

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto de Ciências Exatas – ICEX

Programa de Pós-Graduação em Física

**INCONSISTÊNCIAS NA TERMODINÂMICA
DE ESTADO ESTACIONÁRIO**

Ricardo Tsuyoshi Motai

Belo Horizonte

2013

Ricardo Tsuyoshi Motai

INCONSISTÊNCIAS NA TERMODINÂMICA
DE ESTADO ESTACIONÁRIO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Departamento de Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Ronald Dickman

Belo Horizonte
2013

Agradecimentos

Agradeço a Deus, pela vida.

Aos meus antepassados, que trabalharam na construção do mundo em que vivo.

Aos meus pais, Marcos e Maria Aparecida, pelo amor, dedicação constante e incondicional, carinho e atenção.

À minha irmã, Paloma, por me aturar nas horas vagas.

À minha noiva, Fabiana, que sempre me inspira e me acompanha nessa jornada.

Ao meu orientador, Ronald Dickman, grande exemplo de ser humano, que com muita paciência me guiou durante este trabalho.

A todos aqueles que, mais do que professores, foram verdadeiros mestres na minha vida.

À UFMG, em especial ao Departamento de Física, juntamente com todos seus funcionários e alunos, que me proporcionaram esta grande oportunidade de estudar em uma instituição de alto nível.

A todos os meus amigos, que tiveram grande parcela de influência na formação da minha personalidade.

À Seicho-No-Ie, pela orientação espiritual, ética e moral.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.

A todos, Muito Obrigado!

Resumo

Estudamos neste trabalho a possibilidade de estender a termodinâmica para estados estacionários de não-equilíbrio em gases em rede dirigidos. Examinamos a possibilidade de definir um potencial químico efetivo μ e uma temperatura efetiva T_e ; para isso, estabelecemos a condição de que o fluxo de partículas e de energia entre um sistema dirigido e um reservatório deve ser nulo. Para o modelo considerado neste trabalho, os fluxos são determinados por médias de densidades, eliminando a necessidade de perturbar o sistema com trocas reais de partículas; μ e T_e são, dessa forma, obtidos através de medidas de circuito aberto, usando um reservatório virtual. Para o gás em rede com exclusão de primeiros vizinhos, a temperatura não é relevante e observamos que o potencial químico, como uma função da densidade e da intensidade do campo, satisfaz a lei zero e prediz corretamente as densidades dos sistemas em coexistência. No gás em rede dirigido de Katz-Lebowitz-Spohn, tanto μ quanto T_e precisam ser definidos. Mostramos analiticamente que a lei zero é violada, e determinamos a intensidade da violação via simulações. Nossos resultados ressaltam uma inconsistência fundamental na extensão da termodinâmica para estados estacionários de não-equilíbrio.

Abstract

We address the issue of extending thermodynamics to nonequilibrium steady states in driven lattice gases. We examine the possibility of defining an effective chemical potential μ , and an effective temperature T_e , via conditions of zero net flux of particles and energy between the driven system and a reservoir. For the model systems considered here, the fluxes are determined by certain average densities, eliminating the need to perturb the system by actually exchanging particles; μ and T_e are thereby obtained via open-circuit measurements, using a virtual reservoir. For the lattice gas with nearest-neighbor exclusion, temperature is not relevant, and we find that the effective chemical potential, as a function of density and drive strength, satisfies the zeroth law, and correctly predicts the densities of systems at coexistence. In the Katz-Lebowitz-Spohn driven lattice gas, both μ and T_e need to be defined. We show analytically that the zeroth law is violated, and determine the size of the violations via simulation. Our results highlight a fundamental inconsistency in the extension of thermodynamics to nonequilibrium steady states.

Lista de Figuras

2.1	Gás em rede dirigido com $L = 300$ e $\rho = 1/2$. O campo é horizontal e muito intenso. Os gráficos correspondem a temperaturas $T/T_C^0 = 0,8$ (a), $1,2$ (b), $1,3$ (c) e $2,0$ (d).	11
2.2	Temperatura crítica T_C em função do campo E/T para o modelo KLS 2D.	11
2.3	Dois sistemas de gás em rede dirigido em contato. A densidade global é $\rho = 1/2$. (a) $T = 1,39T_C^0 > T_C$; (b) $T = 1,22T_C^0 < T_C$; (c) $T = 0,9T_C^0 < T'$.	12
3.1	Fluido mantido em um estado estacionário de condução de calor.	14
3.2	Realização de um estado estacionário local na condução de calor em um fluido.	15
3.3	Possíveis operações de decomposição de um estado estacionário para um fluido simples.	17
3.4	Possíveis operações de composição de um estado estacionário para dois sistemas com densidades diferentes.	18
3.5	Redimensionamento de um estado estacionário.	18
3.6	Aplicação do método de variação do potencial em um fluido.	20
3.7	Coexistência de um estado estacionário com um estado de equilíbrio. . . .	21
5.1	Gás em rede com EPV com densidade $\rho = 0,140625$ e densidade de sítios abertos $\rho_{ab} = 0,3828125$. Os pontos representam partículas e as cruzes representam sítios vazios, mas bloqueados.	30
5.2	Gás em rede com EPV: resultados simulacionais ($L = 80$) para μ^* em equilíbrio (curva preta) e sob campo máximo (curva azul). Pares de pontos com o mesmo μ^* representam densidades de coexistência nos sistemas dirigido e em equilíbrio sob acoplamento fraco. Incertezas são menores que a espessura da linha e o tamanho do símbolo.	32

5.3	Gás em rede com EPV: resultados simulacionais para densidades de coexistência em um sistema com campo máximo (superior) e outro em equilíbrio (inferior) como função de p_r . A rede tem tamanho $L = 80$ e a densidade média é $\bar{\rho} = 0,24$. Inset: potencial químico μ^* na coexistência (para os mesmos parâmetros) nos sistemas em equilíbrio (\square) e dirigido (\times). Barras de erro são menores que os símbolos.	33
6.1	Gás em rede KLS: resultados simulacionais (pontos, $L = 40$) e previsões de AP (curvas) para μ^* em equilíbrio (preta) e sob a ação de um campo $E = 10$ (vermelha) para temperatura $T = 1,0$	39
6.2	Gás em rede KLS: resultados simulacionais (pontos, $L = 40$) e previsões de AP (curvas) para $\mu^*(\rho, E = 10) - \mu^*(\rho, E = 0)$	39
6.3	Gás em rede KLS: densidades coexistentes ρ_0 e ρ_E . Curva contínua: valores obtidos igualando os μ^* na AP; quadrados pretos: valores estacionários obtidos aplicando a AP para os dois sistemas do gás KLS com acoplamento fraco; diamantes azuis: valores obtidos igualando os μ^* em simulações; cruces azuis: valores obtidos em simulações sob acoplamento fraco. A linha diagonal pontilhada corresponde a $\rho_0 = \rho_E$	40
8.1	Temperatura e potencial químico efetivos em função do campo, em um sistema com $T_n = 1,0$ e $\rho = 0,75$. As curvas são obtidas por análise de AP e os pontos são obtidos via simulações.	47

Lista de Tabelas

8.1	Resultados simulacionais para coexistência entre um gás em rede KLS dirigido e outro em equilíbrio. As segunda, terceira e quarta colunas fornecem os parâmetros para o sistema dirigido \mathcal{S} ; T_e e μ são os parâmetros efetivos de \mathcal{S} obtidos usando um reservatório virtual; ρ_0 é a densidade do gás em rede em equilíbrio \mathcal{S}_0 com temperatura T_e e potencial químico μ ; $\langle \Delta n \rangle_{\mathcal{S}\mathcal{S}_0}$ e $\langle \Delta \mathcal{H} \rangle_{\mathcal{S}\mathcal{S}_0}$ são os fluxos de partícula e energia entre \mathcal{S} e \mathcal{S}_0 sob contato virtual. As quatro últimas colunas fornecem as densidades estacionárias e o potencial químico (efetivo, no caso de \mathcal{S}), sob acoplamento fraco.	48
-----	--	----

Sumário

Resumo	i
1 Introdução	1
1.1 Coexistência	2
1.2 Organização do trabalho	4
2 O modelo do gás em rede dirigido	6
2.1 Introdução e motivação	6
2.2 Gás em rede em equilíbrio	7
2.3 Gás em rede dirigido	9
2.4 Duas redes em contato	10
3 Termodinâmica de estado estacionário	13
3.1 Estados estacionários de não-equilíbrio e estados estacionários locais	14
3.2 Estrutura básica da TEE	16
3.3 Determinação operacional de variáveis termodinâmicas	19
3.4 TEE em uma forma completa	21
3.5 Estrutura termodinâmica aproximada para gases em rede dirigidos em con- tato	22
4 Método do reservatório virtual	25
4.1 Descrição do método	25
5 Gás em rede com exclusão de primeiros vizinhos	29
5.1 O modelo do gás em rede com exclusão de primeiros vizinhos	29
5.2 Resultados simulacionais	31

6	Gás em rede com interações atrativas: uma primeira tentativa	34
6.1	Implementação do MRV no gás em rede KLS	34
6.2	Aproximação de pares	37
7	Temperatura efetiva	41
7.1	Definição da temperatura efetiva	41
7.2	Análise teórica de dois sistemas KLS em coexistência	42
8	Resultados numéricos para o gás KLS	46
8.1	Coexistência do gás KLS: simulações de MC	46
9	Conclusão	50
A	Cálculo das incertezas simulacionais	53
	Referências Bibliográficas	54

Capítulo 1

Introdução

A Termodinâmica é uma ciência fenomenológica que se baseia em observações macroscópicas de sistemas em equilíbrio. Ela utiliza um pequeno número de variáveis e parâmetros para prever o estado final de um sistema após a remoção de certos vínculos [1]. A Mecânica Estatística, por sua vez, provê uma descrição microscópica que está bem estabelecida para sistemas em equilíbrio: a princípio, qualquer parâmetro pode ser calculado através do uso dos ensembles e das médias sobre esses ensembles.

Porém, estados de equilíbrio estão mais para a exceção do que para a regra. A maior parte dos fenômenos observados na natureza estão fora do equilíbrio, e o conhecimento que temos sobre esse tipo de fenômeno é insatisfatório. Nossa ignorância sobre o assunto é facilmente justificada: dada a imensa abrangência e enorme complexidade do comportamento de não-equilíbrio, nenhum esquema razoável de classificação dos fenômenos foi encontrado até agora.

Mesmo com uma compreensão bastante reduzida sobre sistemas fora do equilíbrio, estudos realizados nas últimas décadas de modelos simples tem revelado fenômenos contraintuitivos, e servido de ponto de partida para a análise de sistemas complexos nas ciências físicas, biológicas e sociais [2–9].

Em equilíbrio, a distribuição de probabilidades no espaço de configurações no ensemble canônico, $e^{-\beta\mathcal{H}}$, é estacionária. No caso de não-equilíbrio, geralmente a distribuição é dependente do tempo, obedecendo uma equação mestra. Podemos restringir a classe de problemas considerando que o sistema tenha se “estabilizado” em um estado estacionário de não-equilíbrio, de forma que a distribuição seja independente do tempo: são os chamados “estados estacionários de não-equilíbrio” (EENE). Ainda assim, teremos nessa classe

de problemas uma quantidade enorme de situações na biologia, química, física, etc [10,11].

Os resultados obtidos na mecânica estatística de não-equilíbrio provêm principalmente de simulações numéricas e alguns desenvolvimentos teóricos, pois não possuímos nenhum análogo dos ensembles de Gibbs da situação de equilíbrio. Tampouco temos uma termodinâmica que se aplique a situações de não-equilíbrio. Algumas tentativas tem sido feitas no sentido de estender a termodinâmica para casos fora do equilíbrio¹ [12–16]. Para isso, espera-se que o conjunto de variáveis necessárias para descrever o sistema de não-equilíbrio seja ligeiramente maior que o conjunto de variáveis no caso de equilíbrio sem, contudo, envolver detalhes microscópicos como configurações das partículas. Assim, na termodinâmica fora do equilíbrio devido a pequenas perturbações, os fluxos de massa, energia e outras quantidades conservadas são variáveis relevantes [17,18]. Essa abordagem funciona bem na hidrodinâmica ou em regimes de equilíbrio local, mas falham em sistemas mantidos longe do equilíbrio, que são os nossos objetos de interesse.

Nesse contexto, duas contribuições recentes que motivaram este estudo são as de Sasa e Tasaki [16] e a de Pradhan et al. [19]. O primeiro, baseado nas ideias de Oono e Paniconi [12], propõe um esquema geral de uma termodinâmica de estado estacionário (TEE), incluindo generalizações do potencial químico e da pressão para EENE. Pradhan et al., por sua vez, estudam através de simulações numéricas o contato fraco entre dois sistemas com gás em rede dirigido, permitindo assim que as redes troquem partículas, para verificar a validade do esquema proposto em [16]. Os autores concentram suas atenções na análise da lei zero e concluem que ela é satisfeita em uma boa aproximação, sugerindo que os desvios se devem às irregularidades induzidas pelo contato em si.

1.1 Coexistência

Uma noção central na TEE é a de *coexistência*. Considere dois sistemas, cada um em um estado estacionário e fracamente acoplados entre si, de forma que eles possam trocar partículas e/ou energia. Dizemos que os sistemas coexistem quando os fluxos líquidos (de partícula, energia, etc) entre eles são nulos. Se os dois sistemas estão em estados de equilíbrio, então a coexistência corresponde ao equilíbrio químico e/ou térmico entre os

¹A busca por uma termodinâmica de não-equilíbrio é motivada também por um fator histórico: assim como a mecânica estatística de equilíbrio desenvolveu-se a partir da termodinâmica de equilíbrio, talvez seja possível desenvolver uma mecânica estatística de não-equilíbrio a partir de uma termodinâmica de não-equilíbrio.

sistemas, caracterizado pela igualdade de seus potenciais químicos e temperaturas. Para construir uma TEE, precisamos definir parâmetros intensivos para o EENE, tal que o valor do parâmetro associado à troca de partículas (um potencial químico efetivo) seja o mesmo quando os dois sistemas coexistem em relação à essa troca, e similarmente, uma temperatura efetiva, se os sistemas coexistem em relação à troca de energia.

Fora do equilíbrio, porém, surge uma sutileza: ao contrário da situação de equilíbrio, as propriedades estacionárias de sistemas em contato em geral dependem da *taxa* de troca de partículas e/ou energia (esse ponto será discutido com mais detalhes no capítulo 5). Para definir a situação precisamente, consideramos o limite em que as taxas de troca tendem a zero. Isso é formalizado na noção de *troca virtual*, ou seja, determinamos os fluxos que ocorreriam *se as trocas fossem permitidas*, sem realizar nenhum troca de fato. Embora os fluxos sob trocas virtuais não possam ser medidos diretamente em laboratório, eles podem ser determinados através de análise teórica ou simulações.

Neste trabalho, consideramos coexistência entre pares de sistemas dirigidos, ou entre um sistema dirigido e outro em equilíbrio, usando troca virtual, de forma a garantir que os sistemas não sejam perturbados. Em algumas situações, permitimos que os sistemas de fato troquem partículas e energia, e analisamos o estado estacionário final de cada um. Perguntamos se é possível definir, de uma maneira consistente, funções intensivas, como um potencial químico e uma temperatura efetivos, cujos valores são compartilhados pelos dois sistemas quando eles coexistem.

Considere o caso simples de um par de sistemas A e B, mantidos à mesma temperatura e em contato, de forma que eles possam trocar partículas. Quando o fluxo resultante de partículas entre os sistemas é nulo, afirmamos que os potenciais químicos μ_A e μ_B , dos sistemas A e B respectivamente, são iguais, se é que tal função potencial químico de fato existe. Se um dos sistemas é um reservatório de partículas, cujo potencial químico é conhecido, podemos usar a condição de fluxo nulo para medir o potencial químico do outro sistema.

Com μ definido operacionalmente como descrito acima, ressaltamos duas propriedades que ele deve satisfazer para ser um potencial químico válido:

1. (Lei zero) Se os pares de sistemas (A,B) e (A,C) satisfazem separadamente a condição de fluxo nulo, então, se permitimos que B e C troquem partículas, o fluxo resultante entre eles também deve ser nulo.

2. Se os sistemas A e B, à mesma temperatura e inicialmente isolados, com $\mu_A \neq \mu_B$, são postos em contato de forma a poderem trocar partículas, o fluxo deve ocorrer de forma a reduzir $|\mu_A - \mu_B|$ e deve continuar até que a diferença seja nula. Ou seja, os valores de μ de dois sistemas isolados devem nos permitir prever o sentido da transferência de partículas quando os sistemas são postos em contato.

Nossa definição de um potencial químico efetivo pode ser aplicada diretamente em modelos de gás em rede, como o gás em rede com exclusão de primeiros vizinhos (EPV). Este modelo é caracterizado pela ausência de uma energia característica, de modo que a temperatura e o potencial químico não precisam ser definidos separadamente: apenas a combinação $\mu^* = \mu/k_B T$ é importante. Já para o gás em rede com interações entre primeiros vizinhos (modelo KLS), as noções acima descritas devem ser estendidas para definir uma temperatura efetiva, bem como um potencial químico efetivo para os sistemas dirigidos. Usando uma combinação de análise teórica, teoria de campo médio no nível de aproximação de pares e simulações de Monte Carlo, investigamos a consistência dessas definições aplicadas aos modelos do gás em rede com EPV e do modelo KLS.

1.2 Organização do trabalho

Este trabalho está dividido da seguinte forma: no capítulo 2, fazemos uma revisão do modelo do gás em rede, primeiramente em equilíbrio, para depois introduzir o campo, e comentamos brevemente sobre o contato entre dois sistemas com gás em rede KLS. No capítulo 3, revisamos os estudos de Sasa e Tasaki e de Pradhan et al., que representam tentativas de construir uma TEE e que serviram de motivação para o desenvolvimento do presente trabalho. No capítulo 4, apresentamos o método do reservatório virtual, desenvolvido por Dickman, que nos possibilita medir o potencial químico de um sistema dirigido sem perturbá-lo com a inserção ou remoção de partículas no sistema. No capítulo 5, aplicamos esse método ao gás em rede com exclusão de primeiros vizinhos. Em seguida, no capítulo 6, tentamos estender a aplicação do método ao gás em rede com interações entre primeiros vizinhos; porém, os resultados não são consistentes, o que nos motiva a definir no capítulo 7 uma temperatura efetiva para o modelo KLS. Uma análise teórica nos leva a concluir que a lei zero não é satisfeita. Finalmente, no capítulo 8, verificamos numericamente os resultados do capítulo anterior utilizando simulações de Monte Carlo.

Discutimos no apêndice A os cálculos das incertezas para os resultados simulacionais.

As principais contribuições do autor foram simulações de Monte Carlo do gás em rede dirigido simples e de dois sistemas em contato, cálculo de incertezas e discussões dos resultados.

Capítulo 2

O modelo do gás em rede dirigido

Neste capítulo faremos uma breve revisão do modelo do gás em rede dirigido, introduzido por Katz, Lebowitz e Spohn [2]. Na seção (2.1), comentamos algumas das motivações para estudar esse modelo e suas aplicações; na seção (2.2), apresentamos o modelo básico no caso de equilíbrio, que pode ser mapeado em uma rede de spins de Ising; na seção (2.3), discutimos alguns aspectos básicos do modelo após a introdução do campo externo; finalmente, na seção (2.4), comentamos brevemente o caso de duas redes em contato.

2.1 Introdução e motivação

O gás em rede dirigido foi o precursor de uma série de modelos de sistemas estacionários fora do equilíbrio. O modelo nos permite obter diversos resultados interessantes para a física de não-equilíbrio devido à sua simplicidade. Ele consiste basicamente de um gás cinético em uma rede com condições periódicas de contorno. As partículas desse gás são dirigidas por um campo externo, homogêneo no tempo e espaço, $\mathbf{E} = E\mathbf{i}$. A introdução do campo quebra a isotropia da rede e após um certo tempo o sistema deve atingir um estado estacionário. Devido à presença do campo, esse estado estacionário é de não-equilíbrio.

A motivação para a introdução do campo no gás em rede tem como base dois aspectos principais: primeiro, estudos sistemáticos de transição de fase em modelos de não-equilíbrio na natureza são difíceis de serem realizados, e os resultados numéricos podem ser usados para comparar com algumas observações experimentais. Segundo, o gás em rede dirigido pode ser usado para modelar diversos fenômenos, como crescimento de superfícies, dinâmica de pedestres, uma mensagem passando por uma rede, tráfego de

veículos em uma cidade, e também os chamados “condutores iônicos rápidos” (ou *fast ionic conductors*, FIC) [3, 4, 20].

Os FICs são eletrólitos nos quais uma espécie de íon se move através de uma rede cristalina produzida por outros íons [21, 22]. Ao contrário da maioria dos eletrólitos, os FICs não precisam ser líquidos (como sal dissolvido ou soluções aquosas) para apresentar alta condutividade iônica. Alguns exemplos de FICs incluem cristais inorgânicos, como β - ou β'' -alumina, vidros como $\text{AgI-Ag}_2\text{MoO}_4$, e polímeros como o (polietileno oxido)- NaBF_4 . Acredita-se que estes materiais tenham várias aplicações tecnológicas, tais como baterias de alta-temperatura, e por isso eles tem sido estudados intensivamente.

2.2 Gás em rede em equilíbrio

Iniciamos nosso estudo considerando um gás numa rede quadra d -dimensional de Ising com condições periódicas de contorno, lado L e N sítios. Optamos por usar condições de contorno periódicas na rede pois, embora nossas simulações envolvam redes finitas, estamos interessados no limite termodinâmico do sistema. Uma dada configuração \mathcal{C} é especificada pela determinação do estado de cada sítio $\{\sigma_i\}$, $i = 1, \dots, N$, com $\sigma_i = 0, 1$ para sítio vazio ou ocupado, respectivamente. Essa escolha já implica em uma dinâmica de caroço duro, com o máximo de uma partícula por sítio. É possível fazer um mapeamento do modelo de partículas, $\sigma_i = 0, 1$, para um modelo de spins, $s_i = \pm 1$, usando a relação $s_i = 2\sigma_i - 1$. Portanto, podemos usar tanto uma linguagem quanto outra.

Nos sistemas estudados neste trabalho, o número total de partículas é mantido fixo. A energia interna do sistema provém da interação entre as partículas. Para manter a simplicidade do modelo, supomos que as interações ocorrem apenas entre primeiros vizinhos, de forma que podemos escrever o hamiltoniano \mathcal{H} do sistema como

$$\mathcal{H}[\mathcal{C}] = -J \sum_{\langle i, j \rangle} \sigma_i \sigma_j \quad (2.1)$$

onde $\langle i, j \rangle$ denota uma soma entre primeiros vizinhos. A constante J pode ser positiva, no caso de interações atrativas entre as partículas (modelo ferromagnético, na linguagem de spins), ou negativa, para interações repulsivas (caso antiferromagnético).

O sistema está em contato com um banho térmico, de forma que sua temperatura T

é constante. Portanto, todas as propriedades de equilíbrio do sistema podem ser obtidas a partir da distribuição canônica, $P_{eq}(\mathcal{C}) = e^{-\beta\mathcal{H}}/Z$, em que Z é a função partição e $\beta = 1/k_B T$ é o recíproco da temperatura. Devido à agitação térmica, as partículas do gás em rede podem saltar para um dos sítios vizinhos, desde que esse sítio esteja vazio. A dinâmica do sistema depende da escolha das taxas de saltos das partículas.

O banho térmico induz uma evolução temporal da configuração $\{\sigma_i\}$ de acordo com a equação mestra

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\mathcal{C}, t) = \sum_{\mathcal{C}'} \{W[\mathcal{C}' \rightarrow \mathcal{C}]P(\mathcal{C}', t) - W[\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}']P(\mathcal{C}, t)\}, \quad (2.2)$$

em que $P(\mathcal{C}, t)$ é a probabilidade de encontrar o sistema na configuração \mathcal{C} no tempo t , W especifica as taxas de transição e \mathcal{C}' é uma configuração que difere de \mathcal{C} em apenas dois sítios vizinhos, sendo um deles ocupado e o outro vazio.

Obviamente, a escolha de W deve respeitar as propriedades do sistema de ocorrerem saltos apenas para sítios vizinhos e de haver no máximo uma partícula por sítio. A condição de balanço detalhado fornece

$$\frac{W[\mathcal{C}' \rightarrow \mathcal{C}]}{W[\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}']} = \frac{P_{eq}(\mathcal{C})}{P_{eq}(\mathcal{C}')} = e^{\beta\Delta\mathcal{H}}, \quad (2.3)$$

em que $\Delta\mathcal{H} = \mathcal{H}(\mathcal{C}') - \mathcal{H}(\mathcal{C})$. Podemos escolher taxas da forma $W[\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}'] = w(\beta\Delta\mathcal{H})$, tal que

$$\frac{w(-x)}{w(x)} = e^x. \quad (2.4)$$

Para satisfazer a condição (2.4), podemos adotar a dinâmica de *Metropolis*

$$w(x) = \begin{cases} 1, & \text{se } x \leq 0 \\ e^{-x}, & \text{se } x \geq 0, \end{cases} \quad (2.5)$$

condição que pode ser sintetizada como $w(x) = \min(1, e^{-x})$. Outra escolha possível para as taxas é a do *mecanismo-B*,

$$w(x) = \frac{1}{1 + e^x}. \quad (2.6)$$

Fora do equilíbrio, ambas devem levar a resultados qualitativamente consistentes, embora não necessariamente iguais numericamente (no caso de equilíbrio, os resultados seriam idênticos).

Exceto quando dito o contrário, estaremos interessados no caso em que a densidade de partículas na rede é $\rho = 1/2$. Nessa densidade, para dimensões $d \geq 2$ e interações atrativas ($J > 0$), o sistema exibe uma transição de fase de segunda ordem numa temperatura crítica T_C . Acima da temperatura crítica, as partículas se distribuem homogeneamente na rede; reduzindo a temperatura para um valor abaixo de T_C , a atração entre as partículas supera a agitação térmica e elas se aglomeram em um *cluster*, formando uma região de alta e outra região de baixa densidade na rede. A região de alta densidade é muitas vezes chamada de “fase líquida”, enquanto a região de baixa densidade é chamada de “fase gasosa” do sistema. Em duas dimensões, a temperatura crítica foi obtida analiticamente por Onsager para o modelo de Ising [23]; logo, pelo mapeamento, a temperatura crítica do gás em rede é exatamente 1/4 do valor obtido por Onsager, ou seja $T_C^0 \approx 0,5673J/k_B$.

2.3 Gás em rede dirigido

O gás em rede dirigido conta com a adição de um campo externo uniforme $\mathbf{E} = E\mathbf{i}$, em que \mathbf{i} é a direção de um dos eixos principais da rede. A introdução do campo gera uma anisotropia e as partículas se comportam como íons (apenas) em relação ao campo, com uma maior tendência de se mover na mesma direção deste. Em outras palavras, a função do campo é favorecer saltos das partículas no mesmo sentido do campo e suprimir saltos na direção contrária. Saltos na direção transversal não são afetados.

Como as condições de contorno são periódicas, o campo \mathbf{E} não pode ser escrito como o gradiente de um potencial Φ e, conseqüentemente, não acrescentamos um termo de energia potencial de interação com o campo no hamiltoniano do sistema.

O modelo continua obedecendo à equação mestra (2.2), e deve descrever corretamente a situação de equilíbrio. Em outras palavras, quando o campo for nulo $E = 0$ as taxas devem obedecer à condição de balanço detalhado (2.3). Porém, a campos não-nulos $E \neq 0$, as taxas de transição não necessariamente irão obedecer a essa condição. Podemos, ainda assim, considerar que elas satisfazem uma condição de balanço detalhado *local*.

Para determinar as taxas W no caso de não-equilíbrio, observamos que elas possuem certas propriedades de simetria e homogeneidade, a saber: invariância sob translação, ou seja, $W(x + a, y + b, \tau_{ab}\mathcal{C}) = W(x, y, \mathcal{C})$, em que $\tau_{ab}\mathcal{C}$ representa a configuração \mathcal{C} transladada de a na direção \mathbf{i} e de b na direção \mathbf{j} , módulo a periodicidade da rede; e

também invariância sob reflexão, tanto da configuração quanto do campo. Finalmente, fazendo a troca partícula-buraco, $\sigma \rightarrow (1-\sigma)$, e invertendo o campo, $E \rightarrow -E$, esperamos que as taxas se mantenham inalteradas. Isto nos leva à nova taxa de transição

$$W[\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}'] = w[\beta(\Delta\mathcal{H} - \mathbf{E} \cdot \Delta\mathbf{x})], \quad (2.7)$$

em que $\Delta\mathbf{x}$ representa o deslocamento da partícula. Novamente, escolhemos para w a dinâmica de Metropolis (2.5) ou do mecanismo-B (2.6).

Assim como no caso de equilíbrio ($E = 0$), é possível observar uma transição de fase no gás em rede dirigido com interações atrativas $J > 0$: acima da temperatura crítica as partículas se distribuem homoganeamente na rede, e para temperaturas abaixo de T_C ocorre uma separação das partículas em uma região de alta densidade (líquida) e outra de baixa densidade (gasosa). Porém, devido à ação do campo, as partículas tendem a formar uma listra com orientação paralela à direção do campo, conforme mostrado na figura 2.1, extraída de [4]. Além disso, a temperatura T_C em que ocorre a transição de fase no gás em rede dirigido é *maior* que a do caso de equilíbrio, $T_C > T_C^0$, e é tanto maior quanto maior for o campo. A figura 2.2, retirada de [24], mostra um gráfico de T_C em função de E/T obtida por meio de uma análise de campo médio: a curva tracejada (---) representa aproximação de pares, com taxas de Metropolis; linha contínua (—) para aproximação quadrática, com taxas de Metropolis; traço-ponto (-·-·-) para aproximação quadrática com taxas do mecanismo-B. As setas rotuladas com 0 e ∞ denotam, respectivamente, as temperaturas críticas de equilíbrio (Onsager) e com $E \rightarrow \infty$, esta última obtida via simulações [25]. O inset no gráfico é um detalhe do resultado obtido pela aproximação quadrática, mostrando uma descontinuidade na inclinação da curva de T_C , associada a uma singularidade na taxa de Metropolis para $E = 8$.

2.4 Duas redes em contato

Seguindo as ideias de Achahbar e Marro [26], podemos colocar duas redes em contato. Denotando por λ um sistema com o gás em rede, consideramos um sistema composto $\Lambda \equiv \lambda_1 + \lambda_2$, com λ_i , $i = 1, 2$, definido analogamente a λ . Além disso, as redes não possuem nenhuma interseção, $\lambda_1 \cap \lambda_2 = \emptyset$, ou seja, Λ é formado por duas redes idênticas, de modo que cada sítio possui cinco vizinhos próximos, quatro na mesma rede e um na

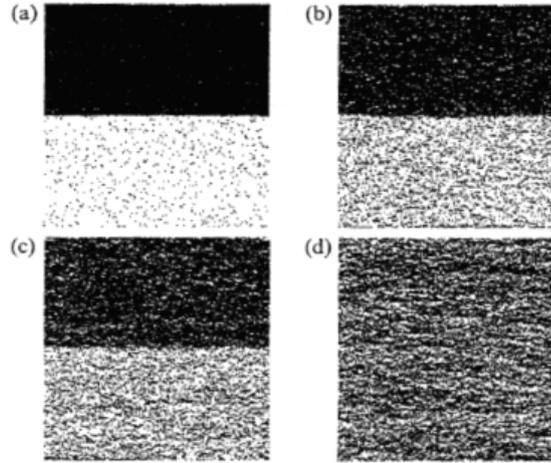


Figura 2.1: Gás em rede dirigido com $L = 300$ e $\rho = 1/2$. O campo é horizontal e muito intenso. Os gráficos correspondem a temperaturas $T/T_C^0 = 0,8$ (a), $1,2$ (b), $1,3$ (c) e $2,0$ (d).

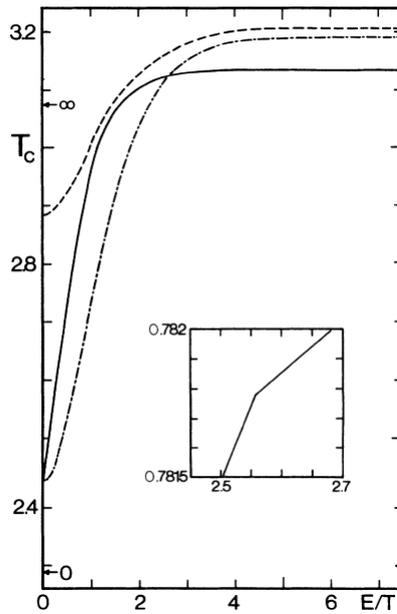


Figura 2.2: Temperatura crítica T_C em função do campo E/T para o modelo KLS 2D.

outra. As configurações de Λ possuem energia

$$\mathcal{H}_\Lambda(\mathcal{C}) = \mathcal{H}(\mathcal{C}_1) + \mathcal{H}(\mathcal{C}_2). \quad (2.8)$$

Conseqüentemente, todo par de partículas interage entre si apenas se as duas partículas forem vizinhas e estiverem na mesma rede.

Uma partícula em um sítio pode saltar para o sítio correspondente na outra rede, desde que ele esteja vazio. O salto de uma partícula para a outra rede acontece com

probabilidade p_r , sujeito às taxas W acima definidas. Com probabilidade $1-p_r$, a partícula tenta saltar dentro da própria rede.

Observa-se que abaixo de uma temperatura $T' < T_C$ ocorre uma segunda transição de fase, na qual todas as partículas se concentram em apenas um dos sistemas. Assim, um dos sistemas fica na fase líquida, enquanto o outro fica na fase gasosa. A figura 2.3, extraída de [4], ilustra este fato.

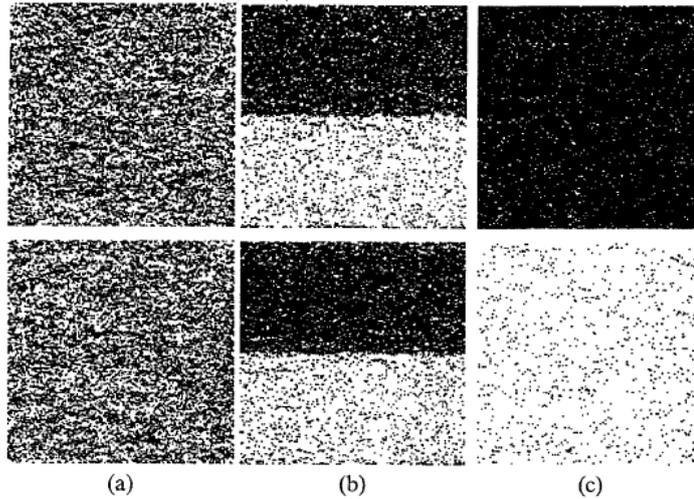


Figura 2.3: Dois sistemas de gás em rede dirigido em contato. A densidade global é $\rho = 1/2$. (a) $T = 1,39T_C^0 > T_C$; (b) $T = 1,22T_C^0 < T_C$; (c) $T = 0,9T_C^0 < T'$.

Capítulo 3

Termodinâmica de estado estacionário

Neste capítulo, fazemos uma breve revisão de dois trabalhos que tratam do desenvolvimento teórico e numérico, respectivamente, de uma termodinâmica que se aplique a estados estacionários de não-equilíbrio. Nas seções (3.1) a (3.4) descrevemos a proposta de Sasa e Tasaki [16], cuja estratégia para construção de uma TEE pode ser resumida nos seguintes itens:

- Concentrar em alguns exemplos típicos de estados estacionários de não-equilíbrio, tentando elucidar os aspectos universais do problema.
- Examinar cuidadosamente como as noções básicas da termodinâmica de equilíbrio (escala, extensividade e intensividade, e operações em sistemas) devem ser generalizadas para sistemas de estados estacionários de não-equilíbrio.
- Definir as variáveis termodinâmicas através de procedimentos puramente operacionais, que possam ser realizados experimentalmente.
- Fazer previsões concretas que possam ser verificadas experimentalmente para testar a teoria e sua validade quantitativa.

Na seção (3.5), descrevemos a abordagem numérica utilizada por Pradhan et al. para verificar a lei zero no caso de dois sistemas com gás em rede KLS em contato. Os autores concluem que, embora a lei zero seja satisfeita para uma boa aproximação, observa-se desvios significativos. Esses desvios são justificados através da introdução de um termo chamado “excesso de potencial químico”.

3.1 Estados estacionários de não-equilíbrio e estados estacionários locais

Um sistema físico macroscópico está em um *estado estacionário de não-equilíbrio* se ele não apresenta nenhuma mudança macroscopicamente observável ao longo do tempo e está constantemente trocando energia e/ou partículas com o ambiente ou com um reservatório; ou, de forma mais geral, quando as probabilidades não satisfazem a condição de balanço detalhado (2.3). No trabalho de Sasa e Tasaki são apresentados três situações de estado estacionário de não-equilíbrio: condução de calor em um fluido, um fluido cisalhado, e condução elétrica em um fluido. Cada um dos casos é analisado separadamente, porém iremos nos ater aqui ao primeiro deles, condução de calor em um fluido¹.

Suponha que um fluido puro (composto por uma única substância) está contido em um recipiente cilíndrico, conforme a figura² 3.1. As paredes superior e inferior do recipiente são mantidas a temperaturas constantes T_{low} e T_{high} , respectivamente, devido ao contato com reservatórios térmicos. As paredes laterais do cilindro são consideradas perfeitamente adiabáticas.

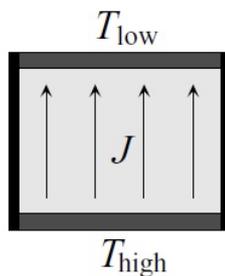


Figura 3.1: Fluido mantido em um estado estacionário de condução de calor.

Se o sistema for mantido nessa configuração por um tempo suficientemente longo, ele finalmente alcançará um estado estacionário. Assumindo que não haja convecção, não haverá nenhuma corrente resultante de partículas no fluido. Porém, como as temperaturas das paredes inferior e superior do recipiente são diferentes, haverá uma corrente de calor da primeira para a segunda, de forma que constantemente haverá transporte de energia de um banho térmico para outro.

¹Seguindo a linha de pensamento dos autores, consideraremos apenas fluidos em que o transporte de calor seja normal. Há casos (como o modelo da cadeia de osciladores harmônicos) em que o perfil de temperatura é não-linear; estes casos estão fora do escopo do nosso trabalho.

²Todas as figuras deste capítulo foram retiradas de [16].

Em geral, a temperatura e densidade locais de um fluido variam continuamente como função da posição. Porém, se analisarmos um volume suficientemente pequeno do fluido, tanto a temperatura T quanto a densidade ρ são essencialmente constantes.

O tratamento padrão utilizado em sistemas fracamente fora do equilíbrio consiste em considerar essas pequenas porções do fluido como se fossem um estado de equilíbrio com a mesma temperatura T e densidade ρ . Contudo, para situações gerais nas quais o sistema não está necessariamente próximo do equilíbrio, esse tratamento não é suficiente. De fato, por mais próximo que esteja do equilíbrio, a maioria dos sistemas fora do equilíbrio são anisotrópicos. Portanto, em vez de considerar estados de equilíbrio local, trataremos esses pequenos volumes do fluido como *estados estacionários locais*.

Seguindo a definição dos autores, um estado estacionário local é em geral anisotrópico e pode ser caracterizado pela temperatura T , densidade ρ e por pelo menos um parâmetro adicional. Esse parâmetro extra mede o “grau de não-equilíbrio” do sistema. Quantidades macroscópicas (no caso da condução de calor em um fluido, citamos a pressão, viscosidade e condutividade térmica) devem, a princípio, depender não apenas de T e ρ , mas também do parâmetro de não-equilíbrio adicional.

Um próximo passo é definir como realizar estados estacionários locais. Para a condução de calor em um fluido, com fluxo de calor na direção vertical, procedemos da seguinte forma: primeiramente, obtemos um estado estacionário com uma boa simetria, tal que ele seja translacionalmente invariante na direção horizontal, conforme a parte (a) da figura 3.2. Definimos o fluxo de calor J como a quantidade total de calor que passa por um plano horizontal arbitrário no fluido por unidade de tempo³. Note que J é independente da escolha do plano devido à conservação de energia.

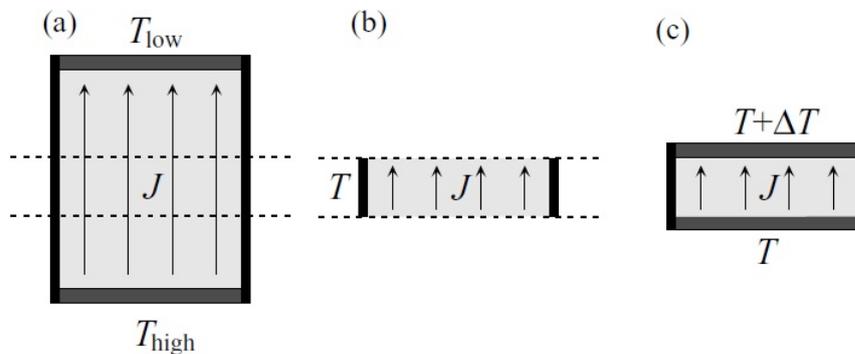


Figura 3.2: Realização de um estado estacionário local na condução de calor em um fluido.

³Não confundir o fluxo de calor J com o termo de interação entre partículas no modelo KLS.

Tomando uma região suficientemente pequena do fluido entre dois planos horizontais fictícios, a temperatura e densidade podem ser consideradas constantes nessa região. Esse pequeno sistema corresponde a um estado estacionário local para a condução de calor em um fluido. Veja a parte (b) da figura 3.2.

Suponha que inserimos no fluido uma parede horizontal com espessura desprezível e condutividade térmica muito eficiente. Como não há correntes macroscópicas de partículas no fluido e a temperatura e densidade são constantes em qualquer plano horizontal, a introdução da parede horizontal não deve provocar nenhuma mudança macroscópica observável. Portanto, pode-se substituir os dois planos fictícios pelas duas paredes finas e condutoras, sem que se tenha nenhuma mudança macroscópica. Conectando-se essas paredes a banhos térmicos com temperaturas bem definidas, pode-se “destacar” a pequena porção do fluido do resto do sistema, como mostrado na parte (c) da figura 3.2. Assim, obtemos um estado estacionário local isolado.

3.2 Estrutura básica da TEE

No contexto de termodinâmica de equilíbrio, algumas operações (i.e., decomposição, combinação e escala) são fundamentais para a construção da teoria. Essas operações podem ser denotadas por

$$(T; V, N) \rightarrow (T; V_1, N_1) + (T; V_2, N_2) \quad (3.1)$$

e

$$(T; V, N) \rightarrow (T; \lambda V, \lambda N), \quad (3.2)$$

em que T é a temperatura, V o volume, N o número de partículas e $\lambda > 0$ uma constante arbitrária. A primeira relação (3.1) descreve uma decomposição, em que um sistema (em equilíbrio) com volume V e número de partículas N é dividido em dois (através da inserção de uma parede), o primeiro deles com parâmetros V_1 , N_1 , e o segundo com V_2 , N_2 . Temos que $V = V_1 + V_2$ e $N = N_1 + N_2$. A operação inversa representa a composição. Por sua vez, a segunda relação (3.2) descreve um redimensionamento, em que o sistema resultante escalado possui as mesmas propriedades que o sistema original, apenas com volume e número de partículas multiplicados por λ . Observe que na notação

acima, variáveis intensivas (no caso, T) são separadas de variáveis extensivas (V e N) por um ponto e vírgula. A pergunta natural é como generalizar essas operações para estados estacionários de não-equilíbrio.

Começando pela decomposição, duas formas de decompor o fluido conduzindo calor são *a*) inserindo uma parede fina e horizontal que tenha condução eficiente de calor e *b*) inserindo uma parede fina e adiabática na vertical. No primeiro caso, mede-se a temperatura da parede (que chamamos T_{mid}) e acoplamo-la a um reservatório de calor à mesma temperatura T_{mid} . Em seguida divide-se o sistema em dois. O segundo caso é mais direto: basta inserir a parede verticalmente no fluido e separá-lo em duas partes. Essas situações são mostradas na figura 3.3. Certamente pode-se reverter o processo e combinar os dois estados separados para se obter novamente o original.

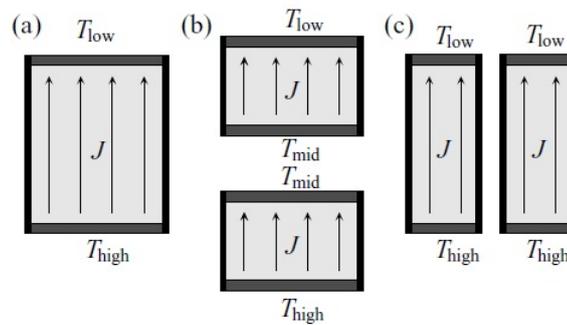


Figura 3.3: Possíveis operações de decomposição de um estado estacionário para um fluido simples.

Em seguida, analisamos como combinar dois estados condutores que tenham densidades diferentes ou que sejam compostos por dois fluidos diferentes. Uma primeira opção é combinar os dois estados verticalmente, ao longo de uma parede horizontal: preparamos dois estados condutores de calor, um com temperaturas T_{low} e T_{mid} nas extremidades, e outro com T_{mid} e T_{high} . Os dois sistemas tem a mesma seção horizontal. Em seguida, acoplamos as duas paredes com mesma temperatura T_{mid} , como na figura 3.4 (a). Se os dois estados tiverem exatamente o mesmo fluxo de calor J , não haverá nenhum fluxo de calor entre a parede do meio e o banho térmico com temperatura T_{mid} . Portanto, podemos simplesmente desconectar o banho térmico sem fazer nenhuma alteração nos estados estacionários combinados. Essa forma de combinar dois estados estacionários sempre funciona desde que as temperaturas nas paredes acopladas sejam as mesmas (ou seja, T_{mid}) e o fluxo de calor J nos dois estados sejam idênticos entre si. Uma segunda opção é com-

binar dois estados horizontalmente: podemos colocar dois estados em contato ao longo de uma parede condutora de calor vertical, como na figura 3.4 (b). Porém, o contato sempre modifica o padrão de fluxo de calor, a menos que o perfil vertical de temperatura dos dois estados antes do contato sejam idênticos. Como dois fluidos diferentes (ou fluidos em duas diferentes densidades) geralmente possuem diferentes perfis de temperatura, concluímos que o contato na horizontal modifica os dois estados, e portanto não pode ser usado como um esquema termodinâmico de combinação de estados.

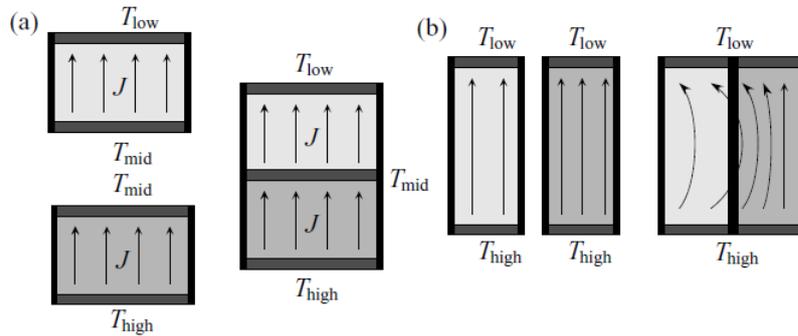


Figura 3.4: Possíveis operações de composição de um estado estacionário para dois sistemas com densidades diferentes.

Dessa forma, adotamos a decomposição e combinação na direção vertical como procedimento padrão. Finalmente, definimos a operação de escala fixando a seção horizontal do recipiente e escalando o sistema apenas na direção vertical. Devemos tomar o cuidado de escolher a diferença de temperatura tal que o fluxo de calor J seja mantido constante.

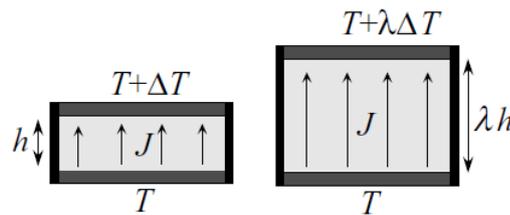


Figura 3.5: Redimensionamento de um estado estacionário.

Após definir como realizar operacionalmente a decomposição, composição e escala, o passo seguinte consiste em escolhermos uma nova variável termodinâmica que represente o “grau de não-equilíbrio” do sistema. Primeiramente, postula-se que essa variável deve corresponder a um quantidade física “natural”. Portanto, para o fluido conduzindo calor, surgem duas possibilidades: o fluxo de calor J , uma variável intensiva, ou a diferença de temperatura ΔT entre as paredes superior e inferior, uma variável extensiva (pois

para manter o mesmo fluxo de calor J quando o sistema é escalado por um fator λ , a diferença de temperatura entre as paredes inferior e superior do sistema deve variar de ΔT para $\lambda\Delta T$). Uma análise de consistência nos leva a concluir que a parametrização mais adequada do sistema de estado estacionário de não-equilíbrio é $(T, J; V, N)$, na qual a variável (intensiva) de não-equilíbrio é J . De modo geral, o “grau de não-equilíbrio” deve ser levado em conta através de uma variável intensiva que represente uma lei de conservação que é imposta por leis da física fora da termodinâmica.

3.3 Determinação operacional de variáveis termodinâmicas

Passamos então à determinação de duas variáveis termodinâmicas de sistema estacionário de não-equilíbrio $(T, J; V, N)$: a pressão $p(T, J; V, N)$ e o potencial químico $\mu(T, J; V, N)$. Para isso, os autores definem procedimentos operacionais que podem, pelo menos em princípio, ser realizados em um laboratório.

A pressão é uma quantidade termodinâmica que pode ser caracterizada pela sua definição mecânica. Assim, definimos a pressão de um estado estacionário de não-equilíbrio como sendo a pressão mecânica sobre as paredes, ou através do trabalho necessário para provocar uma pequena variação de volume do sistema. Porém, como aplicamos a decomposição, combinação e escala apenas na direção vertical, a pressão é também definida apenas nessa direção. Ou seja, podemos obter a pressão medindo a pressão mecânica exercida sobre as paredes horizontais do sistema, ou então através da relação $\Delta W = p\Delta V$, em que ΔW é o trabalho mecânico necessário para provocar uma pequena variação de volume ΔV verticalmente no sistema. Com isso, obtemos a pressão $p(T, J; V, N)$. Como a força na vertical não deve mudar quando escalamos o sistema nessa direção, temos a propriedade de intensividade

$$p(T, J; \lambda V, \lambda N) = p(T, J; V, N)$$

para todo $\lambda > 0$ e suficientemente pequeno (para manter o estado estacionário local).

Ao contrário da pressão, que possui uma caracterização mecânica, o potencial químico é uma variável puramente termodinâmica. Portanto, para determiná-la, os autores intro-

duzem o *método de variação do potencial*, com o qual conseguem determinar a dependência em V e N do potencial químico de uma maneira puramente operacional. Primeiramente, assume-se a intensividade do potencial químico μ ,

$$\mu(T, J; \lambda V, \lambda N) = \mu(T, J; V, N) \quad (3.3)$$

para todo $\lambda > 0$. Denotamos por $\mu(\rho) = \mu(T, J; V, N)$ o potencial químico como uma função da densidade $\rho = N/V$. Fixando a temperatura T e o parâmetro de não-equilíbrio J , aplicamos um potencial externo, que gera uma força agindo sobre as partículas do fluido. O potencial externo é igual a uma constante u_1 na metade inferior do sistema, e igual a u_2 na metade superior. Assumimos que o potencial varia suavemente entre as duas regiões.

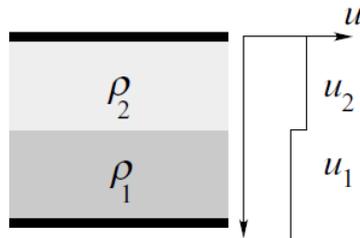


Figura 3.6: Aplicação do método de variação do potencial em um fluido.

Deixamos o sistema relaxar para seu estado estacionário sob a aplicação do potencial externo. Denotamos por ρ_1 e ρ_2 as densidades do fluido nas regiões inferior e superior, respectivamente. Como as duas regiões podem trocar livremente partículas entre si, o potencial químico $\mu(\rho)$, se existir, deve satisfazer o balanço

$$\mu(\rho_1) + u_1 = \mu(\rho_2) + u_2. \quad (3.4)$$

Com isso, estamos definindo o potencial químico $\mu(\rho)$ como uma quantidade que satisfaz (3.4), desde que o uso de vários valores para u_1 e u_2 levem a resultados consistentes. Temos que $\rho_1 \geq \rho_2$ quando $u_1 \leq u_2$, já que o fluido é submetido a uma força vertical para baixo na interface das duas regiões. Isso implica que o potencial químico $\mu(\rho)$ é uma função não-decrescente de ρ .

A pressão e o potencial químico assim definidos satisfazem a relação de Maxwell

$$\frac{\partial p(\rho)}{\partial \rho} = \rho \frac{\partial \mu(\rho)}{\partial \rho}, \quad (3.5)$$

em que ainda mantemos T e J fixos e escrevemos $p(\rho) = p(T, J; V, N)$. Em um artigo de Hayashi e Sasa [27], os autores afirmam terem verificado numericamente a validade da relação de Maxwell, utilizando definições operacionais para p e μ semelhantes às apresentadas em [16]. Porém, como veremos no capítulo 8, as simulações podem facilmente mascarar inconsistências pequenas (mas não-nulas) em (3.5), levando-nos a questionar a confiabilidade dessa verificação.

3.4 TEE em uma forma completa

A determinação da dependência de μ em T e J é feita através do contato de um sistema estacionário de não-equilíbrio $(T, J; V, N)$ com um estado de equilíbrio $(T, 0; V', N')$ e permitindo que os sistemas possam trocar partículas entre si. Para isso, a parede que separa os dois estados deve ser feita de um material poroso, através dos quais o fluido pode passar lentamente. No caso do fluido conduzindo calor, supomos que essa parede tenha alta condutividade térmica e esteja em contato com um banho térmico à mesma temperatura T que a parede mais superior do sistema. A parede inferior do sistema deve estar a uma temperatura $T + \Delta T$, para que assim possamos realizar um estado estacionário local de não-equilíbrio na metade inferior do sistema, e um estado de equilíbrio com temperatura T na metade superior do sistema. A figura 3.7 representa essa configuração.

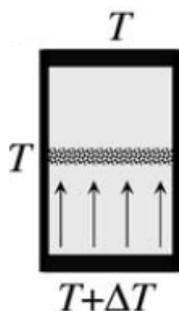


Figura 3.7: Coexistência de um estado estacionário com um estado de equilíbrio.

Em seguida, postula-se a generalização de um princípio da termodinâmica de equilí-

brio: a igualdade dos potenciais químicos ocorre quando dois sistemas (de equilíbrio ou de não-equilíbrio) coexistem. Ou seja, se um estado estacionário $(T, J; V, N)$ está em contato com um estado de equilíbrio $(T, 0; V', N')$, então temos

$$\mu(T, J; V, N) = \mu(T, 0; V', N'). \quad (3.6)$$

Como $\mu(T, 0; V', N')$ é o potencial químico de um estado de equilíbrio, ele pode ser determinado usando a termodinâmica de equilíbrio. Assim, preparando o contato entre vários estados estacionários e estados de equilíbrio, podemos determinar completamente o potencial químico $\mu(T, J; V, N)$ de um estado estacionário.

As discussões acima são estendidas para um fluido cisalhado e para condução elétrica em um fluido no trabalho de Sasa e Tasaki. Além disso, os autores desenvolvem em um apêndice uma aplicação das ideias da TEE para o gás em rede KLS, concluindo que esse formalismo é consistente e, mais do que isso, é o único possível. Vale lembrar, porém, que Sasa e Tasaki *postulam* a igualdade dos potenciais químicos quando um sistema em equilíbrio é posto em contato com um sistema dirigido. Contudo, essa igualdade não é trivial e deve ser verificada em última análise. E é justamente isso que Pradhan et al. buscam fazer.

3.5 Estrutura termodinâmica aproximada para gases em rede dirigidos em contato

No trabalho de Pradhan et al. [19] é feito um estudo de dois sistemas com gás em rede em contato e que podem trocar partículas. O número total de partículas é mantido fixo. A dinâmica do modelo é a mesma adotada por Achahbar e Marro [26], com uma diferença significativa: enquanto Achahbar e Marro permitem que partículas em *qualquer* sítio possam saltar de um sistema para o outro, em [19] as partículas podem saltar para o outro sistema apenas através de uma região de contato muito pequena (da ordem de 2×2 sítios em redes de tamanho $L = 32, 40$ e 50). Além disso, as transições de fase não são de interesse nesse estudo, de modo que as temperaturas consideradas por Pradhan et al. estão muito acima da temperatura crítica.

A lei zero estabelece que, em equilíbrio, existe um conjunto de variáveis intensivas,

cada uma conjugada a uma variável extensiva correspondente. Essas variáveis intensivas se igualam quando dois sistemas são mantidos em contato e podem trocar determinadas quantidades entre si. O objetivo de Pradhan et al. é verificar se o gás em rede KLS pode ser caracterizado em termos de variáveis termodinâmicas intensivas que se igualam para dois sistemas em contato; ou seja, os autores buscam verificar a validade da lei zero para sistemas de não-equilíbrio (no caso, o gás em rede dirigido). Para tanto, procede-se da seguinte forma: consideremos três sistemas, denotados por A, B e C, em que os dois primeiros são dirigidos e o último está em equilíbrio ($E = 0$). Inicialmente, colocamos os sistemas A e C em contato, e após trocar partículas durante um tempo suficientemente longo, eles atingem um estado (estacionário de não-equilíbrio em A e de equilíbrio em C) final, com densidades médias constantes n_A e n_C , respectivamente. Em seguida, o contato entre A e C é desfeito, e um novo contato é feito entre B e C. Nesse caso, a densidade inicial de B é ajustada de forma que a densidade final de C seja a *mesma* que esse sistema tinha após o primeiro contato, com o sistema A. Assim, as densidades dos sistemas B e C são, respectivamente, n_B e n_C . Finalmente, os sistemas A e B, com densidades n_A e n_B , são postos em contato e podem trocar partículas. Pela lei zero (no caso de equilíbrio), esperamos que as densidades finais dos três sistemas sejam exatamente iguais às suas densidades iniciais, permitindo-nos assim associar uma variável termodinâmica intensiva, o potencial químico, que se iguala nos dois sistemas em contato.

Tanto para interações atrativas quanto para interações repulsivas, os autores concluem que o potencial químico pode ser definido com uma boa aproximação. Porém, observa-se desvios dessa relação termodinâmica simples, em especial para campo E e interações entre as partículas J intensos: as densidades finais dos sistemas apresentam desvios de até 5% em relação às densidades iniciais. Esses desvios são atribuídos à dinâmica não-trivial de contato. Pradhan et al. identificam uma contribuição adicional para o gás em rede que eles denominam *excesso de potencial químico*. O excesso de potencial químico depende de propriedades da dinâmica de contato e é em geral desconhecido *a priori*.

No caso do gás em rede KLS, Pradhan et al. argumentam que o modelo deve ser modificado para levar em consideração o excesso de potencial químico. Isso resulta em uma modificação das taxas de transição para o salto de uma partícula de um sistema para o outro. Por exemplo, o salto de uma partícula do sistema A para o sistema B passa a

ser aceito com probabilidade

$$p_{A \rightarrow B} = v_1 \min[1, \exp(-\beta \Delta \mathcal{H})], \quad (3.7)$$

e o salto de uma partícula de B para A é aceito com probabilidade

$$p_{B \rightarrow A} = v_2 \min[1, \exp(-\beta \Delta \mathcal{H})], \quad (3.8)$$

em que $\Delta \mathcal{H}$ é a variação da energia nos dois sistemas provocada pelo salto da partícula. Podemos interpretar essas taxas modificadas como se fosse um campo adicional $E_{AB} = \ln(v_1/v_2)$ do sistema A para o sistema B na região de contato entre eles, o que resulta em uma variação no potencial químico do sistema A. Assim, E_{AB} modifica a função energia de \mathcal{H} para \mathcal{H}' pela introdução de um potencial químico extra, $\mathcal{H}' = \mathcal{H} + N_A E_{AB}$, em que N_A é o número de partículas em A.

Embora os autores afirmem que “a lei zero é satisfeita para uma boa aproximação”, não consideramos que esse seja o caso, pois os desvios são consideráveis. Além disso, mesmo a introdução dos termos v_1 e v_2 nas taxas (3.7) e (3.8), que podem ser interpretados como um excesso de potencial químico, não é completamente justificada: a origem e o comportamento do excesso de potencial químico (ou seja, como a dinâmica de contato entre os sistemas influencia no estado estacionário final, e como ele varia em função da densidade) não são claros. No próximo capítulo, apresentamos um método para medir o potencial químico que contorna alguns dos problemas oriundos da abordagem de Pradhan et al., ou seja, a perturbação dos sistemas devido à troca real de partículas e a necessidade de se introduzir um termo de excesso de potencial químico.

Capítulo 4

Método do reservatório virtual

Nosso objetivo inicial, baseados na construção de Sasa e Tasaki de uma termodinâmica de estado estacionário, era realizar simulações computacionais do gás em rede KLS para verificar se de fato ocorre igualdade entre os potenciais químicos de um estado estacionário e um estado de equilíbrio em contato. Em outras palavras, nosso maior interesse inicialmente era verificar a validade do postulado (3.6). Para isso, tornou-se necessário encontrar um meio de mensurar o potencial químico de um sistema de não-equilíbrio.

Neste capítulo descrevemos o método do reservatório virtual (MRV), que será utilizado intensivamente nos próximos capítulos deste trabalho, tanto para as análises teóricas quanto simulacionais. O método estabelece uma forma prática e não-perturbativa de se medir o potencial químico de um gás em rede dirigido.

4.1 Descrição do método

Estamos interessados em determinar o potencial químico μ (mais precisamente, a quantidade $\mu^* \equiv \beta\mu$, com $\beta = 1/k_B T$ o inverso da temperatura) de uma maneira não-invasiva. Para isso, lembramos como é feita uma simulação de Monte Carlo no ensemble grand-canônico: o sistema fica em contato com um reservatório de partículas, de modo que partículas podem ser inseridas ou removidas com uma certa probabilidade, alterando o número total de partículas do sistema n . Seja \mathcal{C} uma configuração com n partículas, e \mathcal{C}' uma configuração obtida de \mathcal{C} após a inserção de uma partícula. Então, a distribuição estacionária de probabilidades do processo de Markov usada na simulação de Monte Carlo

deve satisfazer

$$\frac{P(\mathcal{C}')}{P(\mathcal{C})} = \exp\{\beta[\mu - (\mathcal{H}(\mathcal{C}') - \mathcal{H}(\mathcal{C}))]\}, \quad (4.1)$$

onde $\mathcal{H}(\mathcal{C})$, como de costume, denota a energia da configuração \mathcal{C} . Uma maneira simples de realizar isso é escolher ao acaso um sítio dos L^d sítios da rede. Caso o sítio escolhido esteja vazio, inserimos uma partícula com probabilidade

$$p_I = \min[1, \exp\{\beta[\mu - (\mathcal{H}_n - \mathcal{H}_a)]\}], \quad (4.2)$$

e caso o sítio escolhido esteja ocupado, removemos a partícula com probabilidade

$$p_R = \min[1, \exp\{\beta[-\mu - (\mathcal{H}_n - \mathcal{H}_a)]\}], \quad (4.3)$$

em que \mathcal{H}_a é a energia atual da configuração, e \mathcal{H}_n é a energia que se obtém após a transferência (inserção ou remoção) da partícula.

Dado que o sistema está na configuração \mathcal{C} , a mudança esperada $\langle \Delta n \rangle_{\mathcal{C}}$ no número de partículas n é $\langle \Delta n \rangle_{\mathcal{C}} = Prob[n \rightarrow n+1] - Prob[n \rightarrow n-1]$. Para o procedimento definido acima, temos

$$\langle \Delta n \rangle_{\mathcal{C}} = \frac{1}{L^d} \sum_j [(1 - \sigma_j)p_{I;j} - \sigma_j p_{R;j}], \quad (4.4)$$

em que a soma é feita sobre todos os sítios j , e $\sigma_j = 0, 1$ se o sítio está vazio ou ocupado, respectivamente. As probabilidades $p_{I;j}$ e $p_{R;j}$ são as dadas por (4.2) e (4.3), respectivamente, com \mathcal{H}_n a energia após inserção ou remoção de partícula no sítio j . Se $P(\mathcal{C})$ é a distribuição de probabilidades no espaço de configurações, então a mudança esperada no número de partículas por tentativa de transferência (inserção ou remoção) é

$$\langle \Delta n \rangle_P = \sum_{\mathcal{C}} P(\mathcal{C}) \langle \Delta n \rangle_{\mathcal{C}}. \quad (4.5)$$

Ao simular o sistema de interesse \mathcal{S} no ensemble grande canônico, estamos evidentemente colocando-o em contato com um reservatório térmico à temperatura T (e $\beta = 1/k_B T$) e com um reservatório de partículas, com potencial químico μ . Se a dinâmica de \mathcal{S} obedece a condição de balanço detalhado em relação a um hamiltoniano \mathcal{H} , o estado estacionário representa equilíbrio térmico com o reservatório térmico e equilíbrio químico com o reservatório de partícula, de forma que o estado de \mathcal{S} pode ser representado pelos

parâmetros intensivos β e μ , os mesmos do reservatório. Nesse caso, temos que $\langle \Delta n \rangle_P = 0$.

Podemos interpretar a equação (4.5) de uma outra forma: se o estado representado por $P(\mathcal{C})$ é um estado de equilíbrio (Gibbs) com número *fixo* de partículas, então o potencial químico $\mu_{\mathcal{S}}^*$ de \mathcal{S} é bem definido. Suponha que calculemos $\langle \Delta n \rangle_P$ com probabilidades de inserção e remoção, $p_{I;\Delta\mathcal{H}}$ e $p_{R;\Delta\mathcal{H}}$, associados a um valor arbitrário μ^* . Então, $\langle \Delta n \rangle_P$ em geral será diferente de zero; ele será zero se e somente se $\mu^* = \mu_{\mathcal{S}}^*$. (Note, em particular, que $\langle \Delta n \rangle_P$ é uma função monotonicamente crescente de μ^* .) Assim, podemos usar a condição de corrente nula, $\langle \Delta n \rangle_P = 0$, para obter $\mu_{\mathcal{S}}^*$ através da equação (4.5). Esta é uma medida de circuito aberto, já que nenhuma partícula é de fato transferida; daí o termo *reservatório virtual*.

A ideia de usar um reservatório virtual para determinar μ^* em um sistema de equilíbrio não é nova, e está muito próxima ao método de Widom de inserção de partículas de prova [28]. Assim, usaremos a condição $\langle \Delta n \rangle_P = 0$ para definir um *candidato* para o potencial químico, μ^* de um sistema de não-equilíbrio, como o gás em rede dirigido. Resta verificar, é claro, se μ^* assim definido possui todas as propriedades termodinâmicas do potencial químico. Usando esse procedimento, podemos comparar valores de μ^* em diferentes sistemas de não-equilíbrio em contato e, estudando transferências virtuais entre eles, testar a aplicabilidade da lei zero da termodinâmica. Esse método parece ser mais vantajoso do que o desenvolvido por Pradhan et al. pois, enquanto o primeiro não perturba o sistema, o segundo envolve transferências reais de partículas entre os sistemas, ocasionando perturbações possivelmente significativas. Além disso, no estudo de Pradhan et al. as transferências de partículas ocorrem em um conjunto restrito de sítios, adicionando um elemento de não-uniformidade; este problema é evitado no método do reservatório virtual.

Para o modelo de partículas numa rede com interações de curto alcance, o conjunto de valores possíveis para $\Delta\mathcal{H} = \mathcal{H}_n - \mathcal{H}_a$ é pequeno. Por exemplo, para o gás em rede com interações entre primeiros vizinhos, $\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j$, no qual a soma é sobre os primeiros vizinhos. Assim, a variação na energia $\Delta\mathcal{H} \in \{-qJ, -(q-1)J, \dots, qJ\}$, onde q é o número de coordenada da rede. (Daqui em diante, utilizaremos unidades tais que $J = k_B = 1$). Seja $n^-(\Delta\mathcal{H}; \mathcal{C})$ o número de sítios ocupados na configuração \mathcal{C} para o qual a energia varia de $\Delta\mathcal{H}$ quando a partícula é removida desse sítio, e seja $n^+(\Delta\mathcal{H}; \mathcal{C})$ o número de sítios vazios tal que a variação de energia após a inserção de uma partícula

é $\Delta\mathcal{H}$. Então, a equação (4.4) fica

$$\langle \Delta n \rangle_{\mathcal{C}} = \frac{1}{L^d} \sum_{\Delta\mathcal{H}} [n^+(\Delta\mathcal{H}; \mathcal{C}) p_{I; \Delta\mathcal{H}} - n^-(\Delta\mathcal{H}; \mathcal{C}) p_{R; \Delta\mathcal{H}}], \quad (4.6)$$

com $p_{I; \Delta\mathcal{H}}$ e $p_{R; \Delta\mathcal{H}}$ dados pelas equações (4.2) e (4.3). De (4.6) e (4.5), obtemos

$$\langle \Delta n \rangle_P = \sum_{\Delta\mathcal{H}} [\rho^+(\Delta\mathcal{H}) p_{I; \Delta\mathcal{H}} - \rho^-(\Delta\mathcal{H}) p_{R; \Delta\mathcal{H}}], \quad (4.7)$$

em que $\rho^+(\Delta\mathcal{H})$ e $\rho^-(\Delta\mathcal{H})$ são as densidades dos respectivos tipos de sítios no estado definido pela distribuição de probabilidades $P(\mathcal{C})$. Essas densidades determinam o potencial químico através da condição de corrente nula.

Capítulo 5

Gás em rede com exclusão de primeiros vizinhos

Neste capítulo, aplicaremos as ideias do método do reservatório virtual em um modelo simples de gás em rede bidimensional, no qual há exclusão de primeiros vizinhos devido à intensa repulsão entre as partículas, e veremos que a lei zero é válida nesse contexto. Na seção (5.1) descrevemos o modelo e suas características; na seção (5.2) apresentamos alguns resultados simulacionais do MRV aplicado ao modelo.

5.1 O modelo do gás em rede com exclusão de primeiros vizinhos

Consideramos inicialmente o modelo que parece ser o mais simples para testar nossas ideias: o gás em rede com exclusão de primeiros vizinhos (EPV). Neste modelo, a repulsão entre os pares é infinita caso a distância entre as partículas seja ≤ 1 , e 0 caso contrário; assim, todos os sítios vizinhos a uma partícula são vazios, como mostrado na figura 5.1. Não há uma escala de energia característica, e portanto não há necessidade de definir uma temperatura, ou seja, este modelo é *atermal*.

O gás em rede com EPV exibe um estado estacionário de não-equilíbrio sob a ação de um campo [29]. No caso mais simples de dinâmica envolvendo saltos de partículas para sítios vizinhos na rede quadrada, parametrizamos o campo (na direção $+\mathbf{i}$) tal que a probabilidade de uma partícula saltar no sentido positivo do eixo x é $p/2$, e é $(1-p)/2$ para saltos no sentido contrário. Para saltos na direção $\pm\mathbf{j}$, a probabilidade é $1/4$. Todas

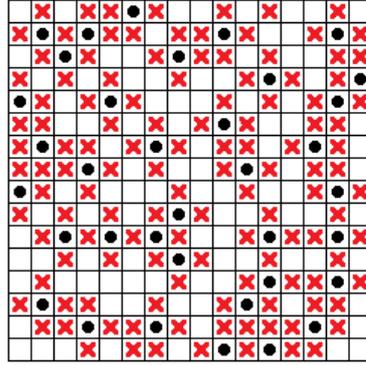


Figura 5.1: Gás em rede com EPV com densidade $\rho = 0,140625$ e densidade de sítios abertos $\rho_{ab} = 0,3828125$. Os pontos representam partículas e as cruces representam sítios vazios, mas bloqueados.

as tentativas de salto são aceitas, desde que as condições de exclusão de primeiro vizinho sejam satisfeitas, ou seja, a partícula só pode saltar para um sítio se este e seus respectivos sítios vizinhos estiverem vazios. Parametrizando o campo dessa forma, temos que $p = 1/2$ corresponde ao caso de equilíbrio (campo nulo), enquanto $p = 1$ corresponde ao caso de campo infinito. O sistema de equilíbrio exibe uma transição contínua de fase (do tipo de Ising) para ordenamento em subredes na densidade $\rho_C = 0,3677429990410(3)$ [30]. Por outro lado, para $p = 1$ há uma transição de fase descontínua em $\rho_C \approx 0,263$, com separação entre regiões de baixa e de alta densidade [29].

Seja ρ a densidade de partículas e ρ_{ab} a densidade de sítios *abertos*, ou seja, sítios vazios com todos os vizinhos também vazios. Já que partículas podem ser inseridas apenas em sítios abertos, temos, sob troca virtual entre o gás em rede com EPV e o reservatório de partículas,

$$\langle \Delta n \rangle_P = \rho_{ab} \min\{1, e^{\mu^*}\} - \rho \min\{1, e^{-\mu^*}\}, \quad (5.1)$$

tal que a condição de corrente nula resulta em $\mu^* = \ln(\rho/\rho_{ab})$. Assim, a condição de corrente nula leva ao resultado familiar para μ^* no caso de equilíbrio. Portanto, adotamos essa condição para definir μ^* em um sistema dirigido.

O potencial químico definido através da equação (5.1) satisfaz a lei zero. Para verificar isso, definimos dois sistemas com gás em rede com EPV \mathcal{S} e \mathcal{S}' , caracterizados pelas densidades ρ e ρ' e parâmetros de campo p e p' , que satisfazem a condição de corrente nula em relação ao mesmo reservatório de partículas, tal que $(\rho/\rho_{ab}) = (\rho'/\rho'_{ab})$. Sob uma troca virtual diretamente entre \mathcal{S} e \mathcal{S}' , uma partícula em \mathcal{S} tenta saltar para um sítio

aberto qualquer em \mathcal{S}' com uma probabilidade p_r , e vice-versa, de forma que a corrente de partículas é

$$\langle \Delta n \rangle_{\mathcal{S}\mathcal{S}'} = \rho' \rho_{ab} - \rho \rho'_{ab} \quad (5.2)$$

que é identicamente nula sob a hipótese de igualdade dos μ^* .

5.2 Resultados simulacionais

Simulamos o gás em rede com EPV em redes quadradas de tamanho $L \times L$ com condições periódicas de contorno. Para estudar a coexistência, utilizamos dois sistemas de mesmo tamanho, A e B. Restringimos ρ a valores menores que ρ_C , pois na fase desordenada os efeitos de tamanho finito são pequenos.

Resultados simulacionais para $\mu^*(\rho)$ na rede com $L = 80$ são exibidos na figura 5.2 (curvas suaves); resultados similares são obtidos para outros tamanhos da rede. Em baixas densidades, os valores de μ^* em equilíbrio e sob campo máximo são semelhantes; porém, para densidades maiores, o potencial químico do sistema dirigido aumenta mais lentamente com ρ do que o sistema em equilíbrio. Isso pode ser entendido como um efeito de agrupamento: as partículas tendem a se acumular na direção do campo, deixando grandes regiões desocupadas e, portanto, aumentando o valor de ρ_{ab} . Isso, por sua vez, reduz o valor de μ^* . Os pontos na figura 5.2 mostram pares de densidades estacionárias coexistentes (extrapoladas para $p_r = 0$), entre um sistema com $p = 1$ e outro em equilíbrio. Os pontos coincidem com as curvas estacionárias $\mu^*(\rho)$ para os sistemas isolados correspondentes, confirmando assim que, sob acoplamento fraco, os sistemas são governados pela mesma relação entre as variáveis intensivas ρ e μ^* , da mesma forma que o são quando isolados.

Como comentado na Introdução, propriedades estacionárias na coexistência dependem da taxa p_r de tentativas de transferência de partículas entre os sistemas. Esse fato é mostrado na figura 5.3: tanto a densidade de coexistência quanto o potencial químico variam sistematicamente com p_r , convergindo para valores bem definidos no limite $p_r \rightarrow 0$. A dependência em p_r surge pois, conforme este parâmetro aumenta, a fração de movimentos nos quais o campo atua diminui; portanto, aumentar p_r corresponde a diminuir o efeito do campo, de forma que tanto as densidades quanto o potencial químico μ^* de coexistência nas duas redes tende a se igualar¹.

¹Embora valores muito pequenos de p_r fossem em princípio desejáveis no limite de aproximação, tais

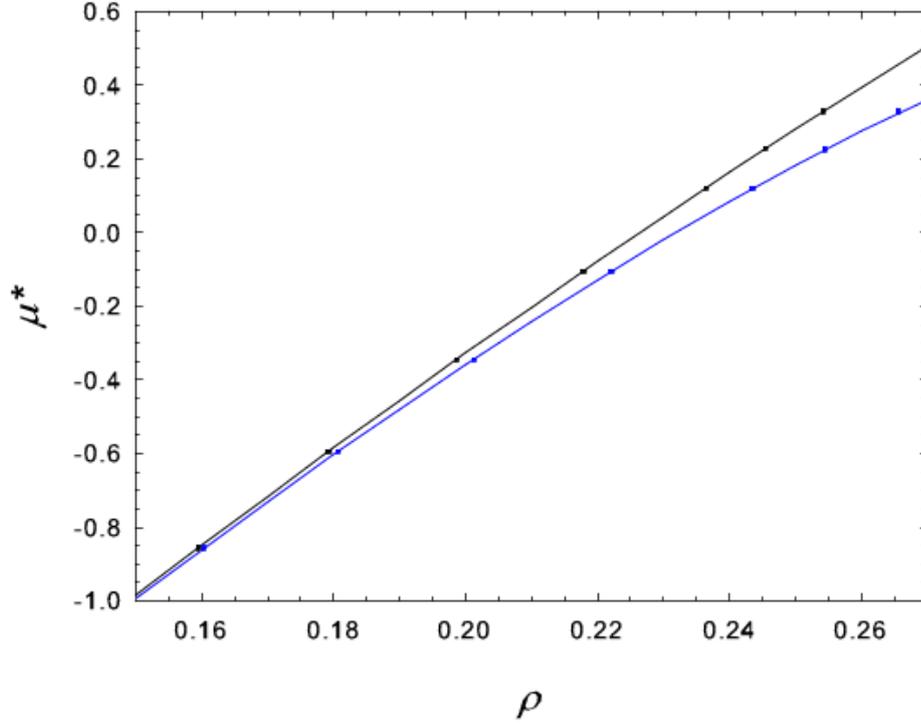


Figura 5.2: Gás em rede com EPV: resultados simulacionais ($L = 80$) para μ^* em equilíbrio (curva preta) e sob campo máximo (curva azul). Pares de pontos com o mesmo μ^* representam densidades de coexistência nos sistemas dirigido e em equilíbrio sob acoplamento fraco. Incertezas são menores que a espessura da linha e o tamanho do símbolo.

A lei zero é verificada da seguinte maneira: primeiramente simulamos um par de sistemas, um em equilíbrio (A) e o outro com campo máximo (B), com $L = 100$ e densidade média $\bar{\rho} = 0,26$. Encontramos nas condições estacionárias que as densidades de coexistência são $\rho_A = 0,2542(1)$ e $\rho_B = 0,2658(1)$. O potencial químico medido em ambos sistemas é $\mu^* = 0,3278(8)$. Em seguida examinamos um sistema C com campo $p = 0,6$, e encontramos que ele coexiste com o sistema A (com densidade $\rho_A = 0,2542$, como acima) quando $\rho_C = 0,2548(1)$; o potencial químico correspondente concorda, dentro da incerteza, com aquele obtido na coexistência dos sistemas A e B. A lei zero implica que os sistemas B e C devem também coexistir nas mesmas densidades obtidas anteriormente. Isso é verificado simulando esses dois sistemas em contato: no estado estacionário final, as densidades de coexistência são $\rho_C = 0,2548(1)$ e $\rho_B = 0,2658(1)$, como esperado.

Como μ^* é uma função crescente da densidade para qualquer valor de campo, a equação

valores implicam em relaxação lenta para os estados estacionários e altas incertezas nas simulações, de forma que na prática é melhor utilizar uma série de valores pequenos e razoáveis de p_r e extrapolar para o limite $p_r \rightarrow 0$.

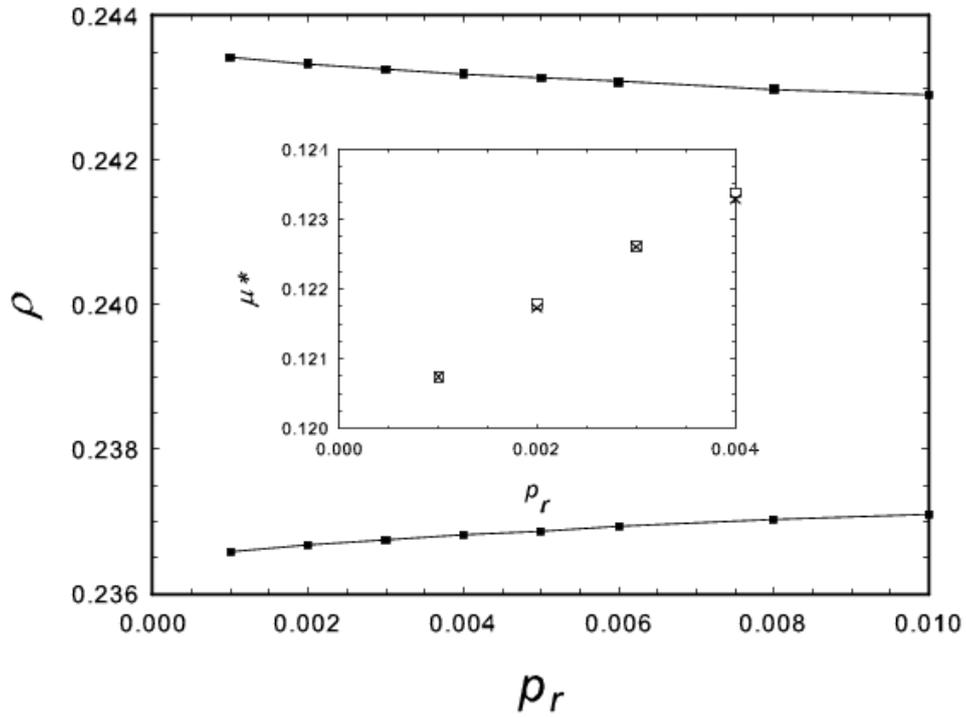


Figura 5.3: Gás em rede com EPV: resultados simulacionais para densidades de coexistência em um sistema com campo máximo (superior) e outro em equilíbrio (inferior) como função de p_r . A rede tem tamanho $L = 80$ e a densidade média é $\bar{\rho} = 0,24$. Inset: potencial químico μ^* na coexistência (para os mesmos parâmetros) nos sistemas em equilíbrio (\square) e dirigido (\times). Barras de erro são menores que os símbolos.

(5.2) mostra que se dois sistemas de gás em rede com EPV com diferentes valores de μ^* podem trocar partículas entre si, o fluxo resultante tende a equalizar o potencial químico. Dessa forma, verificamos que o potencial químico μ^* definido através da condição de corrente nula com um reservatório virtual satisfaz as condições mínimas esperadas para um potencial químico.

Capítulo 6

Gás em rede com interações atrativas: uma primeira tentativa

Neste capítulo, estendemos a aplicação do método do reservatório virtual a um gás em rede com interações atrativas entre primeiros vizinhos, usando as mesmas ideias do capítulo anterior. Os resultados, porém, mostram que ao contrário do gás em rede com EPV, não há equilíbrio do potencial químico quando colocamos duas redes de gás KLS em contato.

Na seção (6.1), implementamos o método do reservatório virtual (MRV) ao gás em rede com interação entre primeiros vizinhos usando simulações de Monte Carlo; na seção (6.2) aplicamos uma análise de aproximação de pares ao modelo. Os resultados assim obtidos concordam qualitativamente com os dados simulacionais.

6.1 Implementação do MRV no gás em rede KLS

Seguindo os procedimentos estabelecidos pelo MRV, analisamos o caso do gás em rede (KLS) com atração de primeiros vizinhos. Como comentado no capítulo 2, o sistema evolui devido à dinâmica de saltos das partículas para sítios vizinhos desocupados, influenciadas por um campo externo $\mathbf{E} = E\mathbf{i}$ que favorece saltos na direção do campo e inibe saltos na direção contrária. A probabilidade de aceite para o salto de uma partícula dado por $\Delta\mathbf{x}$, usando a dinâmica de Metropolis, é

$$p = \min\{1, \exp[-\beta(\Delta\mathcal{H} - \mathbf{E} \cdot \Delta\mathbf{x})]\}. \quad (6.1)$$

Tentamos então descrever a coexistência entre dois sistemas de gás em rede usando o mesmo procedimento do capítulo 5. Ou seja, dado um sistema \mathcal{S} com densidade $\rho_{\mathcal{S}}$, temperatura T e campo $E > 0$, determinamos $\mu_{\mathcal{S}}^*$ através da condição de corrente nula. Em seguida, examinamos a possibilidade de coexistência entre \mathcal{S} e um sistema \mathcal{S}_0 de equilíbrio com temperatura T , cuja densidade ρ é ajustada de forma que μ_0^* seja igual a $\mu_{\mathcal{S}}^*$.

Na rede quadrada, o conjunto de valores possíveis para $\Delta\mathcal{H}$ é pequeno: mais especificamente, $\Delta\mathcal{H} = -4, -3, \dots, 0$ para inserção de uma partícula, enquanto $\Delta\mathcal{H} = 0, 1, \dots, 4$ para remoção. Devemos analisar a equação (4.7) para cada intervalo a que μ possa pertencer. Por exemplo, se $\mu > 0$, então $p_{I;\Delta\mathcal{H}} = 1$ para todos os valores pertinentes de $\Delta\mathcal{H}$, enquanto $p_{R;\Delta\mathcal{H}} = e^{-\beta(\mu+j)}$ para $j = 0, 1, \dots, 4$. Assim, a equação (4.7) pode ser escrita como

$$\langle \Delta n \rangle_P = (1 - \rho) - e^{-\mu^*} [\rho^-(0) + e^{-\beta} \rho^-(1) + e^{-2\beta} \rho^-(2) + e^{-3\beta} \rho^-(3) + e^{-4\beta} \rho^-(4)], \quad (6.2)$$

em que $(1 - \rho) = \sum_{j=0}^4 \rho^+(j)$ é a densidade de sítios vazios. Fazendo $\langle \Delta n \rangle_P = 0$, obtemos uma equação para μ^*

$$\mu^* = \ln \left[\frac{\sum_{j=0}^4 e^{-j\beta} \rho^-(j)}{1 - \rho} \right]. \quad (6.3)$$

Se, por outro lado, o potencial químico for negativo, devemos analisar os casos $\mu \in [-1, 0), [-2, -1), [-3, -2), [-4, -3)$ e $\mu < -4$ separadamente. Por exemplo, para $\mu \in [-1, 0)$, a equação (4.7) fica

$$\langle \Delta n \rangle_P = e^{\mu^*} \rho^+(0) + \sum_{j=1}^4 \rho^+(j) - \rho^-(0) - e^{-\mu^*} \sum_{j=1}^4 e^{-j\beta} \rho^-(j) \quad (6.4)$$

cuja solução para a condição de corrente nula é obtida facilmente fazendo a substituição $z = e^{\mu^*}$,

$$\mu^* = \ln \left(\frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \right), \quad (6.5)$$

em que $a = \rho^+(0)$, $b = [\sum_{j=1}^4 \rho^+(j) - \rho^-(0)]$ e $c = \sum_{j=1}^4 e^{-j\beta} \rho^-(j)$. O raciocínio é análogo para os demais intervalos. A princípio, não sabemos a qual intervalo μ pertence. Portanto, devemos resolver todas as seis equações para os valores possíveis de μ^* e verificar qual desses resultados é auto-consistente, ou seja, que resulta em um valor de μ que esteja no

intervalo adequado.

Em resumo, o que fazemos durante a simulação computacional (e também na análise de campo médio, desenvolvida na próxima seção) é coletar valores de $\rho^\pm(j)$. Em seguida, usamos esses dados para calcular μ , e encontramos que apenas um dos seis valores é autoconsistente. Uma observação interessante é que, no caso de equilíbrio, todos os seis possíveis valores de μ parecem ser sempre iguais (embora apenas um seja auto-consistente); enquanto que, para $\mathbf{E} \neq 0$, os seis valores parecem ser sempre diferentes.

Um resultado do modelo de Ising que podemos utilizar na análise do gás em rede em equilíbrio é que o potencial químico é $\mu = -2$ para $\rho = 1/2$, independente da temperatura. É interessante notar que essa propriedade continua valendo no gás em rede dirigido. Isso acontece porque o gás em rede é invariante por troca de partículas e buracos simultaneamente com a inversão do campo $\mathbf{E} \rightarrow -\mathbf{E}$. Já que as propriedades estacionárias dependem de \mathbf{E} , mas não da orientação do campo, simetria de partícula-buraco também se aplica ao gás em rede dirigido. Em particular, para $\rho = 1/2$, no estado estacionário, temos as simetrias $\rho^-(j) = \rho^+(4-j)$, para $j = 0, 1, \dots, 4$. Inserindo essas relações na condição de corrente nula, encontramos $\mu = -2$, independentemente de T ou \mathbf{E} . Além disso, a simetria de partícula-buraco mostra que a função $\Delta\mu(\rho, T, E) \equiv \mu(\rho, T, E) - \mu(1/2, T, E) = \mu(\rho, T, E) + 2$ é uma função ímpar de $\Delta\rho \equiv \rho - 1/2$, tanto para o gás em rede equilíbrio quanto para o sistema dirigido. Esses resultados podem ser usados para verificarmos a consistência dos dados simulacionais

Utilizamos uma rede quadrada de tamanho $L = 40$ com condições periódicas de contorno. Restringimos nossos estudos em temperaturas acima da temperatura crítica T_C . Para o gás em rede dirigido na rede quadrada, $T_C \rightarrow 0,769(2)$ quando $E \rightarrow \infty$ [25], enquanto que na aproximação de pares o valor obtido para a temperatura crítica é 0,8015 [24]. Partículas tentam saltar de uma rede para a outra com probabilidade p_r , e com probabilidade $1 - p_r$ a partícula tenta se mover dentro da própria rede. Na prática, isso é feito da seguinte forma:

1. Definimos duas matrizes de tamanho $L \times L$ e geramos uma configuração aleatória das partículas, dada a densidade média das placas $\bar{\rho}$.
2. Um sítio é sorteado aleatoriamente entre as duas redes. Vamos chamá-lo de $(i, j)_A$.
3. Em seguida, gera-se um número aleatório x , tal que $x \in [0, 1)$.

4. Se $x < p_r$, verificamos o sítio correspondente no outro sistema, $(i, j)_B$. Se um dos sítios estiver ocupado e o outro vazio, então tentamos um salto, que é aceito com probabilidade $p = \min\{1, \exp(-\beta\Delta\mathcal{H})\}$, em que a mudança na energia $\Delta\mathcal{H}$ envolve interações de primeiros vizinhos em cada rede. Geramos outro número aleatório y : se $y < p$, o salto é realizado e repetimos o processo a partir do passo 2; caso contrário retornamos ao passo 2 sem alterar a configuração da rede.
5. Se $x > p_r$, sorteamos um dos sítios vizinhos a $(i, j)_A$. Se um dos sítios estiver ocupado e o outro vazio, então tentamos um salto, que é aceito com probabilidade $p = \min\{1, \exp[-\beta(\Delta\mathcal{H} - \mathbf{E} \cdot \Delta\mathbf{x})]\}$. Geramos mais um número aleatório y : se $y < p$, o salto é realizado e voltamos ao passo 2; caso contrário retornamos ao passo 2 sem alterar a configuração da rede.

Observe que, enquanto no gás em rede com EPV um salto qualquer é aceito desde que o sítio vizinho esteja aberto, no modelo KLS existe uma probabilidade de que o salto *não* ocorra, mesmo que o sítio esteja desocupado. Isso ocorre porque, ao contrário do gás em rede com EPV, o modelo KLS possui uma energia característica, e saltos que tendem a aumentar a energia são aceitos com uma probabilidade $p < 1$.

Após deixar o sistema evoluir por 10^6 passos de Monte Carlo (em que cada passo corresponde a L^2 repetições do processo descrito acima) para garantir que o estado estacionário foi atingido, rodamos o sistema por mais 10^6 passos para determinar os valores médios de $\rho^\pm(j)$. Os valores de p_r usados são pequenos: 0,0002, 0,0005 e 0,001.

Alguns estudos usando trocas aleatórias entre os sistemas, ou seja, com partículas saltando de um sítio $(i, j)_A$ para um sítio $(i', j')_B$, foram feitos, mas os resultados não sofreram mudanças significativas, levando-nos a concluir que as propriedades de estado estacionário não dependem particularmente dessa escolha.

6.2 Aproximação de pares

Complementamos as simulações usando a Teoria de Campo Média com análise de aproximação de pares (AP), seguindo a abordagem utilizada em [24]. Basicamente, a formulação de AP é em termos de um conjunto de equações diferenciais não-lineares acopladas para as probabilidades de pares de primeiros vizinhos $b(i, o)$, em que i representa o tipo de par (duplamente ocupado, duplamente vazio, ou um sítio vazio e outro ocupado),

e o denota a orientação (paralelo ou perpendicular ao campo). Probabilidades conjuntas envolvendo três ou mais sítios são aproximadas com base nas probabilidades de pares, como detalhado em [24]. Estudamos sistemas homogêneos mantendo fixas as temperaturas, a densidade e o campo, integrando as equações até atingir o estado estacionário. Usando as probabilidades de pares estacionárias, podemos calcular as densidades $\rho^\pm(n)$ e, com esses dados, obter o potencial químico μ^* usando a condição de corrente nula. Esse método pode ser estendido para o estudo de pares de redes com acoplamento fraco entre elas.

A figura 6.1 mostra os resultados obtidos para μ^* no modelo KLS através da simulação (com $L = 40$) e da análise de AP. Em um caso, utilizamos uma rede em equilíbrio ($E = 0$), e no outro fizemos $E = 10$; em ambos a temperatura do sistema é $T = 1,0$. Para $\rho < 0,5$, μ^* é menor no sistema dirigido do que no sistema em equilíbrio (para a mesma densidade); para $\rho > 0,5$, a situação se inverte, e o potencial químico é maior na rede com campo. As curvas se interceptam em $\rho = 0,5$, como esperado. A diferença $\Delta\mu^* = \mu^*(\rho, E = 10) - \mu^*(\rho, E = 0)$ está plotada em função de ρ na figura 6.2. A análise de AP reproduz, qualitativamente, os resultados obtidos por simulação. Ressaltamos que nessa primeira análise, os sistemas em equilíbrio e dirigido são estudados independentemente, ou seja, $p_r = 0$.

Com os dados obtidos para $\mu^*(\rho, E = 0)$ e $\mu^*(\rho, E = 10)$, estudamos pares de sistemas com acoplamento fraco ($p_r \neq 0$). Observando a figura 6.1, podemos supor que, iniciando as duas redes com a mesma densidade, $\bar{\rho} > 0,5$, partículas migrariam do sistema dirigido para o sistema em equilíbrio, de forma a igualar o potencial químico μ^* em ambos. Porém, ao contrário do esperado, as partículas migram no sentido *oposto*. Assim, no estado estacionário temos que $\rho_{af}(E = 10) > \rho_{af}(E = 0)$ e $\mu_{af}^*(E = 10) > \mu_{af}^*(E = 0)$, em que o índice subscrito *af* denota valores estacionários sob acoplamento fraco. A figura 6.3 demonstra esse fato: a curva mostra a relação entre as densidades nos sistemas de equilíbrio e de não-equilíbrio, ρ_0 e ρ_E , respectivamente, obtidas igualando-se $\mu^*(\rho, E = 0)$ e $\mu^*(\rho, E = 10)$ na análise de AP (com $p_r = 0$). Os pontos (quadrados pretos) representam as densidades coexistentes na AP sob acoplamento fraco ($p_r = 0,001$). Estes últimos ficam no lado oposto da reta $\rho_0 = \rho_E$ em relação às curvas obtidas usando-se a igualdade dos potenciais químicos. A figura também apresenta resultados simulacionais (diamantes e cruzes) que estão em bom acordo com as predições de AP.

Concluimos assim que, diferentemente do gás em rede com EPV, no caso de dois

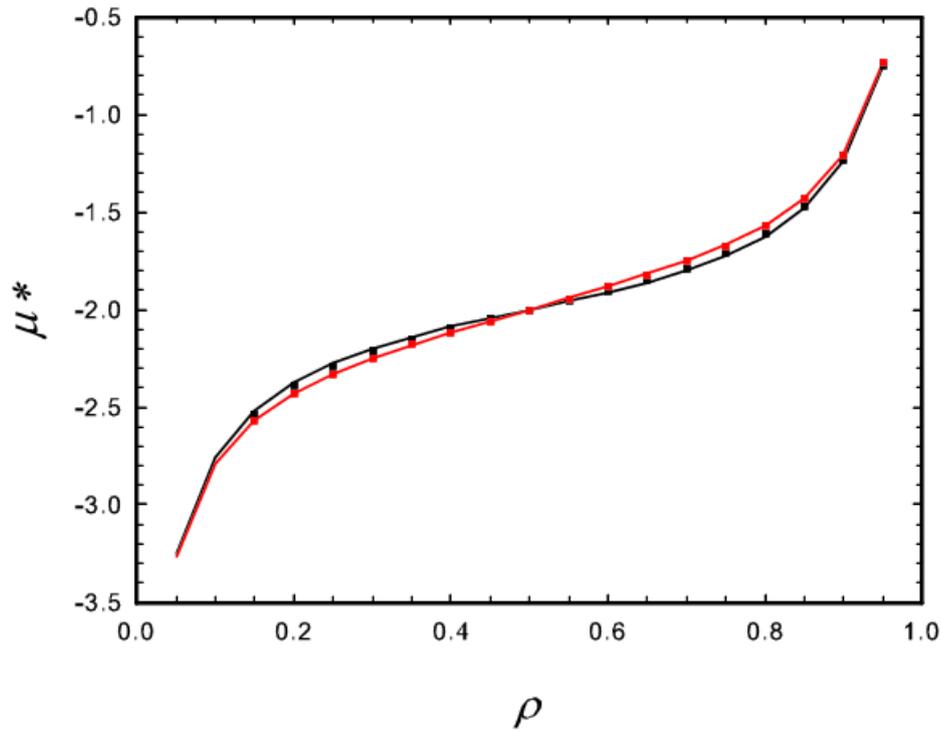


Figura 6.1: Gás em rede KLS: resultados simulacionais (pontos, $L = 40$) e previsões de AP (curvas) para μ^* em equilíbrio (preta) e sob a ação de um campo $E = 10$ (vermelha) para temperatura $T = 1,0$.

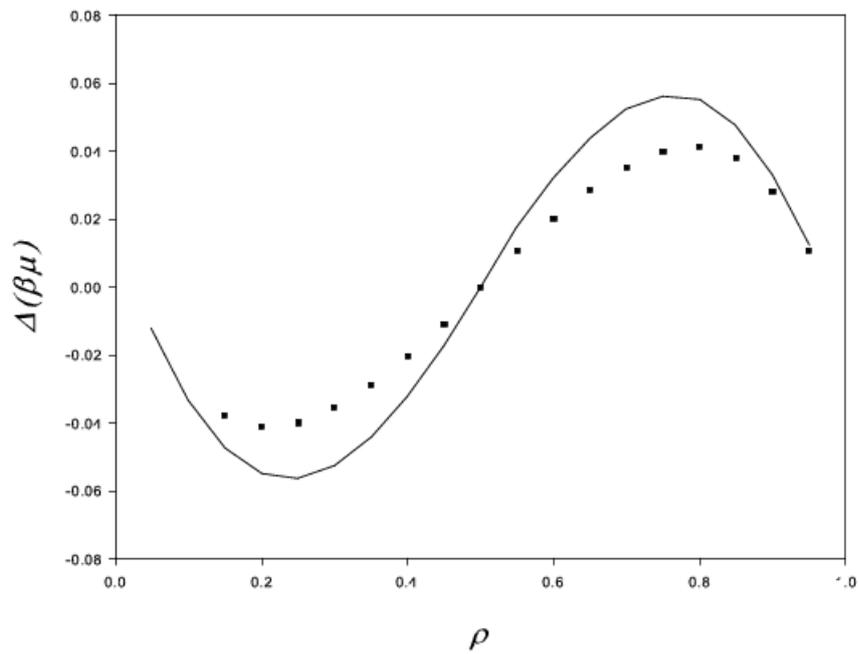


Figura 6.2: Gás em rede KLS: resultados simulacionais (pontos, $L = 40$) e previsões de AP (curvas) para $\mu^*(\rho, E = 10) - \mu^*(\rho, E = 0)$.

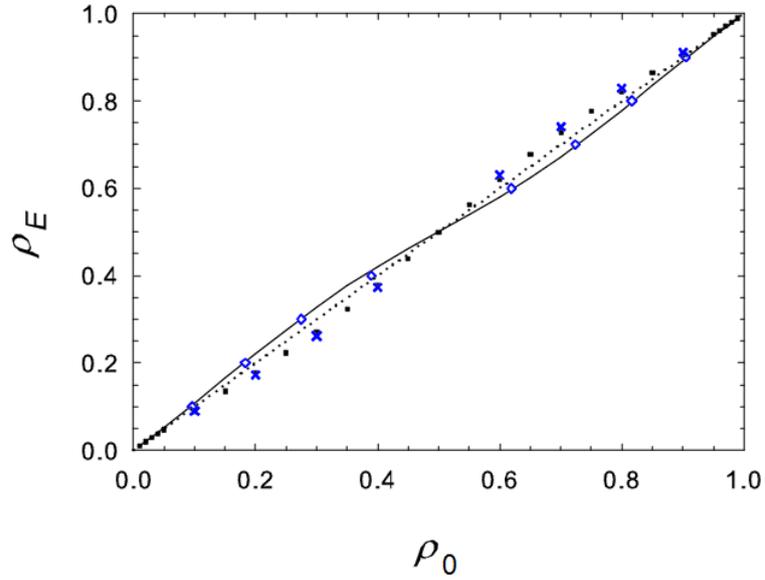


Figura 6.3: Gás em rede KLS: densidades coexistentes ρ_0 e ρ_E . Curva contínua: valores obtidos igualando os μ^* na AP; quadrados pretos: valores estacionários obtidos aplicando a AP para os dois sistemas do gás KLS com acoplamento fraco; diamantes azuis: valores obtidos igualando os μ^* em simulações; cruces azuis: valores obtidos em simulações sob acoplamento fraco. A linha diagonal pontilhada corresponde a $\rho_0 = \rho_E$.

sistemas do gás KLS em contato não tendem a igualar seus potenciais químicos μ^* .

Capítulo 7

Temperatura efetiva

Os resultados do capítulo anterior mostram que apenas igualar os potenciais químicos efetivos μ^* de um sistema KLS em equilíbrio e um sistema dirigido não nos possibilita prever as densidades estacionárias quando esses sistemas podem trocar partículas entre si. Para contornarmos este problema, notamos que o sistema dirigido está de fato em uma temperatura *maior* do que o sistema em equilíbrio, o que nos leva a definir na seção (7.1) uma temperatura efetiva para o gás em rede com interações entre primeiros vizinhos. Ainda assim, desenvolvemos na seção (7.2) um argumento teórico que mostra que a lei zero não é satisfeita no modelo KLS.

7.1 Definição da temperatura efetiva

No capítulo 6 não foi possível igualar os potenciais químicos de dois sistemas KLS, e o motivo para essa impossibilidade é simples: basta analisarmos as transferências de energia $\langle \Delta \mathcal{H} \rangle_{S S_0}$ do sistema em equilíbrio para o gás em rede dirigido sob acoplamento fraco. No estado estacionário, temos que $\langle \Delta n \rangle = 0$; porém, em média, as partículas trocam energia, de forma que a energia é transferida do sistema dirigido para o sistema em equilíbrio, ou seja, $\langle \Delta \mathcal{H} \rangle_{S S_0} < 0$. O fluxo não-nulo de energia implica no fato de que os dois sistemas não estão realmente em coexistência.

O fluxo estacionário de energia do sistema dirigido para o sistema em equilíbrio levamos a concluir que o primeiro está efetivamente a uma temperatura *maior* do que o último. Consideremos por um momento o estado estacionário de um sistema dirigido isolado. As probabilidades de aceite (6.1) representam o contato com um reservatório

a temperatura $T = 1/\beta$, além da ação de um campo \mathbf{E} . Em média, o campo atua de forma a *aumentar* a energia do sistema, pois ele tende a aumentar a probabilidade de transições com $\Delta\mathcal{H} > 0$ mais do que as transições com $\Delta\mathcal{H} < 0$. No estado estacionário, o aumento de energia devido ao campo é balanceado pela transferência de energia para o reservatório: este é o chamado *housekeeping heat* associado com operações estacionárias em um sistema dirigido [12]. Assim, a temperatura do reservatório é meramente um *parâmetro* na definição das transições de probabilidade, à qual iremos nos referir como “temperatura nominal” T_n a partir daqui. A temperatura efetiva, T_e , de um sistema dirigido, se é que ela pode ser definida, deve ser maior do que T_n .

Com base nessas observações, um esquema termodinâmico apropriado para sistemas dirigidos não-atermais¹ requer que identifiquemos uma temperatura efetiva T_e , bem com um potencial químico efetivo μ . Esses parâmetros serão novamente definidos via troca virtual com um reservatório. Estendendo as ideias do capítulo 4, dizemos que se um sistema dirigido \mathcal{S} está em contato com um reservatório (de calor e de partículas) à temperatura T_e e potencial químico μ , então uma troca na qual a energia e o número de partículas de \mathcal{S} mudam de $\Delta\mathcal{H}$ e Δn , respectivamente, é aceita com probabilidade $p = \min\{1, \exp[\beta_e(\mu\Delta n - \Delta\mathcal{H})]\}$, onde $\beta_e = 1/T_e$. A temperatura efetiva e o potencial químico de \mathcal{S} são determinados pelas condições

$$\langle \Delta n \rangle_{\mathcal{S}} = \sum_{j=0}^q [\rho_{\mathcal{S}}^+(-j) \min\{1, e^{\beta_e(\mu+j)}\} - \rho_{\mathcal{S}}^-(j) \min\{1, e^{-\beta_e(\mu+j)}\}] = 0 \quad (7.1)$$

e

$$\langle \Delta \mathcal{H} \rangle_{\mathcal{S}} = - \sum_{j=0}^q j [\rho_{\mathcal{S}}^+(-j) \min\{1, e^{\beta_e(\mu+j)}\} - \rho_{\mathcal{S}}^-(j) \min\{1, e^{-\beta_e(\mu+j)}\}] = 0 \quad (7.2)$$

7.2 Análise teórica de dois sistemas KLS em coexistência

Seja \mathcal{R} um reservatório com temperatura e potencial químico tais que as equações (7.1) e (7.2) sejam mutuamente satisfeitas, e seja \mathcal{S}_0 um gás em rede KLS em equilíbrio com as mesmas temperatura e potencial químico que \mathcal{R} . Já que \mathcal{S}_0 e \mathcal{R} estão em equilíbrio,

¹Um sistema não-atermal é aquele em que nem todas as configurações possuem a mesma energia.

temos, para as densidades $\rho_0^\pm(j)$ de \mathcal{S}_0 , as relações de balanço detalhado,

$$\rho_0^+(-j) = e^{-\beta_e(\mu+j)} \rho_0^-(j), \quad (7.3)$$

que implica $\langle \Delta n \rangle = \langle \Delta \mathcal{H} \rangle = 0$ para transferências entre \mathcal{S}_0 e \mathcal{R} , se eles puderem trocar partículas e/ou energia entre si.

Em seguida, perguntamos se \mathcal{S} e \mathcal{S}_0 coexistem, ou seja, se fluxos de partículas e energia entre esses sistemas são nulos sob troca virtual. Os fluxos (do sistema em equilíbrio para o sistema dirigido) são dados por

$$\langle \Delta n \rangle_{\mathcal{S}\mathcal{S}_0} = \sum_{j, j_0} [\rho_{\mathcal{S}}^+(-j) \rho_0^-(j_0) \min\{1, e^{\beta_e(j-j_0)}\} - \rho_{\mathcal{S}}^-(j) \rho_0^+(-j_0) \min\{1, e^{\beta_e(j_0-j)}\}] \quad (7.4)$$

e

$$\langle \Delta \mathcal{H} \rangle_{\mathcal{S}\mathcal{S}_0} = - \sum_{j, j_0} j [\rho_{\mathcal{S}}^+(-j) \rho_0^-(j_0) \min\{1, e^{\beta_e(j-j_0)}\} - \rho_{\mathcal{S}}^-(j) \rho_0^+(-j_0) \min\{1, e^{\beta_e(j_0-j)}\}] \quad (7.5)$$

Usando a equação (7.3), podemos escrever

$$\begin{aligned} \langle \Delta n \rangle_{\mathcal{S}\mathcal{S}_0} = \sum_{j_0} \left\{ \sum_{j < j_0} [\rho_{\mathcal{S}}^+(-j) \rho_0^-(j_0) e^{\beta_e(j-j_0)} - \rho_{\mathcal{S}}^-(j) \rho_0^+(-j_0)] \right. \\ \left. + \sum_{j \geq j_0} [\rho_{\mathcal{S}}^+(-j) \rho_0^-(j_0) - \rho_{\mathcal{S}}^-(j) \rho_0^+(-j_0) e^{\beta_e(j_0-j)}] \right\}, \end{aligned} \quad (7.6)$$

logo

$$\begin{aligned} \langle \Delta n \rangle_{\mathcal{S}\mathcal{S}_0} = \sum_{j_0} \rho_0^-(j_0) \left\{ \sum_{j < j_0} e^{-\beta_e(j_0-j)} [\rho_{\mathcal{S}}^+(-j) - e^{-\beta_e(\mu+j)} \rho_{\mathcal{S}}^-(j)] \right. \\ \left. + \sum_{j \geq j_0} [\rho_{\mathcal{S}}^+(-j) - e^{-\beta_e(\mu+j)} \rho_{\mathcal{S}}^-(j)] \right\}, \end{aligned} \quad (7.7)$$

ou seja,

$$\langle \Delta n \rangle_{\mathcal{S}\mathcal{S}_0} = \sum_{j_0} \alpha(j_0) [\rho_{\mathcal{S}}^+(-j_0) - e^{-\beta_e(\mu+j_0)} \rho_{\mathcal{S}}^-(j_0)]. \quad (7.8)$$

Da mesma forma, temos

$$\langle \Delta \mathcal{H} \rangle_{\mathcal{S}\mathcal{S}_0} = - \sum_{j_0} j \alpha(j) [\rho_{\mathcal{S}}^+(-j) - e^{-\beta_e(\mu+j)} \rho_{\mathcal{S}}^-(j)], \quad (7.9)$$

onde

$$\alpha(j) = \sum_{k=0}^j \rho_0^-(k) + \sum_{k=j+1}^q e^{\beta_e(j-k)} \rho_0^-(k) \quad (7.10)$$

Como os $\alpha(j)$ possuem valores diferentes para cada j , as condições $\langle \Delta n \rangle_{\mathcal{S}\mathcal{S}_0} = 0$ e $\langle \Delta \mathcal{H} \rangle_{\mathcal{S}\mathcal{S}_0} = 0$ são em geral distintas daquelas que definem μ e T_e , ou seja, $\langle \Delta n \rangle_{\mathcal{S}} = 0$ e $\langle \Delta \mathcal{H} \rangle_{\mathcal{S}} = 0$. Assim, as quatro condições não podem ser satisfeitas simultaneamente, exceto em alguns casos especiais. Por exemplo, para $\mu > 0$, $\langle \Delta n \rangle_{\mathcal{S}} = 0$ implica em

$$\sum_{j_0} [\rho_{\mathcal{S}}^+(-j) - e^{-\beta_e(\mu+j)} \rho_{\mathcal{S}}^-(j)] = 0, \quad (7.11)$$

que é claramente diferente da condição $\langle \Delta n \rangle_{\mathcal{S}\mathcal{S}_0} = 0$. Demonstramos assim uma violação da lei zero: embora \mathcal{S} e \mathcal{S}_0 coexistam separadamente com \mathcal{R} , eles não coexistem em geral entre si. Evidentemente, essa conclusão pode ser estendida para gases em rede regular com qualquer formato e com dimensão $d \geq 2$.

O argumento também pode ser estendido para o modelo KLS com outros conjuntos de taxas de transição. Por exemplo, para as taxas do *mecanismo-B*, uma transição em que partícula se desloque de $\Delta \mathbf{x}$, resultando numa mudança de energia de interação $\Delta \mathcal{H}$, é aceita com probabilidade

$$p_B = \frac{1}{1 + \exp[\beta(\Delta \mathcal{H} - \mathbf{E} \cdot \Delta \mathbf{x})]}, \quad (7.12)$$

com $\beta = 1/T_n$. Para trocas de partícula e energia com um reservatório à temperatura inversa β_e e potencial químico μ , temos

$$p_B = \frac{1}{1 + \exp[\beta_e(\Delta \mathcal{H} - \mu \Delta n)]}. \quad (7.13)$$

Os parâmetros β_e e μ caracterizando o sistema dirigido \mathcal{S} satisfazem as equações

$$\langle \Delta n \rangle_{\mathcal{S}} = \sum_j \left[\frac{\rho_{\mathcal{S}}^+(-j)}{1 + e^{-\beta_e(\mu+j)}} - \frac{\rho_{\mathcal{S}}^-(j)}{1 + e^{\beta_e(\mu+j)}} \right] = 0 \quad (7.14)$$

e

$$\langle \Delta \mathcal{H} \rangle_S = - \sum_j j \left[\frac{\rho_S^+(-j)}{1 + e^{-\beta_e(\mu+j)}} - \frac{\rho_S^-(j)}{1 + e^{\beta_e(\mu+j)}} \right] = 0. \quad (7.15)$$

Usando as relações análogas à equação (7.4), com as probabilidades de aceite do mecanismo-B em vez das taxas de Metropolis, e a equação (7.3), podemos escrever

$$\langle \Delta n \rangle_{SS_0} = \sum_{j_0} \rho_0^-(j_0) \sum_j \frac{1 + e^{-\beta_e(\mu+j)}}{1 + e^{\beta_e(j_0-j)}} \left[\frac{\rho_S^+(-j)}{1 + e^{-\beta_e(\mu+j)}} - \frac{\rho_S^-(j)}{1 + e^{\beta_e(\mu+j)}} \right] = 0. \quad (7.16)$$

Novamente, não é possível satisfazer simultaneamente as quatro condições de coexistência, exceto em alguns casos.

É importante ressaltar que as condições de corrente nula são qualitativamente diferentes para as taxas de Metropolis e para o mecanismo-B, de forma que a temperatura efetiva e o potencial químico do sistema dirigido vão depender da escolha das taxas. Além disso, para um gás em rede com taxas fixas governando sua dinâmica, μ e T_e dependem da nossa escolha, ou seja, se usamos as taxas de Metropolis, mecanismo-B, ou alguma outra probabilidade de aceite de trocas com o reservatório. Dessa forma, os parâmetros intensivos dependem de qual tipo de reservatório usamos, uma situação impensável na termodinâmica de equilíbrio.

Capítulo 8

Resultados numéricos para o gás KLS

Embora tenhamos mostrado analiticamente que uma temperatura e um potencial químico efetivos não podem ser definidos de maneira consistente para o modelo KLS, é interessante considerar alguns exemplos numéricos, para avaliar o grau de inconsistência. Neste capítulo, desenvolvemos uma análise de dois sistemas do gás em rede em contato através de simulações de Monte Carlo (MC).

8.1 Coexistência do gás KLS: simulações de MC

A figura 8.1 mostra a temperatura e o potencial químico efetivos em função do campo no modelo KLS para $T_n = 1,0$ e $\rho = 0,75$, com os dados obtidos por análise de aproximação de pares e via simulações. Tanto a temperatura quanto o potencial químico efetivos aumentam monotonicamente com \mathbf{E} , saturando para valores altos do campo. As derivadas descontínuas em $E = 1, 2, 3$ e 4 refletem singularidades nas probabilidades de aceite, equação (6.1), como discutido em [24].

Estudamos a coexistência entre sistemas dirigidos e em equilíbrio em simulações do modelo KLS, usando redes de tamanho $L = 100$ com condições periódicas de contorno nas duas direções. Deixamos o sistema evoluir durante 2×10^6 passos de Monte Carlo para garantir que ele esteja no estado estacionário, e em seguida rodamos mais 10^7 passos para coletar os dados.

No primeiro passo de cada estudo, simulamos o sistema dirigido na temperatura nominal T_n e densidade ρ , para determinar as densidades $\rho_S^\pm(j)$ e assim calcular o potencial químico μ e a temperatura T_e efetivos, usando a condição de fluxo nulo. Em seguida

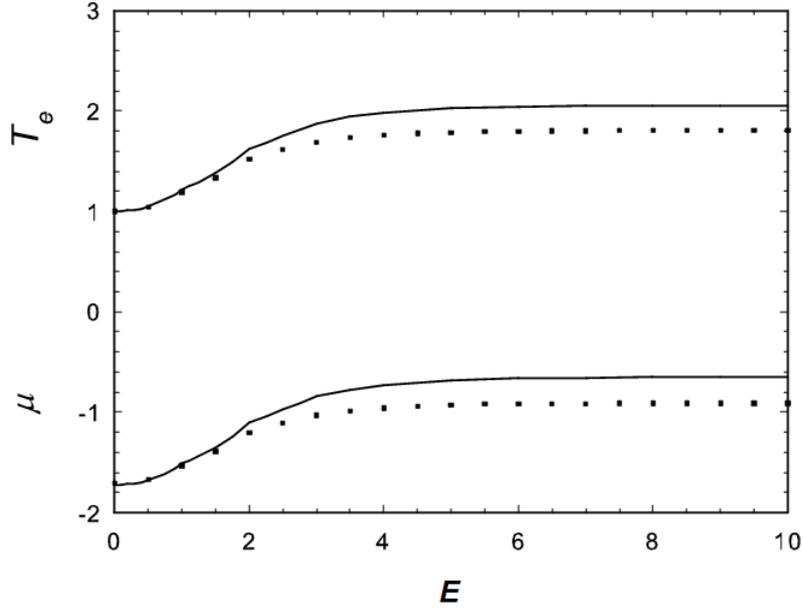


Figura 8.1: Temperatura e potencial químico efetivos em função do campo, em um sistema com $T_n = 1,0$ e $\rho = 0,75$. As curvas são obtidas por análise de AP e os pontos são obtidos via simulações.

simulamos um sistema em equilíbrio à temperatura T_e , obtendo $\mu(\rho)$ para vários valores de densidade, de forma a determinar ρ_0 , ou seja, a densidade para a qual $\mu(\rho)$ toma o valor de μ encontrado no sistema dirigido. Isso é feito através de uma interpolação em um conjunto de vinte dados, usando um incremento de densidade $\Delta\rho = 0,0001$ ¹. Esses estudos também fornecem os valores de $\rho_0^\pm(j)$, permitindo-nos calcular $\langle\Delta n\rangle_{SS_0}$ e $\langle\Delta\mathcal{H}\rangle_{SS_0}$ sob contato virtual.

Finalmente, simulamos os sistemas dirigido e em equilíbrio sob contato fraco, usando $p_r = 0,001, 0,0005$ e $0,0002$ para determinar as densidades de coexistência e o fluxo de energia $\langle\Delta\mathcal{H}\rangle$ na coexistência. Se a lei zero fosse válida, os fluxos $\langle\Delta n\rangle_{SS_0}$ e $\langle\Delta\mathcal{H}\rangle_{SS_0}$ seriam nulos sob troca virtual e, na coexistência, o fluxo de energia deveria ser nulo e as densidades dos sistemas em contato deveriam ser as mesmas de quando separados.

Os resultados das simulações² estão resumidos na Tabela I e mostram uma clara violação da lei zero em todas as instâncias: as correntes sob contato virtual são não-nulas, assim como o fluxo de energia sob coexistência; além disso, as densidades de coexistência

¹Poderíamos, é claro, fazer uma simulação grande canônica para encontrar ρ_0 diretamente, dado μ . Porém, preferimos usar as simulações canônicas para evitar discrepâncias que poderiam surgir devido à não equivalência entre os ensembles para sistemas finitos

²O cálculo das incertezas é discutido no apêndice A.

são diferentes dos valores esperados com base na igualdade da temperatura e potencial químico efetivos, e os potenciais químicos dos sistemas em coexistência são diferentes. Finalmente, observamos fluxos de energia significativos entre os sistemas acoplados. Os valores numéricos são $\langle \mathcal{H} \rangle = -1,2(1) \times 10^{-4}$, $-9(4) \times 10^{-5}$, $1,1(4) \times 10^{-4}$ e $-7,9(5) \times 10^{-4}$ nos casos I a IV, respectivamente.

Sistema	T_n	ρ	E	T_e	μ	ρ_0
I	1,0	0,75	10	1,80494(2)	-0,91253(2)	0,750222(3)
II	1,0	0,75	3	1,69126(3)	-1,03056(3)	0,75022(1)
III	0,8	0,9	10	1,61683(5)	0,05027(9)	0,899976(8)
IV	1,0	0,4	10	1,71979(3)	-2,35159(3)	0,399669(8)
Sistema	$\langle \Delta n \rangle_{\mathcal{S}\mathcal{S}_0}$	$\langle \Delta \mathcal{H} \rangle_{\mathcal{S}\mathcal{S}_0}$	$\bar{\rho}_0$	$\bar{\rho}_{\mathcal{S}}$	$\bar{\mu}_0$	$\bar{\mu}_{\mathcal{S}}$
I	-0,000048(3)	-0,00029(2)	0,75016(4)	0,75004(7)	-0,9129(3)	-0,9119(3)
II	0,000050(5)	-0,00024(3)	0,75015(3)	0,75005(3)	-1,0309(3)	-1,0300(3)
III	-0,000014(2)	-0,000118(8)	0,89999(2)	0,90001(2)	0,05050(3)	0,0503(3)
IV	-0,000164(5)	-0,00026(2)	0,39990(5)	0,40010(5)	-2,3507(3)	-2,3516(3)

Tabela 8.1: Resultados simulacionais para coexistência entre um gás em rede KLS dirigido e outro em equilíbrio. As segunda, terceira e quarta colunas fornecem os parâmetros para o sistema dirigido \mathcal{S} ; T_e e μ são os parâmetros efetivos de \mathcal{S} obtidos usando um reservatório virtual; ρ_0 é a densidade do gás em rede em equilíbrio \mathcal{S}_0 com temperatura T_e e potencial químico μ ; $\langle \Delta n \rangle_{\mathcal{S}\mathcal{S}_0}$ e $\langle \Delta \mathcal{H} \rangle_{\mathcal{S}\mathcal{S}_0}$ são os fluxos de partícula e energia entre \mathcal{S} e \mathcal{S}_0 sob contato virtual. As quatro últimas colunas fornecem as densidades estacionários e o potencial químico (efetivo, no caso de \mathcal{S}), sob acoplamento fraco.

Para sistemas pequenos (de até 16 sítios), podemos obter a distribuição de probabilidades $P(\mathcal{C})$ e assim calcular a solução exata da equação mestra (2.2). Os resultados concordam qualitativamente com as simulações. Por exemplo, para $T_n = 1,0$, $\rho = 0,6662$ e $E = 10$ (que corresponde a $\mu = -1,5$), os fluxos de partículas e energia são, respectivamente, $\langle \Delta n \rangle_{\mathcal{S}\mathcal{S}_0} = -1,9 \times 10^{-4}$ e $\langle \Delta \mathcal{H} \rangle_{\mathcal{S}\mathcal{S}_0} = -2,6 \times 10^{-4}$, que são da mesma ordem de grandeza que o caso IV das simulações.

Com base nesses exemplos, podemos concluir que (1) as densidades de coexistência são muito próximas; (2) valores iguais de T_e e μ fazem com que os sistemas estejam próximos da coexistência, mas não necessariamente nela; (3) coexistência não é caracterizada pela igualdade precisa dos valores de μ .

Dessa forma, soluções exatas de sistemas pequenos e simulações de sistemas maiores mostram que, acima da temperatura crítica, as discrepâncias, embora significativas, não são grandes, consistente com os resultados de [19]. A existência de fluxos não-nulos de partículas e energia entre os sistemas dirigido (\mathcal{S}) e em equilíbrio (\mathcal{S}_0), mesmo quando

eles coexistem com o mesmo reservatório, é possível porque (\mathcal{S}) está em contato um reservatório “próprio”, que recebe o *housekeeping heat* gerado sob estado estacionário com um campo. O gás em rede com EPV não possui tal reservatório; na sua ausência, tanto o sistema dirigido quanto o sistema em equilíbrio com EPV obedecem às condições de corrente nula quando eles coexistem com o mesmo reservatório de partículas.

Capítulo 9

Conclusão

Analisamos neste trabalho a possibilidade de construir uma termodinâmica de estado estacionário (TEE) para o gás em rede dirigido de uma forma operacional. Nossa abordagem foi baseada na definição de parâmetros intensivos efetivos (temperatura e potencial químico) para o sistema dirigido, tal que a coexistência de um sistema em equilíbrio com outro sistema de não-equilíbrio é caracterizada pela igualdade desses parâmetros. Esperávamos que esses parâmetros obedecessem à lei zero da termodinâmica. Os parâmetros efetivos para um sistema dirigido foram definidos pela condição de corrente nula sob contato virtual com um reservatório.

No caso do gás em rede com exclusão de primeiros vizinhos (EPV), a energia interna não é definida, e apenas fluxos de partículas são de interesse. Nesse caso, nossa definição de um potencial químico efetivo é totalmente consistente, pelo menos para densidades abaixo da densidade crítica, $\rho < \rho_C$. Ou seja, o potencial químico para o gás em rede com EPV obedece a lei zero, e é possível prever as densidades de sistemas com valores distintos de campo. Esperamos que essa conclusão possa ser estendida para outros sistemas com interações de volume excluído, como um gás em rede com caroço duro estendido, ou um fluido de esferas duras.

Note-se que a existência de um potencial químico efetivo $\mu^*(\rho, p)$ não implica que o gás em rede dirigido com EPV está em “equilíbrio” nesse valor de potencial químico. Uma característica do gás em rede com EPV *em equilíbrio* é que, com número fixo de partículas, todas as configurações possuem a mesma probabilidade. Esse certamente não é o caso do gás dirigido; pois, se o fosse, o valor estacionário da densidade de sítios abertos, $\rho_{ab}(\rho, p)$, e conseqüentemente de $\mu^*(\rho, p)$, seriam os mesmos que no caso de equilíbrio.

Ainda assim, se tomarmos um ponto de vista estritamente macroscópico, ignorando detalhes configuracionais e de flutuações, o potencial químico efetivo nos permite descrever coexistência de sistemas de estado estacionário de não-equilíbrio. Podemos atribuir essa possibilidade de descrever a coexistência de sistemas de não-equilíbrio ao fato de não possuirmos uma escala de energia em sistemas atermais, e às transferências de energia entre esses sistemas.

Aplicação direta dessa abordagem para o gás em rede com interações entre os primeiros vizinhos (modelo KLS) falha. Para resolver essa situação, precisamos definir, além do potencial químico, uma temperatura efetiva T_e para o modelo KLS. A temperatura efetiva T_e governa as trocas de partículas entre os sistemas, ou entre o sistema e o reservatório; por outro lado, a temperatura nominal T_n governa os saltos das partículas dentro da própria rede. Assim, buscamos saber se é possível haver coexistência da temperatura e do potencial químico, para verificar a validade da lei zero nesses casos. Um argumento teórico e análises numéricas mostram que este não é o caso, ou seja, a lei zero não é válida nesse contexto.

Em um nível fundamental, somos deixados sem uma TEE consistente, que possa ser aplicada a sistemas capazes de trocar partículas e calor (energia). Parece-nos que uma TEE baseada unicamente em propriedades macroscópicas não é viável. E sendo o gás em rede um dos casos mais relevantes (e simples) de sistemas de não-equilíbrio, parece pouco provável que uma TEE seja possível para sistemas mais complexos. Não estamos inclinados a utilizar parâmetros intensivos além da temperatura e do potencial químico. Pois, se fosse esse o caso, a qual(is) fluxo(s) eles seriam conjugados? E qual seria seu significado em sistemas de equilíbrio, e sua relação com os potenciais termodinâmicos? Poder-se-ia supor a possibilidade de estender a descrição para incluir quantidades “mesoscópicas”¹, como $\rho^\pm(j)$, usada na nossa análise. Porém, isso introduziria parâmetros que não podem ser definidos operacionalmente em termos macroscópicos, inviabilizando sua medição em laboratório e indo contra as ideias básicas da termodinâmica. Nossos resultados, pelo contrário, sugerem que uma descrição macroscópica e auto-consistente que é a termodinâmica reflete uma propriedade especial de sistemas em equilíbrio, e a ideia de estender essa abordagem, total e consistentemente, para sistemas de não-equilíbrio (em especial, sistemas no estado estacionário) deve ser reavaliada.

¹Médias globais de quantidades não relacionadas diretamente aos fluxos.

Algumas questões permanecem abertas para investigações futuras. Por exemplo, sistemas capazes de trocar apenas energia, mas não partículas, podem nos levar a observações que esclareçam alguns aspectos da dinâmica envolvida. Além disso, aplicações para modelos athermais no espaço contínuo, e para modelos incluindo variáveis de momento das partículas, são de interesse na extensão da análise do capítulo 5 para sistemas mais realísticos. Outro ponto importante é saber se uma função entropia pode ser construída para estados estacionários de não-equilíbrio para sistemas athermais. Finalmente, a extensão da nossa abordagem para coexistência de fases fora do equilíbrio é também um tópico para estudos posteriores.

Apêndice A

Cálculo das incertezas simulacionais

Na tabela I foram apresentados resultados simulacionais de dois sistemas com gás em rede KLS em contato. Neste apêndice, descrevemos o procedimento realizado para o cálculo das incertezas de cada parâmetro.

Os valores de T_n , ρ e D são previamente definidos. Simulando um gás em rede dirigido caracterizado por esses parâmetros, determinamos $\rho_S^\pm(j)$ e com esses dados calculamos T_e e μ usando as equações (7.1) e (7.2). Realizamos $n = 5$ ensaios obtendo T_e^j e μ^j , $j = 1, 2, \dots, n$. A incerteza ΔT_e é obtida fazendo

$$\Delta T_e = \sqrt{\frac{\langle T_e^2 \rangle - \langle T_e \rangle^2}{n - 1}}, \quad (\text{A.1})$$

em que $\langle T_e^2 \rangle = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (T_e^j)^2$ é a média dos quadrados e $\langle T_e \rangle = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n T_e^j$ é o valor médio de T_e^j . Na tabela I consta o valor médio e a incerteza $\langle T_e \rangle \pm \Delta T_e$; cálculo análogo é feito para μ .

Com os valores de $\langle T_e \rangle$ e $\langle \mu \rangle$ e suas incertezas, passamos então à determinação de ρ_0 , ou seja, a densidade (no gás em rede em equilíbrio) que faz o potencial químico nesse sistema ser igual a $\langle \mu \rangle$. Para isso, obtemos um conjunto de 20 dados para $\mu(\rho_0)$ na vizinhança de $\langle \mu \rangle$. Repetimos o processo para mais 4 ensaios, calculamos os valores médios e plotamos $\mu - \langle \mu \rangle$ em função de ρ_0 . Após o ajuste linear, obtemos o ponto de interseção da reta com o eixo vertical, ρ'_0 . Novamente, contamos aqui com uma incerteza em ρ'_0 devido aos 5 ensaios, denotada por $\Delta \rho_{0,en}$. Existe também uma incerteza em ρ'_0 devido ao ajuste linear, fornecida diretamente pelo programa usado para plotar os gráficos; vamos chamar essa incerteza de $\Delta \rho_{0,aj}$. Além disso, como ρ_0 é uma função de T_e e de μ , as incertezas desses

dois últimos parâmetros podem provocar desvios em ρ'_0 . Portanto, repetimos o cálculo de ρ'_0 , porém usando o valor de $T_e + \Delta T_e$ no lugar de T_e ; isso provoca um desvio em ρ'_0 , o qual chamamos $\Delta\rho_{0,T_e}$. Analogamente, o uso de $\mu + \Delta\mu$ provoca um desvio $\Delta\rho_{0,\mu}$. Dessa forma, devemos levar em conta essas quatro fontes de incerteza: os 5 ensaios, o ajuste linear, a incerteza em T_e e em μ . A incerteza final em ρ'_0 é calculada fazendo

$$\Delta\rho_0 = \sqrt{(\Delta\rho_{0,en})^2 + (\Delta\rho_{0,aj})^2 + (\Delta\rho_{0,T_e})^2 + (\Delta\rho_{0,\mu})^2}. \quad (\text{A.2})$$

Em geral, os dois últimos termos é que representam as contribuições principais à incerteza.

Os cálculos das incertezas dos demais parâmetros ($\langle\Delta n\rangle_{S\mathcal{S}_0}$, $\langle\Delta\mathcal{H}\rangle_{S\mathcal{S}_0}$, $\bar{\rho}_0$, $\bar{\rho}_S$, $\bar{\mu}_0$ e $\bar{\mu}_S$) são feitos de maneira bastante semelhante, contabilizando a incerteza devido aos ensaios e às incertezas nos parâmetros anteriores (T_e , μ e ρ_0). Note que dessa vez não temos uma incerteza devido ao ajuste linear, pois nesse caso não é necessário fazer uma interpolação.

Referências Bibliográficas

- [1] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, 2nd ed. (Wiley, New York, 1985).
- [2] S. Katz, J. L. Lebowitz, and H. Spohn, Phys. Rev. B **28**, 1655 (1983); J. Stat. Phys. **34**, 497 (1984).
- [3] B. Schmittmann and R. K. P. Zia, *Statistical Mechanics of Driven Diffusive Systems*, Vol. 17 of *Phase Transitions and Critical Phenomena*, edited by C. Domb and J. L. Lebowitz (Academic Press, London, 1995).
- [4] J. Marro and R. Dickman, *Nonequilibrium Phase Transitions in Lattice Models* (Cambridge University Press, Cambridge, 1999).
- [5] G. M. Schütz, in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Vol. 18, edited by C. Domb and J. L. Lebowitz (Academic Press, London, 2000).
- [6] G. Ódor, *Universality in Nonequilibrium Lattice Systems: Theoretical Foundations* (World Scientific, Singapore, 2007).
- [7] M. Henkel, H. Hinrichsen, and S. Lübeck, *Non-Equilibrium Phase Transitions: Absorbing Phase Transitions* (Springer, Dordrecht, 2008).
- [8] R. Pastor-Satorras, and A. Vespignani, *Evolution and Structure of the Internet* (Cambridge University Press, Cambridge, 2004).
- [9] G. Pruessner, *Self-Organised Criticality* (Cambridge University Press, Cambridge, 2012).
- [10] G. Nicolis and I. Prigogine, *Self-Organization in Non-equilibrium Systems* (Wiley, New York, 1977).

- [11] H. Haken, *Synergetics*, 2nd ed. (Springer, Berlin, 1978); *Advanced Synergetics* (Springer, Berlin, 1983).
- [12] Y. Oono and M. Paniconi, Prog. Th. Phys. Supp. **130**, 29 (1998).
- [13] T. Hatano and S. Sasa, Phys. Rev. Lett. **86**, 3463 (2001).
- [14] T. Tomé and M. J. de Oliveira, Phys. Rev. Lett. **108**, 020601 (2012).
- [15] E. Bertin, K. Martens, O. Dauchot and M. Droz, Phys. Rev. E**75**, 031120 (2007).
- [16] S. Sasa and H. Tasaki, J. Stat. Phys. **125**, 125 (2006).
- [17] L. Onsager, Phys. Rev. **37**, 405 (1931); **38**, 2265 (1931).
- [18] S. R. de Groot and P. Mazur, *Non-Equilibrium Thermodynamics* (North-Holland, Amsterdam, 1962).
- [19] P. Pradhan, R. Ramsperger, and U. Seifert, Phys. Rev. E**84**, 041104 (2011).
- [20] J. Krug and H. Spohn, *Solids Far From Equilibrium*, edited by C. Godrèche (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1992).
- [21] S. Geller, *Solid Electrolytes, Topics in Applied Physics*, Vol. 21 (Springer, Heidelberg, 1977).
- [22] J. W. Perram, *The Physics of Superionic Conductors and Electrode Materials* (Plenum, New York, 1983).
- [23] L. Onsager, Phys. Rev. **65**, 117 (1944).
- [24] R. Dickman, Phys. Rev. A**38**, 2588 (1988).
- [25] J. Marro, J. L. Vallés, and J. M. Gonzalez-Miranda, Phys. Rev. B**35**, 3372 (1987).
- [26] A. Achahbar and J. Marro, J. Stat. Phys. **78**, 1493 (1995).
- [27] K. Hayashi and S. Sasa, Phys. Rev. E**68**, 035104(R) (2003).
- [28] B. Widom, J. Chem. Phys. **39**, 2808 (1963).
- [29] R. Dickman, Phys. Rev. E**64**, 016124 (2001).
- [30] W. Guo and H. W. J. Blöte, Phys. Rev. E**66**, 046140 (2002).