ser constituídas, fornecendo uma melhor compreensão para os mecanismos de transporte a serem tratados nesta tese.

## Capítulo 2

# Introdução aos métodos estatísticos e à descrição de sistemas físicos

### 2.1 Introdução

Probabilidades surgem em muitos problemas que tratam de eventos aleatórios ou de um grande número de partículas definidos por variáveis aleatórias, tornando-se praticamente impossível prever sobre o comportamento de um sistema a partir de seu estado inicial. Tal fato é decorrente da dificuldade em resolver inúmeras equações diferenciais de movimento, que estão associadas aos graus de liberdade do sistema. Além disso, há casos onde temos um conjunto incompleto de informações sobre o estado inicial e/ou certos processos dinâmicos onde apenas conhecemos a energia correspondente a várias possibilidades de configuração microscópica. Nesse domínio, a teoria de probabilidades é uma ferramenta indispensável no estudo de fenômenos difusivos, permitindo explicitar relações relevantes na obtenção de propriedades termodinâmicas e mecânico-estatísticas.

Neste Capítulo, trataremos dos termos que serão freqüentemente utilizados no decorrer desta tese. Primeiramente, Seção 2.2, apresentaremos os conceitos de processos markovianos e equações estocásticas de evolução. Nessa Seção, obteremos a Equação Mestra, a Equação de Fokker-Planck e, finalmente, a Equação de Difusão, que serão úteis quando analisarmos a teoria do movimento browniano (Capítulo 3). Em seguida, Seção 2.3, faremos uma breve introdução sobre ensemble canônico, distribuição de probabilidades, com uma abordagem matemática e mecânico-estatística sobre distribuição gaussiana e do Teorema do Limite Central, além de discutir algumas propriedades de equilíbrio termodinâmico.

Por fim, Seção 2.4, introduziremos os conceitos de mistura (*mixing*) e ergodicidade, onde apresentaremos as definições de média temporal, média sobre ensemble e correlação. Essas Seções desempenham um papel importante na compreensão dos demais Capítulos, onde abordaremos a Equação de Langevin Generalizada (Capítulo 3) e suas implicações em termodinâmica de não-equilíbrio (Capítulos 4 e 5), além do estudo de propriedades termodinâmicas de nanopartículas (Capítulos 6 e 7).

O desenvolvimento deste Capítulo tem por base as Refs. [44, 45, 34, 46, 35, 47, 48, 49, 50].

## 2.2 Processos Markovianos e Equações Estocásticas

Seja  $x$  a variável a qual estamos interessados (p. ex. a posição ou a velocidade de uma partícula). Caso  $x$  seja uma quantidade determinística de um movimento regular<sup>1</sup>, obedecendo uma lei dinâmica, então podemos descrevê-la como sendo uma função do tempo  $t$ , *i.e.*  $f_x = f_x(t) = f(x(t))$  terá valores temporalmente bem definidos. De outra forma, podemos considerar a variável  $x$  como sendo aleatória, conseqüentemente sua representação não será feita através de uma função. Nesse caso  $x$  assumirá, em um dado instante, um valor dentro de uma faixa de variação<sup>2</sup>.

Suponha um experimento em que, inicialmente ( $t_0$ ), uma dada partícula esteja em  $x(t_0) = x_0$  e que assuma um certo valor  $x_1$  em um instante  $t_1$ . Se esse experimento for realizado diversas vezes, com as mesmas condições iniciais, a variável  $x_1$  assumirá valores distintos, que estão associados a uma certa probabilidade<sup>3</sup>. Caso venhamos a assumir que a variável estocástica  $x$  seja contínua, então seu valor estará associado a uma densidade de probabilidade  $\rho(x; t)$ , freqüentemente chamada de função de distribuição estatística ou Função Distribuição de Probabilidades (FDP). Conseqüentemente, a probabilidade de encontrarmos o valor de  $x$  em um instante  $t$  em um intervalo infinitesimal  $(x, x + dx)$  será igual a  $\rho(x; t) dx$ . É importante esclarecer que, o fato de conhecer  $\rho(x; t)$  – em geral – não é suficiente para caracterizar completamente o processo de evolução.

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

$$\rho(x_n; t_n | x_{n-1}; t_{n-1} | \dots | x_0; t_0)$$

<sup>1</sup>Distinção é feita em virtude de sistemas não-integráveis [51], os quais apresentam regimes caóticos.

<sup>2</sup>Eventualmente representaremos a variável aleatória com índices subscritos, *i.e.*  $x(t_i) = x_i$  com  $i = 0, 1, 2, \dots, n$ .

<sup>3</sup>De fato, isso caracteriza um processo estocástico, que é um processo aleatório mensurável que evolui no tempo de maneira probabilística; em contraparte ao determinístico, que sempre produz os mesmos valores a partir de uma mesma condição inicial.

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

Vamos considerar agora um processo markoviano, que é um processo estocástico cujas probabilidades de eventos futuros dependem apenas dos eventos do passado recente. Seja a  $n$ -ésima ordem da probabilidade de transição  $w_n(x_n; t_n | x_{n-1}; t_{n-1} | \dots | x_0; t_0)$ , definida como a densidade de probabilidade condicional da variável estocástica  $x(t_i)$  assumir o valor  $x_n$  no instante  $t_n$ , tal que  $x(t_i)$  adquira os valores  $x_{n-1}, x_{n-2}, \dots, x_0$  nos respectivos instantes  $t_{n-1}, t_{n-2}, \dots, t_0$ , com  $t_0 < \dots < t_{n-1} < t_n$ . Então, um processo markoviano é definido tal que a probabilidade de transição  $w_n$  seja

$$w_n(x_n; t_n | x_{n-1}; t_{n-1} | \dots | x_0; t_0) = w_n(x_n; t_n | x_{n-1}; t_{n-1}), \quad n \geq 1. \quad (2.1)$$

Desse modo, além do próprio  $(x_n; t_n)$ , a probabilidade de transição de um valor  $x_{n-1}$  em  $t_{n-1}$  para um valor  $x_n$  em  $t_n$  depende do valor de  $x(t_{n-1})$  e não da história prévia. Com isso,

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

ou seja, a densidade de probabilidade conjunta de encontrar  $x_{n-1}$  em  $t_{n-1}$  e  $x_n$  em  $t_n$  é igual à densidade de probabilidade de encontrar  $x_{n-1}$  em  $t_{n-1}$  multiplicada pela probabilidade de uma transição de  $x_{n-1}$  em  $t_{n-1}$  para  $x_n$  em  $t_n$ .

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

$$w_n(x_{n+1}; t_{n+1} | x_{n-1}; t_{n-1}) = \int dx_n w_n(x_{n+1}; t_{n+1} | x_n; t_n) w_n(x_n; t_n | x_{n-1}; t_{n-1}). \quad (2.2)$$

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

A ECK pode ser desenvolvida para três ou mais passos, de modo a generalizar as cadeias de Markov<sup>4</sup> para instantes futuros arbitrários  $n+m$ , multiplicando as probabilidades de transição e integrando  $m$  vezes.

<sup>4</sup>Uma cadeia de Markov é um processo markoviano que envolve transições em tempos discretos (eventualmente contínuos) entre valores discretos de uma variável estocástica.

Note que uma condição natural para o processo markoviano é

$$w_n(x_n; t_{n-1} | x_{n-1}; t_{n-1}) = \delta(x_n - x_{n-1}), \quad (2.3)$$

onde  $\delta(x)$  é a função delta de Dirac. Assumindo que a probabilidade de transição  $w_n$  de um estado  $x_{n-1}$  para um outro estado  $x_n$  (diferente de  $x_{n-1}$ ) em um pequeno intervalo de tempo  $\Delta t$ , tal que  $\Delta t = t_n - t_{n-1}$ , possa ser escrita como

$$w_n(x_n; t_{n-1} + \Delta t | x_{n-1}; t_{n-1}) = c_n \delta(x_n - x_{n-1}) + \Delta t W_{t_{n-1}}(x_n | x_{n-1}), \quad (2.4)$$

onde  $W_t(x_n | x_{n-1})$  é a probabilidade de transição por unidade de tempo<sup>5</sup>. O primeiro termo do lado direito da Eq. (2.4) representa a probabilidade de uma variável aleatória permanecer em  $x_{n-1}$  durante um intervalo  $\Delta t$ , onde  $c_n$  é determinado pela condição de normalização

$$c_n = 1 - \Delta t \int dx_n W_{t_{n-1}}(x_n | x_{n-1}).$$

Fazendo  $x_{n+1} = x$ ,  $t_{n+1} = t + \Delta t$ ,  $x_n = x'$  e  $t_n = t$  na Eq. (2.2) e lançando mão das Eqs. (2.3) e (2.4), no limite  $\Delta t \rightarrow 0$ , obtemos

$$\begin{aligned} \partial_t w_n(x; t | x_{n-1}; t_{n-1}) &= -w_n(x; t | x_{n-1}; t_{n-1}) \int dx' W_t(x' | x) w_n \\ &+ \int dx' W_t(x | x') w_n(x'; t | x_{n-1}; t_{n-1}), \end{aligned} \quad (2.5)$$

onde

$$\partial_t \equiv \frac{\partial}{\partial t}.$$

Agora, multiplicando ambos os lados da Eq. (2.5) pela densidade de probabilidade

$$\rho(x_{n-1}; t_{n-1}),$$

chegamos a

$$\partial_t \rho(x, t) = \int dx' [W_t(x | x') \rho(x'; t) - W_t(x' | x) \rho(x; t)], \quad (2.6)$$

que é a Equação Mestra, que governa a evolução temporal de sistemas markovianos em que o intervalo de tempo entre eventos pode variar de forma contínua ou aleatória, mas com realizações discretas da variável estocástica.

Esses resultados são gerais e podem ser particularizados para três classes de processos markovianos: (a) transição em tempos discretos entre estados discretos (cadeia de

---

<sup>5</sup> $W_t$  é uma função temporalmente independente além de ser par centrada em  $x_n - x_{n-1}$ . Isso significa que as probabilidades de uma transição de  $x_n$  para  $x_{n-1}$  ou de  $x_{n-1}$  para  $x_n$  são iguais. No equilíbrio, isso caracteriza o balanço detalhado, condição necessária à descrição de um sistema com os pesos de Boltzmann, tal que o equilíbrio em um dado sistema seja tanto a nível macroscópico quanto microscópico, simultaneamente.

Markov); (b) transição em tempo contínuo entre estados discretos e (c) transição em tempo contínuo entre estados contínuos. Uma discussão mais ampla sobre esse tema pode ser encontrada na Ref. [49].

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

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

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

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

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

sendo que no último passo utilizamos a Eq. (2.2). Agora, vamos trocar a ordem de integração e expandir  $f(x)$  em série de Taylor em torno de  $x = z$ ; o termo de ordem zero se cancela com o último termo do integrando e nos deixa com

$$\begin{aligned} & \int dx f(x) \frac{\partial w(x|y; \tau)}{\partial \tau} \\ &= \lim_{\Delta \tau \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta \tau} \left\{ \int dz \frac{\partial f(z)}{\partial z} w(z|y; \tau) \int dx (x - z) w(x|z; \Delta \tau) \right. \\ & \quad \left. + \frac{1}{2} \int dz \frac{\partial^2 f(z)}{\partial z^2} w(z|y; \tau) \int dy (x - z)^2 w(x|z; \Delta \tau) + \dots \right\}. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Assumindo que

$$\begin{aligned} \int dx (x - z) w(x|z; \Delta \tau) &\equiv \langle \Delta z \rangle = F(z) \Delta \tau + O[(\Delta \tau)^2], \\ \int dy (x - z)^2 w(x|z; \Delta \tau) &\equiv \langle (\Delta z)^2 \rangle = D(z) \Delta \tau + O[(\Delta \tau)^2], \\ \int dy (x - z)^n w(x|z; \Delta \tau) &= O[(\Delta \tau)^2], \quad n \geq 3. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Essas médias estatísticas são chamadas de momentos transitórios, podendo ser generalizados com um resultado final mais complicado. Aqui  $F(z)$  e  $D(z)$  são funções arbitrárias, as

quais trataremos mais adiante. Tomando o limite na Eq. (2.7) para  $\Delta\tau \rightarrow 0$ , obtemos explicitamente:

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

onde  $F(z)$  e  $D(z)$  são funções arbitrárias dependentes de  $z$ . Então, integrando a expressão acima por partes e agrupando os termos, temos que

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

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

$$\frac{\partial \rho(x; t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ -F(x) + \frac{1}{2} D(x) \frac{\partial}{\partial x} \right] \rho(x; t). \quad (2.9)$$

Aqui adotamos o mesmo procedimento utilizado na passagem da Eq. (2.5) para a Eq. (2.6). A Eq. (2.9) é conhecida como Equação de Fokker-Planck no espaço de  $x$ . Note que o primeiro termo do lado direito descreve uma diminuição na velocidade de evolução da densidade de probabilidade, esse termo geralmente é denominado por fricção dinâmica. Observe ainda que tanto a Eq. (2.6) quanto a Eq. (2.9) são equações de evolução lineares para a densidade de probabilidade de uma variável estocástica. Além disso, ambas as equações descrevem um processo irreversível de acesso ao equilíbrio, estabelecendo uma condição especial sobre a produção de entropia<sup>6</sup>.

Introduzindo as seguintes quantidades na Eq. (2.8):

$$\langle (\Delta z)^2 \rangle = 2D(z)\Delta\tau \quad (2.10)$$

e

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

obtemos a seguinte equação de evolução:

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

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

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

---

<sup>6</sup>Sem essa condição termodinâmica de processos irreversíveis devemos ser conduzidos a uma equação integral da função  $\rho(x, t)$ , como ocorre na Equação Mestra, Eq. (2.6). Efetivamente, essa Equação Mestra corresponde à Equação de Boltzmann linearizada [35] cuja distribuição de equilíbrio é a distribuição de Maxwell-Boltzmann.

Essa equação diferencial parcial parabólica descreve a evolução de uma certa densidade de probabilidade inicial para um perfil de equilíbrio, correspondendo a um típico comportamento de irreversibilidade.

### 2.2.1 Teorema do Limite Central

O Teorema do Limite Central (TLC) possui importância fundamental em física, visto que ele prediz que uma certa FDP inicial qualquer evolui para o equilíbrio em um perfil gaussiano (também chamado de distribuição normal). No entanto, é importante saber em que condições o TLC é assegurado. Nesse sentido, vamos apresentar uma demonstração usual do TLC e enfatizar as condições sob as quais o TLC é assegurado, que serão de grande interesse no Capítulo 4.

**Teorema 1** (*Teorema do Limite Central*) *Seja  $X_1, X_2, \dots$  uma seqüência de variáveis aleatórias independentes e identicamente distribuídas com média  $\bar{x}$  e variância  $\sigma_X^2$  e defina*

$$S_n = X_1 + \dots + X_n.$$

Então, para todo  $t$  fixo

$$\rho \left\{ \frac{S_n - n\bar{x}}{\sigma_X \sqrt{n}} < \lambda \right\} \rightarrow \Phi(\lambda),$$

onde  $\Phi_X(\lambda)$  é a distribuição gaussiana.

Suponha que  $x = x_1 + \dots + x_n$  seja uma variável estocástica definida em um experimento, o qual é realizado  $n$  vezes de forma independente. Então, podemos definir as variáveis estocásticas desse experimento tal que

$$x_j = x(t_j), \quad j = 1, \dots, n. \quad (2.12)$$

Segue disso que a FDP  $\rho(x_j)$  de  $x_j$  é igual à  $\rho(x)$  de  $x$ . Assim, se o experimento é realizado  $n$  vezes, as variáveis aleatórias  $x_j$  definidas como em (2.12) são independentes e possuem a mesma FDP. A essas variáveis estocásticas dá-se o nome de independentes e identicamente distribuídas.

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

$$x_j = \bar{x} + \xi_j,$$

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

$$X_n = \frac{x_1 + \dots + x_n}{n} \quad (2.13)$$

sendo  $X_n$  uma variável estocástica de média  $\bar{x}$  e variância  $\sigma_{X_n}^2 = \sigma^2/n$ . Se  $n$  for suficientemente grande tal que  $\sigma_{X_n}^2 \ll n\bar{x}^2$ , então o valor de  $X_n(t)$  da média amostral  $X_n$  em uma única realização do experimento (consistindo em  $n$  medidas independentes) é uma estimativa satisfatória do valor  $\bar{x}$ . Com isso, podemos associar  $n$  a  $t$ , tal que  $n \rightarrow \infty$  ( $n$  muito grande) implique em  $t \rightarrow \infty$ , ou seja,  $t \gg \tau^*$ , onde  $\tau^*$  caracteriza um tempo necessário para que o sistema atinja o equilíbrio ao qual chamamos de tempo de relaxação<sup>7</sup>. Daí, podemos escrever  $X_n(t)$  simplesmente como  $X = X(t)$ . É importante ressaltar que a média amostral não é necessariamente igual à média canônica.

Considere a função característica<sup>8</sup>  $\Phi_X(\omega)$ , definida a partir da transformada inversa de Fourier da distribuição de probabilidade,

$$\begin{aligned}\Phi_X(\omega) &= \langle \exp(i\omega X) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \exp^{i\omega X} \rho(X) dX \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(i\omega)^k}{k!} \int_{-\infty}^{\infty} X^k \rho(X) dX \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(i\omega)^k}{k!} \langle X^k \rangle,\end{aligned}\tag{2.14}$$

tal que

$$\begin{aligned}\langle X^k \rangle &= \langle n^{-k} (x_1 + \dots + x_n)^k \rangle \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} n^{-k} (x_1 + \dots + x_n)^k \rho(x_1) \dots \rho(x_n) dx_1 \dots dx_n.\end{aligned}\tag{2.15}$$

Sendo as variáveis estocásticas  $x_1, \dots, x_n$  independentes e identicamente distribuídas, substituindo a Eq. (2.15) na Eq. (2.14), temos que

$$\begin{aligned}\Phi_X(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \left[ \frac{i\omega (x_1 + \dots + x_n)}{n} \right]^k \rho(x_1) \dots \rho(x_n) dx_1 \dots dx_n \\ &= \left[ \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\omega x/n) \rho(x) dx \right]^n \\ &= \left[ \int_{-\infty}^{\infty} \left( 1 + \frac{i\omega x}{n} - \frac{\omega^2 x^2}{2n^2} + \dots \right) \rho(x) dx \right]^n \\ &= \left[ 1 + \frac{i\omega}{n} \langle x \rangle - \frac{\omega^2}{2n^2} \langle x^2 \rangle + O(n^{-3}) \right]^n \\ &= \exp \left\{ n \ln \left[ 1 + \frac{i\omega}{n} \langle x \rangle - \frac{\omega^2}{2n^2} \langle x^2 \rangle + O(n^{-3}) \right] \right\}.\end{aligned}\tag{2.16}$$

<sup>7</sup>Dito de outra forma, o tempo de relaxação é o tempo característico em que um sistema leva para passar de uma condição de não-equilíbrio para um estado de equilíbrio, geralmente, muito menor quando comparado ao tempo de observação de um dado processo.

<sup>8</sup>A função característica  $\Phi_X$  define a distribuição de probabilidades da variável aleatória  $X$ .

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

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

então

$$\begin{aligned} \Phi_X(\omega) &\approx \exp \left\{ n \left[ \frac{i\omega}{n} \langle x \rangle - \frac{\omega^2}{2n^2} \langle x^2 \rangle + \frac{\omega^2}{2n^2} \langle x \rangle^2 + O(n^{-3}) \right] \right\} \\ &= \exp \left[ i\omega \langle x \rangle - \frac{\omega^2}{2n} (\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2) + O(n^{-3}) \right] \\ &\approx \exp \left[ i\omega \langle x \rangle - \frac{\omega^2}{2n} \sigma^2 \right]. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Tomando a transformada Fourier da Eq. (2.17), obtém-se a distribuição de probabilidade de  $X$ :

$$\begin{aligned} \rho(X) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ i\omega (X - \langle x \rangle) - \frac{\omega^2 \sigma^2}{2n} \right] dt \\ &= \frac{1}{2\pi} \left( \frac{2\pi n}{\sigma^2} \right)^{1/2} \exp \left[ -\frac{(X - \langle x \rangle)^2 n}{2\sigma^2} \right] \end{aligned} \quad (2.18)$$

Sendo que na passagem da primeira para a segunda linha da Eq. (2.18) lançamos mão da seguinte relação:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\lambda y - b\lambda^2) d\lambda = \sqrt{\frac{\pi}{b}} \exp(-y^2/4b),$$

obtida na Ref. [52]. Como  $\sigma_X^2 = \sigma^2/n$  e  $\langle X \rangle = \langle x \rangle = \bar{x}$  na Eq. (2.18), finalmente obtemos que

$$\rho(X;t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_X^2}} \exp \left[ -\frac{(X(t) - \langle X \rangle)^2}{2\sigma_X^2} \right] \quad (2.19)$$

Observe que, inicialmente assumimos que  $t \gg \tau^*$ . Desse modo, podemos associar a Condição de Irreversibilidade<sup>9</sup> à lei de grandes números [53]. Além disso, as únicas condições necessárias para que o TLC seja assegurado é que as variáveis estocásticas sejam independentes e identicamente distribuídas. Desde que essas condições sejam satisfeitas, um sistema com uma FDP inicial qualquer evolui para o equilíbrio adquirindo um perfil gaussiano.

Entretanto, em muitas circunstâncias aplicadas a exemplos físicos, verifica-se que o TLC é assegurado mesmo que uma dessas condições não seja satisfeita. Para sistemas

<sup>9</sup>A Condição de Irreversibilidade (ou Condição de Mistura) prediz que após um tempo suficientemente longo  $t \gg \tau^*$  o sistema atinge o equilíbrio termodinâmico, percorrendo assim todos os microestados acessíveis do espaço de fase, tal que a variação de entropia seja nula.

extremamente correlacionados onde a Condição de Irreversibilidade não é satisfeita, veremos que sua FDP não evolui para uma distribuição gaussiana, caso a distribuição inicial não seja gaussiana (ver Capítulo 4).

## 2.3 Descrição estatística do ensemble canônico

As leis da estatística resultam da presença de um grande número de elementos (ou partículas) que formam um determinado sistema, o qual de modo algum pode ser reduzido puramente a leis mecânicas. Embora o movimento do sistema, composto por um grande número de graus de liberdade, obedeça às mesmas leis mecânicas de um sistema composto por um pequeno número de partículas, o fato de existir muitos graus de liberdade resulta, por conseguinte, na existência de leis de diferentes tipos.

Vários estados do sistema podem ser representados matematicamente pelos pontos no espaço de fase. Supondo um sistema mecânico macroscópico com  $n$  graus de liberdade, *i.e.* a posição dos pontos do sistema no espaço sendo descrita por  $n$  coordenadas, as quais denotamos por  $q_i$  com  $i = 1, 2, \dots, n$ . Então, o estado do sistema em um certo instante será definido pelos valores naquele instante das  $n$  coordenadas  $q_i$  e das  $n$  velocidades correspondentes  $\dot{q}_i$  (ou momento linear  $p_i$ ). Qualquer ponto no espaço de fase, correspondendo a valores particulares de coordenadas espacial  $q_i$  e de momento  $p_i$ , representa um estado particular do sistema. O estado do sistema muda com o tempo e, conseqüentemente, o ponto no espaço de fase que representa esse estado se move ao longo de uma curva chamada trajetória de fase.

Vamos supor um sistema físico fechado e isolado, que deve ter uma descrição microscópica em termos de uma Equação de Hamilton (ou p.ex., de Schrödinger), tal que não interaja com outros corpos (ou sistemas de corpos), e que tampouco haja alguma troca de matéria com ambiente circundante; assim sendo, o conjunto de variáveis é fixo. Uma parte desse sistema, que é muito pequena quando comparada ao sistema como um todo, mas ainda assim pode ser considerada macroscópica, é chamada de subsistema e continua sendo um sistema mecânico. Entretanto, o subsistema não é fechado, de modo a interagir de várias formas com outras partes do sistema. Devido ao grande número de graus de liberdade da outra parte do sistema, o estado do subsistema irá variar com o tempo de forma extremamente complexa, tal que, dado um tempo suficientemente longo, o subsistema estará muitas vezes em todos os possíveis estados. Dito de outra forma, considere  $\Delta p \Delta q$  um pequeno “volume” no espaço de fase do subsistema. Podemos dizer que, em um tempo

suficientemente longo  $\tau$ , as trajetórias de fase passam inúmeras vezes por cada sub-volume do espaço de fase. Suponha que  $\Delta t$  seja um pequeno intervalo do período  $\tau$  em que o subsistema esteve em um dado volume  $\Delta p \Delta q$  do espaço de fase. Quando o tempo total  $\tau$  cresce indefinidamente, a razão  $\Delta t/\tau$  tende a um certo limite  $w$ , que representa justamente a probabilidade de um subsistema ser observado em um instante arbitrário ser encontrado em um dado volume do espaço de fase. Então, podemos definir a probabilidade  $dw$  de estados representados pelos pontos no elemento de volume infinitesimal do espaço de fase,  $dpdq = dq_1 dq_2 \cdots dq_n dp_1 dp_2 \cdots dp_n$ . Ou seja, a probabilidade que as coordenadas  $q_i$  e os momentos  $p_i$  tenham valores em um dado intervalo infinitesimal entre  $q_i$  ( $p_i$ ) e  $q_i + dq_i$  ( $p_i + dp_i$ ). Essa probabilidade  $dw$  pode ser escrita como

$$dw = \rho(q_1, q_2, \cdots, q_n, p_1, p_2, \cdots, p_n) dq dp,$$

onde  $\rho(q_1, q_2, \cdots, q_n, p_1, p_2, \cdots, p_n)$  é uma função de todas as coordenadas de posição e momento; podemos escrevê-la brevemente por  $\rho(q, p)$  ou simplesmente  $\rho$ . A FDP  $\rho$  deve satisfazer obviamente a condição de normalização

$$\int_{\Pi} \rho dq dp = 1,$$

onde a integração é realizada sobre todo o espaço de fase  $\Pi$ , que expressa o fato de a soma das probabilidades de todos os estados ser unitária. Um fato importante a ser notado é que a FDP não depende das condições iniciais de nenhuma outra pequena porção do sistema, desde que os efeitos do estado inicial sejam completamente excedidos pelos efeitos das demais porções do sistema. Além disso, ela também é independente do estado inicial da pequena parte considerada, desde que em um tempo suficientemente grande esta parte passe por todos os estados possíveis.

O formalismo precedente (microcanônico) em princípio é simples. Porém, computacionalmente é possível apenas para modelos altamente idealizados. A solução é remover a limitação sobre a quantidade de energia disponível, para considerar um sistema em contato com um reservatório (canônico), em vez de um sistema isolado. Em outras palavras, ao invés de considerarmos pontos representativos dos estados de um subsistema em diferentes instantes  $t_1, t_2, \cdots$ , podemos considerar simultaneamente – de um modo formal – um grande número de subsistemas idênticos, ao qual chamamos de ensemble estatístico. Entretanto, o subsistema discutido anteriormente está sujeito a constantes interações com as outras porções do sistema.

Diferentemente dos sistemas fechados, cada estado não é equiprovável, ou seja, o sistema não gasta a mesma fração de tempo em cada estado. Isso ocorre devido a todos os estados de energia, de zero a um valor arbitrário, que estão disponíveis ao sistema em contato com o reservatório térmico. Desse modo, o problema do formalismo canônico é determinar a distribuição de probabilidade do sistema tendo em conta seus microestados. No entanto, este problema é resolvido quando somamos o reservatório e o sistema em questão, os quais constituem um sistema fechado e isolado.

A probabilidade  $w_{sis}$  do sistema estar em um estado  $i$  é igual à fração do número total de estados (sistema mais reservatório) em que o subsistema está no estado  $i$  (com energia  $E_{sis}^{(i)}$ ):

$$w_{sis} = \frac{\Omega_{res} \left( E_{tot} - E_{sis}^{(i)} \right)}{\Omega_{tot}(E_{tot})}, \quad (2.20)$$

onde  $E_{tot}$  e  $\Omega_{tot}$  são, respectivamente, a energia total e o número total de estados do conjunto: sistema mais reservatório. A expressão no numerador,  $\Omega_{res} \left( E_{tot} - E_{sis}^{(i)} \right)$  é o número de estados disponível ao reservatório quando o subsistema está no estado  $i$  (deixando a energia  $E_{tot} - E_{sis}^{(i)}$  no reservatório). Assim, a FDP será proporcional ao número de estados disponíveis ao reservatório, ou seja

$$\rho(q_{sis}, p_{sis}) \propto \Omega_{res} \left( E_{tot} - E_{sis}^{(i)} \right). \quad (2.21)$$

Através da função  $w_{sis}$  podemos calcular a distribuição estatística de vários valores de energia do sistema. Pela Eq. (2.20),  $w_{sis}$  pode ser escrito como uma função apenas da energia,  $w_{sis} = w(E_{sis})$ , onde omitimos o índice  $(i)$ . Para tanto, em termodinâmica macroscópica, o número de microestados entre os quais o sistema sofre transições aumenta até um máximo permitido pelo confinamento no espaço de fase. Esse fato remete à definição de entropia,  $S$ , que é uma função de estados que possui a propriedade de crescer monotonamente durante qualquer evolução espontânea do sistema, alcançando um máximo valor no equilíbrio térmico. Entretanto, a entropia é aditiva (extensiva, *i.e.*  $S = S_{sis} + S_{res}$ ), enquanto que o número de estados é multiplicativo. Dito de outra forma, o número de microestados permitidos para dois sistemas (no caso, sistema mais reservatório) é dado pelo produto dos números permitidos a cada um. Desse modo, a entropia é relacionada ao logaritmo do número de microestados acessíveis,

$$S = k_B \ln \Omega, \quad (2.22)$$

sendo  $k_B$  é a constante de Boltzmann. As quantidades físicas macroscópicas que descrevem um corpo em equilíbrio assumem quase sempre valores próximos aos seus valores médios.

No entanto, desvios dos valores médios – apesar de pequenos – podem ocorrer, e emerge daí o problema de encontrar a distribuição de probabilidades desses desvios. Em um ensemble, desde que  $E_{sis}$  tenha pequenas flutuações em torno de um valor médio, *i.e.*  $E_{sis} \approx \bar{E}_{sis}$ , e o reservatório seja muito maior que o sistema considerado, tal que  $\bar{E}_{sis} \ll E_{tot}$ , podemos realizar a seguinte expansão em torno de  $E_{res} = E_{tot}$

$$\begin{aligned} k_B \ln \Omega_{res}(E_{tot} - E_{sis}) &= S_{res}(E_{tot} - E_{sis}) \\ &= S_{res}(E_{tot}) - E_{sis} \left[ \frac{\partial S_{res}(E_{res})}{\partial E_{res}} \right]_{E_{res}=E_{tot}} + \dots \\ &\approx S_{res}(E_{tot}) - \frac{E_{sis}}{T}, \end{aligned}$$

onde  $T$  aqui é a temperatura do reservatório. Portanto,

$$\Omega_{res}(E_{tot} - E_{sis}) \approx \exp \left[ \frac{S_{res}(E_{tot})}{k_B} \right] \exp \left[ -\frac{E_{sis}}{k_B T} \right]. \quad (2.23)$$

Já que estamos assumindo que o sistema em questão é muito menor que o reservatório, uma vez que o primeiro termo do lado direito da última expressão é independente de  $E_{sis}$ , podemos considerá-lo como sendo constante. Além disso, desde que possamos escrever a energia do sistema através do hamiltoniano  $\mathcal{H}(q_{sis}, p_{sis})$ , a partir da Eq. (2.21), temos que

$$\rho(q, p) = \exp \left[ -\frac{\mathcal{H}(q, p)}{k_B T} \right], \quad (2.24)$$

onde o índice “sis” é omitido, tendo em vista que aqui  $T$  corresponde à temperatura do reservatório.

Vamos supor agora um sistema fechado em equilíbrio termodinâmico cuja variável  $x$  descreve o sistema em questão (em partes ou em todo). De modo similar à Seção anterior, onde não estabelecemos nenhuma consideração específica sobre a energia, vamos mostrar que a probabilidade de  $x$  ter valor compreendido no intervalo  $x$  e  $x + dx$  é dada por uma distribuição gaussiana. A partir das Eqs. (2.21) e (2.22) temos que

$$\rho(x) = \text{constante} \times \exp[S(x)]. \quad (2.25)$$

Essa expressão é válida desde que o tempo  $\tau'$ , que expressa a taxa de transição da quantidade  $x$  de um estado de não-equilíbrio a outro, seja tal que  $\tau' \gg \hbar/k_B T$  [34], onde  $\hbar$  é a constante de Planck dividida por  $2\pi$ . Quando a temperatura é muito pequena ou quando a quantidade  $x$  varia muito rapidamente ( $\tau'$  é muito pequeno, uma vez que  $\dot{x} \sim x/\tau'$ ) as flutuações não podem ser tratadas termodinamicamente, e – então – as flutuações puramente quânticas tornam-se mais relevantes. A Eq. (2.25) foi introduzida primeiramente por Einstein [1].

Uma vez que a entropia  $S$  tem um máximo para  $x = \bar{x} = 0$ , segue que  $\partial S/\partial x = 0$  e  $\partial^2 S/\partial x^2 < 0$  para  $x = 0$ . Para pequenas flutuações de  $x$ , podemos expandir  $S(x)$  em potências de  $x$  e retendo apenas até o termo de segunda ordem,

$$S(x) = S(0) - \frac{1}{2}\beta x^2, \quad (2.26)$$

onde  $\beta = 1/k_B T$ . Substituindo este resultado na Eq. (2.25) obtem-se a forma da distribuição de probabilidade gaussiana

$$\rho(x) = \rho_0 \exp\left(-\frac{1}{2}\beta x^2\right). \quad (2.27)$$

A constante de normalização  $\rho_0$  é obtida da condição de normalização  $\int_{-\infty}^{\infty} \rho(x) dx = 1$ ; a integração dá  $\rho_0 = \sqrt{\beta/2\pi}$ . O máximo valor dessa distribuição ocorre em  $x = \bar{x} = 0$  e decresce com o crescimento de  $|x|$ .

Os sistemas macroscópicos geralmente apresentam uma “memória” de seu passado recente. Em alguns sistemas essa memória se enfraquece rapidamente. Em outros casos, a memória se mantém por um tempo mais longo. De modo geral, entretanto, os sistemas difusivos apresentam uma tendência natural de evolução para um estado em que as propriedades são determinadas apenas por fatores intrínsecos ao sistema, de modo a atingir um estado temporalmente independente chamado de estado de equilíbrio. A FDP de um dado processo macroscópico atinge o equilíbrio térmico (p.ex., temperatura do sistema igual à do reservatório) quando a distribuição adquire um comportamento gaussiano (ou distribuição de Maxwell-Boltzmann). Já para o equilíbrio termodinâmico, tornam-se necessários – além do equilíbrio térmico – o equilíbrio químico (mesmos valores de potencial químico) e o equilíbrio mecânico (mesmos valores de pressão). Além disso, é útil fazer a distinção entre equilíbrio termodinâmico global e local. No equilíbrio global, os parâmetros intensivos são homogêneos ao longo de todo o sistema, ao passo que no equilíbrio local os parâmetros intensivos variam no espaço e no tempo, mas tão lentamente para qualquer ponto que se presume o equilíbrio termodinâmico em torno desse ponto.

## 2.4 Ergodicidade e mistura em processos físicos

Vamos considerar ainda um sistema fechado e isolado, tal que nenhuma força externa temporalmente dependente atue sobre ele. Além disso, a energia deve ser uma constante do movimento e a trajetória no espaço de fase limitada por uma simples “camada” de energia. O sistema – supostamente – tem de ser finito no sentido de que a medida

sobre cada camada de energia exista. Como vimos anteriormente, para um dado valor de energia, um sistema terá uma distribuição de equilíbrio que pode ser obtida apenas das considerações do espaço de fase. Entretanto, quando houver constantes adicionais ao movimento, a camada de energia será decomposta em subcamadas, cada qual correspondente aos valores determinados por essas constantes, de modo que não seja possível transições entre uma subcamada e outra. A Hipótese Ergódica (HE) prediz que, uma vez estando um sistema em certa subcamada, seu movimento no espaço de fase está restrito a essa camada, e a toda ela; desde que todas as constantes do movimento sejam levadas em conta quando se define as subcamadas. Em outras palavras, a HE declara que, para um intervalo de tempo experimental maior que o tempo de relaxação, os efeitos devido às condições iniciais devem desaparecer à medida que o sistema evolui para o equilíbrio termodinâmico. Desse modo, a média temporal e a média sobre o ensemble devem ser equivalentes.

Considere uma variável estocástica dinâmica  $X = X(t)$ . A média sobre ensemble  $\langle G(X) \rangle$  de uma função  $G(X)$  qualquer é definida como

$$\langle G(X) \rangle = \int_{\Pi} G(X) \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(X)}{k_B T}\right) d\Pi, \quad (2.28)$$

onde a integral é realizada sobre todos os estados acessíveis do espaço de fase<sup>10</sup>  $\Pi$ . Podemos ainda escrever a expressão acima como

$$\langle G(X) \rangle = \int G(X) \rho(X) dX. \quad (2.29)$$

Por outro lado, a média temporal da função  $G[X(t)]$  é definida como

$$\overline{G(X)} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \int_0^t X(t, t') dt' dt. \quad (2.30)$$

para um tempo  $\tau \gg \tau^*$ . Neste caso, a HE prediz que

$$\overline{G(X)} = \langle G(X) \rangle = \langle G(X) \rangle_{eq}, \quad (2.31)$$

ou seja, dado um tempo suficientemente longo  $t \gg \tau^*$ , o sistema atingirá todos os estados acessíveis e, assim, a média temporal será igual à média sobre o ensemble, correspondendo à uma média no equilíbrio termodinâmico.

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

$$\overline{X^2(t \rightarrow \infty)} = \langle X^2(t \rightarrow \infty) \rangle = \langle X^2 \rangle_{eq}, \quad (2.32)$$

<sup>10</sup>Nesta tese, o vetor  $\Pi$  representa os vetores posição e momento linear ( $\mathbf{q}, \mathbf{p}$ ) do espaço de fase.

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

$$\langle X^2 \rangle_{eq} = mk_B T.$$

A função auto-correlação temporal para um processo estacionário é definida como

$$C_X(t - t') \equiv \langle X(t)X(t') \rangle - \langle X(t) \rangle \langle X(t') \rangle. \quad (2.33)$$

De modo geral, a função auto-correlação temporal permite um método conciso para expressar como uma variável estocástica está relacionada consigo mesma em um certo período de tempo.

A Condição de Mistura (CM), ou Condição de Irreversibilidade, de um sistema físico pode ser definida como sendo [16]

$$\lim_{t \rightarrow \infty} R(t) \equiv 0, \quad (2.34)$$

onde a quantidade normalizada  $R(t)$ , geralmente chamada de Função de Relaxação, é definida por

$$R(t) \equiv \frac{C_X(t)}{C_X(0)} = \frac{\langle X(0)X(t) \rangle - \langle X(0) \rangle \langle X(t) \rangle}{\langle X^2(0) \rangle - \langle X(0) \rangle^2}. \quad (2.35)$$

A CM prediz que, após um tempo suficientemente longo  $t \gg \tau^*$ , o sistema atinge o equilíbrio termodinâmico, percorrendo assim todos os microestados acessíveis do espaço de fase, tal que a variação de entropia seja nula. Através dela devemos esperar que  $X(t)$  não se “lembre” de sua condição inicial  $X(0)$  após  $t \rightarrow \infty$ .

## Capítulo 3

# Movimento Browniano

### 3.1 Introdução

A descrição da dinâmica estocástica de um sistema de muitos corpos, formado por uma simples e grande partícula suspensa em um fluido composto por um grande número de partículas menores, é conhecida como teoria do Movimento Browniano (MB). A teoria do MB, foi primeiramente tratada a partir da teoria cinética-molecular, tal qual foi proposta por Einstein-Sutherland [1, 2] no início do século XX, fornecendo o vínculo fundamental entre uma dinâmica microscópica elementar e os fenômenos macroscópicos observáveis. O MB, entretanto, adquiriu uma abordagem baseada em teoria de processos aleatórios a partir de Langevin [54], onde a descrição das interações das partículas do fluido com a partícula browniana foram inseridas implicitamente em uma força estocástica, presente na equação de movimento (como veremos a seguir).

Os processos de derivação da teoria browniana inspiraram desenvolvimentos proeminentes em várias áreas da física, e ainda influenciam diversos campos de pesquisa. Como exemplo, a teoria da mecânica quântica, mais precisamente na formulação da mecânica quântica como uma soma sobre caminhos [55, 56], teve origem na natureza difusiva das trajetórias brownianas em tempo contínuo. Além disso, a idéia da teoria de difusão foi utilizada por Onsager e Machlup [57, 58] no estudo de processos de Gauss-Markov e serviu de inspiração para matemáticos como Khinchin [59, 60], Lévy [61, 62, 63, 64], Mandelbrot [65] etc.

Em nanotecnologia, particularmente no processo de fabricação de nanopartículas (NPs), o controle de suspensões em meios líquidos é uma tarefa que exige demasiada atenção. Um método bastante utilizado requer uma corrente contínua, controlada pela resposta do

sistema de modo a evitar os efeitos flutuativos do MB. As posição das NPs (nesse caso, formadas por esferas de poliestireno) são monitoradas via microscopia fluorescente e pela tensão por toda a solução, de modo a manipular o percurso das NPs através de alterações da tensão aplicada [66]. Além disso, os processos brownianos são estudados em varios sistemas, tais como aerossol (“poluição”), as propriedades do leite, tintas, meios granulares e de semicondutores [67].

Neste Capítulo desenvolveremos uma breve exposição sobre as principais características do movimento browniano relacionado à difusão normal e anômala. Apresentaremos cronologicamente (Seção 3.2) os formalismos de Sutherland [2] e Einstein [1], os quais permitem calcular a constante de difusão, que efetivamente caracteriza a difusão normal. Posteriormente, trataremos da primeira versão da Equação de Langevin (Seção 3.3), que associa os termos flutuativo e dissipativo da dinâmica de difusão. Verificaremos ainda que o processo descrito pela Equação de Langevin Normal (ELN), levando em conta algumas considerações sobre a força aleatória de caráter estocástico, se trata de um processo gaussiano-markoviano, que equivale à análise de ruídos brancos, *i.e.* ruídos não-correlacionados. A partir da ELN (Seção 3.4), demonstraremos uma primeira versão para o Teorema de Flutuação-Dissipação (TFD). Mais adiante, trataremos de formalismos mais gerais, com a Equação de Langevin Generalizada (ELG) (Seção 3.6), que amplia o campo de atuação para processos não-gaussianos e não-markovianos com ruídos correlacionados, *i.e.* ruídos coloridos, e o TFD Generalizado (TFDG) (3.8). Na Seção 3.7, desenvolveremos uma discussão sobre os regimes difusivos não-lineares existentes na natureza e os relacionaremos à correlação de velocidades e à Função Memória [14, 38]. Por fim (Seções 3.9 e 3.10), apresentaremos ainda os principais resultados até então obtidos [15, 16, 39], tais como a violação de mistura, ergodicidade e FTDG, além do comportamento não-exponencial nos processos de relaxação, que influenciam diretamente nos principais resultados desta tese.

## 3.2 Histórico

O MB tem sido observado desde 1785, com os relatos sobre carvão pulverizado em uma superfície de álcool pelo físico holandês Jan Ingenhauz. No entanto, seu detalhamento foi realizado primeiramente pelo botânico escocês Robert Brown, em junho de 1827 [68]. Brown investigou grãos de pólen de uma espécie de uma planta denominada *Clarkia Pulchella* suspensos em água. Embora o sistema tivesse meios para atingir o equilíbrio, ele observou que esses grãos (partículas) descreviam “movimentos rápidos e oscilatórios” inde-

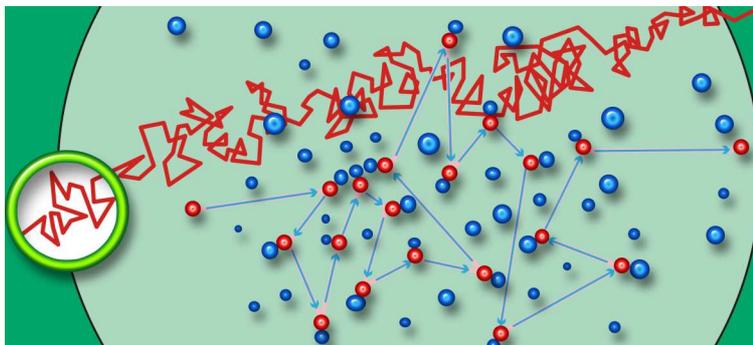


Figura 3.1: Figura ilustrativa do caminho aleatório de uma partícula browniana e um trecho de suas colisões em meio a um fluido.

pendentes de quaisquer reações no fluido que os contêm, assim como do movimento interno que, supostamente, acompanharia a evaporação. Segundo Brown, esse movimento seria “dependente das próprias partículas” [68], estabelecendo assim o conceito de “molécula primitiva” da matéria viva. Contudo, a teoria de Brown [68] não descrevia efetivamente o movimento então denominado browniano.

O primeiro a expressar uma noção próxima à teoria do MB moderna foi Christian Wiener, em 1863, concluindo que a origem do movimento não poderia estar nem nas forças entre as partículas, nem nas diferenças de temperatura do fluido e tampouco na evaporação. Em 1865, Cantoni e Oehl, durante um ano de observação, verificaram que o movimento das partículas em meio a um fluido selado entre placas de vidro permanecia inalterado. Um pouco depois, Caronelle atentou para o fato de que os movimentos internos são devido ao calor do fluido circundante, além das colisões entre as moléculas do fluido e as partículas. Resultados experimentais e argumentos que apoiavam a teoria cinética foram feitos por Louis Gouy, em 1889, que predizia que o movimento era incessante e muito irregular, composto por translações e rotações, tal que a trajetória parecia não ter tangente. Sempre quando duas partículas se aproximam uma da outra, dentro de uma distância menor que a de seus diâmetros, ambas apresentam movimentos independentes, sendo que o movimento é mais ativo quanto menores forem as partículas, independentemente da composição e da densidade das partículas. Além disso, o movimento é mais ativo quanto menor for a viscosidade do fluido e, também, quanto maior for a temperatura [69]. Em 1900, Louis Bachelier desenvolveu precisamente toda a teoria do MB, porém aplicada à teoria de especulações no mercado financeiro [70]. Aplicada às partículas em meio viscoso (MB propriamente dito), a teoria surgiu de forma mais clara e precisa com os trabalhos de Einstein-Sutherland [1, 2],

que passamos a discutir.

Willian Sutherland [2], em 1904, desenvolveu uma fórmula para calcular a massa molecular a partir de dados de difusão. Para tanto, obteve uma expressão tal que a velocidade de difusão de uma substância através de um líquido variasse inversamente com o raio  $r$  de sua molécula e inversamente com a viscosidade do líquido. Sutherland considerou, *a priori*, uma molécula de um soluto movendo-se com velocidade  $v$  paralela a um suposto eixo- $x$  através de uma solução diluída de viscosidade  $\eta$ . Sendo  $F$  a resistência dada ao movimento da partícula nesse fluido, que é expressa pela Fórmula de Stokes:

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

onde  $\mu$  é o coeficiente de atrito dinâmico. Então, obtém-se uma constante positiva denominada constante de difusão  $D$  para  $N$  moléculas no estado de equilíbrio,

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

sendo  $N_A$  o número de Avogadro. Este resultado foi por ele obtido fazendo a igualdade entre a Eq. (3.1) e a variação da pressão osmótica do soluto  $P$ , dada por

$$\frac{d}{dx}P = RT \frac{d}{dx}c(x),$$

onde  $c(x)$  é a concentração de soluto em  $x$  e  $R$  é a constante dos gases.

Albert Einstein, entretanto, desenvolveu uma fundamentação teórica e uma formulação quantitativa precisa ao MB de acordo com a Teoria Cinético-Molecular de calor [1]. Seus argumentos podem ser divididos em dois: puramente matemático e físico. No primeiro, Einstein obtém a Equação de Difusão (ED) a partir de uma dedução probabilística, calculando a distribuição das partículas em um instante  $t + \tau^*$  a partir de uma distribuição no tempo  $t$ ,

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

Aqui  $\rho = \rho(x; t)$  é a densidade de probabilidade para que uma partícula browniana esteja em uma posição  $x$  em um instante  $t$ . Note que a ED obtida por Einstein corresponde exatamente à Eq. (2.11). Essa equação é freqüentemente utilizada a fim de obter uma primeira suposição dos coeficientes de transporte de sistemas mais complicados.

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

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

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

A segunda parte dos argumentos, relaciona a constante de difusão a outras quantidades físicas. Supondo muitas partículas brownianas suspensas em um fluido, influenciadas por uma força externa<sup>1</sup>  $\mathbf{K}$  em equilíbrio dinâmico. Então, Einstein demonstra que  $\mathbf{K}$  é balanceada pelas forças inerentes à pressão osmótica da suspensão (suposição também utilizada por Sutherland). Assim,

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

onde  $\varrho$  é o número de partículas por unidade de volume. Além disso,  $\varrho$  é uma função de  $x$  tal que a variação da energia livre desaparece para um deslocamento virtual arbitrário  $\delta x$  da substância suspensa, ou seja,  $\delta F = \delta E - T\delta S = 0$ ; que são as mesmas considerações aplicadas ao gás de moléculas em Teoria Cinética. Para  $N$  partículas, observe que a força devido à pressão osmótica utilizada tanto por Einstein quanto por Sutherland são as mesmas; uma demonstração rigorosa sobre o uso da pressão osmótica e sobre a fórmula de Stokes é encontrada nos trabalhos de Einstein, enquanto que Sutherland apenas faz uso das mesmas.

Note ainda que, ao moverem-se pelo fluido, as partículas sofrem resistências devido à fricção, enquanto a força  $\mathbf{K}$  imprime a cada partícula uma velocidade da forma  $K/(m\gamma)$ , onde  $\gamma$  é uma constante com dimensões de frequência e  $m$  é a massa da partícula browniana. Ou ainda,  $\rho K/(m\gamma)$  partículas são transportadas por unidade de área por unidade de tempo.

Caso somente a difusão esteja atuando, Einstein mostra que  $\varrho$  pode ser considerado como uma densidade de probabilidade, satisfazendo a ED, Eq. (3.3),

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

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

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

Substituindo a Eq. (3.5) na última equação, chega-se à Fórmula de Einstein para a difusão:

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

---

<sup>1</sup>A força  $\mathbf{K}$  pode ser, p.ex., gravitacional, mas o argumento utilizado por Einstein considera  $\mathbf{K}$  sendo uma força inteiramente virtual.

Considerando a relação de fricção de Stokes,  $m\gamma = 6\pi\eta r$ , temos que

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}.$$

Note que, fazendo  $\mu \rightarrow \infty$  na Eq. (3.2) obtém-se o mesmo resultado.

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

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

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

Os argumentos de Einstein não criaram uma teoria dinâmica do MB; seus argumentos apenas determinaram a natureza do movimento e o valor da constante de difusão com base em algumas considerações. Apesar do trabalho de Sutherland ser anterior ao de Einstein, o formalismo de Einstein é mais preciso, além de ser mais geral. Smoluchowski [71], independentemente de Einstein e Sutherland, atentou para uma teoria dinâmica e chegou à Eq. (3.6) com um fator de 32/27 do lado direito. Ornstein e Uhlenbeck [72, 73, 74] também obtiveram a relação de difusão de Einstein, porém com um fator de 64/27.

Paul Langevin [54], em 1908, obteve a mesma relação que Einstein. Além disso, as análises desenvolvidas por Langevin sobre o formalismo da teoria browniana foram mais gerais. Em particular, Langevin introduziu uma força estocástica (por ele nomeada como sendo uma “força complementar”) descrevendo as partículas brownianas em um espaço de velocidades, como no processo de Ornstein-Uhlenbeck, e suas posições como sendo a integral temporal de suas velocidades; enquanto nos trabalhos de Einstein havia referência apenas ao espaço de configurações. Langevin foi ainda um dos fundadores da teoria de equações diferenciais estocásticas.

### 3.3 Equação de Langevin Normal

Originalmente, a Equação de Langevin clássica descreve o movimento de uma pequena partícula com massa  $m$  imersa em um fluido com constante de fricção  $\gamma$ , tal que as partículas se movem com velocidade  $v(t)$  (ou momento linear  $p$ ) em resposta aos efeitos de colisão entre ela e as moléculas através de uma força. Essa força pode ser separada em duas componentes: uma força de arraste em consequência do caráter viscoso do fluido ( $-\gamma m v(t)$ ), que atua em uma longa escala de tempo (variável lenta), e uma componente de caráter aleatório ( $\xi(t)$ ), que varia em pequenas escalas de tempo (variável rápida). Na

ausência de forças externas, a Equação de Langevin Normal (ELN) pode ser escrita em termos do momento linear  $p(t) = mv(t)$ ,

$$\frac{d}{dt}p(t) = -\gamma p(t) + \xi(t). \quad (3.8)$$

O processo estocástico  $p(t)$  é conhecido como processo de Ornstein-Uhlenbeck com um ruído gaussiano  $\xi(t)$ , com incrementos independentes e estacionários, além de média nula,

$$\langle \xi(t) \rangle = 0, \quad (3.9)$$

que satisfaz a condição de estacionaridade.

Como  $\xi(t)$  e  $\xi(0)$  são independentes, há uma correlação temporal infinitamente pequena tal que sua função de correlação seja uma função delta de Dirac,

$$\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = c\delta(t - t'), \quad (3.10)$$

onde  $c$  é uma constante de proporcionalidade. Desse modo, as características estatísticas de uma ordem fixa não variam com o tempo, *i.e.* a quantidade acima  $\langle \xi(t)\xi(t') \rangle$  depende somente da diferença de tempos  $t - t'$ . Além disso, uma vez que o movimento da partícula browniana é devido às flutuações do banho em equilíbrio térmico no qual ela está inserida, então, não há correlação entre o ruído e a condição inicial  $p(0)$ , ou seja,

$$\langle p(0)f(t) \rangle = 0. \quad (3.11)$$

A partir dessas propriedades, o sistema browniano é caracterizado por ruído (inerente à flutuação) conhecido como ruído branco, pois – não havendo correlação das forças estocásticas – a transformada de Fourier da correlação de ruídos é dada por

$$\int \exp(-i\omega t) \langle \xi(t)\xi(0) \rangle dt = c,$$

que é independente da frequência  $\omega$ . O ruído branco, entretanto, não é um processo estocástico no sentido usual, ele surge da derivada generalizada de um outro processo

$$I_{It0} = \int \xi(t')dt',$$

que é um processo estocástico no sentido de um processo de Wiener. Nesse caso, a última integral deve ser entendida como um integral estocástica de Itô. Um processo como  $\xi(t)$  é, portanto, um processo estocástico generalizado, atuando como um mapeamento linear contínuo de funções infinitamente deriváveis no espaço de variáveis aleatórias definido em algum espaço de probabilidades [75].

### 3.4 Teorema de Flutuação-Dissipação

Consideremos que o fluido esteja em equilíbrio e que cada amostra do contênia uma cópia da partícula browniana com momento inicial  $p(0)$  (ensemble canônico). A partir da ELN, Eq. (3.8), o momento linear em  $t > 0$  é dada por

$$p(t) = p(0) \exp(-\gamma t) + \exp(-\gamma t) \int_0^t \exp(\gamma t') \xi(t') dt'. \quad (3.12)$$

Multiplicando a Eq. (3.12) por  $p(0)$ , tomando a média sobre o ensemble e levando em conta a condição (3.11), segue que a função de correlação do momento linear, como na Eq. (2.33), será

$$C_p(t) = \langle p(t)p(0) \rangle - \langle p(t) \rangle \langle p(0) \rangle = \left[ \langle p^2(0) \rangle - \langle p(0) \rangle^2 \right] \exp(-\gamma t).$$

No limite  $t \rightarrow \infty$

$$C_p(t \rightarrow \infty) = 0.$$

Esse resultado implica que, após um tempo suficientemente longo ( $t \gg 1/\gamma$ ), o sistema irá perder a “lembrança” de suas condições iniciais. Em outras palavras, as condições de mistura e ergodicidade são satisfeitas. Além disso, o teorema de Doob [76] garante que um processo gaussiano é markoviano se, e somente se, sua função de correlação temporal é uma função exponencial, como vimos acima. Portanto, o processo estocástico  $p(t)$  é um processo gaussiano-markoviano.

Agora, elevando a Eq. (3.12) ao quadrado, tomando a média sobre o ensemble e levando em conta a condição (3.10), segue que

$$\begin{aligned} \langle p^2(t) \rangle &= \langle p^2(0) \rangle \exp(-2\gamma t) + \exp(-2\gamma t) \int_0^t \int_0^t \exp[\gamma(t' + t'')] \langle \xi(t') \xi(t'') \rangle dt' dt'' \\ &= \langle p^2(0) \rangle \exp(-2\gamma t) + \frac{c}{2\gamma} [1 - \exp(-2\gamma t)]. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Até o momento desconhecemos o valor da constante  $c$ . Entretanto, podemos identificá-la no estado de equilíbrio termodinâmico  $t \gg 1/\gamma \approx \tau^*$ , tal que toda informação sobre a condição inicial  $p(0)$  terá desaparecido. Então, tomando o limite  $t \rightarrow \infty$  sobre a Eq. (3.13) e relacionando esse resultado ao Teorema de Equipartição da Energia,

$$\langle p^2(t \rightarrow \infty) \rangle = \frac{c}{2\gamma} = mk_B T,$$

segue que,

$$c = 2m\gamma k_B T. \quad (3.14)$$

Desse modo, o Teorema de Flutuação-Dissipação (TFD), Eq. (3.10), pode ser escrito como

$$\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = 2m\gamma k_B T \delta(t - t'). \quad (3.15)$$

O TFD ainda pode ser obtido a partir da FDP no espaço dos momentos lineares,  $\rho(p; t)$ , a qual deve satisfazer a equação de Fokker-Planck, Eq. (2.9),

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(p; t) = \frac{\partial}{\partial p} \left( \gamma p + \frac{D_p}{2} \frac{\partial}{\partial p} \right) \rho(p; t), \quad (3.16)$$

onde  $D_p$  é a constante de difusão nesse espaço. Note que a equação acima é a ED, Eq. (2.11), com um termo adicional associado à fricção dinâmica no espaço de momentos lineares. De modo geral,  $D_p$  está relacionado ao ruído de acordo com a equação

$$D_p = \int_0^\infty \langle \xi(t)\xi(0) \rangle dt = c.$$

Como  $p(t)$  é um processo gaussiano, a solução estacionária da solução da equação de Fokker-Planck, Eq. (3.16) deve ser uma FDP do tipo:

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

Substituindo a equação acima na Eq. (3.16) temos que

$$D_p = c = 2m\gamma k_B T$$

e

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

Note que a constante de fricção é intrinsecamente relacionada à dependência temporal da força aleatória no sistema em equilíbrio. Portanto, a constante de fricção  $\gamma$  é responsável pela dissipação de energia, enquanto que a força flutuante  $\xi(t)$  introduz energia no sistema. Desse modo,

$$\langle \xi(t)\xi(0) \rangle = 2m\gamma k_B T \delta(t) \quad (3.17)$$

consiste em um balanceamento detalhado de modo a manter fixa a energia cinética da partícula com o reservatório térmico. A Eq. (3.17) é uma primeira versão para o TFD.

### 3.5 Difusão e Regimes Difusivos

A relação obtida por Einstein-Sutherland (Eq. (3.3)), assim como a ELN (Eq. (3.8)), prediz apenas um dado tipo de difusão cuja variância da posição evolui com o tempo,

quando tomada no equilíbrio termodinâmico,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left[ \langle x^2(t) \rangle - \langle x(t) \rangle^2 \right] \sim t,$$

que é conhecida como difusão normal. Entretanto, outros regimes difusivos foram demonstrados [3, 159, 6], sendo que seus comportamentos não se manifestam de modo linear, como ocorre na difusão normal. Essas difusões são denominadas difusões anômalas e podemos classificá-las como: subdifusão e superdifusão. Podemos ainda expressar esses regimes difusivos como

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left[ \langle x^2(t) \rangle - \langle x(t) \rangle^2 \right] \sim t^\alpha, \quad (3.18)$$

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

$$\begin{cases} \alpha < 1 & , \text{Subdifusão;} \\ \alpha = 1 & , \text{Difusão Normal;} \\ \alpha > 1 & , \text{Superdifusão.} \end{cases}$$

Por definição  $\alpha > 0$ , pois – em caso contrário – estaríamos tratando de processos de contração que gerariam um colapso em um ponto de singularidade em tempos posteriores ao tempo de relaxação.

### 3.5.1 Regimes difusivos e a correlação do momento linear

Considere  $x(t)$  como sendo a função da posição de uma dada partícula browniana em um instante  $t$ :

$$x(t) = \frac{1}{m} \int_0^t p(t') dt'.$$

Multiplicando  $x(t)$  por sua derivada temporal,  $\dot{x}(t)$  ( $\dot{x}(t) \equiv dx(t)/dt$ ), e – em seguida – tomando a média sobre o ensemble, temos que

$$\langle \dot{x}(t)x(t) \rangle = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \langle x^2(t) \rangle = \frac{1}{m^2} \int_0^t \langle p(t)p(t') \rangle dt'.$$

Desde que a última equação seja válida para qualquer tempo  $t$ , no limite  $t \rightarrow \infty$ , temos que

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \left[ \langle x^2(t) \rangle - \langle x(t) \rangle^2 \right] = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{m^2} \int_0^t C_p(t-t') dt' = \frac{1}{m^2} \int_0^\infty C_p(t) dt. \quad (3.19)$$

O terceiro termo é obtido fazendo uma mudança de variável e  $C_p(t)$  equivale à função correlação do momento linear. Agora, substituindo a derivada temporal da Eq. (3.18) em (3.19), chegamos a

$$\int_0^\infty C_p(t) dt = \begin{cases} 0 & , \text{Subdifusão } (\alpha < 1); \\ \text{constante} & , \text{Difusão Normal } (\alpha = 1); \\ \infty & , \text{Superdifusão } (\alpha > 1). \end{cases} \quad (3.20)$$

Assim, obtemos a relação de Kubo [42, 43] para a constante de difusão generalizada,

$$D = \frac{1}{m^2} \int_0^\infty C_p(t) dt, \quad (3.21)$$

que assume os valores da Eq. (3.20).

### 3.6 Equação de Langevin Generalizada

Os trabalhos de Einstein-Sutherland [1, 2] e Langevin [54] forneceram os principais fundamentos às aproximações de processos estocásticos. Seus estudos são baseados em uma estrutura de passo aleatório (*random walk*) cuja validade é restrita a processos markovianos não correlacionados. No entanto, os fenômenos de difusão anômala correspondem a processos não-markovianos<sup>2</sup>. Para esses processos, realizar uma separação da escala de tempo é uma tarefa demasiadamente complicada, sendo requerida uma descrição mais detalhada dos aspectos dinâmicos, o qual inclui também escalas de tempo intermediárias. Uma das formas de incluir essas escalas de tempo é reescrevendo o segundo termo do lado direito da ELN, Eq. (3.8), de modo a incluir um termo de memória. A dissipação, portanto, será representada por um núcleo (*kernel*), ou seja,

$$\gamma p(t) \longrightarrow \int_0^t \Gamma(t-t') p(t') dt'.$$

Então, na ausência de forças externas, a equação resultante é conhecida como Equação de Langevin Generalizada (ELG) [77, 78]:

$$\frac{dp}{dt} = - \int_0^t \Gamma(t-t') p(t') dt' + \xi(t), \quad (3.22)$$

onde  $\Gamma(t)$  é a Função Memória, que atua como uma fricção generalizada. Obviamente se  $\Gamma(t) = 2\gamma\delta(t)$  a ELG se reduz à ELN, que representa o limite ôhmico (ruído branco) [79]. O ruído em um dado instante  $t$  estará correlacionado com o ruído em outro momento  $t'$ , tal que as informações da evolução do sistema serão armazenadas na Função Memória, que influenciará o movimento da partícula em um instante  $t$  qualquer. Aqui o ruído  $\xi(t)$  é um processo estocástico generalizado com distribuição gaussiana, o qual satisfaz as seguintes condições:

$$\langle \xi(t) \rangle = 0 \quad (3.23)$$

e

$$\langle p(0)\xi(t) \rangle = 0. \quad (3.24)$$

---

<sup>2</sup>Processos não-markovianos são aqueles cujos eventos aleatórios em um instante  $t$ , com relação temporal discretizada, são influenciados por eventos precedentes em um tempo  $t'$  qualquer.

### 3.6.1 Solução da ELG

**Definição** (*Transformada de Laplace*) Seja  $f(t)$  uma função definida em  $0 \leq t < \infty$ , onde  $t$  e  $f(t)$  são reais, a transformada de Laplace de  $f(t)$ ,  $\tilde{f}(z)$ , é definida como [44, 80]

$$\tilde{f}(z) \equiv \int_0^{\infty} f(t) \exp(-zt) dt. \quad (3.25)$$

**Teorema 2** (*Teorema do Valor-Final*) Suponha que  $f$  seja contínua no intervalo  $(0, \infty)$  e de ordem exponencial<sup>3</sup>  $\lambda$  com derivada  $f'$  contínua por partes em  $[0, \infty)$  e, além disso, que o limite  $\lim_{t \rightarrow \infty} f(t)$  exista. Então,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} f(t) = \lim_{z \rightarrow 0} z \tilde{f}(z) \quad (z \text{ real}), \quad (3.26)$$

onde  $\tilde{f}(z)$  é a transformada de Laplace de  $f(t)$  (Eq. (3.25)).

A partir da transformada de Laplace da ELG e, em seguida, aplicando a transformada de Laplace inversa, obtém-se

$$p(t) = p(0)R(t) + \int_0^t \xi(t')R(t-t')dt', \quad (3.27)$$

onde a função  $R(t)$  é a Função de Relaxação [42, 81] e sua transformada de Laplace é dada por:

$$\tilde{R}(z) = \frac{1}{z + \tilde{\Gamma}(z)}. \quad (3.28)$$

Esse resultado é muito significativo devido à Condição de Mistura (CM), a qual estabelece a conexão entre as propriedades dinâmicas e as condições iniciais do sistema devido à variável estocástica  $p(t)$ . Para uma dada Função Memória, caso venhamos a obter a solução analítica para a transformada de Laplace inversa da Eq. (3.28), imediatamente obtemos a solução analítica para ELG e, por conseguinte, estaremos aptos a estudar a dinâmica dos fenômenos não-markovianos em qualquer instante  $t$ .

## 3.7 Regimes difusivos e a Função Memória

Multiplicando a ELG, Eq. (3.22), por  $p(0)$  e tomando a média sobre o ensemble em equilíbrio, chegamos a

$$\frac{d}{dt} \langle p(0)p(t) \rangle = - \int_0^t \Gamma(t-t') \langle p(0)p(t') \rangle dt' + \langle p(0)\xi(t) \rangle, \quad (3.29)$$

<sup>3</sup>A função  $f(t)$  tem ordem exponencial  $\lambda$  se existir constantes  $M > 0$  e  $\lambda$  para algum  $t_0 \geq 0$ , tal que

$$|f(t)| \leq M \exp(\lambda t), \quad t \geq t_0.$$

onde o último termo é igual a zero devido à condição (3.24). A partir da Eq. (3.29) e da média sobre o ensemble da ELG, multiplicada por  $\langle p(0) \rangle$ , obtemos

$$\frac{d}{dt} [\langle p(0)p(t) \rangle - \langle p(0) \rangle \langle p(t) \rangle] = - \int_0^t \Gamma(t-t') [\langle p(0)p(t') \rangle - \langle p(0) \rangle \langle p(t') \rangle] dt',$$

ou simplesmente

$$\frac{d}{dt} C_p(t) = - \int_0^t \Gamma(t-t') C_p(t') dt'. \quad (3.30)$$

Tomando a transformada de Laplace da expressão acima,

$$\tilde{C}_p(z) = \frac{C_p(0)}{z + \tilde{\Gamma}(z)} = C_p(0) \tilde{R}(z). \quad (3.31)$$

Aplicando a transformada de Laplace inversa,

$$R(t) = \frac{C_p(t)}{C_p(0)}. \quad (3.32)$$

A última expressão corresponde à correlação de  $p(t)$  normalizada, como vimos na Seção 2.4, a qual descreve a relaxação dos sistema às condições iniciais. Note, entretanto, que  $R(0) = C_p(0)/C_p(0) = 1$ .

Pela definição da transformada de Laplace, Eq. (3.25), podemos escrever  $\tilde{C}_p(0)$  como sendo

$$\tilde{C}_p(0) = \lim_{z \rightarrow 0} \tilde{C}_p(z) = \int_0^\infty C_p(t) dt. \quad (3.33)$$

A partir das Eqs. (3.20), (3.31) e (3.33), chegamos a

$$D = \lim_{z \rightarrow 0} \frac{C_p(0)}{m^2} \frac{1}{z + \tilde{\Gamma}(z)} = \frac{C_p(0)}{m^2 \tilde{\Gamma}(0)}. \quad (3.34)$$

Com isso, podemos relacionar  $\tilde{\Gamma}(0)$  com o tipo de difusão sofrido por um dado sistema. Comparando esse resultado à Eq. (3.18), temos que

$$\tilde{\Gamma}(0) = \begin{cases} \infty & , \text{ Subdifusão.} \\ cte \neq 0 & , \text{ Difusão Normal.} \\ 0 & , \text{ Superdifusão.} \end{cases} \quad (3.35)$$

Portanto, conhecendo a Função Memória, podemos prever em qual regime difusivo um sistema se encontra. Esse resultado, obtido primeiramente por Morgado *et al.* [14], demonstra a independência no processo de tipificação dos fenômenos difusivos com as correlações de longo alcance [82], podendo existir sistemas altamente correlacionados possuindo difusão normal, desde que a integral da Função Memória em todo o tempo convirja para um valor não nulo.

Das expressões (3.18), (3.19) e (3.20) obtém-se

$$D \sim t^{\alpha-1}. \quad (3.36)$$

Utilizando a relação entre  $D$  e a Função Memória, Eq. (3.34), tal que

$$D = \lim_{z \rightarrow 0} \frac{C_p(0)}{m^2 \tilde{\Gamma}(z)} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{C_p(0)}{m^2 \int_0^t \Gamma(t') dt'},$$

e fazendo uso da Eq. (3.36), chegamos a

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

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

$$\lim_{z \rightarrow 0} \tilde{\Gamma}(z) \simeq cz^\nu, \quad (3.37)$$

onde  $c$  é uma constante de proporcionalidade adimensional e

$$\alpha = \nu + 1. \quad (3.38)$$

A última expressão permite estabelecer uma classificação direta da difusão a partir da memória [14]. Esse resultado é de fundamental importância e vem sendo usado na literatura em diversas situações, como p.ex., motores moleculares [83], processos de crescimento [84], entre outros [85, 86, 87].

### 3.7.1 Regimes superdifusivos

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

A partir do TVF, Eq. (3.26), obtemos

$$\lim_{t \rightarrow \infty} R(t) = \lim_{z \rightarrow 0} z \tilde{R}(z) = \lim_{z \rightarrow 0} \frac{z}{z + \tilde{\Gamma}(z)}. \quad (3.39)$$

Essa relação, entretanto, pode ser reescrita como sendo

$$\lim_{t \rightarrow \infty} R(t) = \lim_{z \rightarrow 0} \frac{1}{1 + \frac{\tilde{\Gamma}(z)}{z}}. \quad (3.40)$$

A partir da Eq. (3.37), obtém-se

$$\lim_{z \rightarrow 0} \frac{\tilde{\Gamma}(z)}{z} \simeq bz^{\nu-1}, \quad (3.41)$$

onde  $b$  é uma constante de proporcionalidade. De modo geral, os processos de superdifusão passam a ser classificados como [15]:

**Sub-balístico**

Nesse caso  $0 < \nu < 1$ , tal que

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

implicando em um regime onde  $R(t \rightarrow \infty) = 0$ , *i.e.* no equilíbrio o sistema estará desvinculado de suas condições iniciais inerentes a  $p(t)$ . Observe que a CM também é assegurada nos regimes subdifusivo e de difusão normal; basta utilizar  $\tilde{\Gamma}(z \rightarrow 0)$ , Eq. (3.35), na Eq. (3.39).

**balística**

Nesse caso  $\nu = 1$ , tal que

$$\lim_{z \rightarrow 0} \frac{\tilde{\Gamma}(z)}{z} = b. \quad (3.42)$$

Para o regime balístico, entretanto,

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

Isso representa a violação da CM, que discutiremos melhor na Seção 3.9. Para valores  $\nu \sim 1$  o processo de relaxação pode ser muito lento. Além disso, o valor máximo assumido por  $\nu$  é 1 [39].

**3.8 Teorema de Flutuação-Dissipação Generalizado**

Considere um sistema físico isolado, composto por partículas brownianas interagindo com as partículas de um suposto reservatório térmico, inicialmente em equilíbrio térmico. Nesse caso, torna-se necessário impor uma condição apropriada sobre o ruído estocástico  $\xi(t)$  tal que o sistema permaneça em equilíbrio. Com isso, todas quantidades físicas devem permanecer praticamente constantes, com valores médios iguais, de modo que a energia média total será uma constante e poderá ser representada através do momento quadrático médio.

Supondo uma partícula browniana em equilíbrio com seu reservatório térmico, podemos dizer que

$$\langle p^2(t) \rangle = \langle p^2(0) \rangle = \langle p^2 \rangle_{eq}, \quad (3.43)$$

onde a quantidade  $\langle p^2 \rangle_{eq}$  está associada à temperatura do banho através do Teorema da Equipartição de Energia. Além disso, a Eq. (3.43) implica na Condição de Estacionaridade

$$\frac{d\langle p^2(t) \rangle}{dt} = 0 \quad \text{com } t \geq 0, \quad (3.44)$$

em virtude do valor médio de  $p^2(t)$  ser constante no tempo.

Aqui, obteremos o Teorema de Flutuação-Dissipação Generalizado (TFDG)<sup>4</sup> a partir da solução da ELG, Eq. (3.27), que a reescrevemos como sendo

$$p(t) = p(0)R(t) + \int_0^t R(t-t')dw(t'), \quad (3.45)$$

onde  $w$ , proveniente de

$$dw(t) = \xi(t)dt,$$

é um processo estocástico correlacionado com incrementos estacionários. Podemos reescrever também a relação de  $R(t)$  como uma equação de Voltera, dividindo a Eq. (3.30) por  $C_p(0)$  e lançando mão da Eq. (3.32),

$$\frac{dR(t)}{dt} = - \int_0^t R(t')\Gamma(t'-t'')dt'. \quad (3.46)$$

Elevando a Eq. (3.45) ao quadrado e calculando a média sobre o ensemble, temos que

$$\langle p^2(t) \rangle = \langle p^2(0) \rangle R^2(t) + g(t), \quad (3.47)$$

onde

$$g(t) = \int_0^t \int_0^t R(t')R(t'') \langle dw(t')dw(t'') \rangle. \quad (3.48)$$

Obtém-se a última expressão usando a hipótese de que o ruído não é correlacionado com a condição inicial, condição (3.24). Então,

$$\int_0^t R(t-t')dw(t') = \int_0^t R(t')dw(t-t') = \int_0^t R(t')dw(t'), \quad (3.49)$$

onde  $dw$  é o incremento estacionário, o qual nos permite escrever  $dw(t-t') \stackrel{d}{=} dw(t')$ , onde o símbolo  $\stackrel{d}{=}$  denota a igualdade em distribuições de probabilidade. Devido a essa estacionaridade, espera-se que a correlação desse processo seja uma função temporalmente dependente, dada por

$$\langle dw(t')dw(t'') \rangle = \phi(t-t')dt'dt'', \quad (3.50)$$

<sup>4</sup>Outras discussões sobre esse resultado podem ser encontradas em nosso trabalho [88].

onde  $\phi$  é uma função par. Substituindo a equação acima na Eq. (3.48) e usando a simetria temporal de  $\phi$ , obtemos

$$g(t) = \int_0^t \int_0^{t'} R(t')R(t'')\phi(t' - t'')dt' dt''. \quad (3.51)$$

Então, tomando a derivada da Eq. (3.47), com  $g(t)$  dado pela Eq. (3.51),

$$\langle p^2 \rangle_{eq} R(t) \frac{dR(t)}{dt} + R(t) \int_0^t R(t')\phi(t - t')dt' = 0. \quad (3.52)$$

A partir da Eq. (3.46), podemos substituir o termo  $dR/dt$  na expressão acima pelo termo integral, resultando em

$$R(t) \int_0^t R(t') [\phi(t - t') - \langle p^2 \rangle_{eq} \Gamma(t - t')] dt' = 0, \quad (3.53)$$

que é bem definida para todo  $t$  e  $R(t)$ . Isso implica que

$$\phi(t) = \langle p^2 \rangle_{eq} \Gamma(t). \quad (3.54)$$

A partir da função  $\phi$  obtida acima, finalmente podemos escrever o TFDG como

$$\langle dw(t)dw(t'') \rangle = \langle p^2 \rangle_{eq} \Gamma(t' - t'')dt' dt'', \quad (3.55)$$

ou simplesmente

$$\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = \langle p^2 \rangle_{eq} \Gamma(t - t'), \quad (3.56)$$

A última equação mostra que o TFDG é relativo ao valor médio de equilíbrio  $\langle p^2 \rangle_{eq}$ . De fato, a condição sobre a correlação de ruído é muito importante para o balanço de energia do sistema em equilíbrio térmico. É interessante notar que esse formalismo não mostra como o sistema evolui para o equilíbrio. Mais adiante, Seção 4.5, abordaremos melhor esse problema.

### 3.9 Violação de mistura, ergodicidade e TFDG

Vimos na demonstração do TDFG a necessidade de verificar qual é o valor para  $\langle p^2(t) \rangle$ , Eq. (3.43). Naquela ocasião, associamos essa grandeza ao Teorema de Equipartição da Energia e, assim, demonstramos o TFDG. Agora, faremos alusão ao cálculo da evolução temporal para o momento linear quadrático médio, desenvolvido primeiramente por Costa *et al.* [89] e, por conseguinte, faremos a conexão com a CM e a Hipótese Ergódica (HE).

A partir das Eqs. (3.47) e (3.48), temos que

$$\langle p^2(t) \rangle = \langle p^2(0) \rangle R^2(t) + \langle p^2 \rangle_{eq} \int_0^t \int_0^t \Gamma(t' - t'') R(t') R(t'') dt' dt''. \quad (3.57)$$

Em virtude desse resultado ser geral e fundamental para os demais resultados, iremos resolver a integral dupla que aparece em (3.57). Colocando em evidência os termos a serem integrados em  $dt''$ ,

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

podemos reescrever o resultado acima como sendo

$$\int_0^t R(t') \left[ \int_0^{t'} \Gamma(t' - t'') R(t'') dt'' \right] dt' + \int_0^t R(t') \left[ \int_{t'}^t \Gamma(t' - t'') R(t'') dt'' \right] dt'. \quad (3.58)$$

Invertendo a ordem de integração do último termo, temos que

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

Sendo a memória uma função par, é fácil ver que os dois termos de (3.58) são idênticos.

Então,

$$\int_0^t \int_0^t \Gamma(t' - t'') R(t') R(t'') dt' dt'' = 2 \int_0^t R(t') \left[ \int_0^{t'} \Gamma(t' - t'') R(t'') dt'' \right] dt'. \quad (3.59)$$

Substituindo a Eq. (3.32) na última expressão, obtém-se

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

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

$$\langle p^2(t) \rangle = \langle p^2(0) \rangle R^2(t) + \langle p^2 \rangle_{eq} [1 - R^2(t)]. \quad (3.60)$$

Esse resultado é deveras significativo, pois a partir dele podemos melhor avaliar a evolução temporal do momento quadrático médio.

Como já discutimos no Segundo Capítulo, para que o sistema atinja o equilíbrio termodinâmico, tomamos o limite  $t \rightarrow \infty$  aplicado à Eq. (3.60), obtendo

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle p^2(t) \rangle = \langle p^2 \rangle_{eq} + \left[ \lim_{t \rightarrow \infty} R(t) \right]^2 \left[ \langle p^2(0) \rangle - \langle p^2 \rangle_{eq} \right] \quad (3.61)$$

Para que a HE seja satisfeita, Eq. (2.32), primeiramente devemos ter que a CM também seja, *i.e.*

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

Vimos na Seção 3.7 que em todos os regimes difusivos  $R(t \rightarrow \infty) = 0$ ; exceto para o caso balístico, em que (Eq. (3.42))

$$\lim_{t \rightarrow \infty} R(t) = \kappa \neq 0, \quad (3.62)$$

com  $\kappa$  sendo uma constante finita. Portanto, havendo a violação da CM. Supondo inicialmente o sistema fora do equilíbrio, *i.e.*  $\langle p^2(0) \rangle \neq \langle p^2 \rangle_{eq}$ , a partir das Eqs. (3.61) e (3.62), vê-se que a média de  $p^2(t)$  no limite  $t \rightarrow \infty$  é diferente da média sobre o ensemble no equilíbrio. Conseqüentemente, a HE é violada. Dito de outra forma, para uma dada energia, uma distribuição de equilíbrio não será alcançada apenas pelas considerações do espaço de fase, visto que nem todos os estados estão acessíveis, havendo assim uma restrição ao movimento nesse espaço.

A partir das Eqs. (3.37) e (3.39),  $R(t \rightarrow \infty) \neq 0$  para  $\nu \geq 1$  e – portanto – a CM não é válida. Para  $\nu = -1$ , conforme vimos na Seção 3.5, temos que  $\alpha = 0$ . Nesse caso, podemos escrever

$$\tilde{\Gamma}(z) = \frac{k_0}{z}, \quad (3.63)$$

onde  $k_0$  é uma constante de proporcionalidade. A transformada de Laplace inversa nos dá  $\Gamma(t) = k_0$ . Note que um valor constante para a Função Memória produz um termo de oscilador harmônico o qual restringe o movimento da partícula a uma região bem localizada, de modo que não há fenômeno de difusão. Além disso, a partir da Eq. (3.28), temos que

$$R(t) = \cos\left(\sqrt{k_0 t}\right).$$

Podemos ver que essa função de correlação possui um tempo de relaxação infinito, e – por conseguinte – a CM e a HE são violadas. Em conseqüência desses fatos, a CM e a HE somente serão asseguradas em processos difusivos para  $-1 < \nu < 1$ , que corresponde a  $0 < \alpha < 2$ .

### 3.10 Comportamento não-exponencial

Existe um grande número de fenômenos onde o sistema não relaxa imediatamente para o equilíbrio. Esses fenômenos apresentam relaxação mais comumente descrita por funções tipo lei de potência  $(t/\tau_{\nu-1})^{\nu-1}$  ou exponencial esticada  $\exp[-(t/\tau)^{1-\nu}]$ , de modo que o estudo de processos anômalos de relaxação tem gerado resultados com características similares àquelas encontradas em sistemas com difusão anômala, como p.ex. em sistemas coloidais super-resfriados [90], vidros e gases [91, 24, 92, 93], proteínas hidratadas [94], crescimento [95], redes de vórtices desordenadas em supercondutores [4] e plasmas [96].

Existem dois métodos principais de caracterização dessas relaxações: a abordagem de derivadas fracionárias [97, 98, 99] e o método de recorrência de Lee [100] aplicado à Equação de Mori [101]. Aqui, apresentaremos um formalismo alternativo para calcular a função de correlação em processos difusivos descritos pela ELG<sup>5</sup>.

Para um sistema descrito pela ELG, Eq. (3.22), a evolução depende do ruído o qual conduz a partícula browniana. Considerando um banho térmico composto por osciladores harmônicos, podemos escrever o ruído como [14]

$$\xi(t) = \frac{1}{\sqrt{2k_B T}} \int \sqrt{\rho_r(\omega)} \cos(\omega t + \varphi(\omega)) d\omega, \quad (3.64)$$

onde  $\rho_r$  é a densidade espectral do ruído e  $\varphi$  é uma função aleatória de fases, definida no intervalo  $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ . Um estudo sistemático sobre densidade espectral [16] tem demonstrado que ela apresenta um papel fundamental na descrição de processos estocásticos. Segue desse estudo que, para analisarmos qualquer regime difusivo, a condição dada pela Eq. (3.37) pode ser reescrita de uma forma mais geral:

$$\tilde{\Gamma}(z) \sim \tau_\nu^{\nu-1} z^\nu, \quad (3.65)$$

onde  $\tau_\nu$  é o tempo transiente.

Por sua vez, a Função Memória  $\Gamma(t)$  pode ser facilmente obtida através do TFDG, Eq. (3.56),

$$\Gamma(t) = \int \rho_r(\omega) \cos(\omega t) d\omega, \quad (3.66)$$

de tal forma que a média anula os termos aleatórios, resultando que a Função Memória é uma função par determinística. No entanto, a transformada de Laplace da memória,  $\tilde{\Gamma}(z)$ , é uma função ímpar em  $z$ ; conseqüentemente,  $\tilde{R}(z)$  também é uma função ímpar em  $z$ . Isso implica que a transformada de Laplace inversa  $R(t)$  é uma função par de  $t$ ,

$$R(-t) = R(t). \quad (3.67)$$

Assim, para estudarmos processos de relaxação, torna-se necessário conhecer  $R(t)$ , que pode ser calculado analiticamente em alguns casos restritos e, de modo geral, numericamente. De fato, considerando a simetria de reversão temporal [103] e a discussão acima, resulta que a função de correlação deve ser par.

Vamos expor agora a condição sob a qual é possível se obter um decaimento tipicamente exponencial, que ocorre em certas circunstâncias para a difusão normal. De modo

<sup>5</sup>Outras discussões podem ser encontradas em dois de nossos trabalho de revisão [17, 102].

geral, temos que a fricção é dada por

$$\begin{aligned}
\gamma &= \lim_{z \rightarrow 0} \tilde{\Gamma}(z) = \lim_{z \rightarrow 0} \int_0^{\infty} \exp(-zt) \Gamma(t) dt \\
&= \lim_{z \rightarrow 0} \int_0^{\infty} \rho_r(\omega) \int_0^{\infty} \exp(-zt) \cos(\omega t) dt d\omega \\
&= \int_0^{\infty} \rho_r(\omega) \lim_{z \rightarrow 0} \frac{z}{z^2 + \omega^2} d\omega = \frac{\pi}{2} \rho_r(0).
\end{aligned} \tag{3.68}$$

Conseqüentemente, a fricção na ELN não é nada mais que a densidade espectral para baixos modos. Advêm desse resultado que a condição dada pela Eq. (3.65) para determinar o expoente  $\alpha$ , Eq (3.38), nos permite escrever a densidade espectral de ruído no limite  $\omega \rightarrow 0$  como sendo

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \rho_r(\omega) \approx \omega^{\beta_D}, \tag{3.69}$$

de modo que,

$$\nu = \begin{cases} \beta_D, & \beta_D < 1 \\ 1, & \beta_D \geq 1 \end{cases}. \tag{3.70}$$

Esse resultado nos mostra que a densidade espectral de ruído descrita na forma de lei de potência pode produzir somente difusões na região  $0 < \alpha \leq 2$ . Portanto, movimentos difusivos além do balístico não são permitidos.

A partir dos resultados obtidos nas Seções anteriores, é previsível que a correlação para a difusão balística não venha a decair exponencialmente para o equilíbrio. Além do caso balístico, veremos a seguir que qualquer regime anômalo de difusão pode ser representado por um decaimento não-exponencial. Recentemente, Vainstein *et al.* [16] demonstraram que, mesmo para difusão normal, é possível mostrar a existência de pelo menos três escalas temporais de relaxação. Para uma Função Memória par arbitrária, o sistema pode assumir um comportamento mais complexo, o qual requer uma descrição detalhada sobre os processos de relaxação. A maioria dos sistemas que violam ergodicidade apresentam algum tipo de dinâmica lenta. Por exemplo, Mukamel *et al.* [104] mostraram que sistemas de Ising com interações de longo alcance exibem um tempo de relaxação que diverge logaritmicamente com o tamanho do sistema.

A partir das Eqs. (3.28) e (3.65), obtemos através da transformada de Laplace inversa

$$R(t) \sim E_{1-\nu} \left[ - \left( \frac{t}{\tau_\nu} \right)^{1-\nu} \right], \tag{3.71}$$

que é uma aproximação válida para  $t > \tau_D = \omega_D^{-1}$ , onde  $\omega_D$  é uma frequência de corte de

Debye. Aqui,  $E_\lambda(t)$  é a função de Mittag-Leffler [105, 97, 106], definida pela série

$$E_\lambda(t) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{t^k}{\Gamma(\lambda k + 1)}, \quad (3.72)$$

onde  $\Gamma(t)$  é a função Gama. Para  $\lambda$  inteiro, temos alguns valores de Mittag-Leffler:  $E_0(t) = 1/(1-t)$ ,  $E_1(t) = \exp(t)$  e  $E_2(t) = \cosh(\sqrt{t})$ . Dessa forma, a função de Mittag-Leffler [105, 97] apresenta um comportamento transiente que vai desde uma exponencial esticada para tempos curtos,

$$E_{1-\nu} \left[ - \left( \frac{t}{\tau_\nu} \right)^{1-\nu} \right] \sim \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau_\nu} \right)^{1-\nu} \right], \quad (3.73)$$

até uma lei de potência inversa para tempos longos,

$$E_{1-\nu} \left[ - \left( \frac{t}{\tau_\nu} \right)^{1-\nu} \right] \sim \left( \frac{t}{\tau_{\nu-1}} \right)^{\nu-1}. \quad (3.74)$$

Essa última expressão representa  $\nu$  no intervalo  $(0, 1)$ , onde obtemos uma constante de difusão infinita, a qual retrata os regimes superdifusivos [14]. Para  $\nu = 0$ , a função de Mittag-Leffler é a função exponencial e, nesse caso,  $\tau_0 = \tau^*$ . Os casos limites correspondem a  $\nu = 1$  e  $\nu = -1$ . Nesse último caso, vimos na seção anterior que  $\tilde{\Gamma}(z) = k_0/z$  e  $R(t) = \cos(\sqrt{k_0 t})$ , que está de acordo com  $E_2(t)$  no caso em que o argumento é negativo. Como vimos naquela ocasião, não há difusão.

Podemos representar os demais regimes difusivos assumindo uma densidade espectral na forma [14]

$$\rho_r(\omega) = \begin{cases} \frac{2\gamma}{\pi} \left( \frac{\omega}{\omega_D} \right)^{\beta_D}, & \omega < \omega_D \\ 0, & \omega > \omega_D \end{cases}. \quad (3.75)$$

A partir dessa expressão é possível obter a Função Memória [14, 15] lançando mão da transformada de Laplace. Partindo da Eq. (3.75) com  $\nu = \beta_D = 0$  e  $\omega_D$  finito, a difusão será normal, embora o ruído seja colorido. Utilizando esse ruído na Eq. (3.66) obtém-se

$$\Gamma(t) = \frac{2\gamma \sin(\omega_D t)}{\pi t}. \quad (3.76)$$

Aplicando a transformada de Laplace, chegamos a

$$\tilde{\Gamma}(z) = \frac{2\gamma}{\pi} \arctan \left( \frac{\omega_D}{z} \right), \quad (3.77)$$

que corresponde ao mesmo tipo de memória que aparece em modelos de gás de elétrons [107]. Na escala de tempos curtos, dada por  $t \ll \tau_D$ , o primeiro termo na expansão Eq. (3.73) é

$$R(t) \sim \cos(\omega_0 t), \quad (3.78)$$

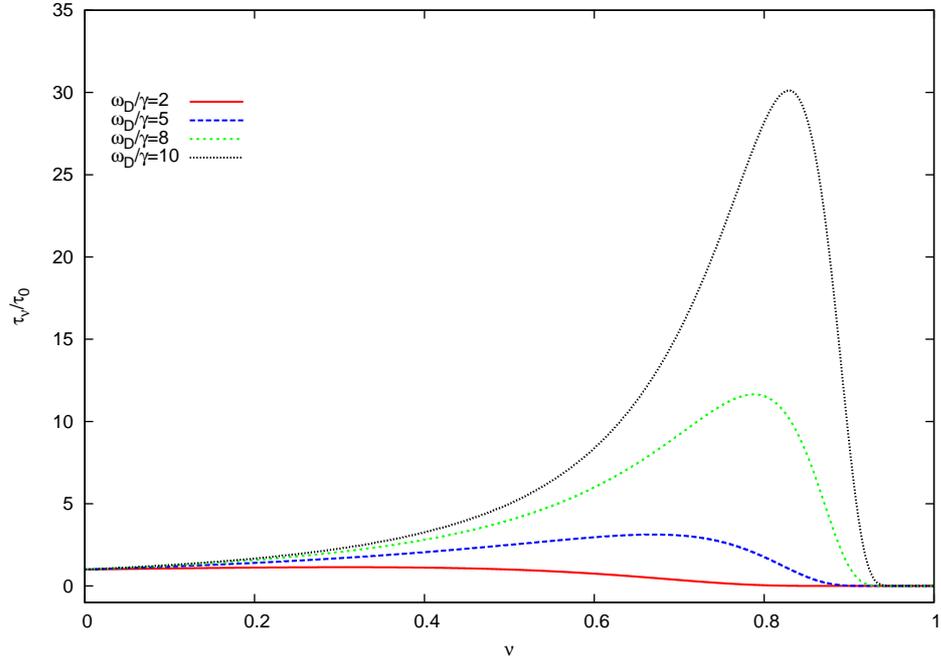


Figura 3.2: Gráfico do tempo transiente  $\tau_\nu$  em função do índice  $\nu$  para valores  $\omega_D/\gamma$  igual a 2, 5, 8 e 10. Note que o crescimento do ponto de máximo se dá a medida que a razão  $\omega_D/\gamma$  aumenta.

onde  $\omega_0 = \sqrt{\Gamma(0)}$ . Nesse caso particular,  $\Gamma(0) = 2\gamma\omega_D/\pi$  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  $\tilde{\Gamma}(z) \sim \tilde{\Gamma}(0) = \gamma$ . Portanto, da Eq. (3.28) obtém-se  $R(t) \sim \exp(-t/\tau_0)$ , com  $\tau_0 = \gamma^{-1}$ . Esse resultado é equivalente ao obtido da ELN, que pode ser obtido a partir do caso limite  $\omega_D \rightarrow \infty$ .

Para difusão anômala, a partir da relação para tempos curtos, Eq. (3.73), o primeiro termo na expansão leva a um resultado idêntico à Eq. (3.78), porém com

$$\omega_\nu^2 = \frac{2}{\pi} \frac{\gamma\omega_D}{1+\nu}, \quad (3.79)$$

de modo que, quanto maior for o valor de  $\nu$ , mais lenta será a relaxação. Assim, a partir das Eqs. (3.73) e (3.79) os tempos transientes são dados por

$$\tau_\nu = \tau_0 \left[ \left( \frac{\gamma}{\omega_D} \right)^\nu \sec\left(\frac{\pi\nu}{2}\right) \right]^{1/\nu-1}, \quad (3.80)$$

que correspondem a tempos transientes para a transição do comportamento de uma exponencial esticada ao comportamento de lei de potências.

Na Fig. (3.2) nós apresentamos o tempo transiente  $\tau_\nu$  em função de  $\nu$  para vários valores de  $\omega_D/\gamma$ . Para a distribuição normal,  $\tau_0 = 1/\gamma$ , o tempo transiente é equivalente

ao tempo de relaxação. Note que o máximo aumenta com  $\omega_D/\gamma$ . Para uma ampla faixa de ruídos ( $\omega_D/\gamma \gg 1$ ), o tempo transiente torna-se muito mais intenso quando  $\nu$  se aproxima de  $\nu = 1$ .

Para uma ampla faixa de densidade espectral de ruído,  $\gamma/\omega_D < 1$ , e intervalos de tempos suficientemente longos  $t > \gamma^{-1}$  é possível decompor a Eq. (3.46) para obter um decaimento exponencial na forma  $R(t) = \exp(-\gamma t)$ , que conduzirá o sistema ao equilíbrio, tal que  $R(t \rightarrow \infty) \rightarrow 0$ .

Muitas das situações experimentais onde os processos de relaxação anômala estão presentes surgem em estruturas complexas, não-lineares e em estado fora do equilíbrio, tais que o balanceamento detalhado não é assegurado. Bons exemplos podem ser encontrados em gases super-resfriados [108] e em sistemas vítreos [109, 110]. Esses sistemas aparentemente não possuem uma solução analítica trivial. Por outro lado, os processos difusivos podem apresentar uma solução bastante representativa para os valores médios, auxiliando na interpretação e obtenção das propriedades daqueles sistemas.

## Capítulo 4

# Segunda Lei da Termodinâmica e não-gaussianização em difusão balística

### 4.1 Introdução

A Difusão Balística (DB) é um fenômeno limite o qual está na fronteira entre os processos estocásticos descritos pela ELG e os processos hidrodinâmicos [111]. Do ponto de vista da física estatística, a DB tem apresentado algumas propriedades surpreendentes, como a violação da Condição de Mistura (CM), Hipótese Ergódica (HE) e do TFDG [15, 112].

A violação da HE, assim como do TFDG, tem sido amplamente discutida nos últimos anos em diversos sistemas [113, 114, 16], incluindo sistemas dinâmicos ativados [112]. Nesse contexto, é importante estar seguro de quais leis e formalismos podemos contar quando se trata de fenômenos limites.

A necessidade de descrever a DB se deve principalmente à evolução da nanociência que, cada vez mais, vem se utilizando de dispositivos caracterizados por esse tipo de transporte. Exemplos de DB são encontrados nos estudos sobre: ruídos eletrônicos em sistemas de baixa dimensionalidade, em particular condutores mesoscópicos, que apresentam um regime balístico mediante a injeção de um fluxo de elétrons com uma distribuição de Poisson [112], na presença de interações coulombianas de longo alcance; motores moleculares [115, 116], que se assemelha ao mecanismo de um dispositivo tipo escape, observado em relógios, e que é obtido sujeitando uma partícula clássica a um potencial unidimensional composto de

dois componentes espacialmente periódicos e idênticos, sendo que um deles é externamente dirigido por uma força aleatória; fios quânticos [11] e nanotubos de carbono [12] cuja estrutura residual e/ou a desordem química, presentes na composição desses dispositivos, não afetam o movimento das partículas (elétrons). Nesse último caso, foi demonstrado que a propagação de elétrons em nanotubos de carbono é caracterizada por um regime balístico largamente livre de dispersão, sobre distâncias de milhares de átomos [117, 118].

Neste Capítulo, apresentaremos um dos principais resultados desta tese, o qual pode ser encontrado na Ref. [119]. Além do conceito de temperatura efetiva, demonstraremos que todos regimes difusivos  $0 < \alpha < 2$  podem ser descritos através de uma FDP de probabilidades gaussianas de variável dinâmica, independente das condições iniciais. Para o transporte balístico, entretanto, demonstraremos que um processo não-gaussiano ocorrerá sempre que as condições iniciais forem não-gaussianas; conseqüentemente o Teorema do Limite Central (TLC) não poderá ser aplicado. Demonstraremos ainda que a entropia cresce, porém sem alcançar um máximo global, que significa que o sistema não atinge um equilíbrio termodinâmico. As demonstrações desses resultados são gerais, sendo válidas desde que a densidade espectral de ruído seja definida como uma função par e não-negativa.

## 4.2 Corrente residual

A partir da média sobre o ensemble da solução da ELG, Eq. (3.27), obtemos que

$$\langle p(t) \rangle = \langle p(0) \rangle R(t) \quad (4.1)$$

Esse resultado é muito importante desde que o sistema tenha um conjunto inicial de valores tal que  $\langle p(0) \rangle \neq 0$ . Isso implica que, na violação da CM, a corrente efetiva  $J_{ef}(t)$  assume um valor de equilíbrio não nulo:

$$J_{ef}(t \rightarrow \infty) = J_0 R(t \rightarrow \infty) = \frac{J_0}{1+b}, \quad (4.2)$$

onde  $J_0 = \langle p(0) \rangle$ . Note que, nos demais regimes difusivos a corrente cessa no equilíbrio termodinâmico, ou seja,  $J_{ef}(t \rightarrow \infty) = 0$ .

A estacionaridade dessa corrente pode ser verificada através de

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} J_{ef}(t) = \lim_{z \rightarrow 0} z \left[ z \tilde{R}(z) - 1 \right] J_0.$$

Substituindo a Eq. (3.28) na expressão acima e considerando a relação (3.37), obtemos que

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} J_{ef}(t) = 0.$$

Portanto, a corrente do sistema decai para um estado estacionário até um valor  $J_{eq}$ , persistindo indefinidamente nessa situação, mesmo na ausência de campos externos, como em um supercondutor ou superfluido. Entretanto, a corrente efetiva  $J_{ef}$  pode ser muito pequena quando comparada à  $J_0$ , dependendo apenas do valor de  $b$  (ver Eq. (3.42)).

## 4.3 Segunda Lei da Termodinâmica

### 4.3.1 Temperatura efetiva

Em um sistema em equilíbrio, a temperatura influencia não apenas as médias das propriedades do sistema, tais como a pressão ou a sua densidade, mas também controla as flutuações em torno de um valor médio. No entanto, em sistemas desordenados fora do equilíbrio, a temperatura não é bem definida e as flutuações podem ser de origem não-térmica. A idéia de uma temperatura efetiva é muito útil nesse caso, podendo controlar certas propriedades reológicas<sup>1</sup>, além da dinâmica de processos de relaxação lenta.

Ao inserir um suposto termômetro em um sistema [120], o ruído atua como uma bomba de energia sobre ele. Isso ocorre devido às irregularidades das colisões moleculares, as quais também conduzem as partículas brownianas. Por outro lado, essas partículas sentem a presença do termômetro como uma pequena perturbação, de modo a interferir no valor médio e na correlação do ruído. Por conseguinte, o ruído responde ao termômetro, tendendo a decrescer sua energia devido à dissipação, que representa o papel da viscosidade do fluido. Segue então que o termômetro sente as flutuações (através do TFDG) do sistema, além da ação de seu próprio eco sobre o sistema (através de  $R(t)$ ). Esses dois efeitos devem ser tais que eles fornecem a energia correta, que pode ser prevista pelo Teorema de Equipartição de Energia. Sabemos que a temperatura de um dado sistema pode ser medida através do TFDG. No entanto, em situações onde há uma grande quantidade de escalas de tempo, é possível verificar duas temperaturas em uma mesma região; uma devido às partículas brownianas e outra devido ao reservatório térmico. Então, uma forma alternativa de medir essas perturbações e obter uma temperatura efetiva nessa região é através da Função de Relaxação [120].

Em um estado de equilíbrio local, a distribuição de probabilidade se parece plenamente com a distribuição de equilíbrio, exceto para o caso em que ela seja ponderada em

<sup>1</sup>A reologia é o ramo da mecânica dos fluidos que estuda o comportamento deformacional e do fluxo de matéria submetido a tensões, sob determinadas condições termodinâmicas ao longo do tempo. Inclui propriedades como: elasticidade e viscosidade.

ambos os lados pelas quantidades reais do sistema e do banho que estão presentes em um instante  $t$  [121]. Nesse caso, a distribuição de equilíbrio local do sistema browniano será:

$$\rho_{sis,loc}(t) = \frac{P_{sis}(t)}{P_{res}(eq)} \rho_{eq}, \quad (4.3)$$

onde  $\rho_{eq}$  é a distribuição de equilíbrio e a probabilidade do sistema browniano  $P_{sis}(t)$  é dada por

$$P_{sis}(t) = \int \int \int \rho_{sis}(q_{sis}, p_{sis}, T_{sis}; t) dq_{sis} dp_{sis} dT_{sis}. \quad (4.4)$$

Em mecânica estatística, a temperatura efetiva é definida como a temperatura que pode ser inserida na distribuição de Maxwell-Boltzmann para descrever a quantidade relativa de dois níveis de energia (sistema browniano e reservatório térmico) que podem estar em equilíbrio térmico, ou não. Portanto, a distribuição difere da Maxwelliana somente no que se refere à temperatura do reservatório térmico  $T_{res}$ , que é a temperatura esperada para todo o sistema no equilíbrio térmico. Desse modo, podemos substituí-la pela temperatura efetiva  $T_{ef}$  [34]:

$$T_{ef} = T_{res} + c \left\langle \left( \frac{\partial U_{ef}}{\partial q_{sis}} \right)^2 \right\rangle, \quad (4.5)$$

onde  $c$  é uma constante e  $U_{ef}$  é um potencial efetivo que mantém o sistema browniano fora do equilíbrio termodinâmico com o banho. Como vimos na Seção 2.3, podemos escrever um hamiltoniano em termos desse potencial efetivo e, por fim, descrever a distribuição de probabilidade em um estado de equilíbrio local de forma semelhante ao da distribuição de Maxwell-Boltzmann. A partir das Eqs. (3.60) e (4.1) obtemos a variância da variável estocástica  $p(t)$ ,

$$\sigma_p^2(t) = \langle p^2 \rangle_{eq} + R^2(t) \left[ \sigma_p^2(0) - \langle p^2 \rangle_{eq} \right]. \quad (4.6)$$

Então, podemos assumir que  $\sigma_p^2(0) \propto T_0$  para a temperatura inicial da partícula browniana (que podemos considerar como um gás inerte, sem qualquer prejuízo),  $\langle p^2 \rangle_{eq} \propto T_{res}$  para a temperatura do reservatório (em que o referido gás será inserido) e  $\sigma_p^2(t) \propto T_{ef}$  para a temperatura efetiva da partícula num instante  $t$ . Assim, a Eq. (4.6) torna-se

$$\begin{aligned} T_{ef}(t) &= T_0 + [R^2(t) - 1] (T_0 - T_{res}) \\ &= T_{res} + (T_0 - T_{res}) R^2(t). \end{aligned} \quad (4.7)$$

A menos que o sistema já esteja em equilíbrio com o reservatório, note que a violação da CM,  $\lim_{t \rightarrow \infty} R(t) = \kappa$ , implica em o sistema jamais atingir o equilíbrio térmico, *i.e.*  $T_{ef} \neq T_{res}$ , tal que  $T_{ef}$  se mantém em um valor intermediário entre  $T_0$  e  $T_{res}$ .

Alguns autores [112] demonstraram que a violação do TFDG surge como uma consequência natural da eliminação das variáveis rápidas na descrição de processos ativados sob efeito de relaxação lenta. Além disso, eles demonstraram que o conceito de temperatura efetiva de fato caracteriza a magnitude da violação, de modo que  $T_{ef}$  evolui lentamente para a  $T_{res}$  após um tempo suficientemente longo. Esse fenômeno foi primeiramente observado por Kauzmann [108], quando percebeu que a entropia de um líquido super-resfriado pode ser extrapolada abaixo da entropia do sólido cristalino. Nessa estrutura, ele introduziu a temperatura efetiva de modo a evitar um paradoxo, já que um líquido desordenado deve possuir uma entropia maior que um cristal ordenado. Simulações de Monte Carlo aplicadas a troca de spin em redes quadradas com frustração vem sendo realizadas [110, 122], obtendo temperaturas efetivas  $T_{ef} \neq T_{res}$ . Por outro lado, métodos de medição dessas temperaturas efetivas [123, 124], além de tentativas de derivação do TFDG para sistemas inhomogêneos têm sido discutidos na literatura [125, 126, 127]. Nesse sentido, é importante verificar sob quais condições a Segunda Lei da Termodinâmica é assegurada.

Para que o sistema não viole a Segunda Lei da termodinâmica, a variação de entropia no processo deve ser positiva, ou seja, o calor deve fluir do mais quente para o mais frio. Com isso, a condição

$$0 \leq \lim_{t \rightarrow \infty} R^2(t) \leq 1 \quad (4.8)$$

deve ser satisfeita. Para que isso ocorra, é necessário que  $b$  na Eq. (3.42) seja  $b > 0$ .

Para um sistema em contato com um reservatório térmico, a Função Memória pode ser expressa através da Eq. (3.66), tal que o banho térmico possa ser decomposto em um conjunto de osciladores harmônicos [14]. Considerando a Eq. (3.42), derivando a transformada de Laplace da Eq. (3.66) em relação a  $z$  e, em seguida, tomando o limite em que  $z \rightarrow 0$ , obtemos

$$b = \lim_{z \rightarrow 0} \frac{\tilde{\Gamma}(z)}{z} = \lim_{z \rightarrow 0} \int_0^\infty \frac{\rho(\omega)}{z^2 + \omega^2} d\omega = \int_0^\infty \frac{\rho(\omega)}{\omega^2} d\omega \geq 0. \quad (4.9)$$

Esse resultado garante que a Segunda Lei seja assegurada, desde que a densidade espectral seja par e não-negativa.

Observe ainda que o tipo de difusão limita o comportamento de  $\Gamma(t \rightarrow \infty)$ , Eq. (3.37). Para a maioria dos sistemas difusivos, aqueles com expoente de difusão  $0 < \alpha < 2$ , a CM é válida,  $R(t \rightarrow \infty) = 0$ . Nesses casos, é notório que o sistema atinja o equilíbrio com uma temperatura efetiva igual à do reservatório.

### 4.3.2 Entropia

Para o cálculo da variação de entropia, vamos considerar a capacidade calorífica de um gás de partículas  $c_v(T)$ . A capacidade calorífica depende da natureza detalhada do sistema e é dada como uma parte da especificação do sistema. Se a capacidade calorífica de um sistema é conhecida para todas as temperaturas, a variação de entropia ( $\Delta S$ ) pode ser calculada por

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

De modo geral, a função capacidade calorífica assume valores positivos [34], garantindo que a Segunda Lei seja assegurada. No entanto, a entropia não atinge um máximo. Note que o sistema balístico é menos entrópico do que um “gás normal” ( $R(t \rightarrow \infty) = 0$ ), desde que haja uma quantidade  $\Delta S'$ , onde

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

a quantidade de entropia final será

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

A Segunda Lei garante que o sistema evolua de tal modo que sua entropia cresça constantemente e que alcance seu máximo em um estado de equilíbrio. No entanto, o sistema balístico não atinge o equilíbrio global, evoluindo para um regime cuja entropia é menor que a máxima. Em outras palavras, ele atinge um estado em que a fricção efetiva desaparece

$$\gamma = \int_0^\infty \Gamma(t) dt = \lim_{z \rightarrow 0} \tilde{\Gamma}(z) \rightarrow 0 \quad (4.10)$$

e, não havendo dissipação de energia, atinge um máximo local de entropia. De fato, isso não é contrário à Segunda Lei nem à Lei Zero da Termodinâmica. A violação da CM e a HE estabelece que os potenciais termodinâmicos não são minimizados, uma vez que o processo balístico é fortemente correlacionado devido à influência da memória, ou seja, extremamente sensíveis às condições iniciais. Dessa forma, a energia  $T_{res}\Delta S'$  deixa de ser dissipada, mantendo a DB em um estado fora do equilíbrio. Assim, podemos prever que os sistemas balísticos são capazes de formar padrões espontaneamente. Quando a difusão é acoplada às reações químicas (supondo p.ex. um gás balístico reagente), a dinâmica do processo difusivo pode conduzir tanto a padrões espaciais na composição química do gás [128] quanto a padrões em consequência das desordens geradas pelo ruído [129]. De

modo geral, os padrões de formação são observados em sistemas fortemente correlacionados devido à influência da Função Memória. Ademais, as simetrias de suas distribuições sofrem mudanças; em muitos casos havendo a quebra da simetria e, em outros, havendo apenas a alteração do perfil da distribuição. Nas próximas Seções veremos como essa violação da CM é responsável para que a simetria das distribuições sejam preservadas na evolução de qualquer regime difusivo.

## 4.4 Comportamento não-gaussiano

Nesta Seção vamos ampliar o conceito do Teorema do Limite Central (TLC) aplicado às dinâmicas de difusões anômalas e verificaremos que o mesmo não pode ser aplicado ao estudo dos transportes balísticos, no sentido de que a FDP  $\rho(p; t)$  da variável estocástica  $p(t)$  pode evoluir para o limite termodinâmico como uma distribuição não-gaussiana, desde que as condições iniciais sejam não-gaussianas. Veremos ainda que a simetria de uma dada distribuição é preservada, mesmo para uma distribuição inicial par deslocada da origem com qualquer restrição ao seu comportamento. Em outras palavras, caso tenhamos inicialmente uma FDP de Laplace<sup>2</sup>, conforme o sistema evolui, a distribuição adquire um comportamento diferente do inicial, porém simétrico.

A partir do Teorema  $H$  de Boltzmann e da Entropia de Gibbs,

$$S(t) = -k_B \int \rho(p, t) \ln \frac{\rho(p, t)}{\rho_{eq}(p)} dp + S_{eq}, \quad (4.11)$$

onde  $S_{eq}$  é a entropia de equilíbrio, note que o máximo de entropia é obtido para uma distribuição gaussiana [48]. Então, desde que a entropia não seja máxima, a distribuição pode não ser efetivamente uma gaussiana. De fato, para a DB cuja distribuição de probabilidades inicial seja não-gaussiana, o sistema evoluirá na direção de uma gaussiana, entretanto, sem alcançá-la.

Primeiramente, nossos resultados serão descritos a partir das Eqs. (3.60) e (4.1) e das seguintes médias:

$$\langle p^3(t) \rangle = \langle p^3(0) \rangle R^3(t) + 3 \langle p(0) \rangle \langle p^2 \rangle_{eq} [1 - R^2(t)] R(t) \quad (4.12)$$

e

$$\langle p^4(t) \rangle = \langle p^4(0) \rangle R^4(t) + 3 \langle p^2 \rangle_{eq}^2 [1 - R^2(t)]^2 + 6 \langle p^2(0) \rangle \langle p^2 \rangle_{eq} [1 - R^2(t)] R^2(t). \quad (4.13)$$

---

<sup>2</sup>Distribuição de Laplace:  $\rho(p; t) = \frac{1}{2c} e^{-|p(t) - \langle p(t) \rangle|/c}$ , onde  $\sigma^2 = 2c$ .

Essas médias foram obtidas analiticamente a partir da ELG (ver Apêndice A), considerando o ruído como sendo descrito por um banho térmico de osciladores na forma da Eq. (3.66). Conjuntamente com as Eq. (4.1) e (3.60), podemos calcular a obliquidade  $\varsigma(t)$  (*skewness*) e o fator de não-gaussianização  $\eta(t)$  (*kurtosis*) [130]. A obliquidade, que mede o grau de assimetria de uma distribuição, é definida por

$$\varsigma(t) \equiv \frac{\langle p^3(t) \rangle - \langle p(t) \rangle [3\sigma_p^2(t) + \langle p(t) \rangle^2]}{\sigma_p^3(t)}, \quad (4.14)$$

onde  $\sigma_p(t)$  é variância da variável estocástica  $p(t)$ , Eq. (4.6). Substituindo as Eqs. (4.1), (4.6) e (4.12) na expressão acima, obtemos

$$\varsigma(t) = \left[ \frac{\sigma_p(0)}{\sigma_p(t)} \right]^3 \varsigma(0) R^3(t). \quad (4.15)$$

O indicador não-gaussiano unidimensional [131, 132], definido como

$$\eta(t) \equiv \frac{\langle p^4(t) \rangle}{3 \langle p^2(t) \rangle^2} - 1, \quad (4.16)$$

determinará se uma distribuição será gaussiana, ou não; se  $\rho(p; t)$  for gaussiana, então  $\eta(t)$  deve ser nulo, do contrário,  $\eta(t) \neq 0$ , será não-gaussiano. Substituindo (3.60) e (4.13),

$$\eta(t) = \left[ \frac{\langle p^2(0) \rangle}{\langle p^2(t) \rangle} \right]^2 \eta(0) R^4(t). \quad (4.17)$$

As equações (4.15) e (4.17) são importantes resultados, desde que seja explícita a dependência com as condições iniciais. Além disso esse resultado é válido para todos os tipos de regimes difusivos. Uma vez que a CM esteja assegurada, a distribuição será simétrica e gaussiana ( $\varsigma(t \rightarrow \infty) = \eta(t \rightarrow \infty) = 0$ ), além de atingir o máximo de entropia, independentemente de suas condições iniciais. Se o valor inicial da obliquidade  $\varsigma(0)$  for nulo então a distribuição sempre será simétrica. Em outras palavras, a dinâmica preserva a simetria por todo o movimento. De modo análogo, se a distribuição inicial for gaussiana, então a final também será. Finalmente, temos a situação em que a distribuição inicial é não-gaussiana ( $\eta(0) \neq 0$ ) e a CM não é assegurada. Nesse caso,  $\eta(t \rightarrow \infty) \neq 0$ , e a distribuição é não-gaussiana.

Sistemas que apresentam DB são fortemente correlacionados, implicando em uma dependência entre as variáveis estocásticas  $p(t)$ , devido a ação da memória durante a evolução do sistema. Com isso, relaxamos uma das condições do Teorema do Limite Central (TLC), *i.e.* a condição de independência das variáveis estocásticas, e demonstramos que o

transporte balístico vai para uma distribuição não-gaussiana desde de que inicialmente a distribuição seja não-gaussiana. Apesar da difusão anômala na faixa  $0 < \alpha < 2$  ser correlacionada, as correlações não são fortes o suficiente, de tal modo que o TLC prevalece e podemos impor a relaxação na condição de variáveis independentes, levando em conta, portanto, a condição de irreversibilidade (ou CM).

## 4.5 TFDG fora do equilíbrio para sistemas estacionários

Para que possamos obter um TFDG para processos que alcançam um estado estacionário, porém analisando-os em situações fora do equilíbrio, devemos assumir que

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle p^2(t) \rangle = \langle p^2 \rangle_{eq}. \quad (4.18)$$

Essa relação prevê um comportamento gaussiano para tempos suficientemente longos, tal que o sistema evolua em direção a um estado estacionário.

Tanto o ruído estocástico quanto o termo dissipativo da ELG possuem a mesma origem, em consequência das colisões intermoleculares. Como no caso de um sistema isolado em equilíbrio térmico, uma relação entre o ruído estocástico e o termo dissipativo podem ser representados pela Eq. (3.56). Desse modo, propomos que

$$\langle dw(t')dw(t'') \rangle = \Xi \Gamma(t' - t'') dt' dt'', \quad (4.19)$$

onde  $\Xi$  é uma constante a ser determinada pela condição (4.18). Substituindo as Eqs.(3.47), (3.48) e (4.19) na Eq. (4.18), obtemos

$$\langle p^2(t) \rangle = \langle p^2(0) \rangle R^2(t) + \Xi(1 - R^2(t)), \quad (4.20)$$

que é análoga à Eq. (3.60). A partir da expressão acima, podemos analisar os estados de equilíbrio, tal que

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle p^2(t) \rangle = \Xi = \langle p^2 \rangle_{eq} \Rightarrow \Xi = \langle p^2 \rangle_{eq}. \quad (4.21)$$

Então, recuperamos a forma clássica do TFDG, Eq. (3.55).

Em situações de equilíbrio local, após um instante  $\tau_1^*$ , o sistema browniano pode apresentar um estado em que sua temperatura (temperatura efetiva local  $T_{ef,loc}^{(1)}$ ) é distinta da temperatura do reservatório térmico ( $T_{res}$ ). Em seguida, após um processo transiente subsequente ( $\tau_2^*$ ), o sistema atinge um outro estado com uma temperatura efetiva  $T_{ef,loc}^{(2)}$ , e assim por diante, decorrente de uma hierarquia de tempos de relaxação [133], que mantém o

sistema fora do equilíbrio em virtude do tempo despendido em determinados microestados no espaço de fase, que o mantém em um equilíbrio local. Esse processo segue até um instante  $t > \sum_n \tau_n^*$  em que a temperatura do sistema seja igual à do banho, alcançando um estado de equilíbrio global.

Uma vez que  $\tau_1^* < t < \sum_n \tau_n^*$ , podemos considerar o sistema em questão em um estado fora do equilíbrio tal que a CM e a HE não são satisfeitas, como ocorre na descrição de sistemas balísticos, Eq. (3.62). Nesse caso, podemos descrever  $\langle p^2(t) \rangle = \langle p^2 \rangle_{loc}(t)$ ,

$$\langle p^2(0) \rangle \kappa^2 + \Xi (1 - \kappa^2) = \langle p^2 \rangle_{loc}(t) \quad (4.22)$$

ou

$$\Xi = \frac{\langle p^2 \rangle_{loc}(t) - \langle p^2(0) \rangle R^2(t)}{1 - R^2(t)}. \quad (4.23)$$

Uma vez que a Segunda Lei seja assegurada,  $-1 \leq R(t) \leq 1$ , e devido ao expoente de  $R(t)$  nas relações de obliquidade e de não-gaussianização, podemos predizer que a FDP adquire um perfil aproximadamente gaussiano ou quase-gaussiano para o equilíbrio local, de modo que podemos lançar mão do Teorema de Equipartição de Energia. Assim,

$$\langle p^2 \rangle_{loc}(t) = mk_B T_{ef}(t)$$

e  $\langle p^2(0) \rangle = mk_B T_0$ , podemos reescrever o TFDG para situações fora do equilíbrio como sendo

$$\langle dw(t') dw(t'') \rangle = mk_B \left[ \frac{T_{ef}(t) - T_0 R^2(t)}{1 - R^2(t)} \right] \Gamma(t' - t'') dt' dt''. \quad (4.24)$$

Mediante o uso da Eq. (4.7), a Eq. (4.24) pode ser escrita simplesmente como

$$\langle \xi(t) \xi(t') \rangle = mk_B T_{res} \Gamma(t - t'), \quad (4.25)$$

Esse resultado demonstra que o TFDG, seja ele para situações fora do equilíbrio ou não, estipula uma relação dependente apenas da temperatura do reservatório térmico, independentemente da temperatura das partículas brownianas. Como argumentamos na Seção 4.3, a única forma de determinar a temperatura das partículas brownianas em situação fora do equilíbrio é através da Função de Relaxação, Eq. (4.7). Segue daí que é impossível formular um TFDG a partir da ELG, havendo a necessidade de uma abordagem de campo médio, a qual não é escopo deste trabalho.

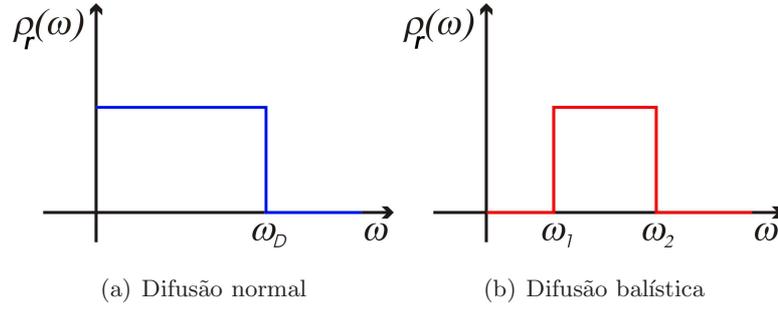


Figura 4.1: Figura ilustrativa da densidade espectral em função da frequência. (a) difusão normal: a densidade espectral para a difusão normal assume um valor constante no intervalo  $(0, \omega_D)$ , de outra forma assume valor nulo; (b) DB: limitando os modos de baixa frequência, pode-se escrever a densidade espectral de ruído como a diferença entre dois processos de Ornstein-Zernike, Eq. (4.27).

## 4.6 Resultados numéricos

No intuito de verificar esses efeitos, vamos mostrar numericamente a violação da CM e o comportamento não-gaussiano na DB. Primeiramente, vamos definir uma densidade espectral para difusão normal,  $\rho_{DN}$ , (ver Seção 3.10)

$$\rho_{DN}(\omega) = \begin{cases} \frac{2\gamma_0}{\pi} & , 0 < \omega < \omega_D \\ 0 & , \text{em outros casos} \end{cases}, \quad (4.26)$$

onde  $\omega_D$  é a frequência de fônon de Debye, com  $\gamma_0$  sendo a fricção efetiva, de tal modo que  $\gamma = \lim_{z \rightarrow 0} \tilde{\Gamma}(z) = \gamma_0$ , independentemente de  $\omega_D$  (ver Fig. (4.1(a))). Para  $\omega_D/\gamma_0 \gg 1$ , a densidade espectral aproxima-se de um ruído branco, na Eq. (3.66)  $\Gamma(t-t') = 2\gamma_0\delta(t-t')$ , e o processo torna-se markoviano. Nesse caso,  $R(t) \approx \exp(-\gamma_0 t)$ .

Note que  $b$  será infinito na Eq. (4.9) a menos que venhamos a restringir os modos de baixa frequência. Neste caso, propomos uma densidade de ruídos como a diferença entre dois processos de Ornstein-Zernike (ver Fig. (4.1(b))),

$$\rho_{DB}(\omega) = \rho_{\omega_2}(\omega) - \rho_{\omega_1}(\omega), \quad (4.27)$$

com  $\omega_2 > \omega_1$ , tal que, a partir da Eq. (3.66),

$$\Gamma(t) = \frac{2\gamma_0}{\pi} \left[ \frac{\sin(\omega_2 t)}{t} - \frac{\sin(\omega_1 t)}{t} \right]. \quad (4.28)$$

No caso limite  $\lim_{z \rightarrow 0} \tilde{\Gamma}(z) = \gamma_0 - \gamma_0 = 0$ . Como vimos anteriormente, a ausência de fricção explica a existência de uma corrente residual. Uma densidade espectral igual foi obtida

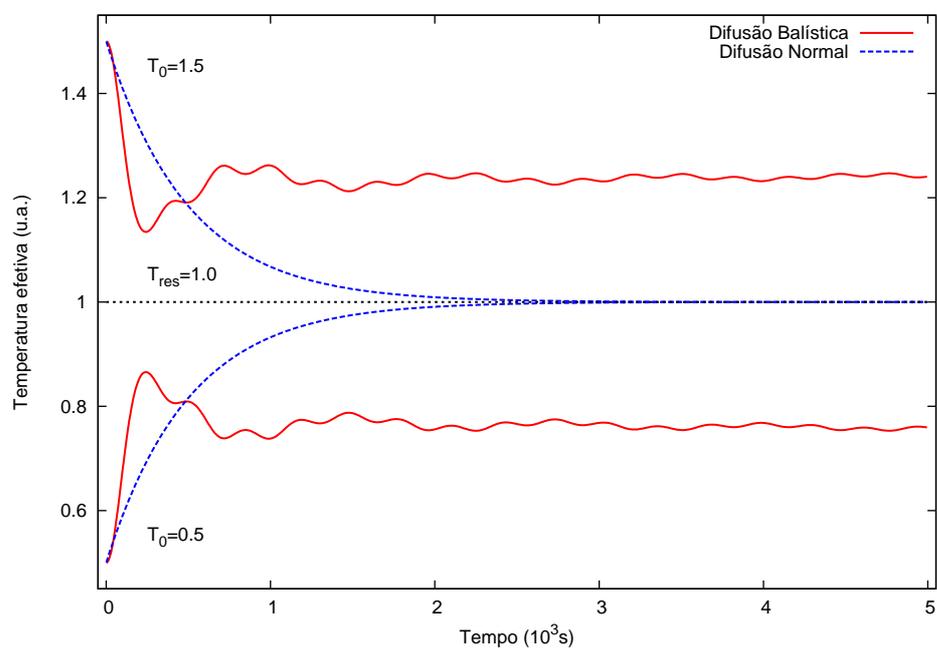


Figura 4.2: Evolução temporal da temperatura efetiva (em unidade arbitrária) para difusão normal e balística.

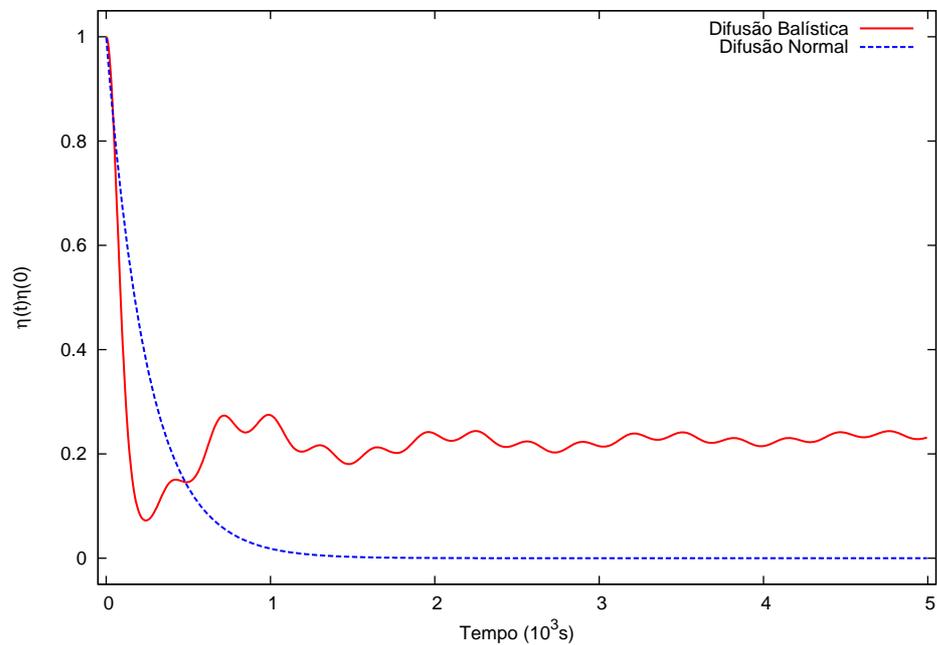


Figura 4.3: Evolução temporal do fator não-gaussiano normalizado,  $\eta(t)/\eta(0)$ , para difusão normal e balística.

numericamente na propagação balística de ondas de spin em cadeias desordenadas de spin de Heisenberg [24], onde  $\omega_2$  é a frequência de corte do sistema e  $\omega_1 < \omega_2$  é um parâmetro. Caso  $\omega_1 = 0$  então temos difusão normal; ao passo que, se  $\omega_1 \neq 0$ , temos DB.

A Fig. (4.2) mostra a temperatura efetiva de um sistema em função do tempo tanto para DB quanto para difusão normal. Obtemos  $R(t)$  numericamente para a DB (curva sólida). Para a DB utilizamos uma distribuição de ruído  $\rho(\omega) = 2\gamma_0/\pi$  para  $1 < \omega < 4$  e  $\rho(\omega) = 0$ , para os demais casos. Para a difusão normal, utilizamos  $R(t) = \exp(-\gamma_0 t)$ .

Devido à DB convergir muito lentamente, utilizamos  $\gamma_0 = 1$ ; para a difusão normal,  $\gamma_0 = 10^{-3}$ , para que possamos compará-las. As temperaturas iniciais escolhidas foram  $T_0 = 1,5$  e  $T_0 = 0,5$ . Em ambos os casos assumimos a temperatura do reservatório como sendo  $T = 1$ . Note que, independentemente da temperatura inicial, a difusão normal evolui para a temperatura de equilíbrio igual a do reservatório. Por outro lado, a DB se aproxima da temperatura do reservatório, porém, sem alcançá-la.

A Fig. (4.3) mostra o fator não-gaussiano evoluindo no tempo. Neste caso,  $R(t)$  é o mesmo da Fig. (4.2). A curva sólida mostra a DB e a curva tracejada, a difusão normal. Note que no balístico,  $R(t)$  oscila em torno do valor previsto por  $\lim_{t \rightarrow \infty} R(t) = (1 + b)^{-1}$ . Note ainda que a gaussianização ocorre para difusão normal, enquanto para o balístico isso não ocorre. Em ambos os casos, a FDP inicial é uma distribuição de Laplace, com  $\langle p^2(0) \rangle = 1$  e  $\langle p(0) \rangle = 0$ .

## Capítulo 5

# Teorema de Khinchin e difusão anômala

### 5.1 Introdução

A HE prediz que as médias temporais e sobre o ensemble das variáveis do espaço de fase existem e são iguais. Essa hipótese nos permite ainda calcular quantidades termodinâmicas a partir das equações do movimento de partículas, inclusive, sendo crucial para demonstrar teoremas fundamentais na mecânica estatística [40, 60, 113, 134, 15]. Um desses teoremas é o teorema de Khinchin (TK) [60], que relaciona a ergodicidade da variável  $p$  à irreversibilidade de sua função de auto-correlação. Em um recente trabalho [40], baseado no conhecido método de relações de recorrência [135], foi dito que, contrário do TK, irreversibilidade não é uma condição suficiente para a ergodicidade. Em outras palavras, o TK pode não ser válido para grande parte dos sistemas existentes. Essa predição apresenta um novo desafio: determinar em quais sistemas o TK é válido.

Muitas das situações experimentais em que a HE não é assegurada surge em sistemas complexos não-lineares ou em estruturas fora do equilíbrio onde o balanceamento detalhado não é satisfeito. Alguns exemplos são encontrados em líquidos super-resfriados [136, 108], sistemas vítreos [136, 109, 110] e nanocristais não-ergódicos [137]. A maioria desses sistemas, entretanto, aparentemente não possuem uma solução analítica trivial, com exceção de uma recente pesquisa [138]. Por outro lado, a difusão apresenta soluções acuradas para os principais valores esperados, podendo ser utilizadas como um laboratório para discussões daquelas propriedades. Como veremos a seguir, podemos dar uma descrição completa para

a validade do TK, mesmo quando a HE é violada.

Neste Capítulo, vamos tratar de processos estocásticos e mostrar que o TK é válido para todos os regimes de difusão anômala descritos pela ELG, Eq. (3.22), mesmo se a HE não seja violada para os sistemas hamiltonianos<sup>1</sup>.

## 5.2 Teorema de Khinchin

**Definição** (*Condição de Mistura ou Irreversibilidade*) Seja  $p$  uma variável estocástica dinâmica de uma partícula clássica. A partir da Função de Relaxação, definida pela Eq. (3.32), define-se a Condição de Mistura (ou Condição de Irreversibilidade) como sendo

$$R(t \rightarrow \infty) = 0. \quad (5.1)$$

**Teorema 3** (*Teorema de Khinchin*) Se  $R(t) \rightarrow 0$  quando  $t \rightarrow \infty$  então  $p(t)$  é ergódico.

Dessa forma, o Teorema de Khinchin (TK) estabelece que a condição de irreversibilidade é necessária e suficiente para a validade da HE. Entretanto, Lee [40] alega que, para que um sistema seja ergódico, é necessário que  $0 < W < \infty$ , onde

$$W = \int_0^\infty R(t) dt. \quad (5.2)$$

Se essa condição é verificada e se  $p$  se referir a um sistema hermitiano, então a irreversibilidade não é uma condição suficiente para assegurar a ergodicidade do sistema, o que ocorrerá somente se  $W$  assume um valor finito ( $0 < W < \infty$ ).

## 5.3 Fenômeno de difusão

Como vimos anteriormente, a dinâmica de sistemas difusivos é usualmente analisada a partir do deslocamento quadrático médio das partículas, Eq. (3.18), que, para tempos suficientemente longos, se comporta em geral como

$$\langle [x(t) - \langle x(t) \rangle]^2 \rangle \propto t^\alpha.$$

Vimos também que, de acordo com a Teoria de Resposta Linear de Kubo [43], a constante de difusão (Eq. (3.34)) é dada por

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \langle [x(t) - \langle x(t) \rangle]^2 \rangle = \frac{C_p(0)}{m^2} \int_0^\infty R(t') dt'. \quad (5.3)$$

<sup>1</sup>Mais detalhes sobre esses resultados podem ser encontrados em nosso trabalho [139].

Então, para difusão normal ( $\alpha = 1$ )  $0 < D < \infty$ , para subdifusão ( $0 < \alpha < 1$ )  $D = 0$ , e para superdifusão ( $1 < \alpha \leq 2$ )  $D = \infty$ . De acordo com o resultado de Lee [40], a HE somente é assegurada para difusão normal. Desde que o TK foi formulado, grande parte dos processos estudados apresentam difusão normal com relaxação exponencial. Portanto, é natural questionar se o TK será afetado, p.ex. em processos de relaxação lenta, que ocorre freqüentemente em regimes anômalos de difusão. Nesse caso, leis de potência, exponencial esticada e funções de Bessel são alguns dos exemplos do vasto comportamento funcional possível para relaxação [98, 39].

Uma descrição geral da dinâmica de difusão pode ser dada pela ELG, Eq. (3.22), que foi desenvolvida por Mori [77] a partir de uma formulação hermitiana, permitindo descrever todos os regimes difusivos, incluindo os casos limites do MB. Vamos definir a função  $\chi(t)$  como sendo

$$\chi(t) \equiv -\frac{dR(t)}{dt}. \quad (5.4)$$

Essa função atua como uma Função Resposta [43], obtida a partir da solução da ELG (ver Seção 3.7). Desta forma, a função  $R(t)$  deve ser uma função real, contínua e absolutamente integrável no intervalo  $[0, \infty)$ , que é a condição necessária para análise mediante a transformada de Laplace.

## 5.4 Médias e condição de equilíbrio

### 5.4.1 Média sobre ensemble

Se um sistema é ergódico e está livre de ações externas, o equilíbrio térmico deve ser observado em um instante  $t$ , tal que  $t \gg \tau^*$ . Então a função de distribuição de  $p$  se aproxima da distribuição de equilíbrio no limite  $t \rightarrow \infty$ , de modo que a energia média converge para o valor de equilíbrio,  $\langle p^2(t \rightarrow \infty) \rangle = \langle p^2 \rangle_{eq}$ .

Para qualquer distribuição inicial,  $\rho(p; t = 0)$ , é possível obter a evolução temporal dos momentos  $\langle p^n(t) \rangle$ , com  $n = 1, 2, \dots$ , como pode ser visto através das Eqs. (4.1), (3.60), (4.12) e (4.13). Conseqüentemente, vê-se que o conhecimento de  $R(t)$  permite descrever completamente essas médias. As Eqs. (4.1) e (3.57) são suficientes para mostrar que, se a condição (5.1) é assegurada, então a evolução temporal produzirá a média sobre o ensemble com  $\langle p(t \rightarrow \infty) \rangle = 0$  e  $\langle p^2(t \rightarrow \infty) \rangle = \langle p^2 \rangle_{eq}$ . Esse resultado também sugere que a HE é assegurada e, portanto, o TK é assegurado. Agora, podemos perguntar em qual situação a Eq. (5.1) não é válida. Primeiramente, deve-se notar que a descrição para tempos longos

pode ser associada à variável  $z$  no espaço de Laplace, através da transformada de Laplace. De fato, a partir do Teorema do Valor-Final (TVF) da transformada de Laplace [140, 141] temos que

$$\lim_{t \rightarrow \infty} R(t) = \lim_{z \rightarrow 0} z \tilde{R}(z). \quad (5.5)$$

Conseqüentemente, necessitamos apenas conhecer  $\tilde{R}(z)$ . No entanto, sabemos que o comportamento da Função Memória no espaço de Laplace para valores pequenos de  $z$  se comporta como uma lei de potência, Eq. (3.37), associada ao comportamento difusivo do sistema. Desse modo, podemos explicitar  $\tilde{R}(z)$ , sabendo que (Eq. (3.40))

$$\lim_{t \rightarrow \infty} R(t) = \lim_{z \rightarrow 0} (1 + bz^{\alpha-2})^{-1}, \quad (5.6)$$

que é nula para todo o intervalo  $(0, 2)$ . De fato, isso ocorre nos estados de equilíbrio ou em situações próximas ao equilíbrio, onde a validade da Teoria de Resposta Linear é assegurada. Por outro lado, essa condição falha para a DB,  $\alpha = 2$ , em que  $R(t \rightarrow \infty) = 1/(1 + b)$  e a função de correlação  $C_p$  não será nula para tempos suficientemente longos. Nessa situação, a HE não será válida; mais uma vez o TK estará assegurado, uma vez que a violação da HE se dá pela violação da condição de irreversibilidade (ou CM), Eq. (5.1), como predito por Khinchin. O resultado apresentado aqui mostra que o TK (formalizado por Khinchin apenas para difusão normal) também é assegurado para difusão anômala e pode ter grandes conseqüências em diversas áreas [136, 108, 109, 110, 137, 138]. Vimos no Capítulo anterior, que uma das principais conseqüências da violação da condição de irreversibilidade é a presença de uma corrente residual, Eq. (4.1). Entretanto, a corrente efetiva, Eq. (4.2), pode assumir um valor muito pequeno, quando comparado à corrente inicial,  $J_0 = \langle p(0) \rangle$ , como qualquer outra propriedade mensurável para a DB, que sempre dependerá do valor de  $b$ , Eq. (3.42). Dito de outra forma, o sistema decai para um estado metaestável e permanece nele indefinidamente, mesmo na ausência de um campo externo.

### 5.4.2 Média sobre o tempo

A média temporal das funções de correlação são cruciais para elucidar as propriedades de processos dinâmicos. Essas médias temporais desempenham um papel extremamente importante na teoria ergódica e, conseqüentemente, na física. Para sistemas difusivos governados pela ELG, vamos mostrar que a condição de irreversibilidade  $R(t \rightarrow \infty) = 0$  é suficiente para a média temporal ser equivalente à média sobre o ensemble, *i.e.* para que o sistema seja ergódico. Para sistemas macroscópicos com um grande número de graus

de liberdade, o efeito dos valores do passado das forças geralmente desaparecem para um tempo suficientemente longo e a referida condição torna-se bastante razoável.

Vamos considerar a média temporal conforme a Eq. (2.30)

$$I_{mt} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \int_0^t \chi(t, t') dt' dt. \quad (5.7)$$

Para sistemas estacionários,  $\chi(t, t') = \chi(t - t')$ , assim chegamos a [40, 113]

$$I_{mt} = \lim_{t \rightarrow \infty} \left[ \int_0^t \chi(t') dt' + R(t) - \frac{1}{t} \int_0^t R(t') dt' \right]. \quad (5.8)$$

Dado que  $R(t)$  é uma função real que converge assintoticamente para um valor finito, que é natural desde que tratemos com a auto-correlação de momentos, podemos usar uma generalização do TVF da transformada de Laplace [140, 141],

$$\lim_{z \rightarrow 0} z \tilde{R}(z) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau R(t) dt.$$

Com isso, nós obtemos a partir da Eq. (5.8)

$$\tilde{\chi}(0) + R(t \rightarrow \infty) - \lim_{z \rightarrow 0} z \tilde{R}(z) = \chi_s, \quad (5.9)$$

onde  $\chi_s$  é um valor independente do tempo, freqüentemente chamada de susceptibilidade. Por outro lado, tomando a transformada de Laplace da Eq. (3.46), obtemos

$$\tilde{\chi}(z) + z \tilde{R}(z) = \chi_s.$$

tomando o limite  $z \rightarrow 0$ , a relação acima se torna

$$\tilde{\chi}(0) + \lim_{z \rightarrow 0} z \tilde{R}(z) = \chi_s. \quad (5.10)$$

Comparando a Eq. (5.10) com a Eq. (5.9), pode-se concluir que a HE só pode ser válida se, e somente se,  $R(t \rightarrow \infty) = 0$ , *i.e.* se a condição de irreversibilidade (5.1) for assegurada. A partir da Eq. (5.5), finalmente temos que

$$\tilde{\chi}(0) = \chi_s. \quad (5.11)$$

Novamente, esse resultado é consequência da condição de irreversibilidade. Portanto, irreversibilidade é uma condição necessária e suficiente para a HE ser assegurada aos processos difusivos descritos pela ELG.

## 5.5 Simulações

Em via de ilustrar os resultados analíticos obtidos, nós integramos numericamente a ELG, Eq. (3.22), para obter aproximações para a distribuição de probabilidade das velocidades das partículas mediante uso de histogramas. Nós construímos a Função Memória a partir da Eq. (3.66), com

$$\rho_r(\omega) = \begin{cases} a\omega^{\beta_D} & , \text{ para } \omega \leq \omega_D \\ g(\omega) & , \text{ outros casos.} \end{cases} \quad (5.12)$$

Aqui, a função  $g(\omega)$  é arbitrária, desde que seja suficientemente bem comportada e que sua integral na Função Memória convirja. Para tempos longos quando comparados a  $\tau^* \gg 1/\omega_D$ ,  $g(t \gg \tau^*)$  deve ser nulo, uma vez que estamos interessados apenas nos módulos de baixa frequência.

Com essa densidade espectral de ruído, é possível simular diversos regimes difusivos. O ruído dessa forma pode ser obtido tanto por métodos formais quanto por dados empíricos. Substituindo a Eq. (5.12) na Eq. (3.66) e tomando a transformada de Laplace no limite  $z \rightarrow 0$ , temos que

$$\tilde{\Gamma}(z) \propto \begin{cases} z^{\beta_D} & , \text{ para } \beta_D < 1, \\ -az \ln(z) & , \text{ para } \beta_D = 1, \\ z & , \text{ para } \beta_D > 1. \end{cases} \quad (5.13)$$

Conseqüentemente, para esse tipo de ruído, há um valor máximo de  $\alpha$ , *i.e.*  $\alpha \leq 2$  para qualquer valor de  $\beta_D$ . Nesse caso, temos que para a DB ( $\beta_D > 1$ )  $\alpha = 2$  é o limite. Devemos notar que o caso  $\beta_D = 1$  não conduz a uma memória cuja transformada de Laplace seja escrita na forma Eq. (3.37). Para  $-1 < \beta_D < 1$ , obtemos  $\alpha = 1 + \beta_D$  e, portanto, para  $\beta_D = 0$ , temos a difusão normal, para  $\beta_D < 0$ , subdifusão, e para  $\beta_D > 0$ , superdifusão. Para  $\beta_D > 1$ , tem-se que  $\alpha = 2$ , que mostra que a DB é o caso limite para ELG, conseqüentemente para a difusão. Para  $\alpha > 2$ ,  $R(t \rightarrow \infty) = 1$ , nenhuma memória das condições iniciais é perdida e o processo deixa de ser difusivo, sendo, portanto, um processo ativado para o qual esta abordagem, assim como a ELG, não são válidas [15].

Na Fig. (5.1) mostramos a FDP obtida para a subdifusão ( $\beta_D = -0.5$ ), difusão normal ( $\beta_D = 0$ ) e superdifusão ( $\beta_D = 0.5$ ) para valores  $a = 0.25$  e  $g(\omega) = 0$ . Nós utilizamos  $\omega_D = 0.5$  para todos os casos, exceto para subdifusão, que demanda um amplo ruído  $\omega_D = 2$ , necessário para atingir o estado estacionário. Em todos os casos, esperávamos que

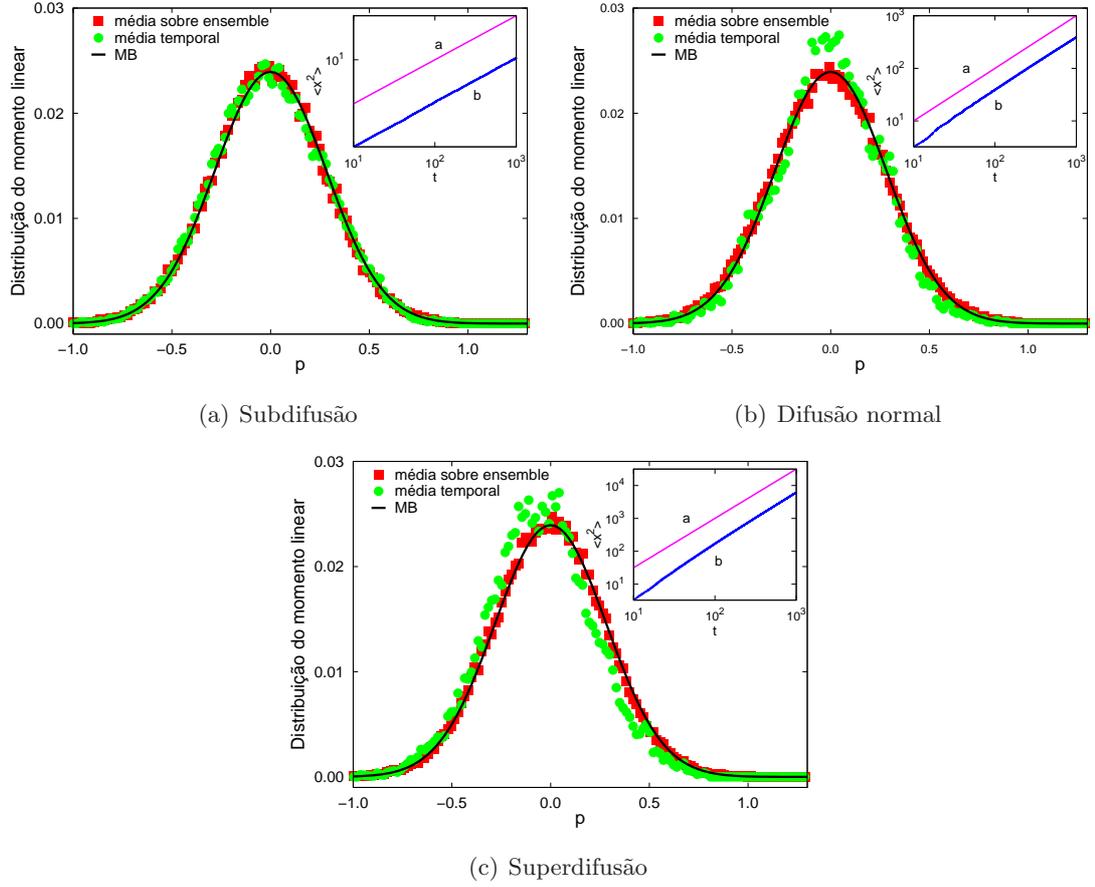


Figura 5.1: Resultados numéricos para a função distribuição de probabilidades. (a) Subdifusão ( $\alpha = 0.5$ ), (b) difusão normal ( $\alpha = 1$ ) e (c) superdifusão ( $\alpha = 1.5$ ). As médias temporais (círculo) são obtidas mediante a trajetória de uma partícula e através de seu histograma para o intervalo de tempos indo de  $t = 100s$  a  $t = 5000s$ . Para as médias sobre ensemble (quadrados), calculamos o histograma utilizando  $5 \cdot 10^4$  partículas, no instante  $t = 1000s$ . A linha contínua é a distribuição de Maxwell-Boltzmann. Gráficos internos: a curva *a* corresponde à função  $t^\alpha$  e a curva *b* ao deslocamento quadrático médio obtido a partir da simulação

$R(t \rightarrow \infty) = 0$  e que a HE fosse válida mesmo para os regimes subdifusivo e superdifusivo, apesar de que  $W = 0$  e  $W = \infty$ , respectivamente. Essas relações podem ser encontradas a partir do limite  $W = \lim_{z \rightarrow 0} \tilde{R}(z) = \lim_{z \rightarrow 0} 1/[z + \tilde{\Gamma}(z)]$ . Se a HE é válida, a distribuição de probabilidades dos momentos será a mesma para uma média sobre o ensemble de partículas e para uma média temporal sobre a trajetória de uma simples partícula para tempos suficientemente largos após o sistema atingir o estado de equilíbrio.

Note que, apesar da presença de um grande ruído na média temporal devido a

---

erros numéricos, os resultados das distribuições tanto sobre o ensemble quanto sobre o tempo, estão de acordo. As três distribuições de probabilidades convergem em direção a uma distribuição de Maxwell-Boltzmann, que está de acordo com os resultados analíticos previstos na Seção 4.4 e Ref. [119]. Desse modo, em ambos os casos o TK é assegurado.

## Capítulo 6

# Efeito multipolar na condutância térmica entre nanopartículas

### 6.1 Introdução

O estudo dos mecanismos de transferência de energia em nanoescala [26] tem despertado grande interesse devido à emergência de campos interdisciplinares da nanociência de amplo alcance, como p.ex. a física de estado sólido [27], nanotermodinâmica [28, 29, 30] e engenharia elétrica [31]. Um dos problemas básicos nesse campo é determinar a transferência de energia entre duas nanopartículas (NPs) em diferentes temperaturas. A forma com que a energia é transportada depende crucialmente da distância entre as partículas. Para distâncias suficientemente grandes a troca de calor se dá via radiação térmica, através da emissão e absorção de fótons, enquanto que para distâncias curtas, como foi verificado recentemente através de Simulação de Dinâmica Molecular (SDM), o mecanismo dominante é devido às interações coulombianas (radiação de campo-próximo) [32].

Para interações de campo-próximo, a condutância foi calculada assumindo que ambas as NPs se comportam como dipolos efetivos a temperaturas distintas [32]. Desde que esses dipolos estejam sob efeito de flutuações térmicas, o TFD [33, 34, 35, 36] fornece a energia que se dissipa na forma de calor em cada NP. Desse modo, foi encontrado que o calor e, portanto, a condutância varia de acordo com uma potência da distância  $d$ , nesse caso  $d^{-6}$ , que é um comportamento bem distinto daquele observado para radiações térmicas:  $d^{-2}$ . O comportamento  $d^{-6}$  é observado em diversas interações similares [142, 143], tais como: potencial de van der Waals, Transferência de Energia de Ressonância Fluorescente

(FRET – “Fluorescence Resonance Energy Transfer”), acoplamento não-radioativo entre um emissor fluorescente e uma NP metálica. Os resultados obtidos a partir de SDM estão de acordo com o modelo dipolo-dipolo quando as NPs estão separadas por uma distância na ordem de alguns nanômetros. Entretanto, para regiões muito próximas ao contato, há um desvio abrupto da condutância que não é previsto pelo modelo dipolar, como demonstrado pelas simulações [32]. Esse comportamento é uma consequência do fato de que quando as partículas estão muito próximas há uma elevação muito forte na correlação da posição dos átomos, que, por conseguinte, torna a distribuição de cargas das NPs assimétricas, impossibilitando uma descrição meramente por interações de dois dipolos. Para levar em conta esses efeitos distorcivos na distribuição de cargas, um formalismo mais geral é requerido, focando em interações mais intrincadas envolvendo ordens superiores de multipolos além dos dipolos.

Nosso propósito neste Capítulo é fornecer esse formalismo geral, o qual nos permitirá analisar o comportamento da condutância além da aproximação dipolar<sup>1</sup>. Vamos lançar mão da Teoria de Resposta Linear (TRL) para derivar uma expressão para o TFD aplicado às flutuações de multipolos de qualquer ordem. Em particular, focaremos a contribuição quadrupolar, que permitirá reproduzir o comportamento observado pela SDM para alguns tamanhos de NPs.

Este Capítulo está organizado da seguinte forma: na Seção 6.2, apresentaremos a expansão multipolar das forças de Coulomb [145] entre ambas as NPs e obteremos uma expressão geral do TFD, válida para multipolos de qualquer ordem que leva à transferência de calor entre NPs. Na Seção 6.3, analisaremos o caso particular de contribuições quadrupolares e a obtenção de uma expressão da condutância, além de comparar nossos resultados com o modelo de SDM [32].

## 6.2 Transferência de calor para interações de curto alcance

Nesta Seção, vamos estudar a transferência de calor devido a radiação de campo-próximo entre duas NPs que interagem através de forças de Coulomb.

### 6.2.1 Expansão multipolar

Para analisar as interações coulombianas entre as NPs (veja Fig. 6.1) é necessário conhecer a distribuição de cargas dentro de cada uma delas. Isso pode ser feito a partir

---

<sup>1</sup>Estes resultados também podem ser encontrados na Ref. [144]

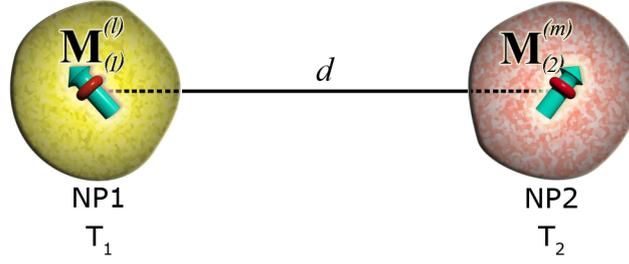


Figura 6.1: Ilustração esquemática da interação entre duas nanopartículas, NP1 e NP2, com temperaturas  $T_1$  and  $T_2$ , respectivamente. Cada nanopartícula é associada a um momento multipolar (momentos  $\mathbf{M}_{(1)}^{(l)}$  e  $\mathbf{M}_{(2)}^{(m)}$ ) e estão separadas por uma distância  $d$  entre seus centros.

da especificação do momento de multipolo de ordem  $n$  da  $i$ -ésima NP,  $\hat{\mathbf{M}}_{(i)}^{(n)}$ , que pode ser definido como [146]

$$\hat{M}_{(i);\alpha}^{(n)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{n!} \sum_{\mathbf{r}} e_{\mathbf{r}} r^{2n+1} X_{\alpha}^{(n)}(\mathbf{r}), \quad (6.1)$$

onde  $e_{\mathbf{r}}$  é a carga elétrica na posição  $\mathbf{r}$  dentro na NP e  $X_{\alpha}^{(n)}(\mathbf{r})$  são os tensores simétricos irredutíveis (veja o Apêndice B para mais detalhes). Aqui,  $\alpha = (\alpha_1, \dots, \alpha_n)$  e  $\alpha_j = 1, 2, 3$  para  $j = 1, \dots, n$ . Então, o caso  $n = 0$  corresponde ao monopolo:

$$\hat{M}_{(i);\alpha}^{(0)}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{r}} e_{\mathbf{r}},$$

o caso  $n = 1$ , por sua vez, está relacionado ao momento de dipolo:

$$\hat{M}_{(i);\alpha}^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{r}} e_{\mathbf{r}} r_{\alpha_1}$$

e  $n = 2$  ao momento de quadrupolo:

$$\hat{M}_{(i);\alpha}^{(2)}(\mathbf{r}) = 1/2 \sum_{\mathbf{r}} e_{\mathbf{r}} (3r_{\alpha_1 \alpha_2} - \delta_{\alpha_1 \alpha_2}).$$

Portanto, em termos do tensor de superfície esférica  $Y_{\alpha}^{(n)}(\hat{\mathbf{r}})$ , dado pela Eq. (B-5), e do vetor unitário  $\hat{\mathbf{r}}$  associado a  $\mathbf{r}$ , a Eq. (6.1) admite a forma equivalente

$$\hat{M}_{(i);\alpha}^{(n)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{n!} \sum_{\mathbf{r}} e_{\mathbf{r}} r^n Y_{\alpha}^{(n)}(\hat{\mathbf{r}}). \quad (6.2)$$

A interação entre essas NPs modifica o hamiltoniano de ambas. A interação entre a NP $i$  com a NP $j$  introduz um termo de interação dependente do tempo  $\hat{\mathcal{H}}_{(ij)}$  em seu

hamiltoniano, em conseqüência de uma incessante redistribuição de cargas em cada NP. Assim, podemos escrever o termo perturbativo como uma expansão multipolar [145]:

$$\hat{\mathcal{H}}_{(ij)} = \sum_{m=0}^{\infty} c_m \hat{\mathbf{M}}_{(i)}^{(m)} \odot \hat{\mathbf{V}}_{(i,j)}^{(m)}(t), \quad (6.3)$$

com

$$c_m = 1/(2m - 1)!!$$

e  $\odot$  denota uma contração total de índices,

$$\hat{\mathbf{M}}_{(i)}^{(m)} \odot \hat{\mathbf{V}}_{(i,j)}^{(m)} \equiv \hat{M}_{(i);\alpha}^{(m)} \hat{V}_{(i,j);\alpha}^{(m)}.$$

Além disso,

$$\hat{V}_{(i,j);\alpha}^{(m)} = \nabla_{\alpha_1} \cdots \nabla_{\alpha_m} \hat{\mathbf{V}}_{(i,j)}(d), \quad (6.4)$$

onde  $\hat{\mathbf{V}}_{(i,j)}(d)$  é o potencial de interação entre ambas as NPs e  $d$  é a distância de separação entre seus centros. Em termos da primeira contribuição, a perturbação pode ser expressa como

$$\hat{\mathcal{H}}_{(ij)} = \hat{\mathbf{M}}_{(i)}^{(0)} \hat{\mathbf{V}}_{(i,j)}^{(0)} + \hat{\mathbf{M}}_{(i)}^{(1)} \cdot \hat{\mathbf{V}}_{(i,j)}^{(1)} + \frac{1}{3} \hat{\mathbf{M}}_{(i)}^{(2)} \odot \hat{\mathbf{V}}_{(i,j)}^{(2)} + \cdots, \quad (6.5)$$

onde  $-\hat{\mathbf{V}}_{(i,j)}^{(1)}$  é o campo elétrico induzido na NP $i$ ,  $-\hat{\mathbf{V}}_{(i,j)}^{(2)}$  é o gradiente desse campo elétrico induzido e  $\hat{\mathbf{M}}_{(i)}^{(2)}$  é o momento conjugado quadrupolar.

De modo análogo, o potencial eletrostático admite uma expansão multipolar na forma

$$\hat{\mathbf{V}}_{(i,j)}(d) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \mathbf{G}_{(i,j)}^{(n)} \odot \hat{\mathbf{M}}_{(j)}^{(n)} \quad (6.6)$$

que expressa o fato de que o potencial atuante sobre a NP $i$  depende da distribuição de cargas na NP $j$ . Aqui,  $\hat{\mathbf{M}}_{(j)}^{(n)}$  são os momentos multipolares da NP $j$  e

$$\begin{aligned} G_{(i,j);\alpha}^{(n)} &= \frac{(-1)^n}{4\pi\epsilon_0} \nabla_{\alpha_1} \cdots \nabla_{\alpha_n} \frac{1}{d} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} X_{\alpha}^{(n)}(\mathbf{d}) \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0 d^{n+1}} Y_{\alpha}^{(n)}(\hat{\mathbf{d}}) \end{aligned} \quad (6.7)$$

é o propagador de Green, com  $\mathbf{d}$  sendo o vetor de ligação entre os centros das partículas e  $\hat{\mathbf{d}}$  é o vetor unitário correspondente. Então, a partir da Eq. (6.6)

$$\hat{\mathbf{V}}_{(i,j)}^{(m)} = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \mathbf{G}_{(i,j)}^{(m,n)} \odot \hat{\mathbf{M}}_{(j)}^{(n)}, \quad (6.8)$$

onde  $\mathbf{G}_{(i,j)}^{(m,n)}$  é definido através de

$$\mathbf{G}_{(i,j);\beta,\alpha}^{(m,n)} = \nabla_{\beta_1} \cdots \nabla_{\beta_m} G_{(i,j);\alpha}^{(n)}. \quad (6.9)$$

### 6.2.2 Transferência de calor e o TFD

Na TRL, os momentos multipolares podem ser escritos como

$$\mathbf{M}_{(j)}^{(n)}(\omega) = \frac{1}{c_n} \sum_{m=0}^{\infty} \mathbf{P}_{(i)}^{(n,m)}(\omega) \odot \mathbf{V}_{(i,j)}^{(m)}(\omega). \quad (6.10)$$

onde  $\mathbf{P}^{(n,m)}(\omega)$  são as polarizabilidades multipolares que geralmente depende da frequência  $\omega$ .

A energia transferida entre as partículas e convertida em calor pode ser obtida a partir da TRL [34, 35]. Desse modo obtém-se (veja Apêndice C)

$$Q_{i \rightarrow j} = \frac{-i\omega\varepsilon_0}{4} \sum_{n,m=0}^{\infty} \left\{ c_n \left\langle \mathbf{V}_{(i,j)}^{(n)*} \odot \mathbf{P}_{(j)}^{(n,m)} \odot \mathbf{V}_{(i,j)}^{(m)} \right\rangle - c_m \left\langle \mathbf{V}_{(i,j)}^{(m)} \odot \mathbf{P}_{(j)}^{(m,n)*} \odot \mathbf{V}_{(i,j)}^{(n)*} \right\rangle \right\}, \quad (6.11)$$

onde o símbolo  $*$  define o complexo conjugado.

De acordo com a Eq. (6.8), o termo na Eq. (6.11) contendo a média térmica (ou sobre o ensemble) pode ser transformado como

$$\begin{aligned} \sum_{n,m=0}^{\infty} \left\langle \mathbf{V}_{(i,j)}^{(n)*} \odot \mathbf{P}_{(j)}^{(n,m)} \odot \mathbf{V}_{(i,j)}^{(m)} \right\rangle &= \sum_{l,k=0}^{\infty} c_l c_k \times \\ &\sum_{n,m=0}^{\infty} \left\langle \mathbf{M}_{(i)}^{(l)*} \odot \mathbf{G}^{(l,n)} \odot \mathbf{P}_{(j)}^{(n,m)} \odot \mathbf{G}^{(m,k)} \odot \mathbf{M}_{(i)}^{(k)} \right\rangle \\ &= \sum_{l,k=0}^{\infty} c_l c_k \left\langle \mathbf{M}_{(i)}^{(l)*} \odot \mathbf{S}_{(j)}^{(l,k)} \odot \mathbf{M}_{(i)}^{(k)} \right\rangle, \end{aligned} \quad (6.12)$$

onde definimos

$$\mathbf{S}_{(j)}^{(l,k)} = \sum_{n,m=0}^{\infty} \mathbf{G}^{(l,n)} \odot \mathbf{P}_{(j)}^{(n,m)} \odot \mathbf{G}^{(m,k)}. \quad (6.13)$$

Além disso, a partir das Eqs. (B-3), (6.7) e (6.9) pode-se demonstrar que  $\mathbf{S}_{(j)}^{(l,k)}$  são tensores simétricos. Portanto, lançando mão da Eq. (6.13), a Eq. (6.11) se torna

$$Q_{i \rightarrow j} = \frac{-i\omega\varepsilon_0}{4} \sum_{l,k=0}^{\infty} c_l c_k \left\{ \left\langle \mathbf{M}_{(i)}^{(l)*} \odot \mathbf{S}_{(j)}^{(l,k)} \odot \mathbf{M}_{(i)}^{(k)} \right\rangle - \text{c.c.} \right\}. \quad (6.14)$$

A dependência da energia transferida em relação à distância  $d$  está implícita em  $\mathbf{S}_{(j)}^{(l,k)}$ , como segue da Eq. (6.13) e da expressão do propagador dado pelas Eqs. (6.7) e (6.9). A correlação multipolo-multipolo pode ser obtida através do TFD [33, 34, 35]

$$\left\langle \mathbf{M}_{(i)}^{(l)*} \mathbf{M}_{(i)}^{(k)} \right\rangle = \frac{-i\varepsilon_0}{\pi\omega c_l c_k} \left( \mathbf{P}_{(i)}^{(l,k)} - \mathbf{P}_{(i)}^{(k,l)*} \right) \Theta(\omega, T_i), \quad (6.15)$$

onde a energia média de um oscilador harmônico é dada por

$$\Theta(\omega, T_i) = \hbar\omega \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T_i} - 1\right)} \right]. \quad (6.16)$$

Como ilustração, para o caso dipolar [32], obtemos que

$$\langle \mathbf{M}_{(i)}^{(1)*} \mathbf{M}_{(i)}^{(1)} \rangle = \frac{-i\varepsilon_0}{\pi\omega} \left( \mathbf{P}_{(i)}^{(1,1)} - \mathbf{P}_{(i)}^{(1,1)*} \right) \Theta(\omega, T_i), \quad (6.17)$$

onde  $\mathbf{P}_{(i)}^{(1,1)}$  é a polarizabilidade dipolo-dipolo que assumimos sendo dada por

$$P_{(i);\alpha,\beta}^{(1,1)} = \alpha_{(i)}(\omega) \Delta_{\alpha,\beta}^{(1)} \quad (6.18)$$

onde  $\Delta_{\alpha,\beta}^{(1)}$  é dado por

$$\Delta_{\alpha,\beta}^{(1)} = \delta_{\alpha_1\beta_1}$$

e

$$\alpha_{(i)}(\omega) = \alpha'_{(i)}(\omega) + i\alpha''_{(i)}(\omega)$$

Portanto, a Eq. (6.17) se torna

$$\langle M_{(i);\alpha}^{(1)*} M_{(i);\beta}^{(1)} \rangle = \frac{2\varepsilon_0}{\pi\omega} \alpha''_{(i)}(\omega) \Theta(\omega, T_i) \delta_{\alpha_1\beta_1}. \quad (6.19)$$

Para o caso quadrupolar temos que

$$\langle \mathbf{M}_{(i)}^{(2)*} \mathbf{M}_{(i)}^{(2)} \rangle = \frac{-i\varepsilon_0}{9\pi\omega} \left( \mathbf{P}_{(i)}^{(2,2)} - \mathbf{P}_{(i)}^{(2,2)*} \right) \Theta(\omega, T_i), \quad (6.20)$$

onde  $\mathbf{P}_{(i)}^{(2,2)}$  é a polarizabilidade quadrupolo-quadrupolo dada por

$$P_{(i);\alpha,\beta}^{(2,2)} = \beta_{(i)}(\omega) \Delta_{\alpha,\beta}^{(2)}, \quad (6.21)$$

sendo

$$\beta_{(i)}(\omega) = \beta'_{(i)}(\omega) + i\beta''_{(i)}(\omega)$$

e o tensor tetraédrico isotrópico:

$$\Delta_{\alpha,\beta}^{(2)} = \frac{1}{2} (\delta_{\alpha_1\beta_1} \delta_{\alpha_2\beta_2} + \delta_{\alpha_1\beta_2} \delta_{\alpha_2\beta_1}) b - \frac{1}{3} \delta_{\alpha_1\alpha_2} \delta_{\beta_1\beta_2}. \quad (6.22)$$

Então, a partir das Eqs. (6.21) e (6.22), podemos escrever a Eq. (6.20) como sendo

$$\langle M_{(i);\alpha}^{(2)*} M_{(i);\beta}^{(2)} \rangle = \frac{2\varepsilon_0}{\pi\omega(c_2)^2} \beta''_{(i)}(\omega) \Theta(\omega, T_i) \Delta_{\alpha,\beta}^{(2)}. \quad (6.23)$$

Além da ordem quadrupolar, também temos de levar em conta os termos cruzados. Nesse caso, a interação dipolo-quadrupolo é escrita como

$$\langle \mathbf{M}_{(i)}^{(1)*} \mathbf{M}_{(i)}^{(2)} \rangle = \frac{-i\varepsilon_0}{\pi\omega c_2} \left( \mathbf{P}_{(i)}^{(1,2)} - \mathbf{P}_{(i)}^{(1,2)*} \right) \Theta(\omega, T_i), \quad (6.24)$$

onde  $\mathbf{P}_{(i)}^{(1,2)}$  é a polarizabilidade dipolo-quadrupolo, dada por

$$P_{(i);\alpha,\beta}^{(1,2)} = \gamma_{(i)}(\omega) \square_{\alpha_1,\beta_1,\beta_2}^{(1)}, \quad (6.25)$$

com  $\gamma_{(i)}(\omega) = \gamma'_{(i)}(\omega) + i\gamma''_{(i)}(\omega)$  e

$$\square_{\alpha_1,\beta_1,\beta_2}^{(1)} = \varepsilon_{\alpha_1,\beta_1,\beta_2}, \quad (6.26)$$

sendo um tensor isotrópico anti-simétrico. A partir das Eqs.(6.24) e (6.26), segue que

$$\langle M_{(i);\alpha}^{(1)*} M_{(i);\beta}^{(2)} \rangle = \frac{2\varepsilon_0}{\pi\omega c_2} \gamma''_{(i)}(\omega) \Theta(\omega, T_i) \varepsilon_{\alpha_1,\beta_1,\beta_2}. \quad (6.27)$$

Devemos ressaltar que o TFD, Eq. (6.15), se aplica sempre que a distribuição de cargas de cada NP, na presença de interações mútuas, alcança o equilíbrio com o reservatório térmico. Quando esse não é o caso, como p.ex. em regimes de não-envelhecimento (*non-aging*) [35], pode-se ainda analisar o sistema em termos da temperatura efetiva, como vimos no Capítulo anterior. Nesse caso, pode-se escrever uma ELG, que leva em conta a troca de calor entre uma dada NP $i$  e seu banho térmico. Desse modo, relaciona-se a variância do momento linear dessa NP $i$  com sua temperatura via Teorema da Equipartição de Energia, obtendo, portanto, a temperatura efetiva da referida NP ( $T_{ef(i)}^{(l,k)}$ ) através da resposta do sistema devido às flutuações dos momentos multipolares [119]. Então,

$$T_{ef(i)}^{(l,k)} = T_0 + (T_0 - T_{res}) \left[ \langle \mathbf{M}_{(i)}^{(l)*} \odot \mathbf{M}_{(i)}^{(k)} \rangle^2 - 1 \right], \quad (6.28)$$

onde  $T_0$  é definida como sendo a temperatura inicial da NP $i$  e  $T_{res}$  é a temperatura do reservatório térmico. Essa expressão mostra que os momentos multipolares da partícula são não-correlacionados, *i.e.* quando ambas as NPs se equilibram independentemente a duas temperaturas distintas, a temperatura efetiva coincide com a do banho. Essa é a situação considerada nesse trabalho. Além disso, a Eq. (6.28) celebra a primeira conexão entre os resultados obtidos através da ELG e o formalismo para NPs, a qual é equivalente à Eq. (4.7).

A temperatura efetiva, definida como aquela para a qual o sistema deve entrar em equilíbrio, é um parâmetro para medir a distância do estado estacionário em que ambas as partículas atingem duas diferentes temperaturas. Ela também pode ser calculada utilizando um modelo de relaxação [112, 147].

### 6.3 Condutância térmica

Nesta Seção, vamos calcular a condutância térmica entre as duas NPs na presença da contribuição quadrupolar. Nesse sentido, iniciamos escrevendo a Eq. (6.14) da seguinte forma

$$Q_{i \rightarrow j} = \frac{-i\omega\varepsilon_0}{4} \sum_{l,k=0}^{\infty} c_l c_k \sum_{\{\beta\}} \sum_{\{\alpha\}} \langle M_{(i);\beta}^{(l)*} M_{(i);\alpha}^{(k)} \rangle \left( \mathbf{s}_{(j);\beta,\alpha}^{(l,k)} - \mathbf{s}_{(j);\alpha,\beta}^{(k,l)*} \right), \quad (6.29)$$

onde a partir das Eqs. (6.7), (6.9) e (6.13)

$$\mathbf{s}_{(j);\beta,\alpha}^{(l,k)} = \frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)^2} \sum_{n,m=0}^{\infty} d^{-(n+m+l+k+2)} A_{(j)}^{(m,n)}(\omega) B_{\beta,\alpha}^{(l,r)}(\hat{\mathbf{d}},\omega), \quad (6.30)$$

tal que

$$A_{(j)}^{(m,n)}(\omega) B_{\beta,\alpha}^{(l,k)}(\hat{\mathbf{d}},\omega) = \sum_{\{\gamma\}} \sum_{\{\nu\}} Y_{\beta,\gamma}^{(l,n)}(\hat{\mathbf{d}}) P_{(j);\gamma,\nu}^{(n,m)}(\omega) Y_{\nu,\alpha}^{(m,k)}(\hat{\mathbf{d}}). \quad (6.31)$$

Portanto, substituindo a Eq. (6.31) na Eq. (6.30) e a relação resultante na Eq. (6.29), segue que

$$Q_{i \rightarrow j} = \frac{1}{(4\pi)^3} \sum_{l,k=0}^{\infty} c_l c_k \sum_{n,m=0}^{\infty} d^{-(n+m+l+k+2)} C_{(i \rightarrow j)}^{n,m,l,k}, \quad (6.32)$$

onde

$$C_{(i \rightarrow j)}^{n,m,l,k} = \frac{-i\omega\pi}{\varepsilon_0} \left\{ A_{(j)}^{(m,n)}(\omega) \sum_{\{\beta\}} \sum_{\{\alpha\}} B_{\beta,\alpha}^{(l,k)} \langle M_{(i);\beta}^{(l)*} M_{(i);\alpha}^{(k)} \rangle - \text{c.c.} \right\}. \quad (6.33)$$

Portanto, segue da Eq. (6.32) o fluxo líquido de calor entre as NPs:

$$\begin{aligned} Q_{12} &= Q_{1 \rightarrow 2} - Q_{2 \rightarrow 1} \\ &= \frac{1}{(4\pi)^3} \sum_{l,k=0}^{\infty} c_l c_k \sum_{n,m=0}^{\infty} d^{-(n+m+l+k+2)} \left( C_{(1 \rightarrow 2)}^{n,m,l,k} - C_{(2 \rightarrow 1)}^{n,m,l,k} \right). \end{aligned} \quad (6.34)$$

Levando em conta a Eq. (6.26) e o caráter de simetria do tensor superficial esférico dado pela Eq. (B-3), pode-se provar a partir da Eq. (6.31) que

$$A_{(j)}^{(2,1)}(\omega) B_{\beta,\alpha}^{(l,k)} = A_{(j)}^{(1,2)}(\omega) B_{\beta,\alpha}^{(l,k)} = 0. \quad (6.35)$$

Além disso, pode-se mostrar que, quando  $m + n = 2p + 1$  ( $p > n$ ),  $\mathbf{P}_{(j)}^{(n,m)}$  é proporcional a um tensor isotrópico anti-simétrico  $\square^{(p)}$  de ordem  $2p + 1$  que satisfaz [146]

$$\square_{\mu,\lambda,\mu'}^{(p)} = -\square_{\mu',\lambda,\mu}^{(p)}, \quad (6.36)$$

Portanto, por razões de simetria, somente o coeficiente  $C_{(i \rightarrow j)}^{n,m,l,k}$ , para o qual  $n + m = 2q$  e  $l + k = 2s$ , com  $q$  e  $s$  sendo números inteiros positivos, contribui para o fluxo de calor. Então, além da ordem quadrupolar podemos escrever a partir da Eq. (6.32)

$$Q_{i \rightarrow j} = \frac{1}{(4\pi)^3} \left\{ C_{(i \rightarrow j)}^{1,1,1,1} d^{-6} + (C_{(i \rightarrow j)}^{1,1,2,2} + \dots + 9C_{(i \rightarrow j)}^{2,2,1,1}) d^{-8} + C_{(i \rightarrow j)}^{2,2,2,2} d^{-10} + \dots \right\}. \quad (6.37)$$

Assim, a partir das Eqs. (6.33), (6.37) e (B-8)-(B-11) chegamos a

$$Q_{i \rightarrow j} = \frac{3}{8\pi^3} \left\{ \alpha_{(i)}'' \alpha_{(j)}'' d^{-6} + 15 \left( \alpha_{(j)}'' \beta_{(i)}'' + 3\alpha_{(i)}'' \beta_{(j)}'' \right) d^{-8} + 140\beta_{(i)}''(\omega) \beta_{(j)}''(\omega) d^{-10} + \dots \right\} \Theta(\omega, T_i). \quad (6.38)$$

e, conseqüentemente,

$$\begin{aligned} Q_{12}(\omega) &= Q_{1 \rightarrow 2} - Q_{2 \rightarrow 1} \\ &= \frac{3}{8\pi^3} \left\{ \alpha_{(1)}'' \alpha_{(2)}'' d^{-6} + 140\beta_{(1)}''(\omega) \beta_{(2)}''(\omega) d^{-10} \right\} \Delta\Theta \\ &\quad + \frac{45}{8\pi^3} \left\{ \left( \alpha_{(2)}'' \beta_{(1)}'' + 3\alpha_{(1)}'' \beta_{(2)}'' \right) \Theta(\omega, T_1) \right. \\ &\quad \left. - \left( \alpha_{(1)}'' \beta_{(2)}'' + 3\alpha_{(2)}'' \beta_{(1)}'' \right) \Theta(\omega, T_2) \right\} d^{-8} \end{aligned} \quad (6.39)$$

onde  $\Delta\Theta \equiv \{\Theta(\omega, T_1) - \Theta(\omega, T_2)\}$ .

Quando as NPs estão na mesma temperatura  $T$ , a Eq. (6.39) reduz-se a

$$Q_{12}(\omega) = \frac{45}{4\pi^3} \left( \alpha_{(1)}'' \beta_{(2)}'' - \alpha_{(2)}'' \beta_{(1)}'' \right) d^{-8} \Theta(\omega, T), \quad (6.40)$$

Daí uma vez que o sistema está em equilíbrio térmico

$$\int_0^\infty Q_{12}(\omega) d\omega = 0. \quad (6.41)$$

De modo geral, *i.e.* em um estado fora do equilíbrio, podemos linearizar a Eq. (6.39) com respeito à diferença de temperaturas  $\Delta T = T_1 - T_2$  em via de obter a condutância dada através de

$$G_{12}(\bar{T}) = \partial Q_{12} / \partial \Delta T |_{T_1=T_2=T_0}.$$

Então, obtemos

$$\begin{aligned} G_{12}(\bar{T}) &= \frac{3}{8\pi^3} \int_0^\infty \Theta'(\omega, \bar{T}) \left\{ \alpha_{(1)}'' \alpha_{(2)}'' d^{-6} + 60 \left( \alpha_{(1)}'' \beta_{(2)}'' + \alpha_{(2)}'' \beta_{(1)}'' \right) d^{-8} + \right. \\ &\quad \left. 5\beta_{(1)}''(\omega) \beta_{(2)}''(\omega) d^{-10} \right\} d\omega, \end{aligned} \quad (6.42)$$

onde  $\bar{T} = (T_1 + T_2)/2$  é a temperatura média, que corresponde à temperatura final de equilíbrio que os dois corpos devem atingir quando entrarem em contato e o fluxo de calor entre eles for estabelecido [148].

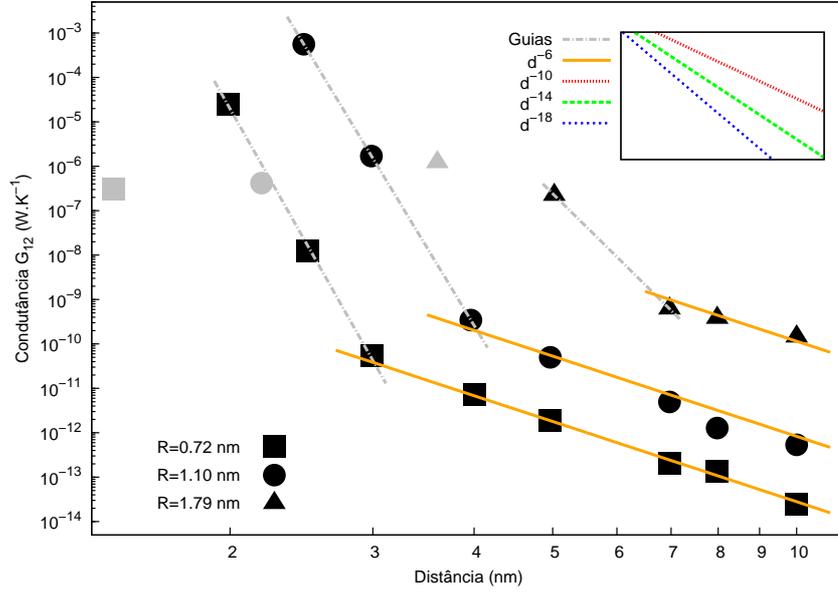


Figura 6.2: Condutância térmica  $G_{12}$  em função da distância  $d$ , reproduzindo os dados obtidos via Simulação de Dinâmica Molecular por Domingues *et al.* [32]. Os pontos cinza representam a condutância quando as partículas de raios efetivos 0.72, 1.10 e 1.79 nanômetros estão em contato. As linhas sólidas (laranja) equivalem ao resultado analítico obtido por esses autores. Os valores da condutância a distâncias curtas são representados pelas linhas traço-pontilhadas (cinza). O gráfico interno ilustra diferentes guias de comportamento em função da distância com diferentes valores de expoente.

Na expressão para condutância, Eq. (6.42), podemos identificar as seguintes contribuições:

(i) Dipolar

$$G_{12}^{dip}(\bar{T}) = \frac{3}{8\pi^3} \left( \int_0^\infty \Theta'(\omega, \bar{T}) \alpha_{(1)}'' \alpha_{(2)}'' d\omega \right) d^{-6}. \quad (6.43)$$

que coincide com a expressão obtida na Ref. [32].

(ii) Quadrupolar

$$G_{12}^{qd}(\bar{T}) = \frac{1}{2\pi^3} \int_0^\infty \Theta'(\omega, \bar{T}) \left\{ 45 \left( \alpha_{(1)}'' \beta_{(2)}'' + \alpha_{(2)}'' \beta_{(1)}'' \right) d^{-8} + \frac{15}{4} \beta_{(1)}''(\omega) \beta_{(2)}''(\omega) d^{-10} \right\} d\omega. \quad (6.44)$$

De modo a verificar nossos resultados, na Fig. (6.2) re-presentamos o gráfico obtido por Domingues *et al.* [32] estendendo a escala logarítmica para a condutância de uma forma mais usual. Esse gráfico mostra a condutância térmica em função da distância

entre as NPs, ambas com raio  $R$ , em três situações significativas: em contato mecânico ( $d = 2R$ ), em uma região intermediária muito próxima do contato ( $2R < d < 4R$ ) e uma região mais distante ( $d \geq 4R$ ) onde a interação de campo-próximo ainda é válida.

Os resultados correspondentes às linhas sólidas (laranja) mostram o comportamento  $d^{-6}$ , que foi obtido na Ref. [32]. Nossos resultados estão em amplo acordo para essa região, sob influência do domínio dipolar dado pela Eq. (6.43). Quando as partículas estão muito próximas, suas distribuições tornam-se muito desordenadas e as ordens superiores às interações dipolares desempenham um papel relevante no cálculo da condutância térmica. Nesse caso, como previsto por Domingues *et al.* [32], a condutância térmica é cerca de quatro ordens de magnitude superior quando comparada ao modelo dipolar. Em condições mais extremas, quando as partículas estão em contato uma com a outra, os mesmos autores também prevêem que a condutância deve ser duas ou três ordens de magnitude menores que a condutância justamente anterior ao contato. No contato, além das interações de Coulomb, o intercâmbio de fônons também contribui para a transferência de energia, compensando os termos de ordem superior da expansão multipolar. Além disso, como discutimos logo depois da Eq. (6.35), devido ao caráter tensorial das polarizabilidades, somente os multipolos pares contribuem para a expansão multipolar. Nessas previsões numéricas estão contidas nossos resultados dados pela Eq. (7.25), onde pode-se ver que a contribuição dominante ( $d^{-10}$ ) é justamente quatro ordens de magnitude menor que o caso dipolar ( $d^{-6}$ ), enquanto que um caso intermediário deve ser dado por  $d^{-8}$ .

É importante ressaltar que obtivemos a condutância até a ordem quadrupolar. No entanto, através do nosso formalismo é possível obter a condutância para qualquer ordem de interação multipolar.

## Capítulo 7

# Estudo termodinâmico da condução de calor em nanoescalas

### 7.1 Introdução

Vimos no Capítulo anterior que, quando duas NPs polarizáveis encontram-se muito próximas, a transferência de energia entre elas depende enormemente de suas dimensões e distância de separação. Quando a distância de separação entre as NPs  $d$  é  $d \gtrsim 2D$ , onde  $D$  é o tamanho característico de cada NP<sup>1</sup>, a energia trocada entre elas é devido às interações multipolares através de um regime de flutuação-dissipação [144] (ver Fig. (6.2)). No caso particular onde as NPs estão muito próximas, a uma distância no intervalo  $D < d < 2D$ , elas não podem ser tratadas meramente como um sistema termodinâmico no equilíbrio e, então, o modelo dipolar de intercâmbio de energia deixa de ser válido [32, 37]. Nessa situação, uma vez que a magnitude da interação multipolar pode ser da mesma ordem que a energia de cada NP, ambas consideradas separadamente, a energia do sistema constituído pelas duas NPs é não-aditivo [34]. Assim, o efeito da interação é o de modificar os níveis de energia de cada uma delas, com isso esse sistema torna-se não-extensivo. Esse cenário é análogo ao de ter as NPs sob efeito de um campo externo, que modifica os parâmetros intensivos de modo a caracterizar o estado do sistema [34]. Assim, o campo externo remove cada uma das NPs do equilíbrio e as mantém em um estado fora de equilíbrio.

Em geral, o processo de troca de energia consiste de uma corrente de partículas inerciais ou quase-partículas (neste caso, fônons) [46] as quais atuam como emissores de

---

<sup>1</sup> $D$  equivale a aproximadamente  $2R$ , onde  $R$  é o raio efetivo de cada NP.

energia emitida pelos sistemas em diferentes temperaturas. Esse fato nos permite realizar uma descrição termodinâmica desse processo. Nesse contexto, no Capítulo anterior estudamos as interações coulombianas multipolares entre as NPs mediante a realização de expansão multipolar de suas distribuições de carga. Naquela ocasião, analisamos a contribuição do fluxo de calor a partir dos multipolos de uma ordem superior quando comparado ao regime flutuativo-dissipativo dipolar. Entretanto, como mencionamos acima, ambas as NPs nem sempre podem ser tratadas como um sistema em equilíbrio termodinâmico em regime de flutuação-dissipação.

Portanto, em via de estudar as situações fora do regime de flutuação-dissipação, uma descrição termodinâmica de não-equilíbrio é o procedimento mais adequado. Nesse Capítulo, vamos mostrar que a troca de calor entre NPs também pode ser estudada no âmbito da termodinâmica mesoscópica de não-equilíbrio [30], analisando os processos irreversíveis em um gás de quase-partículas. O formalismo aqui empregado é baseado no estabelecimento de equações de taxa para a densidade de probabilidades de quase-partículas, que nos permitirá conhecer diferentes tipos de processos de troca de calor, que vão desde os processos resultantes de uma diferença de temperatura causada por um campo externo. Assim, podemos ir além do regime de flutuação-dissipação desde a presença de um agente externo de condução que mantém o sistema fora do equilíbrio.

Vamos calcular o fluxo de calor entre duas nanopartículas e a condutância na presença tanto de diferenças de temperaturas quanto de um campo externo. Além disso, para dados valores de diferença de temperatura e de campo externo, vamos analisar a condutância como uma função da frequência.

Este Capítulo será organizado da seguinte forma: Na Seção 7.2, desenvolveremos o formalismo termodinâmico adequado para o estado estacionário do fluxo de calor entre as NPs e para a condutância no regime de flutuação-dissipação. Na Seção 7.3, generalizaremos esse formalismo no intuito de estudar estados de não-equilíbrio e, então, obteremos uma expressão geral para o fluxo de calor. Na Seção 7.4, vamos obter o fluxo de calor e, a partir disso, a condutância e a susceptibilidade no caso em que uma força constante é aplicada ao sistema.

## 7.2 Estado estacionário

Vamos considerar a distribuição dos estados de um gás de quase-partículas não-interagentes [46], obtida através da densidade de probabilidades de uma partícula no espaço

de fase  $\rho(\mathbf{\Pi}; t)$ , onde  $\mathbf{\Pi} = (q, p)$ , tal que  $q$  e  $p$  são, respectivamente, a posição e o momento linear da referida partícula. Vamos assumir que  $\rho(\mathbf{\Pi}; t)$  satisfaz a Equação de Continuidade

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\mathbf{\Pi}; t) = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{\Pi}} \cdot \mathbf{J}(\mathbf{\Pi}; t) \quad (7.1)$$

onde  $\mathbf{J}(\mathbf{\Pi}; t) = (J_q, J_p)$  é a corrente de probabilidade e  $\partial/\partial \mathbf{\Pi} = (\partial/\partial p, \nabla)$ , onde  $\nabla = \partial/\partial q$ . Além disso, esse gás pode ser termalizado em duas temperaturas distintas,  $T_1$  na posição  $q_1$  e  $T_2$  na posição  $q_2$ .

De acordo com o postulado da entropia de Gibbs [35], Eq. (4.11), propomos a densidade funcional

$$S(t) = -k_B \int \rho(\mathbf{\Pi}; t) \ln \frac{\rho(\mathbf{\Pi}; t)}{\rho_{eq}(\mathbf{\Pi})} d\mathbf{\Pi} + S_{eq} \quad (7.2)$$

como a entropia de não-equilíbrio do sistema, onde  $S_{eq}$  é a entropia de equilíbrio do gás mais o banho térmico. O valor  $\rho_{eq}(\mathbf{\Pi}) = \lim_{t \rightarrow \infty} \rho(\mathbf{\Pi}; t)$  é a densidade de probabilidades no equilíbrio.

Variações na densidade de probabilidade  $\rho(\mathbf{\Pi}; t)$  implicam em variações na entropia dada pela Eq. (7.2), que nos leva a

$$\delta S = -k_B \int \delta \rho(\mathbf{\Pi}; t) \ln \frac{\rho(\mathbf{\Pi}; t)}{\rho_{eq}(\mathbf{\Pi})} d\mathbf{\Pi}, \quad (7.3)$$

uma vez que, introduzindo o potencial químico termodinâmico

$$\mu(\mathbf{\Pi}; t) = k_B T \ln \frac{\rho(\mathbf{\Pi}; t)}{\rho_{eq}(\mathbf{\Pi})}, \quad (7.4)$$

a Eq. (7.3) pode ser escrita como

$$\delta S = - \int \frac{\mu(\mathbf{\Pi}; t)}{T} \delta \rho(\mathbf{\Pi}; t) d\mathbf{\Pi}, \quad (7.5)$$

com  $T$  sendo a temperatura do gás. A partir das Eqs. (7.1) e (7.5) obtemos que a produção de entropia será

$$\frac{\partial S}{\partial t} = - \int \mathbf{J}(\mathbf{\Pi}; t) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{\Pi}} \frac{\mu(\mathbf{\Pi}; t)}{T} d\mathbf{\Pi}, \quad (7.6)$$

com o produto de uma corrente termodinâmica  $\mathbf{J}(\mathbf{\Pi}; t)$  e o conjugado da força termodinâmica  $\partial/\partial \mathbf{\Pi}(\mu(\mathbf{\Pi}; t)/T)$ . De modo usual em termodinâmica de não-equilíbrio [35], podemos escrever a seguinte equação fenomenológica devido à condução de calor como sendo uma relação linear entre os fluxos e as forças termodinâmicas:

$$\mathbf{J}(\mathbf{\Pi}; t) = -\mathbf{L}(\mathbf{\Pi}) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{\Pi}} \frac{\mu(\mathbf{\Pi}; t)}{T}, \quad (7.7)$$

onde  $\mathbf{L}(\mathbf{\Pi})$  é a matriz de coeficientes fenomenológicos. Então, a Eq. (7.7) nos permite reescrever a Eq. (7.6) como uma forma bilinear:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \int \frac{\partial}{\partial \mathbf{\Pi}} \frac{\mu(\mathbf{\Pi}; t)}{T} \cdot \mathbf{L}(\mathbf{\Pi}) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{\Pi}} \frac{\mu(\mathbf{\Pi}; t)}{T} d\mathbf{\Pi}, \quad (7.8)$$

a qual está de acordo com a Segunda Lei da Termodinâmica, de modo que  $\mathbf{L}$  é definida como uma matriz positiva. Também é comum em termodinâmica de não-equilíbrio introduzir a matriz dos coeficientes de difusão  $\mathbf{D}(\rho) = k_B \mathbf{M}$ , onde  $\mathbf{M}(\rho) = \mathbf{L}/\rho$  é a matriz de mobilidade, tal que a Eq. (7.7) pode ser escrita de uma forma mais conveniente:

$$\mathbf{J}(\mathbf{\Pi}; t) = -\mathbf{D}(\rho) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{\Pi}} \rho. \quad (7.9)$$

Daí,

$$\begin{aligned} J_q &= -D_{qp} \frac{\partial}{\partial p} \rho - D_{qq} \frac{\partial}{\partial q} \rho \\ J_p &= -D_{pp} \frac{\partial}{\partial p} \rho - D_{pq} \frac{\partial}{\partial q} \rho \end{aligned} \quad (7.10)$$

onde lançamos mão da Eq. (7.4) e o fato de que  $\rho_{eq}$  é homogêneo e, ademais, obedece a relação de Onsager [35]

$$D_{qp} = -D_{pq}.$$

Desde que o gás seja ideal não haverá correntes de difusão no espaço real, mas somente dissipação de energia quando as partículas estão termalizadas. Portanto,  $J_q = 0$  e, a partir do conjunto de Eqs. (7.10), segue que

$$\frac{\partial}{\partial p} \rho = -\frac{D_{qq}}{D_{qp}} \frac{\partial}{\partial q} \rho \quad (7.11)$$

e conseqüentemente

$$J_p = \left( \frac{D_{pp} D_{qq}}{D_{qp}} - D_{pq} \right) \frac{\partial}{\partial q} \rho \equiv -\frac{\hbar}{\tau(\rho)} \frac{\partial}{\partial q} \rho \quad (7.12)$$

que implica que a Eq. (7.1) vem a ser

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho = \hbar \frac{\partial}{\partial p} \frac{1}{\tau(\rho)} \frac{\partial}{\partial q} \rho. \quad (7.13)$$

Por outro lado, a integral da Eq. (7.12) leva a

$$\frac{1}{\hbar} \int_1^2 \tau(\rho) J_p dq = \rho_1(p, t) - \rho_2(p, t) \quad (7.14)$$

onde  $\rho_j(p, t) = \rho(q = j, p, t)$ .

Além disso, desde que a dissipação de energia ocorra quando as partículas estão termalizadas nas posições 1 e 2, como foi dito acima, também assumimos que a corrente é homogênea entre 1 e 2, ou seja,

$$J_p(\mathbf{\Pi}, t) = J_2(p, t)\delta(q - q_2) + J_1\delta(q - q_1), \quad (7.15)$$

nos permitindo obter uma forma particular a partir da Equação de Continuidade, Eq. (7.1),

$$\frac{\partial}{\partial t}\varphi(p, t) = -\frac{\partial}{\partial p}J. \quad (7.16)$$

Aqui,  $\varphi(p, t) = \int \rho(\mathbf{\Pi}; t)dq$  é a densidade de probabilidade no espaço dos momentos e  $J \equiv J_2 - J_1$  constitui a corrente líquida no espaço dos momentos.

Nós podemos ir mais longe na análise do nosso sistema se definirmos a escala temporal efetiva

$$\tau^* = \int \rho(\mathbf{\Pi}; t)\tau(\mathbf{\Pi})d\mathbf{\Pi}, \quad (7.17)$$

ou simplesmente

$$\tau^* = \frac{1}{2} [\tau(\rho_1) + \tau(\rho_2)], \quad (7.18)$$

que nos permite reescrever a Eq. (7.14) como sendo

$$\int_1^2 J_p dq = \frac{\hbar}{\tau^*} (\rho_1 - \rho_2), \quad (7.19)$$

que é uma expressão aproximada. Por outro lado, substituindo a Eq. (7.15) na integral da Eq. (7.19), chegamos a

$$J = \frac{\hbar}{\tau^*} (\rho_1 - \rho_2) \quad (7.20)$$

como a expressão final para a corrente líquida. No estado de equilíbrio  $\rho_2 = \rho_1$  e  $J = 0$ . No entanto, se mantivermos cada partícula separadamente no equilíbrio com seu respectivo banho, tal que  $\rho_i \rightarrow \rho_{i,eq}(T_i)$  com

$$\rho_{i,eq}(T_i) = \frac{\exp(-\beta_i E_n)}{\sum_n \exp(-\beta_i E_n)}, \quad (7.21)$$

onde

$$\beta_i = \frac{1}{k_B T_i}$$

e  $E_n$  se refere aos níveis de energia correspondentes ao oscilador harmônico,

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega.$$

Então, a corrente dada pela Eq. (7.20) alcança um valor estacionário

$$J_{est}(\omega) = \frac{\hbar}{\tau^*(\omega)} [\rho_{1,eq}(\omega, T_1) - \rho_{2,eq}(\omega, T_2)]. \quad (7.22)$$

Aqui, definimos a frequência como  $\omega = \Delta/\hbar$ , com  $\Delta$  representando o salto entre os níveis de energia. Além disso, uma vez que na Eq. (7.18) o valor  $\tau^*$  depende de  $\rho_1$  e  $\rho_2$ , no estado estacionário ele deve depender da frequência  $\omega$ .

Agora, multiplicando a Eq. (7.22) a partir de  $E_n$  e da média sobre o ensemble, podemos obter o fluxo de energia líquido,

$$Q(\omega) = \frac{\hbar}{\tau^*(\omega)} [\Theta(\omega, T_1) - \Theta(\omega, T_2)], \quad (7.23)$$

onde  $\Theta(\omega, T) = \hbar\omega N(\omega, T)$  e

$$N(\omega, T) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \quad (7.24)$$

é a distribuição de Planck. Devemos ressaltar que nossa Eq. (7.23) coincide com nosso resultado obtido no Capítulo anterior [144, 32]. Além disso, a Eq. (7.23) pode ser escrita como

$$Q(\omega) = G(\omega, \bar{T}) \Delta T, \quad (7.25)$$

onde  $\bar{T} = (T_1 + T_2)/2$ ,  $\Delta T = T_1 - T_2$  e

$$G(\omega, \bar{T}) = \frac{k_B \hbar}{4\tau^*(\omega)} \left( \frac{\hbar\omega/k_B \bar{T}}{\sinh(\hbar\omega/2k_B \bar{T})} \right)^2 \quad (7.26)$$

é a condutância. Finalmente, vale ressaltar que, quando  $T_1 = T_2$ , a corrente  $Q(\omega)$  desaparece, constituindo uma expressão de validade do princípio de balanceamento detalhado que, neste caso, reflete o fato de que nossos resultados correspondem ao regime de flutuação-dissipação.

Quando  $d = 2\pi c/\omega$ , onde  $d$  é a distância de separação entre os centros de cada nanopartícula e  $c$  é a velocidade da luz no vácuo, a Eq. (7.26) nos dá a condutância em função da distância entre as nanopartículas. Para distâncias extremamente pequenas,  $D < d \ll 2D$ , o sistema caminha em direção a um comportamento vítreo, relacionado à relaxação lenta. A Ref. [133] mostra que esse tipo de sistema é caracterizado por uma hierarquia de tempos de relaxação, que no caso de sistemas vítreos é dado por uma exponencial esticada [149]:

$$\tau^*(t) = a \exp(-bt^\lambda),$$

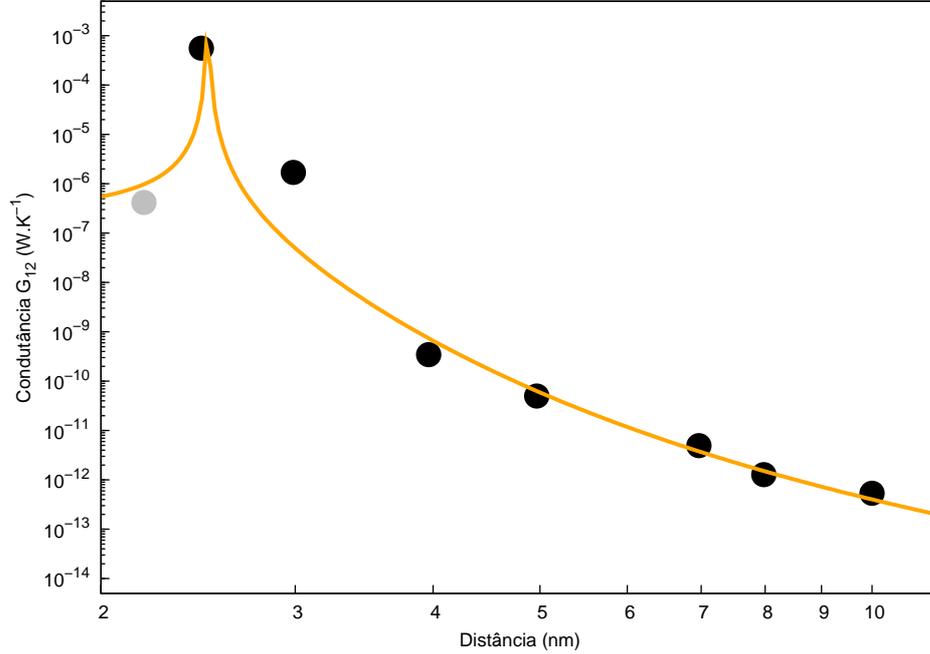


Figura 7.1: Condutância térmica  $G_{12}$  entre duas nanopartículas em função da distância de separação entre seus centros  $d$ . A linha sólida (laranja) mostra o ajuste da Eq. (7.26) aos dados obtidos via Simulação de Dinâmica Molecular por Domingues *et al.* [32] para duas nanopartículas com raios efetivos  $R = 1.10$  nanômetros. O ponto cinza representa a condutância quando as nanopartículas estão em contato.

com  $a$  e  $b$  constantes. Então, no disposto nesta Seção, o valor do expoente  $\lambda$  da expressão acima para o qual se obtém o melhor ajuste aos dados obtidos via SDM de Domingues *et al.* [32] é  $\lambda = 2$ . Portanto,  $\tau^*(t)$  é uma função gaussiana, tal que sua transformada de Fourier também é uma gaussiana, *i.e.*

$$\tau^*(\omega) = a \exp(-b\omega^2).$$

A Fig. (7.1) mostra o ajuste da Eq. (7.26) aos dados obtidos por Domingues *et al.* [32] via SDM, levando em conta duas nanopartículas de raios efetivos iguais a 1.10 nanômetros. Sob uma abordagem puramente termodinâmica para o estados estacionários, nosso resultado sobre a condutância térmica se demonstra compatível àquele obtido no Capítulo anterior, onde analisávamos os efeitos das interações multipolares sobre a condutância.

### 7.3 Estado quase-estacionário

Nesta Seção vamos assumir um campo externo associado a um potencial  $V(q)$  atuante sobre o sistema. Esse campo externo quebra a invariância translacional do sistema, de modo que o regime de flutuação-dissipação, que por sua vez está associado à distribuição de probabilidades canônica, Eq. (7.21), não mais é satisfeito; *i.e.* o regime de flutuação-dissipação é violado. Então o sistema relaxa para um estado de quase-equilíbrio caracterizado por uma temperatura local  $T(q; t)$ , correspondente à temperatura efetiva vista nos Capítulos anteriores.

A dinâmica do sistema pode ser dada através da Equação de Fokker-Planck para  $\rho(q, p; t)$  em um campo de força, ao invés da Eq. (7.13) [133],

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho = -p\nabla\rho + \nabla V(q)\frac{\partial}{\partial p}\rho + \tau_0^{-1}\frac{\partial}{\partial p}\left(\beta_{res}^{-1}\frac{\partial}{\partial p} + p\right)\rho \quad (7.27)$$

onde  $\beta_{res}^{-1} = k_B T_{res}$ ,  $\tau_0$  é a escala temporal relacionada ao fluxo do momento e  $T_{res}$  é a temperatura do reservatório térmico. Isso contribui para uma aproximação difusiva para a Equação de Transporte de Boltzmann [150].

Por definição  $\rho(q, p; t) = n(q; t)\phi_q(p; t)$ , onde  $\phi_q(p; t)$  é a densidade de probabilidade condicional normalizada no instante  $t$  de modo que  $\int \phi_q(p; t)dp = 1$ . Além disso, a densidade de probabilidade  $n(x, t) = \int \rho(q, p; t)dp$  evolui de acordo com

$$\frac{\partial}{\partial t}n = -\nabla \int p\rho(q, p; t)dp, \quad (7.28)$$

obtida pela integração da Eq. (7.27), a qual define a corrente  $J(q; t) = \int p\rho(q, p; t)dp$ . Essa corrente satisfaz a equação

$$\frac{\partial}{\partial t}J(q; t) + \tau_0^{-1}J(q, t) = -n(q; t)\nabla V(q) - k_B\nabla n(q; t)T(q; t), \quad (7.29)$$

onde a temperatura local é definida através de uma generalização do Teorema de Equipartição como o segundo momento de  $\phi_q(p; t)$  [34, 151]

$$k_B T(q; t) = \int p^2 \phi_q(p; t)dp. \quad (7.30)$$

Aqui, no caso em que  $t \gg \tau_0$ , os efeitos transientes na Eq. (7.29) desaparecem e essa equação leva à corrente

$$J(q; t) = -D(q; t) \left[ \nabla n(q; t) + \frac{1}{k_B T(q; t)} n(q; t) \nabla \Phi(q; t) \right], \quad (7.31)$$

onde  $\Phi(q; t) = V(q) + k_B T(q; t)$  é um potencial efetivo e  $D(q; t) = \tau_0 k_B T(q; t)$  é simplesmente o coeficiente efetivo de difusão. Devemos mencionar que aqui estamos assumindo  $\tau_0$  como uma constante que consiste no limite markoviano. Entretanto, de modo geral,  $\tau_0$  pode assumir valores temporalmente dependentes, representando uma hierarquia de escalas de tempo correspondente à situação não-markoviana [91].

No estado de quase-equilíbrio, a corrente de probabilidade dada pela Eq. (7.31) desaparece. Isso ocorre quando a densidade de probabilidade é

$$n_{q.e.}(q; t) \propto \exp \left[ - \int^q \frac{\nabla' \Phi(q'; t)}{k_B T(q'; t)} dq' \right]. \quad (7.32)$$

Então, a Eq. (7.32) mostra o importante fato de que o balanceamento detalhado é satisfeito exclusivamente no equilíbrio local  $T(q; t)$ , que é diferente da temperatura de equilíbrio, *i.e.* a temperatura do reservatório térmico. Além disso, como uma consequência desse fato, a produção de entropia cessa quando a temperatura coincide com a temperatura local  $T(q; t)$ .

Agora, introduzindo o potencial químico de não-equilíbrio

$$\mu(q; t) = k_B T(q; t) \ln \frac{n(q; t)}{n_{q.e.}(q; t)}, \quad (7.33)$$

a corrente dada através da Eq. (7.31) pode ser escrita como

$$J(q; t) = -D(q; t) n_{q.e.}(q; t) \nabla \exp [\beta(q; t) \mu(q; t)], \quad (7.34)$$

que é uma forma mais útil a fim de efeitos práticos, com  $\beta(q; t) = 1/k_B T(q; t)$ . Além disso, uma vez que as colisões ocorrem nos contornos enquanto o sistema é homogêneo no espaço intersticial nós também introduzimos uma corrente média  $J(t)$  definida pela equação

$$J(q; t) = J(t) [\delta(q - q_2) - \delta(q - q_1)]. \quad (7.35)$$

Agora, integrando a Eq. (7.34) e lançando mão da Eq. (7.35), segue que

$$J(t) = \frac{[\exp(\beta_1 \mu_1) - \exp(\beta_2 \mu_2)]}{\int_1^2 D(q; t)^{-1} n_{q.e.}(q; t)^{-1} dx}, \quad (7.36)$$

onde  $\beta_{1(2)} = \beta(q_{1(2)}; t)$  e  $\mu_{1(2)} = \mu(q_{1(2)}; t)$ . Concomitantemente à consideração anterior, da existência de uma corrente média, podemos escrever a densidade como sendo

$$n(q; t) \simeq n_1(t) \delta(q - q_1) + n_2(t) \delta(q - q_2), \quad (7.37)$$

onde  $n_{1(2)}(t) = n(q_{1(2)}; t)$ . Assim,

$$J(t) = \nu(t) \left( \frac{n_1(t)}{n_{1,q.e.}(t)} - \frac{n_2(t)}{n_{2,q.e.}(t)} \right), \quad (7.38)$$

com  $\nu(t)^{-1} = \int_1^2 D(q;t)^{-1} n_{q.e.}(q;t)^{-1} dq$  e  $n_{1(2),q.e.}(t) = n_{q.e.}(q_{1(2)};t)$ . Note que, quando o campo externo é nulo, o sistema torna-se translacionalmente invariante e a corrente, dada pela Eq. (7.38), reduz-se à Eq. (7.20). Depois de substituir as Eqs. (7.37) e (7.35) na Eq. (7.28) obtemos após uma integração entre  $-\infty$  e  $(q_1 + q_2)/2$

$$\frac{d}{dt}n_1 = -J(t) \quad (7.39)$$

e depois da integração entre  $(q_1 + q_2)/2$  e  $\infty$

$$\frac{d}{dt}n_2 = J(t), \quad (7.40)$$

ambas consideradas como Equações Mestras.

Dado um momento em que o sistema está em um estado de equilíbrio, para o qual

$$n_{1(2)}(t) = n_{1(2),eq},$$

onde  $n_{1(2),eq}$  é dada pela Eq. (7.21), a partir de  $J(t)$ , mediante  $E_n$  e a média canônica, obtemos

$$Q(\omega, t) = \nu(t) \left[ \frac{\Theta(\omega, T_{res,1})}{n_{1,q.e.}(t)} - \frac{\Theta(\omega, T_{res,2})}{n_{2,q.e.}(t)} \right], \quad (7.41)$$

onde  $T_{res,i}$  é a temperatura correspondente ao banho associado ao sistema  $i$ . Desde que  $n_{1,q.e.}(t) \neq n_{2,q.e.}(t)$ , mesmo quando o banho tenha atingido o equilíbrio mútuo,  $T_{res,1} = T_{res,2}$ , teremos que  $Q(\omega, t) \neq 0$  e, portanto, a corrente dada pela Eq. (7.41) não satisfará o balanceamento detalhado o que leva à violação do TFD.

## 7.4 Fluxo de calor

Como um caso particular, vamos agora examinar a influência de um potencial  $V(q) = -Fq$  sobre um sistema, sendo  $F$  uma força constante. Nesse caso, depois de integrar a Eq. (7.27) em relação a  $q$ , obtemos

$$\frac{\partial}{\partial t}\phi = -F\frac{\partial}{\partial p}\phi + \tau_0^{-1}\frac{\partial}{\partial p}\left(\beta_{res}^{-1}\frac{\partial}{\partial p} + p\right)\phi, \quad (7.42)$$

onde  $\phi_q(p, t) \longrightarrow \phi(p, t)$ . O primeiro momento de  $\phi$  satisfaz

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle p \rangle = F - \tau_0^{-1}\langle p \rangle \quad (7.43)$$

a qual para uma escala temporal  $t \gg \tau_0$  nos leva a

$$\langle p \rangle = \tau_0 F. \quad (7.44)$$

Por outro lado, a equação diferencial correspondente ao segundo momento é

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle p^2 \rangle = -2\tau_0^{-1} \langle p^2 \rangle + 2F \langle p \rangle + 2\tau_0^{-1} \beta_{res}^{-1} \quad (7.45)$$

a qual para escalas temporais  $t \gg \tau_0$ , a partir das Eqs. (7.44) e (7.45), nos leva a

$$\langle p^2 \rangle = (\tau_0 F)^2 + \beta_{res}^{-1} \equiv k_B T, \quad (7.46)$$

onde  $T$  é a temperatura do sistema no quase-equilíbrio, que difere da temperatura do banho térmico. Note que essa expressão é equivalente à Eq. (4.7), obtida através da ELG. Com isso, para  $t \rightarrow \infty$ , a Função de Relaxação assume o valor

$$R^2(t) \rightarrow \frac{(\tau_0 F)^2}{k_B \Delta T},$$

onde  $\Delta T = T_{0,i} - T_{res,i}$ .

Aqui, a Eq. (7.32) se reduz a

$$n_{q.e.}(q) \sim \exp \left[ \frac{Fq}{k_B T} \right] = \exp \left[ \frac{Fq}{k_B T_{res}} \left( 1 - (F\tau_0)^2 / k_B T_{res} \right) \right]. \quad (7.47)$$

Então, desde que a relação de  $n_{q.e.}(q;t)$  deve ser normalizada,  $n_{1,q.e.}(t) + n_{2,q.e.}(t) = 1$ . Portanto,

$$n_{i,q.e.}(F, T_i) = \frac{\exp \left[ \frac{Fq_i}{k_B T_i} \right]}{\sum_{i=1}^2 \exp \left[ \frac{Fq_i}{k_B T_i} \right]} \quad (7.48)$$

com

$$k_B T_i = (F\tau_0)^2 + k_B T_{0,i}. \quad (7.49)$$

Portanto, introduzindo as constantes de taxa:

$$K_i = \frac{\nu}{n_{i,q.e.}(F, T_i)}, \quad (7.50)$$

onde  $\nu = D \{ \beta F / [\exp(\beta F) - 1] \}^2$ . Então, a Eq. (7.41) pode ser reescrita como sendo

$$Q(F, \omega) = K_1 \Theta(\omega, T_{res,1}) - K_2 \Theta(\omega, T_{res,2}). \quad (7.51)$$

Quando os banhos atingem o equilíbrio mútuo,  $T_{res,1} = T_{res,2} \equiv T_{res}$ ,

$$Q(F, \omega) = \Theta(\omega, T_{res}) (K_1 - K_2) \quad (7.52)$$

que, em geral, é diferente de zero, mostrando que nesse caso o fluxo de calor é devido exclusivamente à força externa. Além disso, note que a partir da Eq. (7.49), quando  $T_1 = T_2 \equiv T$  e, caso  $q_1 = 0$  e  $q_2 = 1$ , segue que

$$n_{2,q.e.} = \exp\left(\frac{F}{k_B T}\right) n_{1,q.e.},$$

onde

$$n_{1,q.e.} = 1 + \exp\left(\frac{F}{k_B T}\right).$$

Portanto, a Eq. (7.50) conduz a

$$K_1 - K_2 = D \frac{(\beta F)^2 \exp(-\beta F)}{2 \sinh(\beta F)}, \quad (7.53)$$

que é a expressão para a susceptibilidade.

De modo geral, para  $\bar{T} = (T_{res,1} + T_{res,2})/2$  e  $\Delta T = T_{res,1} - T_{res,2}$ , segue que a Eq. (7.51) se reduz a

$$\begin{aligned} Q(F, \omega) = & \Theta(\omega, \bar{T}) [K_1(\bar{T}) - K_2(\bar{T})] + \frac{1}{2} \{ [K_1(\bar{T}) + K_2(\bar{T})] \Theta'(\omega, \bar{T}) \\ & + [K_1'(\bar{T}) + K_2'(\bar{T})] \Theta(\omega, \bar{T}) \} \Delta T, \end{aligned} \quad (7.54)$$

onde  $\Theta'$  e  $K'_{1(2)}$  são as derivadas em relação à temperatura das funções  $\Theta$  e  $K_{1(2)}$ , respectivamente. Finalmente, a partir da Eq. (7.54), obtemos a condutância

$$G(\omega, \bar{T}) = \frac{1}{2} \{ [K_1(\bar{T}) + K_2(\bar{T})] \Theta'(\omega, \bar{T}) + [K_1'(\bar{T}) + K_2'(\bar{T})] \Theta(\omega, \bar{T}) \}. \quad (7.55)$$

Esses resultados apresentam ampla analogia com a difusão anômala. Naquela ocasião tratamos de difusão de partículas, aqui – no entanto – abordamos a difusão de calor entre duas nanopartículas. Note, entretanto, que as Eq. (7.49) é equivalente à Eq. (4.7), ambas obtidas através de distintos formalismos.

## Capítulo 8

# Conclusões

### 8.1 Teorema de Flutuação-Dissipação Generalizado e a difusão anômala

Neste trabalho, partimos de um sistema estocástico unidimensional desprovido de forças externas, levando em conta tanto processos markovianos quanto não-markovianos. Com isso estudamos a Equação de Langevin Normal, Eq. (3.8), e sua generalização, Eq. (3.22), desenvolvendo um estudo sistemático a partir de ruídos brancos e coloridos, demonstrando – por conseguinte – a primeira versão do Teorema de Flutuação-Dissipação, Eq. (3.17) e sua generalização, o Teorema de Flutuação-Dissipação Generalizado (TFDG) (Seção 3.8). Além desses, desenvolvemos o TFDG para sistemas estacionários em regime fora do equilíbrio, Seção 4.5. Em ambos os casos, analisamos o balanço de energia para sistemas em regime de difusão anômala com base na Equação de Langevin Generalizada (ELG). No caso particular de regimes estacionários em situação fora do equilíbrio, Eq. (4.24), analisamos a relação entre a ergodicidade e o balanço de energia.

O TFDG em situação de equilíbrio global, Eq. (3.56), corresponde ao bem estabelecido TFDG obtido por Kubo [42, 43]. Aqui, porém – pela primeira vez – ele foi derivado a partir da ELG. Para um sistema ergódico ( $R(t \rightarrow \infty) = 0$ ), nós concluimos que os sistemas difusivos sempre obedecem o TFDG, apresentando um comportamento de relaxação rápida, de modo que o sistema alcança o equilíbrio termodinâmico com uma temperatura igual à do banho térmico.

A obtenção de um TFDG em uma situação distante do equilíbrio permite uma compreensão mais acurada de sistemas cujo tempo de observação é inferior ao tempo de

relaxação. Em processos de relaxação lenta, no entanto, esses sistemas podem ser conduzidos a um regime ativado, havendo somente um equilíbrio local permanente [112], tal que a resposta do banho térmico ao sistema difusivo desaparece. Nesse caso, desde que a Segunda Lei da Termodinâmica seja válida, o TFDG ainda é equivalente ao TFDG de Kubo. Isso equivale a dizer que, embora o sistema seja não-ergódico, um sistema difusivo em um estado estacionário em equilíbrio local ou global, qualquer formulação para o TFDG deve levar em conta apenas a temperatura do banho térmico e a Função Memória. Entretanto, caso no equilíbrio local a temperatura do sistema seja diferente da temperatura do banho, o TFDG apenas fornecerá a temperatura do banho, de modo que a temperatura do sistema estará restrita ao conhecimento da Função de Relaxação  $R(t)$ .

Para sistemas não-estacionários, onde um comportamento não-gaussiano é atingido, a reversão temporal não é cumprida. Assim a Teoria de Resposta Linear não é capaz de prever sobre o TFDG. A presença de não-estacionaridade leva a uma hierarquia de tempos de relaxação responsável pelo fenômeno de não-envelhecimento, a partir do qual se pode obter uma temperatura efetiva [133, 152].

A fim de fazer progressos, é preciso relaxar a condição de um ruído com incrementos estacionários. Isso introduz, no entanto, muitas outras complicações como, p.ex. regime de não-envelhecimento [153]. Esse é um assunto de ampla discussão, onde faz-se necessária uma abordagem através de Teoria de Campo Médio, porém não está escopo deste trabalho.

## 8.2 Segunda Lei da Termodinâmica e não-gaussianização em transporte balístico

No Capítulo 4 estudamos a difusão balística (DB) para sistemas com memória de longo alcance. Enfatizamos os resultados obtidos anteriormente sobre a violação da Condição de Mistura (CM), da Hipótese Ergódica (HE) e do TFDG [15]. Vimos que a Segunda Lei da Termodinâmica é válida. Entretanto, desde que a distribuição de momento linear inicial seja não-gaussiana, *i.e.* em uma situação inicialmente fora do equilíbrio, a temperatura do sistema balístico evolui de um modo não-estacionário em direção à temperatura de equilíbrio, porém sem alcançá-la. Uma vez que os graus de liberdade lentos são dominantes nesse tipo de processo, o princípio de reversão temporal não é satisfeito e, por conseguinte, a entropia cresce porém sem atingir um máximo global, como averigüamos na Subseção 4.3.2.

Vimos também que, para todo e qualquer regime difusivo descrito pela ELG, a preservação de simetria é assegurada. Por outro lado, caso a distribuição de probabilidade inicial para o momento linear seja assimétrica os sistemas difusivos evoluem para um comportamento simétrico, desde que a HE seja garantida. Na DB, entretanto, a violação da HE implica na existência de uma corrente residual, desde que  $\langle p(0) \rangle \neq 0$ .

O estudo de difusão anômala tem encontrado muitas aplicações, desde investigações matemáticas formais [101, 154, 98, 155] a nanodispositivos [156, 85, 116, 157]. Recentemente, Klumpp e Lipowsky [158] investigaram o movimento de partículas motor vinculado a uma partícula de carga. Eles encontraram que o coeficiente pode ser reforçado por duas ordens de magnitude e, desta forma, o coeficiente de difusão cresce linearmente com o tempo, podendo alcançar uma eficiência maior que os demais regimes difusivos.

### 8.3 Teorema de Khinchin e difusão anômala

No Capítulo 5 mostramos que o Teorema de Khinchin (TK) é válido para todos os processos difusivos, tanto em regime normal de difusão quanto anômalo, desde que a validade da HE seja garantida. Para mapas hamiltonianos não-lineares [159] não há uma abordagem geral destinada a esse problema e, em particular, na ausência de um acoplamento ao banho térmico (explícito pela ELG) e conseqüente violação do balanceamento detalhado ou do TFDG pode ser requerida uma análise específica caso-a-caso. No entanto, desde que seja possível prover uma descrição cinética da dinâmica hamiltoniana via Equação de Fokker-Planck-Kolmogorov fracionária [160], é esperado que o tratamento da difusão anômala em tais sistemas possa ser descrito pelo formalismo da ELG. O TK permite uma verificação da HE de uma forma mais fácil, tendo um caráter prático uma vez que ele é expresso em termos da Função de Relaxação. Para o regime difusivo balístico ( $\alpha = 2$ , *i.e.*  $\beta_D > 1$ ), a HE falha; entretanto, a condição dada pela Eq. (5.1) tampouco é válida, conseqüentemente o TK apenas não é aplicado à DB. Globalmente, podemos dizer que o TK continua a ser uma forte referência, pelo menos no que diz respeito à difusão. É muito importante notar que os nossos resultados aplicam-se a Funções de Relaxação reais  $R(t)$ , que é suficiente para descrever grande parte dos regimes difusivos. Dessa forma, as técnicas de física estatística associada a processos ergódicos pode ser aplicado sem qualquer restrição.

Por outro lado, se a Função de Relaxação assume valores complexos, p.ex. condutividade, o Teorema do Valor-Final da transformada de Laplace não pode ser aplicado. Assim sendo, o TK pode não-ser válido e uma nova restrição deve ser imposta a

esses sistemas, tal como proposto na Ref. [40]. Temos visto que sistemas microcanônicos (hermitianos) e sistemas canônicos, em que as flutuações de energia desempenham um papel significativo, produzem resultados idênticos. Entretanto, para sistemas cujo processo de relaxação adquire um comportamento mais complexo, um formalismo baseado em Teoria de Campo Médio torna-se necessário.

## 8.4 Efeito multipolar na condutância térmica entre nanopartículas

No Capítulo 6, nós desenvolvemos uma teoria para explicar o intercâmbio de energia entre as duas NPs em diferentes temperaturas. Nossa teoria fornece um formalismo geral baseado na expansão multipolar do campo eletrostático, a fim de estudar transferência de calor entre duas NPs separadas por distâncias arbitrárias, desde que o TFD devido às flutuações multipolares seja satisfeito. No entanto, fora do regime de flutuação-dissipação e quando o sistema possui graus de liberdade rápidos e lentos, é possível formular um TFD, em termos de uma temperatura efetiva, que depende apenas dos graus de liberdade lentos [112, 133, 119].

Verificamos que nossa análise sobre o intercâmbio de calor entre duas NPs separadas por alguns submicrons está de acordo com os resultados de rápido crescimento da condutância, obtidos recentemente em simulação de dinâmica molecular [32], mesmo quando as NPs estão em contato mecânico. Desse modo, fornecemos uma explicação compreensiva dos resultados numéricos obtidos na Ref. [32].

O formalismo aqui desenvolvido pode ser aplicado também a outras situações, como p.ex, em transferência de calor via radiação entre uma pequena partícula dielétrica e uma superfície [161] e no estudo de forças óticas devido à radiação de uma fonte térmica [162], permitindo ir além da aproximação dipolar.

## 8.5 Estudo termodinâmico da condução de calor em nanocalas

Até onde sabemos, a atual literatura sobre troca de energia à escala nanométrica baseia-se explicitamente, ou implicitamente, no uso do TFD [163] satisfeito pelas NPs em situações de equilíbrio local. No entanto, nem sempre podemos usufruir dessa abordagem;

uma vez que, por exemplo, no caso de NPs muito pequenas e sob distâncias muito curtas o TFD aplicado ao estudo de nanoescalas não mais é válido. Em verdade, para NPs muito pequenas a interação multipolar pode alterar os seus níveis de energia, removendo – assim – as NPs de um estado de equilíbrio em relação a seus respectivos banhos térmicos. Assim, um novo procedimento para o tratamento dessas situações é requerido.

Baseados na estrutura da termodinâmica de não-equilíbrio aplicada a sistemas mesoscópicos [30], desenvolvemos uma análise da troca de calor entre duas NPs polarizadas. Visto que o processo de troca de energia pode ser pensado como conseqüência do estabelecimento de um fluxo de quase-partículas entre ambas as NPs, formulamos as equações de taxa para a densidade de probabilidade de quase-partículas, tendo em conta que a absorção ou emissão de quase-partículas por uma NP constitui um processo ativado. Em primeiro lugar, no regime de flutuação-dissipação, obtivemos equações fenomenológicas que se encontram em bom acordo com os resultados anteriores [32, 144], apresentados no Capítulo 6.

Em seguida, generalizamos essa teoria de forma a abranger as NPs em situações de quase-equilíbrio, porém ainda longe do equilíbrio termodinâmico. Isso tem sido implementado assumindo duas NPs polarizadas sob efeito de um campo externo, que provoca a quebra no princípio de simetria da invariância translacional. Como conseqüência, o balanço detalhado não mais é válido, levando a violação do TFD. Nesse caso, obtivemos uma expressão para o fluxo de calor contendo as contribuições combinadas da temperatura dos reservatórios térmicos e da força externa. Quando a força externa está ausente, recuperamos os resultados anteriores [32, 144], correspondentes ao fluxo de calor e à condutância no regime de flutuação-dissipação. No entanto, quando os banhos atingem mutuamente o equilíbrio térmico, o fluxo de calor é devido exclusivamente à força externa. Fisicamente pode-se dizer que os banhos fornecem a energia necessária para manter a corrente de quase-partículas quando as temperaturas dos banhos são diferentes ao mesmo tempo em que o campo externo constitui-se como a fonte de energia, de modo a manter a corrente quando não há qualquer diferença temperatura. Note, todavia, que essa descrição é análoga à análise desenvolvida para o transporte balístico.

## Apêndice A

# Momentos de ordem superior

Neste Apêndice trataremos dos momentos de ordem de 1 a 4 obtidos a partir da solução da ELG, Eq. (3.27),

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

é notório que, a partir da média sobre o ensemble, obtemos a equação equivalente à Eq. (4.1),

$$\langle p(t) \rangle = \langle p(0) \rangle R(t), \quad (\text{A-2})$$

tendo em vista que  $\langle \xi(t) \rangle = 0$ . Agora, elevando a Eq. (A-1) ao quadrado, desde que o comutador  $[p(0), R(t)] = 0$ , chegamos a

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

cujo valor médio corresponde à Eq. (3.60),

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

Agora, multiplicando as Eqs. (A-3) e (A-1), segue que

$$\begin{aligned} p^3(t) &= p^3(0)R^3(t) + 3p(0)R(t) \int_0^t \int_0^t \xi(t')\xi(t'')R(t-t')R(t-t'')dt'dt'' + \\ &\quad + 3p^2(0)R^2(t) \int_0^t \xi(t')R(t-t')dt' + \\ &\quad + \int_0^t \cdots \int_0^t \xi(t') \cdots \xi(t''')R(t-t') \cdots R(t-t''')dt' \cdots dt''', \end{aligned} \quad (\text{A-5})$$

Então, tomando a média sobre o ensemble da expressão acima, lembrando que  $p(0)$  e  $\xi(t)$  são independentes entre si, tal que  $\langle p(0)\xi(t) \rangle = 0$ , temos que

$$\langle p^3(t) \rangle = \langle p^3(0) \rangle R^3(t) + 3 \langle p(0) \rangle R(t) \int_0^t \int_0^t \langle \xi(t')\xi(t'') \rangle R(t-t')R(t-t'')dt'dt'' \quad (\text{A-6})$$

Note que a média  $\langle \xi(t')\xi(t'')\xi(t''') \rangle$ , que é utilizada na obtenção da Eq. (A-6), é nula [50] e pode ser verificada de modo não muito laborioso quando assumimos o reservatório sendo constituído por um banho térmico de osciladores harmônicos, o qual permite escrever o ruído pela Eq. (3.64).

Vimos nas Seções 3.8 e 3.9 que

$$\int_0^t \int_0^t C_\xi(t'-t'')R(t-t')R(t-t'')dt'dt'' = \langle p^2 \rangle_{eq} [1 - R^2(t)]. \quad (\text{A-7})$$

Portanto, a Eq. (A-6) pode ser finalmente escrita como

$$\langle p^3(t) \rangle = \langle p^3(0) \rangle R^3(t) + 3 \langle p(0) \rangle \langle p^2 \rangle_{eq} [1 - R^2(t)] R(t), \quad (\text{A-8})$$

que equivale à Eq. (4.12).

Agora, elevando a Eq. (A-3) ao quadrado, obtemos

$$\begin{aligned} p^4(t) &= p^4(0)R^4(t) \\ &+ \int_0^t \cdots \int_0^t \xi(t') \cdots \xi(t^{iv})R(t-t') \cdots R(t-t^{iv})dt' \cdots dt^{iv} \\ &+ 6p^2(0)R^2(t) \int_0^t v \int_0^t \xi(t')\xi(t'')R(t-t')R(t-t'')dt'dt'' \\ &+ 4p(0)R(t) \int_0^t \cdots \int_0^t \xi(t') \cdots \xi(t''')R(t-t') \cdots R(t-t''')dt' \cdots dt''' \\ &+ 4p^3(0)R^3(t) \int_0^t \xi(t')R(t-t')dt'. \end{aligned} \quad (\text{A-9})$$

Tomando a média sobre o ensemble da expressão acima, obtemos

$$\begin{aligned} \langle p^4(t) \rangle &= \langle p^4(0) \rangle R^4(t) \\ &+ \int_0^t \cdots \int_0^t \langle \xi(t') \cdots \xi(t^{iv}) \rangle R(t-t') \cdots R(t-t^{iv})dt' \cdots dt^{iv} \\ &+ 6 \langle p^2(0) \rangle R^2(t) \int_0^t \int_0^t \langle \xi(t')\xi(t'') \rangle R(t-t')R(t-t'')dt'dt''. \end{aligned} \quad (\text{A-10})$$

A média  $\langle \xi(t')\xi(t'')\xi(t''')\xi(t^{iv}) \rangle$ , que aparece na expressão acima, pode ser resolvida utilizando a seguinte relação [50]:

$$\begin{aligned} \langle \xi(t')\xi(t'')\xi(t''')\xi(t^{iv}) \rangle &= \langle \xi(t')\xi(t'') \rangle \langle \xi(t''')\xi(t^{iv}) \rangle + \langle \xi(t')\xi(t''') \rangle \langle \xi(t'')\xi(t^{iv}) \rangle \\ &+ \langle \xi(t')\xi(t^{iv}) \rangle \langle \xi(t'')\xi(t''') \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A-11})$$

Assim, podemos reescrever a Eq. (A-10) como

$$\begin{aligned}
\langle p^4(t) \rangle &= \langle p^4(0) \rangle R^4(t) \\
&+ \left[ \int_0^t \int_0^t C_\xi(t' - t'') R(t - t') R(t - t'') dt' dt'' \times \right. \\
&\quad \left. \int_0^t \int_0^t C_\xi(t''' - t^{iv}) R(t - t''') R(t - t^{iv}) dt''' dt^{iv} + \dots \right] \\
&+ 6 \langle p^2(0) \rangle R^2(t) \int_0^t \int_0^t C_\xi(t' - t'') R(t - t') R(t - t'') dt' dt''. \quad (\text{A-12})
\end{aligned}$$

A partir da relação (A-7), finalmente podemos reescrita a Eq. (A-12) como sendo

$$\langle p^4(t) \rangle = \langle p^4(0) \rangle R^4(t) + 3 \langle p^2 \rangle_{eq}^2 [1 - R^2(t)]^2 + 6 \langle p^2(0) \rangle \langle p^2 \rangle_{eq} [1 - R^2(t)] R^2(t), \quad (\text{A-13})$$

que é equivalente à Eq. (4.13).

## Apêndice B

# Propriedades do tensor de superfície esférica

Neste Apêndice vamos apresentar algumas propriedades do tensor de superfície esférica  $Y_\alpha^{(n)}(\hat{\mathbf{r}})$  associado ao tensor cartesiano de ordem  $n$

$$X_\alpha^{(n)}(\mathbf{r}) = (-1)^n \frac{\partial^n}{\partial a_{\alpha_1} \cdots \partial a_{\alpha_n}} \frac{1}{r}, \quad (\text{B-1})$$

introduzido na Eq. (6.1). Os tensores  $X_\alpha^{(n)}(\mathbf{r})$  são dados em termos do vetor unitário  $\hat{\mathbf{r}}$ , que estão associados a  $\mathbf{r}$  como [146]

$$X_\alpha^{(n)}(\mathbf{r}) = r^{-(n+1)} Y_\alpha^{(n)}(\hat{\mathbf{r}}). \quad (\text{B-2})$$

Esse tensor de superfície esférica pode ser expresso como

$$Y_\alpha^{(n)}(\hat{\mathbf{r}}) = (2n - 1)!! \overline{\hat{r}_{\alpha_1} \cdots \hat{r}_{\alpha_n}}, \quad (\text{B-3})$$

onde  $\overline{\hat{r}_{\alpha_1} \cdots \hat{r}_{\alpha_n}}$  são os tensores simétricos irredutíveis construídos a partir das componentes de  $\hat{\mathbf{r}}$ . Os três primeiros tensores simétricos irredutíveis são:

$$\overline{\hat{r}_\alpha} = r^{-1} r_\alpha, \quad (\text{B-4})$$

$$\overline{\hat{r}_{\alpha_1} \hat{r}_{\alpha_2}} = r^{-2} \left( r_{\alpha_1} r_{\alpha_2} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha_1 \alpha_2} \right) \quad (\text{B-5})$$

e

$$\overline{\hat{r}_{\alpha_1} \hat{r}_{\alpha_2} \hat{r}_{\alpha_3}} = r^{-3} \left[ r_{\alpha_1} r_{\alpha_2} r_{\alpha_3} - \frac{1}{5} r^2 (\delta_{\alpha_1 \alpha_2} r_{\alpha_3} + \delta_{\alpha_1 \alpha_3} r_{\alpha_2} + \delta_{\alpha_2 \alpha_3} r_{\alpha_1}) \right]. \quad (\text{B-6})$$

Os tensores de superfícies esféricas satisfazem a seguinte propriedade [146]:

$$\sum_{\{\alpha\}} Y_{\alpha}^{(n)}(\hat{\mathbf{r}}) Y_{\alpha}^{(n)}(\hat{\mathbf{r}}) = (2n - 1)!!n!. \quad (\text{B-7})$$

A partir da Eq. (6.31) podemos obter os coeficientes definidos na Eq. (6.33). Então, pelas Eqs. (6.17)-(6.23), (6.33) e (B-7) temos que

$$\begin{aligned} C_{(i \rightarrow j)}^{1,1,1,1} &= \frac{-i\omega\pi}{\varepsilon_0} \left\{ A_{(j)}^{(1,1)}(\omega) \sum_{\{\beta\}} \sum_{\{\alpha\}} B_{\beta,\alpha}^{(1,1)} \times \right. \\ &\quad \left. \left\langle M_{(i);\beta}^{(1)*} M_{(i);\alpha}^{(1)} \right\rangle - \text{c.c.} \right\} \\ &= 4\alpha_{(i)}^{\parallel} \alpha_{(j)}^{\parallel} \sum_{\{\beta\}} \sum_{\{\nu\}} Y_{\beta,\nu}^{(1,1)} Y_{\beta,\nu}^{(1,1)} \Theta(\omega, T_i) \\ &= 24\alpha_{(i)}^{\parallel} \alpha_{(j)}^{\parallel} \Theta(\omega, T_i), \end{aligned} \quad (\text{B-8})$$

e

$$\begin{aligned} C_{(i \rightarrow j)}^{2,2,2,2} &= \frac{-i\omega\pi}{\varepsilon_0} \left\{ A_{(j)}^{(2,2)} \sum_{\{\beta\}} \sum_{\{\alpha\}} B_{\beta,\alpha}^{(2,2)} \times \right. \\ &\quad \left. \left\langle M_{(i);\beta}^{(2)} M_{(i);\alpha}^{(2)*} \right\rangle - \text{c.c.} \right\} \\ &= 4\beta_{(i)}^{\parallel}(\omega) \beta_{(j)}^{\parallel}(\omega) \sum_{\{\beta\}} \sum_{\{\nu\}} Y_{\beta,\nu}^{(2,2)} Y_{\beta,\nu}^{(2,2)} \Theta(\omega, T_i) \\ &= 4(7!!)(4!) \beta_{(i)}^{\parallel}(\omega) \beta_{(j)}^{\parallel}(\omega) \Theta(\omega, T_i). \end{aligned} \quad (\text{B-9})$$

Os demais coeficientes são obtidos de forma similar,

$$\begin{aligned} C_{(i \rightarrow j)}^{1,1,2,2} &= \frac{-i\omega\pi}{\varepsilon_0} \left\{ A_{(j)}^{(1,1)}(\omega) \sum_{\{\beta\}} \sum_{\{\alpha\}} B_{\beta,\alpha}^{(2,2)} \times \right. \\ &\quad \left. \left\langle M_{(i);\beta}^{(2)*} M_{(i);\alpha}^{(2)} \right\rangle - \text{c.c.} \right\} \\ &= 4\alpha_{(j)}^{\parallel}(\omega) \beta_{(i)}^{\parallel}(\omega) \sum_{\{\beta\}} \sum_{\{\alpha\}} Y_{\beta,\nu}^{(2,1)} Y_{\nu,\beta}^{(1,2)} \\ &= 360\alpha_{(j)}^{\parallel}(\omega) \beta_{(i)}^{\parallel}(\omega) \Theta(\omega, T_i) \end{aligned} \quad (\text{B-10})$$

e

$$C_{(i \rightarrow j)}^{2,2,1,1} = 360\alpha_{(i)}^{\parallel}(\omega) \beta_{(j)}^{\parallel}(\omega) \Theta(\omega, T_j). \quad (\text{B-11})$$

## Apêndice C

# Equação de dissipação de energia

Este Apêndice é dedicado à derivação da expressão da energia dissipada, correspondente à Eq. (6.11). Em um processo adiabático, para uma perturbação na seguinte forma

$$\hat{\mathcal{H}} = -c_j \hat{q}_j f_j(t), \quad (\text{C-1})$$

onde  $\hat{q}_j$  é um deslocamento generalizado e  $f_j(t)$  é uma força generalizada, a troca de energia do sistema é igual ao valor médio da derivada parcial do hamiltoniano com relação ao tempo. Contando que somente a perturbação  $\hat{\mathcal{H}}$  no hamiltoniano depende explicitamente do tempo e que  $\hat{q}_j$  é um observável dinâmico do sistema, o que é independente do tempo, temos que

$$\frac{d}{dt} E = -c_j q_j \frac{d}{dt} f_j. \quad (\text{C-2})$$

Sob uma abordagem da Teoria de Resposta Linear, assume-se que

$$c_j q_j(t) = \int_0^\infty \alpha_{jk}(\tau) f_k(t - \tau) d\tau, \quad (\text{C-3})$$

que é uma relação similar à Eq. (6.10). Depois, introduzindo a transformada de Fourier e combinando as Eqs. (C-3) e (C-2), podemos escrever que

$$\frac{d}{dt} E = \frac{1}{(2\pi)^2} \int d\omega \int d\omega' \exp(-i(\omega + \omega')t) (i\omega') f_j(\omega') \alpha_{jk}(\omega) f_k(\omega). \quad (\text{C-4})$$

Aqui, caso a perturbação  $\mathbf{f}$  atue sobre um tempo finito, a energia total dissipada é

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dt \frac{d}{dt} E &= \frac{2}{2\pi} \int d\omega \int d\omega' \delta(\omega + \omega') (i\omega') f_j(\omega') \alpha_{jk}(\omega) f_k(\omega) \\ &= \frac{1}{2\pi} \int d\omega (-i\omega) f_j(-\omega) \alpha_{jk}(\omega) f_k(\omega). \end{aligned} \quad (\text{C-5})$$

Sendo o calor total um quantidade real, então

$$\frac{1}{2\pi} \int d\omega (-i\omega) f_j(-\omega) \alpha_{jk}(\omega) f_k(\omega) = -\frac{i}{4\pi} \int d\omega (f_j^* \alpha_{jk} f_k - f_j \alpha_{jk}^* f_k^*) \omega. \quad (\text{C-6})$$

Portanto, o calor em uma frequência  $\omega$  é dado por

$$Q(\omega) = -\frac{i\omega}{4\pi} (f_j^* \alpha_{jk} f_k - f_k \alpha_{kj}^* f_j^*), \quad (\text{C-7})$$

que depois de realizar a média canônica nos leva a equação equivalente à Eq. (6.11):

$$Q(\omega) = -\frac{i\omega}{4\pi} (\langle f_j^* \alpha_{jk} f_k \rangle - \langle f_k \alpha_{kj}^* f_j^* \rangle). \quad (\text{C-8})$$

## Apêndice D

# Trabalhos publicados e submetidos para publicação

1. F. M. S. Lima, L. C. Lapas, and P. C. Morais, *Vanishing of the impurity binding energy in n-doped  $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$  quantum wells*, *Physica E* vol. 16, p. 160, 2003.
2. I. V. L. Costa, M. H. Vainstein, L. C. Lapas, A. A. Batista, and F. A. Oliveira, *Mixing, ergodicity and slow relaxation phenomena*, *Physica A* vol. 371, p. 130, 2006.
3. L. C. Lapas, I. V. L. Costa, M. H. Vainstein, and F. A. Oliveira, *Entropy, non-ergodicity and non-Gaussian behaviour in ballistic transport*, *Europhysics Letters* vol. 77, p. 37004, 2007.
4. M. H. Vainstein, L. C. Lapas, and F. A. Oliveira, *Anomalous diffusion*, *Acta Physica Polonica B* vol. 39, p. 1273, 2008.
5. A. Pérez-Madrid, J. M. Rubí, and L. C. Lapas, *Heat transfer between nanoparticles: Thermal conductance for near-field interactions*, *Physical Review B* vol. 77, p. 155417, 2008.
6. L. C. Lapas, R. Morgado, M. H. Vainstein, J. M. Rubí, and F. A. Oliveira, *Khinchin theorem and anomalous diffusion*, aceito para publicação no *Physical Review Letters*.
7. A. Pérez-Madrid, J. M. Rubí, and L. C. Lapas, *Mesoscopic nonequilibrium thermodynamics of nanoscale heat flows*, submetido para publicação no *Physical Review Letters*.
8. L. C. Lapas, I. Fita, and J. M. Rubí, *A linear parametrization of non-covalent interatomic “free energies” in condensed matter and in macromolecular structures*, sub-

metido para publicação no *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*.

9. R. Morgado, A. V. Medino, C. Y. Dorea, L. C. Lapas, A. L. A. Penna, and F. A. Oliveira, *Nonequilibrium fluctuation-dissipation theorem for stationary diffusion*, submetido para publicação no Journal of Statistical Physics.

## Referências Bibliográficas

- [1] A. Einstein. *Investigation on the theory of the Brownian movement*. Dover, New York, (1956). [1](#), [2.3](#), [3.1](#), [3.2](#), [3.2](#), [3.6](#)
- [2] W. Sutherland. *A dynamical theory of diffusion for non-electrolytes and the molecular mass of albumin*. *Phil. Mag.* **9**, 781–785 (1905). [1](#), [3.1](#), [3.2](#), [3.6](#)
- [3] J. P. Bouchaud e A. Georges. *Anomalous diffusion in disordered media: Statistical mechanisms, models and physical applications*. *Phys. Rep.* **195**, 127 (1990). [1](#), [3.5](#)
- [4] J. P. Bouchaud, M. Mézard e J. S. Yedidia. *Variational theory for disordered vortex lattices*. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3840 (1991). [1](#), [3.10](#)
- [5] M. F. Shlesinger, G. M. Zaslavsky e J. Klafter. *Strange kinetics*. *Nature* **363**, 31 (1993). [1](#), [3.5](#), [8.3](#)
- [6] H. Scher, M. F. Shlesinger e J. T. Bendler. *Time-scale invariance in transport and relaxation*. *Phys. Today* **44**, 26 (1991). [1](#), [3.5](#)
- [7] A. Fick. *On Liquid Diffusion*. *Phil. Mag. J. Sci.* **10**, 30–39 (1855). [1](#)
- [8] F. Bartumeus, M. G. E. Da Luz, G. M. Viswanathan e J. Catalan. *Animal search strategies: A quantitative random-walk analysis*. *Ecology* **86**, 3078–3087 (2005). [1](#)
- [9] S. A. Levin. *The problem of pattern and scale in ecology*. *Ecology* **73**, 1943–1967 (1992). [1](#)
- [10] J. O. Andersson, J. Mattsson e P. Svedlindh. *Monte-Carlo studies of Ising spin-glass systems - aging behavior and crossover between equilibrium and nonequilibrium dynamics*. *Phys. Rev. B* **46**, 8297–8304 (1992). [1](#)

- [11] R. de Picciotto, H. L. Stormer, L. N. Pfeiffer, K. W. Baldwin e K. W. West. *Four-Terminal Resistance of a Ballistic Quantum Wire*. *Nature* **411**, 51–54 (2001). [1](#), [4.1](#)
- [12] C. T. White e R. N. Todorov. *Nanotubes Go Ballistic*. *Nature* **411**, 649–651 (2001). [1](#), [4.1](#)
- [13] M. C. Cross e P. C. Hohenberg. *Pattern formation outside of equilibrium*. *Rev. Mod. Phys.* **65**, 851–1112 (1993). [1](#)
- [14] R. Morgado, F. A. Oliveira, G. G. Batrouni e A. Hansen. *Relation Between Anomalous and Normal Diffusion in Systems with Memory*. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 100601 (2002). [1](#), [3.1](#), [3.7](#), [3.7](#), [3.10](#), [3.10](#), [3.10](#), [4.3.1](#)
- [15] I. V. L. Costa, R. Morgado, M. V. B. T. Lima e F. A. Oliveira. *The Fluctuation-Dissipation Theorem Fails for Fast Superdiffusion*. *Europhys. Lett.* **63**, 173–179 (2003). [1](#), [3.1](#), [3.7.1](#), [3.10](#), [4.1](#), [5.1](#), [5.5](#), [8.2](#)
- [16] M. H. Vainstein, I. V. L. Costa e F. A. Oliveira. *Mixing, Ergodicity and the Fluctuation-Dissipation Theorem in Complex Systems*. *Lect. Not. Phys.* **688**, 159–188 (2006). [1](#), [2.4](#), [3.1](#), [3.10](#), [3.10](#), [4.1](#)
- [17] I. V. L. Costa, M. H. Vainstein, L. C. Lapas, A. A. Batista e F. A. Oliveira. *Mixing, Ergodicity and Slow Relaxation Phenomena*. *Phys. A* **371**, 130–134 (2006). [1](#), [5](#)
- [18] J. C. Dyre e T. B. Schroder. *Universality of AC conduction in disordered solids*. *Rev. Mod. Phys.* **72**, 873 (2000). [1](#)
- [19] S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang e W. A. de Heer. *Carbon nanotube quantum resistors*. *Science* **280**, 1744 (1998). [1](#)
- [20] P. Poncharal, C. Berger, Y. Yi, Z. L. Wang e W. A. de Heer. *Room temperature ballistic conduction in carbon nanotubes*. *J. Phys. Chem. B* **106**, 12104 (2002). [1](#)
- [21] V. Bellani, E. Diez, R. Hey, L. Toni, L. Tarricone, G. B. Parravicini, F. Dominguez-Adame e R. Gómez-Alcalá. *Experimental evidence of delocalized states in random dimer superlattices*. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2159 (1999). [1](#)

- [22] V. Bellani, E. Diez, A. Parisini, L. Tarricone, R. Hey, G. B. Parravicini e F. Dominguez-Adame. *Experimental evidence of delocalization in correlated disorder superlattices. Physica E* **7**, 823 (2000). [1](#)
- [23] F. A. Oliveira, R. Morgado, A. Hansen e J. M. Rubi. *Superdiffusive conduction: AC conductivity with correlated noise. Physica A* **357**, 115–121 (2005). [1](#)
- [24] M. H. Vainstein, R. Morgado, F. A. Oliveira, F. A. B. F. de Moura e M. D. Coutinho-Filho. *Stochastic description of the dynamics of the random-exchange Heisenberg chain. Phys. Lett. A* **339**, 33–38 (2003). [1](#), [3.10](#), [4.6](#)
- [25] B. B. Hu, E. A. de Souza, W. H. Knox, J. E. Cunningham, M. C. Nuss, A. V. Kuznetsov e S. L. Chuang. *Identifying the distinct phases of carrier transport in semiconductors with 10 fs resolution. Phys. Rev. Lett.* **74**, 1689–1692 (1995). [1](#)
- [26] S. Volz, editor. *Microscale and Nanoscale Heat Transfer*, volume 107, *Topics in Applied Physics*. Springer, Berlin, (2007). [1](#), [6.1](#)
- [27] K. Joulain, J. P. Mulet, F. Marquier, R. Carminati e J. J. Greffet. *Surface electromagnetic waves thermally excited: Radiative heat transfer, coherence properties and Casimir forces revisited in the near field. Surf. Sci. Rep.* **57**, 59 (2005). [1](#), [6.1](#)
- [28] J. M. G. Vilar e J. M. Rubí. *Thermodynamics Beyond Local Equilibrium. Proc. Nat. Acad. Sci.* **98**, 11081–11084 (2001). [1](#), [6.1](#)
- [29] T. L. Hill. *Thermodynamics of small systems*. Dover, New York, (2002). [1](#), [6.1](#)
- [30] D. Reguera, J. M. Rubí e J. M. G. Vilar. *The mesoscopic dynamics of thermodynamic systems. J. Phys. Chem. B* **109**, 21502 (2005). [1](#), [6.1](#), [7.1](#), [8.5](#)
- [31] A. I. Volokitin e B. N. J. Persson. *Near-field radiative heat transfer and noncontact friction. Rev. Mod. Phys.* **79**, 1291 (2007). [1](#), [6.1](#)
- [32] G. Domingues, S. Volz, K. Joulain e J. J. Greffet. *Heat transfer between two nanoparticles through near field interaction. Phys. Rev. Lett.* **94**, 085901. [1](#), [6.1](#), [6.2.2](#), [6.3](#), [6.3](#), [7.1](#), [7.2](#), [7.2](#), [8.4](#), [8.5](#)
- [33] H. B. Callen e T. A. Welton. *Irreversibility and Generalized Noise. Phys. Rev.* **83**, 34 (1951). [1](#), [6.1](#), [6.2.2](#)

- [34] L. D. Landau e E. M. Lifshitz. *Statistical physics*, volume 5, *Parte 1. Course of Theoretical Physics*. Pergamon Press, Oxford, England, 3a. ed., (1980). [1](#), [2.1](#), [2.3](#), [4.3.1](#), [4.3.2](#), [6.1](#), [6.2.2](#), [6.2.2](#), [7.1](#), [7.3](#)
- [35] S. R. de Groot e P. Mazur. *Non-Equilibrium Thermodynamics*. Dover, New York, (1984). [1](#), [2.1](#), [6](#), [6.1](#), [6.2.2](#), [6.2.2](#), [6.2.2](#), [7.2](#), [7.2](#), [7.2](#)
- [36] R. Kubo, M. Toda e N. Hashitsume. *Statistical Physics II. Nonequilibrium Statistical Mechanics*, volume 31, *in Solid-State Science*. Springer, Berlin, (1985). [1](#), [6.1](#)
- [37] P. Ben-Abdallah, K. Joulain, J. Drevillon e C. Le Goff. *Heat transport through plasmonic interactions in closely spaced metallic nanoparticle chains*. *Phys. Rev. B* **77**, 075417 (2008). [1](#), [7.1](#)
- [38] R. Morgado, I. V. L. Costa e F. A. Oliveira. *Normal and anomalous diffusion: Ergodicity and fluctuation-dissipation theorem*. *Acta Phys. Polon. B* **35**, 1359 (2004). [1](#), [3.1](#)
- [39] M. H. Vainstein, I. V. L. Costa, R. Morgado e F. A. Oliveira. *Non-exponential relaxation for anomalous diffusion*. *Europhys. Lett.* **73**, 726 (2006). Uma discussão sobre propriedades de função de correlação, expansão de séries e soluções numéricas pode ser encontrada em DOI: 10.1209/epl/i2005-10455-9. [1](#), [3.1](#), [3.7.1](#), [5.3](#)
- [40] M. H. Lee. *Why irreversibility is not a sufficient condition for ergodicity*. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 190601 (2007). [1](#), [5.1](#), [5.2](#), [5.3](#), [5.4.2](#), [8.3](#)
- [41] R. Kubo, M. Yokota e S. Nakajima. *Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes .1. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems*. *J. Phys. Soc. Jpn.* **12**, 570–586 (1957). [1](#)
- [42] R. Kubo, M. Yokota e S. Nakajima. *Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes .2. Response to Thermal Disturbance*. *J. Phys. Soc. Jpn.* **12**, 1203–1211 (1957). [1](#), [3.5.1](#), [3.6.1](#), [8.1](#)
- [43] R. Kubo. *Fluctuation-Dissipation theorem*. *Rep. Prog. Phys.* **29**, 255 (1966). [1](#), [3.5.1](#), [5.3](#), [5.3](#), [8.1](#)
- [44] E. Butkov. *Mathematical physics*. Addison-Wesley, Massachusetts, (1968). [2.1](#), [3.6.1](#)

- [45] R. Kindermann e J. L. Snell. *Markov random fields and their applications*, volume 1, *Contemporary mathematics*. American Mathematical Society, Providence, Rhode Island, (1980). [2.1](#)
- [46] L. D. Landau e E. M. Lifshitz. *Statistical physics*, volume 9, *Parte 2. Course of Theoretical Physics*. Pergamon Press, Oxford, England, 3a. ed., (1980). [2.1](#), [7.1](#), [7.2](#)
- [47] H. B. Callen. *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*. John Wiley & Sons, New York, 2a. ed., (1985). [2.1](#)
- [48] K. Huang. *Statistical Mechanics*. John Wiley & Sons, New York, (1987). [2.1](#), [4.4](#)
- [49] A. Papoulis. *Probability, random variables, and stochastic processes*. Series in Electrical Engineering. McGraw-Hill, New York, New York, 3a. ed., (1991). [2.1](#), [2.2](#)
- [50] N. G. van Kampen. *Stochastic processes in physics and chemistry*. North-holland Personal, Amsterdam, (1990). [2.1](#), [A](#), [A](#)
- [51] R. C. Hilborn. *Chaos and nonlinear dynamics*. Oxford University Press, New York, (1994). [1](#)
- [52] M. Abramowitz e I. A. Stegun. *Handbook of Mathematical Functions: with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*. Dover, New York, (1965). [2.2.1](#)
- [53] H. Poincaré. *Science and hypothesis*. The Walter Scott Publishing, New York, (1905). [2.2.1](#)
- [54] P. Langevin. *Sur la theorie du mouvement brownien*. *Comptes Rendus* **146**, 530 (1908). [3.1](#), [3.2](#), [3.6](#)
- [55] R. P. Feynman. *Space-time approach to non-relativistic quantum mechanics*. *Rev. Mod. Phys.* **20**, 367 (1948). [3.1](#)
- [56] R. P. Feynman e A. R. Hibbs. *Quantum mechanics and path integrals*. McGraw-Hill, New York, (1965). [3.1](#)
- [57] L. Onsager e S. Machlup. *Fluctuations and irreversible processes*. *Phys. Rev.* **91**, 1505 (1953). [3.1](#)
- [58] S. Machlup e L. Onsager. *Fluctuation and irreversible processes. II. Systems with kinetic energy*. *Phys. Rev.* **91**, 1512 (1953). [3.1](#)

- [59] A. Khintchine. *Zur Theorie der unbeschränkt teilbaren Verteilungsgesetze*. *Rec. Math. [Mat. Sbornik] N.S.* **2**, 79 (1937). [3.1](#)
- [60] A. Y. Khinchin. *Mathematical Foundations of Statistical Mechanics*. Dover, New York, (1949). [3.1](#), [5.1](#)
- [61] P. Lévy. *Sur le mouvement brownien dépendant de plusieurs paramètres*. *C.R. Acad. Sci. Paris* **220**, 420 (1945). [3.1](#)
- [62] P. Lévy. *Rectification à un théorème sur le mouvement brownien à p paramètres*. *C.R. Acad. Sci. Paris* **238**, 2140 (1954). [3.1](#)
- [63] P. Lévy. *Théorie de l'Addition des Variables Aléatoires*. Guthier-Villars, Paris, (1954). [3.1](#)
- [64] P. Lévy. *Le mouvement brownien fonction d'un ou de plusieurs paramètres*. *Rendiconti di Mat.* **22**, 24 (1962). [3.1](#)
- [65] B. Mandelbrot e J. W. Van Ness. *Fractional Brownian motion, fractional noises and applications*. *SIAM Rev.* **10**, 422 (1968). [3.1](#)
- [66] M. Chiao. *Stop for brownian motion*. *Nature* **434**, 156 (2005). [3.1](#)
- [67] J. Stachel. *How Einstein claimed his place in the changing landscape of physics during his annus mirabilis*. *Nature* **433**, 215 (2005). [3.1](#)
- [68] R. Brown. *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.* **4**, 161 (1828). [3.2](#)
- [69] E. Nelson. *Dynamical Theories of Brownian Motion*. Princeton University Press, Princeton, (2001). [3.2](#)
- [70] L. Bachelier. *Théorie de la Spéculation*. (1900). Trans. Random Character of Stock Market Prices. [3.2](#)
- [71] M. von Smoluchowski. *Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen*. *Ann. Phys.* **21**, 756 (1906). [3.2](#)

- [72] L. S. Ornstein. *On the Brownian motion*. *Proc. Royal Acad. Amst.* **21**, 96–108 (1917). [3.2](#)
- [73] G. E. Uhlenbeck e L. S. Ornstein. *On the Theory of the Brownian Motion*. *Phys. Rev.*, 823 (1930). [3.2](#)
- [74] M. C. Wang e G. E. Uhlenbeck. *On the theory of the Brownian motion II*. *Rev. Mod. Phys* **17**, 323 (1945). [3.2](#)
- [75] Y. V. Prohorov e Y. A. Rozanov. *Probability theory, basic concepts. Limit theorems, random processes*. Springer, Berlin, (1969). [3.3](#)
- [76] J.L. Doob. *Stochastic Processes*. John Wiley & Sons, New York, (1990). [3.4](#)
- [77] H. Mori. *Transport, Collective Motion, and Brownian Motion*. *Prog. Theor. Phys.* **33**, 423 (1965). [3.6](#), [5.3](#)
- [78] H. Mori e H. Fujisaka. *On Nonlinear Dynamics of Fluctuations*. *Prog. Theor. Phys.* **49**, 764 (1973). [3.6](#)
- [79] H. A. Kramers. *Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical reactions*. *Physica* **7**, 284 (1940). [3.6](#)
- [80] J. L. Schiff. *The Laplace transform: theory and applications*. Springer, New York, (1991). [3.6.1](#)
- [81] R. Kubo, M. Toda e N. Hashitsume. *Statistical Physics II*. Springer, Berlin, (1991). [3.6.1](#)
- [82] T. Srokowski. *Stochastic processes with finite correlation time: Modeling and application to the generalized Langevin equation*. *Phys. Rev. E.* **64**, 31102 (2001). [3.7](#)
- [83] J. D. Bao. *Numerical integration of a non-Markovian Langevin equation with a thermal band-passing noise*. *J. Stat. Phys.* **114**, 503–513 (2004). [3.7](#)
- [84] A. Gadomski, J. Siodmiak, I. Santamaria-Holek, J. M. Rubi e M. Ausloos. *Kinetics of Growth Process Controlled by Mass-Convective Fluctuations and Finite-Size Curvature Effects*. *Phys. B* **36**, 1537 (2005). [3.7](#)
- [85] J. D. Bao e Y. Z. Zhuo. *Ballistic Diffusion Induced by a Thermal Broadband Noise*. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 138104 September (2003). [3.7](#), [8.2](#)

- [86] E. Baskin e A. Iomin. *Superdiffusion on a Comb Structure*. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 120603 (2004). [3.7](#)
- [87] R. Toussaint, G. Helgesen e E. G. Flekkøy. *Dynamic Roughening and Fluctuations of Dipolar Chains*. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 108304 (2004). [3.7](#)
- [88] R. Morgado, A. V. Medino, C. Y. Dorea, L. C. Lapas, A. L. A. Penna e F. A. Oliveira. *Nonequilibrium fluctuation-dissipation theorem for stationary diffusion*. Artigo submetido ao *J. Stat. Phys.*, (2008). [4](#)
- [89] I. V. L. Costa, R. Morgado, M. V. B. T. Lima e F. A. Oliveira. *Comment on “The Fluctuation-Dissipation Theorem fails for fast superdiffusion” - Reply*. *Europhys. Lett.* **67**, 1052 (2004). [3.9](#)
- [90] J. M. Rubi, I. Santamaria-Holek e A. Perez-Madrid. *Slow dynamics and local quasi-equilibrium - relaxation in supercooled colloidal systems*. *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, S2047 (2004). [3.10](#)
- [91] I. Santamaría-Holek, A. Pérez-Madrid e J. M. Rubí. *Local quasi-equilibrium description of slow relaxation systems*. *J. Chem. Phys.* **120**, 2818 (2004). [3.10](#), [7.3](#)
- [92] M. B. L. Santos, E. A. Oliveira e A. M. F. Neto. *Rayleigh scattering of a new lyotropic nematic liquid crystal system: crossover of propagative and diffusive behavior*. *Liq. Cryst.* **27**, 1485 (2000). [3.10](#)
- [93] F. Benmouna, B. Peng, J. Gapinski, A. Patkowski, J. Ruhe e D. Johannsmann. *Dynamic light scattering from liquid crystal polymer brushes swollen in a nematic solvent*. *Liq. Cryst.* **28**, 1353 (2001). [3.10](#)
- [94] M. Peyrard. *Glass transition in protein hydration water*. *Phys. Rev. E* **64**, 011109 (2001). [3.10](#)
- [95] F. Colaiori e M. A. Moore. *Stretched exponential relaxation in the mode-coupling theory for the Kardar-Parisi-Zhang equation*. *Phys. Rev. E* **63**, 057103 (2001). [3.10](#)
- [96] J. L. Ferreira, G. O. Ludwig e A. Montes. *Experimental investigations of ion-acoustic double-layers in the electron flow across multidipole magnetic fields*. *Plasma Phys. Controlled Fusion* **33**, 297–311 (1991). [3.10](#)

- [97] R. Metzler e J. Klafter. *The random walk's guide to anomalous diffusion: a fractional dynamics approach*. *Phys. Rep.* **339**, 1 (2000). [3.10](#), [3.10](#), [3.10](#)
- [98] R. Metzler e J. Klafter. *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.* **37**, 161 (2004). [3.10](#), [5.3](#), [8.2](#)
- [99] A. S. Chaves. *A fractional diffusion equation to describe Lévy flights*. *Phys. Lett. A* **239**, 13 (1998). [3.10](#)
- [100] M. H. Lee. *Solutions of the generalized Langevin equation by a method of recurrence relations*. *Phys. Rev. B* **26**, 1072 (1982). [3.10](#)
- [101] U. Balucani, M. H. Lee e V. Tognetti. *Dynamical Correlations*. *Phys. Rep.* **373**, 409 (2003). [3.10](#), [8.2](#)
- [102] M. H. Vainstein e L. C. Lapas. *Anomalous diffusion*. *Acta Phys. Polonica B* **39**, 1001 (2008). [5](#)
- [103] F. A. Oliveira. *Time-Reversal symmetry in light scattering by excitations in a film*. *Sol. Stat. Comm.* **40**, 859–861 (1981). [3.10](#)
- [104] D. Mukamel D, S. Ruffo e N. Schreiber. *Breaking of ergodicity and long relaxation times in systems with long-range interactions*. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 240604 (2005). [3.10](#)
- [105] G. Mittag-Leffler. *Sur la représentation analytique d'une branche uniforme d'une fonction monogène*. *Acta Math.* **29**, 101–105 (1905). [3.10](#), [3.10](#)
- [106] F. Mainardi. *Fractional relaxation-oscillation and fractional diffusion-wave phenomena*. *Chaos Solitons Fractals* **7**, 1461 (1996). [3.10](#)
- [107] M. H. Lee e J. Hong. *Transport behavior of dense protons in a slab*. *Phys. Rev. B* **30**, 6756 (1984). [3.10](#)
- [108] W. Kauzmann. *The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures*. *Chem. Rev.* **43**, 219 (1948). [3.10](#), [4.3.1](#), [5.1](#), [5.4.1](#)
- [109] G. Parisi. *Off-equilibrium Fluctuation-Dissipation Relation in fragile glasses*. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3660 (1997). [3.10](#), [5.1](#), [5.4.1](#)

- [110] F. Ricci-Tersenghi, D. A. Stariolo e J. J. Arenzon. *Two time scales and violation of the Fluctuation-Dissipation Theorem in a finite dimensional model for structural glasses*. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4473 (2000). [3.10](#), [4.3.1](#), [5.1](#), [5.4.1](#)
- [111] P. Hänggi, P. Talkner e M. Borkovec. *Reaction-rate theory - 50 years after Kramers*. *Rev. Mod. Phys.* **62**, 251 (1990). [4.1](#)
- [112] A. Pérez-Madrid, D. Reguera e J. M. Rubí. *Origin of the violation of the Fluctuation-Dissipation Theorem in systems with activated dynamics*. *Physica A* **329**, 357 (2003). [4.1](#), [4.3.1](#), [6.2.2](#), [8.1](#), [8.4](#)
- [113] M. H. Lee. *Ergodic Theory, Infinite Products, and Long Time Behavior in Hermitian Models*. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 250601 (2001). [4.1](#), [5.1](#), [5.4.2](#)
- [114] M. H. Lee. *Testing Boltzmann's ergodic hypothesis with electron gas models*. *J. Phys. A: Math. Gen.* **39**, 4651 (2006). [4.1](#)
- [115] J.D. Bao. *Anomalous Transport in Unbound and Ratchet Potential*. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 016124 (2004). [4.1](#)
- [116] G. Oshanin, J. Klafter e M. Urbakh. *Molecular Motor with a Built-in Escapement Device*. *Europhys. Lett.* **68**, 26–32 October (2004). [4.1](#), [8.2](#)
- [117] C. T. White e T. N. Todorov. *Carbon nanotubes as long ballistic conductors*. *Nature* **393**, 240 (1998). [4.1](#)
- [118] W. J. Liang, M. Bockrath, D. Bozovic, J. H. Hafner, M. Tinkham e H. Park. *Fabry-Perot interference in a nanotube electron waveguide*. *Nature* **411**, 665–669 June (2001). [4.1](#)
- [119] L. C. Lapas, I. V. L. Costa, M. H. Vainstein e F. A. Oliveira. *Entropy, non-ergodicity and non-Gaussian behaviour in ballistic transport*. *Europhys. Lett.* **77**, 37004 (2007). [4.1](#), [5.5](#), [6.2.2](#), [8.4](#)
- [120] J. Kurchan. *In and out of equilibrium*. *Nature* **433**, 222 (2005). [4.3.1](#)
- [121] R. Zwanzig. *Nonequilibrium Statistical Mechanics*. Oxford University Press, New York, (2001). [4.3.1](#)
- [122] A. Cavagna, I. Giardinà e T. S. Grigera. *Glassy dynamics, metastability limit and crystal growth in a lattice spin model*. *Europhys. Lett.* **61**, 74 (2003). [4.3.1](#)

- [123] R. Exartier e L. Peliti. *Measuring effective temperatures in out-of-equilibrium driven systems*. *Eur. Phys. J. B* **16**, 119 (2000). [4.3.1](#)
- [124] L. Bellon, L. Buisson, M. Ciccotti, S. Ciliberto e F. Douarache. *Thermal noise properties of two aging materials*. *Lect. Not. Phys* **688**, 23–52 (2006). [4.3.1](#)
- [125] V. V. Belyi. *Fluctuation-dissipation dispersion relation for a Nonlocal Plasma*. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 255001 (2002). [4.3.1](#)
- [126] V. V. Belyi. *Fluctuation-dissipation-dispersion relation and quality factor for slow processes*. *Phys. Rev. E* **69**, 017104 (2004). [4.3.1](#)
- [127] V. V. Belyi. *Fluctuation-dissipation-dispersion relations for a time and space nonlocal Plasma*. *Int. J. Quantum Chem.* **98**, 183–190 (2004). [4.3.1](#)
- [128] A.M. Turing. *The Chemical Basis of Morphogenesis*. *Phil. Trans. R. Soc. B* **237**, 37–72 (1952). [4.3.2](#)
- [129] T. Shinbrot e F. J. Muzzio. *Noise to Order*. *Nature* **410**, 254 (2001). [4.3.2](#)
- [130] A. C. Aitken. *Statistical Mathematics*. Oliver and Boyd LTD., Edinburgh, 5a. ed., (1947). [4.4](#)
- [131] A. Rahman, K. S. Singwi e A. Sjölander. *Stochastic model of a liquid and cold neutron scattering. II*. *Phys. Rev.* **126**, 997 (1962). [4.4](#)
- [132] A. Rahman. *Correlations in Motion of Atoms in Liquid Argon*. *Phys. Rev. A* **136**, A405 April (1964). [4.4](#)
- [133] A. Pérez-Madrid. *A model for nonexponential behavior and aging in dissipative systems*. *J. Chem. Phys.* **122**, 214914 (2005). [4.5](#), [7.2](#), [7.3](#), [8.1](#), [8.4](#)
- [134] L. Boltzmann. *On the Development of the Methods of Theoretical Physics in Recent Times*. Em *Theoretical Physics and Philosophical Problems: Selected Writings*. Kluwer Academic Publishers (1974). [5.1](#)
- [135] M. H. Lee. *Can the velocity autocorrelation function decay exponentially?* *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1227 (1983). [5.1](#)
- [136] M. D. Ediger, C. A. Angell e S. R. Nagel. *Supercooled Liquids and Glasses*. *J. Phys. Chem.* **100**, 13200 (1996). [5.1](#), [5.4.1](#)

- [137] G. Margolin e E. Barkai. *Nonergodicity of blinking nanocrystals and other Lévy-walk processes*. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 080601 (2005). [5.1](#), [5.4.1](#)
- [138] H. G. E. Hentschel, V. Ilyin, N. Makedonska, I. Procaccia e N. Schupper. *Statistical mechanics of the glass transition as revealed by a Voronoi tessellation*. *Phys. Rev. E* **75**, R050404 (2007). [5.1](#), [5.4.1](#)
- [139] L. C. Lapas, R. Morgado, M. H. Vainstein, J. M. Rubí e F. A. Oliveira. *Khinchin theorem and anomalous diffusion*. Artigo aceito para publicação no *Phys. Rev. Lett.*, (2008). [1](#)
- [140] J. L. Schiff. *The Laplace transform: Theory and Applications*. Springer, New York, (1999). [5.4.1](#), [5.4.2](#)
- [141] E. Gluskin. *Let us teach this generalization of the final-value theorem*. *Eur. J. Phys* **24**, 591 (2003). [5.4.1](#), [5.4.2](#)
- [142] Th. Förster. *Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz*. *Ann. Phys. (Leipzig)* **437**, 55 (1948). [6.1](#)
- [143] R. Carminati, J. J. Greffet, C. Henkel e J. M. Vigoureux. *Opt. Commun.* **261**, 368 (2006). [6.1](#)
- [144] A. Pérez-Madrid, J. M. Rubí e L. C. Lapas. *Heat transfer between nanoparticles: Thermal conductance for near-field interactions*. *Phys. Rev. E* **77**, 155417 (2008). [1](#), [7.1](#), [7.2](#), [8.5](#)
- [145] A. J. Stone. *The Theory of Intermolecular Forces*. Clarendon Press, Oxford, England, (1996). [6.1](#), [6.2.1](#)
- [146] S. Hess e W. Köhler. *Formeln zur Tensor-Rechnung*. Palm&Enke, Erlangen, (1980). [6.2.1](#), [6.3](#), [B](#), [B](#)
- [147] A. Pérez-Madrid. *Simple model for nonexponential relaxation in complex dynamics*. *Phys. Rev. E* **69**, 62102 (2004). [6.2.2](#)
- [148] C. J. Adkins. *Equilibrium Thermodynamics*. Cambridge University Press, Cambridge, 3a. ed., (1994). [6.3](#)
- [149] C. A. Angell, K. L. Ngai, G. B. McKenna, P. F. McMillan e S. W. Martin. *Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids*. *J. Appl. Phys.* **88**, 3113 (2000). [7.2](#)

- [150] E. Lifshitz e L. P. Pitaevskii. *Physical Kinetics*. Pergamon, New York, (1981). [7.3](#)
- [151] R. K. Pathria. *Statistical Mechanics*. Pergamon Press, New York, (1980). [7.3](#)
- [152] M. Naspreda, D. Reguera, A. Pérez-Madrid e J. M. Rubí. *Glassy dynamics: effective temperatures and intermittencies from a two-state model*. *Physica A* **351**, 14–21 (2005). [8.1](#)
- [153] J. M. Rubí e C. Perez-Vicente, editors. *Complex behaviour of glassy systems*. Berlin, (1997). [8.1](#)
- [154] A. A. Budini e M. Caceres. *Functional characterization of generalized Langevin equations*. *J. Phys. A: Math. Gen.* **37**, 5959–5981 (2004). [8.2](#)
- [155] C. C. Y. Dorea e A. V. Medino. *Anomalous diffusion index for Lévy motions*. *J. Stat. Phys.* **123**, 685–698 (2006). [8.2](#)
- [156] R. D. Astumian e P. Hänggi. *Brownian Motors*. *Physics Today* **55**, 33–39 November (2002). [8.2](#)
- [157] O. M. Bulashenko e J. M. Rubi. *Self-Consistent Theory of Current and Voltage Noise in Multimode Ballistic Conductors*. **66**, 045310 July (2002). [8.2](#)
- [158] S. Klumpp e R. Lipowsky. *Active Diffusion of Motor Particles*. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 268102 December (2005). [8.2](#)
- [159] M. F. Shlesinger, G. M. Zaslavsky e J. Klafter. *Strange kinetics*. *Nature* **363**, 31 (1993). [1](#), [3.5](#), [8.3](#)
- [160] G. M. Zaslavsky. *Chaos, fractional kinetics, and anomalous transport*. *Phys. Rep.* **371**, 461 (2002). [8.3](#)
- [161] J. P. Mulet, K. Joulain, R. Carminati e J. J. Greffet. *Nanoscale radiative heat transfer between a small particle and a plane surface*. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2931 (2001). [8.4](#)
- [162] C. Henkel, K. Joulain, J. P. Mulet e J. J. Greffet. *Radiation forces on small particles in thermal near fields*. *J. Opt. A, Pure Appl. Opt.* **4**, S109 (2002). [8.4](#)
- [163] P. O. Chapuis, M. Laroche, S. Volz e J. J. Greffet. *Radiative heat transfer between metallic nanoparticles*. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 201906 (2008). [8.5](#)