Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Produção de entropia e comportamento crítico em
modelos irreversíveis com simetria $\mathcal{C}_{3\nu}$

Oscar Alberto Barbosa Bohórquez

Orientadora: Profa. Dra. Tânia Tomé Martins de
Castro

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física
como requisito parcial para a obtenção do título de
Doutor em Ciências

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Tânia Tomé Martins de Castro (IFUSP)

Profa. Dra. Vera Bohomoletz Henriquez (IFUSP)

Prof. Dr. Masayuki Hase (EACH)

Prof. Dr. José Roberto Drugowich (FFCLR/USP)

Prof. Dr. Roberto da Silva (UFRGS)

São Paulo, Brasil
2018

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Barbosa Bohórquez, Oscar Alberto

Produção da entropia e comportamento crítico em modelos irreversíveis com simetria C_{3v} . São Paulo, 2018.

Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Depto. de Física Geral.

Orientador: Profa. Dra. Tânia Tomé Martins de Castro
Área de Concentração: Física Estatística e Termodinâmica de Processos Irreversíveis.

Unitermos: 1. Entropia; 2. Mudança de fase; 3. Mecânica estatística clássica; 4. Física computacional.

USP/IF/SBI-052/2018

Resumo

A ênfase do trabalho recai na análise da taxa temporal de produção de entropia em sistemas de rede determinados por suas propriedades de simetria, no intuito de constituí-la como uma ferramenta paradigmática no estudo de sistemas irreversíveis. Nesse sentido, uma vez que se consegue consolidar uma definição consistente dessa grandeza para este campo, propõe-se uma abordagem estocástica para o modelamento da dinâmica dos exemplares considerados. O grupo de simetria $\mathcal{C}_{3\nu}$ descreve as propriedades de invariância em sistemas com ampla relevância em física, de maneira que resulta natural elaborar a construção dos modelos em torno a sua estrutura, mais ainda quando se pode assumir que as características de simetria, no relativo à determinação da classe de universalidade dos modelos, são condições mais relevantes que a presença do não-equilíbrio, em coerência com a conjectura de Grinstein. Aliás, o modelo de Potts de três estados também apresenta propriedades de simetria próprias daquele grupo, além de ser passível de certo rigor no seu tratamento matemático, de maneira que oferece resultados consideravelmente satisfatórios e propícios para, por comparação, analisar os sistemas que concernem neste estudo.

Assim, o procedimento tem como fim a determinação numérica da produção de entropia em sistemas com dinâmica irreversível e invariantes ante as transformações de simetria que compõem o grupo $\mathcal{C}_{3\nu}$, partindo para isso de simulações de Monte Carlo em modelos estruturados sobre redes quadradas. A determinação da produção de entropia segue a prescrição de Schnakenberg [1], fundamentada nas correntes de probabilidade que surgem no sistema como consequência da violação da reversibilidade microscópica; a qual, por sua vez, estabelece a necessidade para os sistemas em equilíbrio de que todas as sequências cíclicas possíveis entre estados consecutivos sejam percorridas com igualdade de probabilidade num sentido quanto no inverso.

Como uma segunda instância deste trabalho, também foram estudadas as propriedades de escalabilidade apresentadas por estos modelos durante seus primeiros instantes de evolução, isso, a partir da determinação numérica dos expoentes dinâmicos e sua caracterização dentro do marco teórico conhecido como “*short time scaling*” [2]. Nesse sentido foram consideradas algumas das prescrições concernentes que tem apresentado melhor desempenho nos últimos anos. O observado mostra um comportamento coerente com a satisfação do que implicaria a conjectura de Grinstein para estes sistemas irreversíveis, indicando sua pertença à classe de universalidade do modelo de Potts de três estados, e, com isso, reafirmando os resultados obtidos em relação à produção de entropia.

Abstract

This work is proposed as a study of the entropy production rate in lattice systems determined by its symmetries, looking for its consolidation as a paradigmatic tool in the area of irreversible and nonequilibrium systems. Henceforth, given the actual possibility of defining this quantity on that field, a stochastic perspective is adopted for modeling the dynamics of the considered systems. The $\mathcal{C}_{3\nu}$ symmetry group describes the invariance properties of a wide range of physical systems, hence it results sensitive building the models to be dealt in accordance with its intrinsic characteristics, even more when it comes to be just fair, at the sight of the previous available analysis as well of the Grinstein conjecture, considering the invariance properties of systems as a more relevant factor than the reversibility conditions in what concerns the establishment of its universality class. The three states Potts model, indeed, shares its symmetry characteristics with those owned by the elements of the referred group and, also, concerning it there is a considerable amount of well confirmed information, becoming suitable for contrasting the results obtained.

Henceforth, this work is focused on the numerical determination of the entropy production rate in irreversible systems whose invariance properties are the ones defined by the $\mathcal{C}_{3\nu}$ symmetry group, implementing for that purpose Monte Carlo simulations over square lattices models with the proper symmetries. By its own, the entropy production is determined in accordance with the Schnakenberg prescription [1]; deeply related with the probability currents emerging within irreversible systems as consequence of microscopic reversibility violation, which, in equilibrium, is imposed due to the mandatory equality between the evolution directions of all possible cyclic paths through a succession of states assumed by the system.

As a second instance of this work, the scaling properties of the studied models during the first period of its evolution, just after the microscopic scale of time, were also analyzed. Henceforth, the determination of its dynamical exponents, as well as its characterization within the context of “*short time scaling*” [2], was realized through the calculus of some quantities with proven signatures of presenting an scalable “*initial slip*”, finding strong suggestions for the models of being in the same universality class of the three state Potts model, fact coherent with the Grinstein conjecture if extended over them, but also with the observed behavior of the entropy production.

Agradecimentos

Tem muita gente a quem deveria agradecer neste espaço, tão reduzido! Muita gente do IF-USP que contribuiu direta ou indiretamente com a elaboração deste trabalho, e muitos mais ainda que contribuíram com a minha formação pessoal, pensando-o como um todo, intelectual, cognitivo, psicológico, sentimental. Mas imagino que não posso deixar de nomear explicitamente a minha família e amigos; aos professores que tive; e a todas as pessoas que fazem o IF-USP funcionar. Agradeço também à Superintendência de Assistência Social (SAS) da USP, tanto quanto à USP em si. E me refiro a estes como conjuntos indissolúveis que conformam uma estrutura institucional e um quadro de funcionários.

Agradece-se também à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes), que como fundação do Ministério da Educação (MEC) apoia e incentiva a pesquisa nas diferentes áreas do conhecimento. Mas de maneira particular a todos os contribuintes que com seu esforço sincero trabalham dia a dia para que o Brasil deixe de ser, segundo o escritor Stefan Zsweig, o país que *sempre* será o país do futuro, e comece a ser o país do presente.

Sumário

1	Introdução	1
2	Fundamentação teórica	5
2.1	Irreversibilidade	5
2.2	Equação mestra	10
2.3	O modelo de Potts	12
2.3.1	O modelo de Potts	12
2.3.2	Resultados de campo médio	13
2.3.3	Resultados exatos	15
2.3.4	Parâmetro de ordem e cumulantes	16
2.3.5	Dinâmica de tempos curtos e relações de escala	20
2.4	Grupo de simetria $\mathcal{G}_{3\nu}$	24
2.4.1	A física e as simetrias	24
2.4.2	Formalização das simetrias	25
2.4.3	Grupos pontuais	26
2.4.4	Grupos próprios	26
2.4.5	Grupos impróprios	27
3	Produção de entropia	29
3.1	Produção de entropia termodinâmica	29
3.2	Estabilidade	31
3.3	Produção de entropia associada à equação mestra	33
3.3.1	Correntes de probabilidade e observáveis físicos	33
3.3.2	A proposta de Schnakenberg	35
4	Modelos irreversíveis	39
4.1	Introdução	39
4.2	Formalização	40
4.3	Dinâmicas	42
5	Simulações	47
5.1	Modelo reversível	47
5.2	Valores limite de cumulantes	49
5.3	Modelos irreversíveis: simétrico e assimétrico	53
5.3.1	Parâmetro de ordem e cumulantes	53
5.3.2	Exponentes críticos dinâmicos	58

5.3.3	Produção de entropia	63
6	Conclusões	75
Apêndice A	Princípios de dinâmica estocástica	87
A.1	Grandezas termodinâmicas sobre trajetórias estocásticas	87
A.2	Estados estacionários	90
A.3	Da equação mestra a Fokker-Planck	91
A.4	A produção de entropia para espaços de fase contínuos	93
Apêndice B	Coeficientes de Onsager e reversibilidade	95
B.1	Relações de Onsager e a forma bilinear	95

Capítulo 1

Introdução

Este estudo visa aprofundar na compreensão da mecânica estatística dos sistemas irreversíveis e de não-equilíbrio. Apesar de ter sido uma área revisitada constantemente nas últimas décadas, a mecânica estatística de não-equilíbrio ainda carece de um método formal plenamente consolidado para abordar sistemas físicos, a diferença do equilíbrio, onde se conta com uma temperatura T bem definida que permite a construção a priori de uma distribuição de probabilidades satisfatória, tanto no relativo à dinâmica do sistema entre seus estados acessíveis, quanto ao caráter fundamental das grandezas que o descrevem. Neste regime, uma vez o sistema ultrapassa a sua fase de relaxamento e se estabelece no estado estacionário, suas características internas e as próprias das interações com o meio circundante são tais que possibilitam a definição de uma temperatura e a construção do hamiltoniano, de modo que uma distribuição de probabilidades $P(\sigma)$ à maneira de Gibbs,

$$P(\sigma) = \frac{1}{Z} e^{-\beta \mathcal{H}(\sigma)}, \quad (1.0.1)$$

$$Z = \sum_{\sigma} e^{-\beta \mathcal{H}(\sigma)}, \quad (1.0.2)$$

para os diferentes estados acessíveis σ , faz sentido como descrição das propriedades estatísticas do sistema. Nesta expressão a constante β , como é usual, é $1/k_B T$, com k_B por sua vez sendo a constante de Boltzmann, e o hamiltoniano $\mathcal{H}(\sigma)$ é uma função do estado do sistema σ . O conhecimento da distribuição de probabilidades de Gibbs (1.0.2) nos sistemas estatísticos em equilíbrio é tão valioso quanto o conhecimento do estado em si [3], pois a partir dela é possível elucidar o comportamento médio de grandezas físicas relevantes para a caracterização daqueles; de maneira tal que, uma vez conhecida, pode-se pensar que o sistema se encontra plenamente determinado. Em conjunto, isto oferece uma perspectiva física, concisa e prática, de fenômenos em áreas que vão do magnetismo e a propagação de calor até a hidrodinâmica e a informação quântica, ainda chegando em temas com interesse não exclusivo à física como disciplina.

Contudo, não são poucos os casos suscetíveis de estudo físico para os quais a hipótese de equilíbrio acaba sendo sumamente inapropriada, pois implicaria desprezar interações fundamentais e paradigmáticas dos sistemas. Aliás, uma vez se assumem as

condições próprias dos sistemas em equilíbrio, estas não permitem explicar uma parte fundamental dos fenômenos físicos bastante usuais, e até as consequências da interação dos seres vivos com o universo geraria paradoxos difíceis de evadir. Talvez não seja extravagante pensar que a consolidação de uma teoria física que descreva, do ponto de vista termodinâmico, o papel dos seres vivos no universo, depende fortemente da compreensão dos fenômenos longe do equilíbrio [4].

Como Glansdorff e Prigogine [5] assinalam não deixa de ser curioso que a formulação da segunda lei da termodinâmica e a lei de evolução das espécies, que a um olhar sem o cuidado suficiente poderiam parecer como, a uma, estabelecendo a degeneração da composição estrutural dos sistemas, e, a outra, postulando um enriquecimento da complexidade das estruturas biológicas, tivesse acontecido relativamente num transcurso de tempo tão curto; talvez introduzindo, cada uma no seu âmbito respetivo, pela primeira vez a noção de um sentido preferencial do decorrer do tempo nas ciências naturais, de maneira que por primeira vez se pensava aos seres vivos como elementos sujeitos à evolução do universo. Entretanto, introduzindo também um dilema cujo desenvolvimento ainda não se pode considerar satisfeito, pois, naquele mesmo olhar ingênuo, pareceriam indicar a existência de uma dicotomia entre os sistemas biológicos e os físicos.

Uma maneira coerente de introduzir aos seres vivos dentro da estrutura geral da física e ainda conservar a ampla generalidade da segunda lei da termodinâmica, de modo que a falsa dicotomia que se abriu com as primeiras formas de entender a evolução em cada um desses campos pudesse ser saldada, é entender realmente o que acontece além do limite de validade da teoria termodinâmica de equilíbrio. De fato, os resultados parecem demonstrar [5] que assim como perto do equilíbrio a evolução dos sistemas está caracterizada pela degeneração das estruturas, fora desse domínio se pode apresentar o contrário. Desse modo, a característica fundamental dos sistemas biológicos, do ponto de vista termodinâmico, seria a manutenção de uma certa distância dos sistemas em relação ao equilíbrio.

De maneira geral, a carência de equilíbrio se pode pensar como dada principalmente devido a três razões diferentes, cada uma das quais justificaria a ausência de equilíbrio num conjunto de sistemas [6]. Sistemas que no estado natural satisfazem as condições de equilíbrio, que contam com um hamiltoniano e uma energia livre, mas que foram preparados de maneira especial no intuito de forçar um afastamento temporário a partir do equilíbrio. No entanto, a dinâmica deles é regulada em forma estrita pela ação do hamiltoniano, com o qual sua tendência natural será o restabelecimento do equilíbrio; processo cuja observação conforma a principal interesse em seu estudo. Outra possibilidade para forçar o não-equilíbrio é a modificação do hamiltoniano de um sistema originalmente em equilíbrio; talvez, à maneira de uma perturbação naquele. Isso pode determinar a definição de um sistema que estaria em equilíbrio de não ser pela ação da força externa, no qual pode dar-se o aparecimento de fenômenos vinculados ao caos clássico. Entre estes também cabem os sistemas sob a ação de varias dinâmicas em competição, que podem satisfazer uma certa reversibilidade de caráter local. Por último se destacam os sistemas intrinsecamente fora do equilíbrio, irreversíveis em termos gerais, que não podem ser pensados como se contassem com outros análogos em equilíbrio; todo o contrario, seria mais cor-

reto afirmar que as condições que estabelecem o equilíbrio nos sistemas são casos particulares daqueles.

De qualquer maneira, se bem a física estatística e a termodinâmica constituem, cada uma com as suas próprias possibilidades e alcances, formalismos de uma vasta generalidade, o que lhes permite abordar com pertinência sistemas de índole muito diferente, tratar em seus termos sistemas de não-equilíbrio ainda se pode considerar um desafio com muitas frentes a serem resolvidas, tornando-se em campos da física que não se podem considerar completos, mas com uma ampla potencialidade.

A mecânica estatística, em geral, surge em grande parte devido à necessidade que para a física significa poder contar com uma explicação articulada entre o observado no nível macroscópico e o que se postula para os processos microscópicos, e que, do mesmo modo, faz uma descrição do comportamento dos constituintes fundamentais dos sistemas. Isso, no caso dos sistemas de não-equilíbrio, poderia concretizar-se no nível microscópico como um suporte para a emergência de fenômenos como a auto-organização e a formação de padrões, pois estes são entendidos como produto das instabilidades que se apresentam no estado estacionário destes sistemas, que é o estado que se estabelece durante a evolução temporal, em seguida do evanescimento das particularidades impressas no sistema durante os primeiros instantes do tempo, devido ao influxo causado pelas condições iniciais de preparação. Com isto, a dinâmica se desprende da sua dependência temporal. Contudo, como primeira instância, a mecânica estatística de não-equilíbrio visa recuperar os objetivos e avanços da sua contrapartida no equilíbrio [3], para desse modo, uma vez com isto, gerar a possibilidade de consolidar um marco teórico coerente com um alcance além dos desenvolvimentos prévios, contribuindo para a compreensão física do universo. É por isso que o estudo a través de considerações mecânico-estatísticas, aliás que possuam com a termodinâmica um vínculo explícito, para tratar sistemas de não-equilíbrio se converte numa questão sumamente relevante para física.

Os estudos feitos em sistemas irreversíveis tem enriquecido o conceito de classe de universalidade, estendendo-a aos sistemas de não-equilíbrio, de maneira que a noção geral proveniente da mecânica estatística segundo a qual a ampla diversidade de sistemas que podem ser abrangidos por seu estudo é reduzível a só alguns grupos cujos elementos contam com características semelhantes, é mantida também nesses sistemas.

Isto está de acordo com a conjectura de Grinstein [7], segundo a qual, a classe de universalidade de um sistema é determinada por fatores como as simetrias que lhe são próprias, deixando de lado características como as propriedades de reversibilidade da dinâmica. Entretanto, deve-se salientar que isso é só válido para sistemas de não-equilíbrio com certas particularidades, como são o fato de compartilhar uma certa estrutura básica com algum outro em equilíbrio, e não possuir estados absorventes. Desse modo, é esperado que, para esses sistemas específicos, a ausência de equilíbrio, ou, a não reversibilidade das transições entre estados microscópicos, não altere o comportamento crítico do sistema [8].

A proposta deste trabalho é um estudo da produção de entropia, que, de maneira geral, é um conceito cuja origem se poderia rastrear até os enunciado das leis da

termodinâmica, mas sua grande potencialidade como ferramenta para o estudo de sistemas irreversíveis teve de esperar mais de um século, até depois dos primeiros trabalhos visados em aprofundar nessa área particular da física, a meados do século passado, em ser explorada. Sua relação com os fenômenos críticos é ainda mais recente, mas suas propriedades de criticalidade e leis de escala já foram consideradas algumas vezes, e mediante diferentes abordagens [8, 9], para o estudo de classes de universalidade em sistemas irreversíveis e de não-equilíbrio. Aliás, a produção de entropia resolve em grande parte a carência de uma grandeza suscetível aos fenômenos críticos nos sistemas irreversíveis que, ao mesmo tempo, possua uma estrutura capaz de apreender características fundamentais dos constituintes mínimos destes, e assim poder refletir um comportamento que expresse em forma macroscópica e tangível a possível ausência de equilíbrio no colo dos modelos considerados, permitindo assim a elaboração de descrições quantitativas dos objetos sob análise.

Concretamente, é precisamente no intuito de conhecer melhor a relação existente entre a produção de entropia e os fenômenos críticos que se propõe este trabalho, deixando o foco sobre os sinais que da criticalidade dos sistemas de não-equilíbrio aquela oferece. Isso é feito partindo das interações entre as componentes elementares dos sistemas, mediante uma descrição qualitativa das correntes de probabilidade entre estados a partir das quais é construída a produção de entropia. Em perspectiva, numa abordagem estatística focada nos constituintes básicos do sistema, busca-se realizar um estudo da produção de entropia em relação à criticalidade em modelos de rede estocásticos e markovianos, com a finalidade de complementar o conhecimento em torno das instabilidades nos sistemas de não-equilíbrio, e esclarecer o conceito de classe de universalidade neles.

Capítulo 2

Fundamentação teórica

2.1 Irreversibilidade

A dificuldade para achar um hamiltoniano –ou impossibilidade, quando menos em termos práticos– nos modelos estatísticos de sistemas termodinâmicos, faz focar a análise da dinâmica do sistema sobre suas taxas de transição $W(\sigma, \sigma')$ entre configurações ou estados microscópicos σ, σ' . Assim, W representa a frequência com a qual a transição do estado σ' para o σ acontece. Isso quer dizer que as taxas W definem e determinam as características dinâmicas do sistema; a maneira como ele se comporta no tempo; se bem se deve salientar que as taxas de transição somente adquirirão essa forma quando a evolução no tempo do sistema se possa considerar markoviana, pois se está desprezando na transição a influência todos os estados prévios ao imediatamente anterior.

Sendo a dinâmica definida mediante regras locais de evolução, em geral, estados consecutivos do sistema mantêm uma certa correlação entre eles, que vai decaindo no tempo segundo é caracterizado pelo expoente crítico dinâmico z . Por isso, nos primeiros instantes de tempo as configurações adotadas pelo sistema levarão a marca do estado particular inicial com o qual começou a evolução temporal, e pouca informação se lhe pode extrair às grandezas físicas em relação à interação entre a dinâmica imposta e as características fundamentais do sistema. Portanto, as distribuições de probabilidade $P(\sigma, t)$ associadas aos estados nos tempos iniciais vão ser em geral diferentes da distribuição adotada depois do sistema ter ultrapassado esse período de relaxação e atingido o estado estacionário, caracterizado pela distribuição $P(\sigma)$.

Nesse ponto se pode pensar em diferentes perguntas em relação às distribuições de estados, todas muito pertinentes, e se se quiser aprofundar nelas é possível consultar alguma das opções que a vasta literatura sobre o tema oferece, como, por exemplo [10]. Contudo, não é a ideia do texto presente examiná-las, e assim, o único que vai-se dizer é que sendo as taxas de transição regras que se impõem sobre a evolução temporal do sistemas, são suas características as que levam este a comportarse da

maneira em que o faz, determinando assim a validade de proposições como

$$\lim_{t \rightarrow \infty} P(\sigma, t) = P(\sigma), \quad (2.1.1)$$

que nem sempre é satisfeita, assim como se $P(\sigma)$ corresponde a um sistema em equilíbrio ou não.

Sistemas em equilíbrio, e no estado estacionário, cujas regras dinâmicas determinem sempre a mesma probabilidade para a transição entre dois estados quaisquer, satisfazem a condição chamada *balanceamento detalhado*, sendo esta um caso particular de uma condição mais geral de *balanceamento*, que se pode escrever como

$$W(\sigma, \sigma')P(\sigma') - W(\sigma', \sigma)P(\sigma) = 0, \quad \forall(\sigma, \sigma') \quad (2.1.2)$$

e segundo a qual é possível expressar, nesses casos, a distribuição de probabilidades estacionária mediante uma razão entre as taxas de transição; ou, o que é o mesmo, que para esses sistemas uma vez se conheçam as taxas é possível também achar a distribuição estacionária de probabilidade, a qual, valha-o dizer, para sistemas acoplados a um reservatório térmico corresponde à distribuição de probabilidades canônica de Boltzmann-Gibbs; isto é, é uma distribuição de probabilidade para sistemas em equilíbrio.

O balanceamento detalhado está intimamente relacionado com a *reversibilidade microscópica*, que expressa uma condição segundo a qual as probabilidades de ocorrência no sistema de um percurso cíclico composto por um número arbitrário de estados consecutivos, tanto num sentido quanto no seu inverso, serão iguais [11, 12]; isto é, nos termos introduzidos, que a probabilidade de fazer o percurso $\sigma \rightarrow \sigma' \rightarrow \sigma'' \rightarrow \sigma$, sendo σ , σ' , σ'' estados do sistema, é a mesma que para o percurso inverso $\sigma'' \rightarrow \sigma' \rightarrow \sigma \rightarrow \sigma''$, e isto para quaisquer três ou mais estados acessíveis do espaço de fase. Pode-se escrever, então,

$$W(\sigma, \sigma'')W(\sigma'', \sigma')W(\sigma', \sigma)P(\sigma) = W(\sigma, \sigma')W(\sigma', \sigma'')W(\sigma'', \sigma)P(\sigma), \quad (2.1.3)$$

ou, ainda

$$W(\sigma, \sigma'')W(\sigma'', \sigma')W(\sigma', \sigma) = W(\sigma, \sigma')W(\sigma', \sigma'')W(\sigma'', \sigma), \quad (2.1.4)$$

sendo essa uma expressão importante, posto que significa poder comprovar a reversibilidade microscópica de um sistema ainda sem um conhecimento prévio da distribuição estacionária de probabilidades. Aliás, não é difícil perceber que existe uma relação biunívoca entre a reversibilidade microscópica e o balanceamento detalhado, o qual, como se discutiu, define a distribuição de probabilidades própria do equilíbrio, e assim, de uma ou outra maneira, o equilíbrio envolve a reversibilidade microscópica e vice-versa. Visto de outra perspectiva, no estado estacionário, um sistema irreversível é por sua vez um sistema que não satisfaz o balanceamento detalhado, e, portanto, um sistema de não-equilíbrio [11].

Uma maneira de entender a relação entre a reversibilidade microscópica e o equilíbrio é constatando a construção da probabilidade estacionária a partir dos *caminhos*

probabilísticos, isto é, da probabilidade do sistema seguir um percurso entre dois estados determinados, entendendo-a como o produto de todas as probabilidades de transição entre a sequência de estados que compõem o trajeto, como no caso da equação (2.1.4), na qual se expressa por meio das taxas de transição a probabilidade do percurso $\sigma \rightarrow \sigma' \rightarrow \sigma'' \rightarrow \sigma$, tanto quanto seu inverso. Seguindo a formulação esboçada por Zia e Schmittmann [11], denotando aquele ciclo entre estados como $\mathcal{L}_n^\alpha$, para de alguma maneira indicar de uma parte o estado sobre o qual recai o ciclo, diga-se n , e da outra, mediante α , o trajeto como tal, assim como o produto das taxas nesse percurso como $\mathcal{W}(\mathcal{L}_n^\alpha)$, repara-se que o balanceamento detalhado adquire, em termos deles, a forma

$$\mathcal{W}(\mathcal{L}_n^\alpha) = \mathcal{W}(\tilde{\mathcal{L}}_n^\alpha), \quad (2.1.5)$$

com $\tilde{\mathcal{L}}_n^\alpha$ pretendendo indicar o mesmo trajeto cíclico $\mathcal{L}_n^\alpha$ entre estados, mas no sentido inverso.

Qualquer ciclo entre estados é factível de ser dividido em dois segmentos, cada um para antes e depois de algum estado determinado, pense-se n' ; com isso, o balanceamento detalhado na forma da equação (2.1.5) pode ser igualmente separado em quatro fatores, contando os que se referem ao percurso inverso. Arranjando os fatores dessa equação segundo

$$\frac{\mathcal{W}(\mathcal{T}_{n'n})}{\mathcal{W}(\mathcal{T}_{nn'})} = \frac{\mathcal{W}(\tilde{\mathcal{T}}_{n'n})}{\mathcal{W}(\tilde{\mathcal{T}}_{nn'})}, \quad (2.1.6)$$

denotando com $\mathcal{T}_{nn'}$ um trajeto de estados com início em n' e finalização em n , de modo que $\tilde{\mathcal{T}}_{nn'}$ seria um semelhante a esse, com iguais início e fim, mas que no entanto passa por intermediários diferentes, percebe-se que uma das consequências do balanceamento detalhado é a independência da razão

$$\frac{\mathcal{W}(\mathcal{T}_{n'n})}{\mathcal{W}(\mathcal{T}_{nn'})} \quad (2.1.7)$$

nos estados intermédios que conformam o trajeto entre os correspondentes n e n' . Dada a dita independência, é ainda possível selecionar um estado de referência arbitrário $\circ$, de maneira que

$$\varphi_{n\circ} = \ln \left[\frac{\mathcal{W}(\mathcal{T}_{n\circ})}{\mathcal{W}(\mathcal{T}_{\circ n})} \right] \quad (2.1.8)$$

poderia desempenhar o papel de um potencial. Este potencial pode ser utilizado para construir a distribuição estacionária de probabilidade relativa aos sistemas reversíveis, à maneira

$$\mathcal{P}^s(\sigma_n) \propto e^{-\varphi_{n\circ}}. \quad (2.1.9)$$

Em [11] Zia e Schmittmann, seguindo a proposta de Schnakenberg em [1], usam um esquema baseado em grafos –semelhante a teoria para a análise de circuitos elétricos desenvolvida por Kirchhoff– para mostrar como a violação do balanceamento detalhado (Eq. (2.1.2)) pode ser pensada em si própria, como o aparecimento no sistema de *correntes de probabilidade*; isto é, passa a definir-se

$$K(\sigma, \sigma', t) = W(\sigma, \sigma')P(\sigma', t) - W(\sigma', \sigma)P(\sigma, t) \quad (2.1.10)$$

como uma corrente de probabilidade, a qual, aliás, pode fazer-se independente do tempo, adquirindo assim um caráter estacionário. Dessa maneira, a existência de correntes estacionárias não nulas –permita-se a ênfase– redundante em que a razão da equação (2.1.7) é tal que impede a definição de um potencial à maneira de (2.1.9). Porém, como se mostra em [13], nos sistemas irreversíveis é ainda possível definir por meio do logaritmo de (2.1.7) um *funcional de ação* –originalmente “*action functional*”–, cuja existência está intimamente relacionada à presença de processos dinâmicos irreversíveis. Para isso as correntes de probabilidade estacionárias se escrevem de maneira que resulte fácil enxergar sua relação com as características de reversibilidade do sistema, uma vez que as distribuições de probabilidades possam ser escritas como (2.1.9).

Na sua proposta, a distribuição de probabilidades estacionária é determinada a partir do conhecimento, tanto das taxas de transição entre estados, quanto de todas as possíveis maneiras em que o sistema pode realizar percursos entre estados sem incluir trajetos cíclicos (chamando-lhes de t_α , e α variando entre 1 e N^{N-2} , com N sendo o número de estados acessíveis); mas, aliás, contando ainda com a possibilidade de discernir, de entre todos os trajetos, a todos aqueles que conformam um grupo, devido ao fato de que em cada um o sentido das transições está direcionado em forma tal que, para um estado qualquer, existe sempre um caminho (independentemente de se a taxa relacionada com algum segmento fosse nula) que o leve posteriormente a alcançar um outro arbitrário mas fixo, diga-se σ_n . Com isso, a expressão dessa grandeza adquire a forma

$$P^s(\sigma_n, t) = \mathcal{Z}^{-1} \sum_{\alpha} U(t_{\alpha(n)}), \quad (2.1.11)$$

onde o subíndice n denota igualmente o estado σ_n . Na expressão (2.1.11) $U(t_{\alpha(n)})$ visa indicar o produto das taxas do caminho probabilístico $t_{\alpha(n)}$, no qual as transições apontam para o estado σ_n ; de maneira que a soma percorre todos os diferentes caminhos endereçados para este mesmo. Por sua vez, o fator de normalização é uma grandeza da forma

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{\sigma_n\}} \sum_{\alpha} U(t_{\alpha(n)}). \quad (2.1.12)$$

Conhecendo já a expressão que toma a distribuição de probabilidade em termos dos produtos entre as taxas pertencentes aos diferentes caminhos, é possível agora escrever nos mesmos termos as correntes estacionárias de probabilidade. No entanto, talvez primeiro seja útil assinalar que, para o mesmo caminho probabilístico, as únicas taxas que mudam entre se estiver endereçado para o estado σ_n ou σ_m , são aquelas que intervêm diretamente na ligação entre estes dois estados, já que o resto chega neles através de outros trajetos que não as concernem. Sendo assim, os produtos de taxas por caminhos se podem descompor segundo

$$U(t_{\alpha(n)}) = \mathcal{W}(\mathcal{T}_{nm}) \mathcal{R}(t_{\alpha(nm)}), \quad (2.1.13)$$

onde aparece, de uma parte, os produtos $\mathcal{W}$ das taxas que intervêm no trajeto entre os dois estados que concernem ao caso, junto com os produtos $\mathcal{R}$ daquelas outras que chegam por sua conta, da outra. (No segundo fator se faz necessário especificar

no trajeto $t_{\alpha(nm)}$ os dois estados σ_n, σ_m , por igual, pois se deve levar em conta que o trajeto que os liga diretamente está se desconsiderando.) Nos termos que aparecem na equação (2.1.13), o que se quis dizer é que, dado o caminho probabilístico t_α , as diferenças entre $U(t_{\alpha(n)})$ e $U(t_{\alpha(m)})$ recaem todas nos fatores $\mathcal{W}$, bem seja para $\mathcal{T}_{nm}$ ou $\mathcal{T}_{mn}$, de maneira que os $\mathcal{R}(t_{\alpha(nm)})$ podem ser fatorizados na expressão da corrente estacionária, com o qual esta se tornaria

$$K^s(\sigma_n, \sigma_m) = \mathcal{Z}^{-1} \sum_{\alpha} [W(\sigma_n \sigma_m) \mathcal{W}(\mathcal{T}_{mn}) - W(\sigma_m \sigma_n) \mathcal{W}(\mathcal{T}_{nm})] \mathcal{R}(t_{\alpha(nm)}) \quad (2.1.14)$$

$$= \mathcal{Z}^{-1} \sum_{\alpha} [\mathcal{W}(\mathcal{L}_n) - \mathcal{W}(\mathcal{L}_m)] \mathcal{R}(t_{\alpha(nm)}), \quad (2.1.15)$$

justificando-se o último passo devido a que o produto entre as taxas de transição W em cada um dos termos desta expressão, acaba fechando em modo cíclico os segmentos t_α de enlace respectivo nos estados n e m .

Indo um pouco mais longe, em [11] Zia e Schmittmann destacam também o fato de que a probabilidade estacionária na expressão (2.1.11), para aqueles casos em que o balanceamento detalhado é satisfeito, condiz com a forma funcional em (2.1.9) para essa mesma grandeza sob as condições mencionadas.

Além de uma compreensão mais própria no relativo às correntes de probabilidade (quando menos em sua versão estacionária), em termos concretos a expressão (2.1.15) permite entender a relação entre estas e as características do sistema em quanto sua reversibilidade, pois deixa ver em forma clara que quando o balanceamento detalhado é satisfeito aquelas não de ser nulas, contrário ao que aconteceria, salvo casos patológicos, quando não fosse desse modo. Isso quer dizer, de uma parte, que a existência das correntes só pode decorrer de uma dinâmica que possa ser modelada mediante taxas de transição entre estados não regidas pelo balanceamento detalhado; ou, da outra, que para a maioria dos casos o comportamento irreversível dos sistemas poderá ser considerado como consequente à presença de correntes de probabilidade estacionárias no sistema. Lembrando sempre que ainda existe a possibilidade de sistemas em que, bem sendo irreversíveis, as correntes estacionárias, entre todas ou por grupos, se eliminam entre si –apesar da dificuldade. Contudo, no que a este trabalho repeita, esses casos permanecerão fora do escopo.

Esse vínculo entre a irreversibilidade e a não satisfação do balanceamento detalhado, também pode ser entendido dentro do âmbito temporal em si, pois como se mostra em [14] utilizando de maneira explícita uma transformação em que o sentido do tempo é invertido em tudo o que concerne às distribuições de probabilidade, o balanceamento detalhado é uma maneira de expressar a invariância dos sistemas diante este tipo de alterações. Com isso, resulta ser possível também afirmar que o aparecimento de correntes de probabilidade estacionárias não nulas no sistema é um fenômeno decorrente da assimetria envolvida no sentido de evolução temporal, que apresenta o sistema através da distribuição de probabilidades que o representa.

2.2 Equação mestra

Dadas as características estatísticas da abordagem escolhida neste estudo, o cálculo das grandezas físicas relevantes na descrição do sistema só pode ser entendido como médias realizadas sobre as diferentes configurações atingidas, e assim, entender a dinâmica implica entender o desenvolvimento no tempo da distribuição de probabilidades, a qual, para um contínuo de valores de t , o tempo, pode-se assumir como regida pela equação mestra, como se descreve a continuação.

Assumindo configurações discretas que são adotadas pelo sistema de maneira estocástica e markoviana com passos de tempo τ , embebidos dentro do fluxo geral, e num sistema ergódico, uma dada sequência de configurações $\sigma_0, \sigma_1, \dots, \sigma_{N+1}$ entre os tempos 0 e $N + 1$ é representada pela distribuição conjunta

$$\mathcal{P}_{N+1}(\sigma_0, \sigma_1, \dots, \sigma_{N+1}). \quad (2.2.1)$$

Somando sobre todas as $\{\sigma_i\}_{i=1}^N$ obtém-se a probabilidade de ter o estado σ_{N+1} no tempo $N + 1$, $\mathcal{P}_{N+1}(\sigma_{N+1})$, que é uma probabilidade marginal da probabilidade conjunta em (2.2.1). Isto é,

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{N+1}(\sigma_{N+1}) &= \sum_{\sigma_N} \cdots \sum_{\sigma_0} \mathcal{P}_{N+1}(\sigma_0, \dots, \sigma_{N+1}) \\ &= \sum_{\sigma_N} \cdots \sum_{\sigma_0} T(\sigma_{N+1}, \sigma_N) \mathcal{P}_N(\sigma_0, \dots, \sigma_N), \end{aligned} \quad (2.2.2)$$

fazendo de $T(\sigma_{N+1}, \sigma_N)$ uma probabilidade condicional independente do tempo, de obter o estado σ_{N+1} uma vez se tem certeza da presença do σ_N no instante de tempo anterior. O passo da segunda linha na equação (2.2.2) se pode seguir fazendo para os N estados até obter por fim um fator multiplicativo só com $\mathcal{P}_0(\sigma_0)$. Depois é possível fazer as somas para resultar com

$$\mathcal{P}_{N+1}(\sigma_{N+1}) = \sum_{\sigma_N} T(\sigma_{N+1}, \sigma_N) \mathcal{P}_N(\sigma_N). \quad (2.2.3)$$

Construindo uma matriz $\mathbf{T}$ a partir de um arranjo dos termos $T(\sigma_{N+1}, \sigma_N)$, em forma matricial, a expressão (2.2.3) pode ser escrita como

$$\mathbf{P}_{N+1} = \mathbf{T}^{N+1} \mathbf{P}_0, \quad (2.2.4)$$

que define a matriz estocástica $\mathbf{T}$, com elementos $T_{nm} = T(\sigma_n, \sigma_m) \geq 0$, e onde as probabilidades para um mesmo valor do tempo de todas as configurações são entendidas como formando um vetor coluna, que na expressão (2.2.4) anterior corresponde com $\mathbf{P}_0$. Para a componente n de $\mathbf{P}_\ell$, a equação (2.2.4) se pode escrever como

$$P_n^\ell = \sum_m (T^\ell)_{nm} P_m^0. \quad (2.2.5)$$

Uma vez se entende $\mathbf{T}$ como a matriz de probabilidades de transição entre estados, conhecida como matriz estocástica, compreende-se que os elementos da diagonal oferecem uma dada liberdade de definição, e assim, faz-se

$$T(\sigma_n, \sigma_n) = 1 - \tau\Omega(n), \quad (2.2.6)$$

do qual, levando em conta o caráter de probabilidades das $T(\sigma_n, \sigma_m)$, segue-se

$$\begin{aligned}\Omega(m) &= \sum_{n \neq m} \frac{1}{\tau} T(\sigma_n, \sigma_m) \\ &= \sum_{n \neq m} W(\sigma_n, \sigma_m),\end{aligned}\tag{2.2.7}$$

introduzindo a taxas de probabilidade de transição entre estados $W(\sigma_n, \sigma_m)$, que expressam a frequência com a qual acontece uma mudança do estado σ_m para o σ_n , e as quais também podem ser dispostas em forma de um arranjo matricial com elementos W_{nm} . Assim, de (2.2.5) e (2.2.6), com (2.2.7), tem-se

$$\begin{aligned}P_n^l &= \sum_m T_{nm} P_m^{l-1} \Rightarrow \\ P_n^l &= P_n^{l-1} - \tau \Omega(n) P_n^{l-1} + \sum_{m(\neq n)} T_{nm} P_m^{l-1} \Rightarrow \\ \frac{P_n^l - P_n^{l-1}}{\tau} &= \sum_{m(\neq n)} (W_{nm} P_m^{l-1} - W_{mn} P_n^{l-1}),\end{aligned}\tag{2.2.8}$$

com o qual, tomando o limite ao contínuo, finalmente obtêm-se

$$\frac{d}{dt} P(\sigma_n, t) = \sum_{m(\neq n)} [W(\sigma_n, \sigma_m) P(\sigma_m, t) - W(\sigma_m, \sigma_n) P(\sigma_n, t)],\tag{2.2.9}$$

que se conhece como equação mestra, entrelaçando as características das taxas de transição, e com elas da dinâmica em si, com o desenvolvimento no tempo da distribuição de probabilidades, e, de outra parte, evidencia assim mesmo a importância que a reversibilidade tem dentro desse processo. Em termos da equação mestra, um sistema que satisfaça a reversibilidade microscópica –e o balance detalhado–, é um sistema que satisfaz

$$\frac{d}{dt} P(\sigma_n, t) = 0,\tag{2.2.10}$$

pois cada um dos termos na soma de (2.2.9) se faz nulo. Ainda assim, deve-se levar em conta a existência da distribuição estacionária $P^s(\sigma)$, que também funciona como solução da equação (2.2.10). Propriamente dito, a solução estacionária é para a qual se satisfaz

$$\lim_{t \rightarrow \infty} P(\sigma, t) = P^s(\sigma),\tag{2.2.11}$$

a qual sempre será unívoca para sistemas que satisfaçam a hipótese ergódica. Definindo $\mathbf{W}$ como a matriz cujos elementos correspondem às taxas de transição $W(\sigma, \sigma')$, i.e., $(\mathbf{W})_{\sigma\sigma'} = W(\sigma, \sigma')$, pode-se estabelecer a solução estacionária como o vetor próprio pela direita de $\mathbf{W}$ com autovalor zero.

A equação mestra também determina o comportamento temporal das médias de funções $f = f(\sigma)$, já que, segundo a equação (2.2.9), tem-se

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} \langle f(\sigma) \rangle &= \sum_{\sigma} f(\sigma) \frac{dP(\sigma, t)}{dt} \\ &= \sum_{\sigma} \sum_{\sigma'} f(\sigma) [W(\sigma, \sigma') P(\sigma', t) - W(\sigma', \sigma) P(\sigma, t)].\end{aligned}\tag{2.2.12}$$

2.3 O modelo de Potts

2.3.1 O modelo de Potts

O modelo de Potts conta com uma grande importância dentro da área das transições de fase e do tratamento matemático de modelos de rede, e é comumente utilizado para fazer testes de modelos com índole bastante diversa, já que, dependendo da ótica da qual se lhe observe, possui características que fazem dele um modelo de uma grande versatilidade, cujos resultados são significativos em diferentes áreas dentro da física e da matemática.

Originalmente, a meados do século passado, foi pensado como uma generalização para um número maior de estados (q) do modelo de Ising, de forma tal que agora as variáveis pudessem adotar outros valores além de $-1/2, 1/2$. Se bem naquela época não se viu contornado por uma grande atenção, com o transcorrer do tempo tem mostrado dispor de uma complexidade tal como para virar foco de diversos estudos relacionados com os fenômenos críticos. Para o que segue, seguirá-se de perto o artigo de revisão de F. Wu [15].

Apesar de não saber inicialmente que sistemas poderiam oferecer uma contrapartida experimental e poder tirar o modelo do papel, não tardou demasiado e já na década dos setenta se contava com alguns exemplos. Assim, por citar alguns, em [16] se estuda a transição de fase que acontece no NaN_3 , emulando um modelo em três dimensões e $q = 3$. Para modelos bidimensionais, no fim dos setenta, como se mostra em [17], encontrou-se que modelos de mono-camadas absorvidas nas superfícies de cristais podiam, dependendo das substâncias envolvidas, servir como a realização fatual para diversos valores de q do modelo de Potts.

Yeomans em [18], seguindo [19], propõe para $q = 3$ um sistema conformado por cripton absorvido por grafite, explicando que a rede hexagonal do grafite compõe com cada hexágono um lugar ideal para os átomos de cripton se acomodarem, mas, que uma vez um daqueles é ocupado, estes são tão grandes que impedem a acomodação de outros nos hexágonos vizinhos, e assim, ao reparar numa boa porção do grafite, o que se tem é uma rede triangular composta pelos átomos de cripton. Agora, levando em conta que três hexágonos vizinhos equivaleriam a três possibilidades mutuamente excludentes de acomodação, cada uma possibilitando uma rede triangular diferente, percebe-se que se tem uma rede regular de sítios com variáveis na possibilidade de adotar três estados diferentes, dependendo da rede triangular à que pertençam. Outros trabalhos utilizaram outros elementos, mas de igual modo seguindo a linha de mono-camadas; como em [20], que se utilizou ^4He com grafite.

Sendo entendido como uma generalização do modelo de Ising, o modelo de Potts assumia já não somente dois, mas deixava a possibilidade de ter um número q arbitrário de estados com direções igualmente espaçadas no círculo unitário. Restringindo o raio das interações entre os spins aos vizinhos mais próximos, pode se definir o modelo ferromagnético mediante um hamiltoniano geral da forma

$$\mathcal{H} = - \sum_{(n,m)} \mathcal{J}(\theta_{nm}), \quad (2.3.1)$$

onde $\mathcal{J}$ é uma função que depende de θ_{nm} , o ângulo que um dos spins faz em relação ao outro; e a soma percorre todos os pares de primeiros vizinhos.

O modelo talvez mais amplamente discutido usa

$$\mathcal{H} = -J \sum_{(n,m)} \delta(\theta_{nm}), \quad (2.3.2)$$

com δ sendo a delta de Kronecker, e, que, enumerando entre 0 e N os estados σ , também pode ser definido da forma

$$\mathcal{H} = -J \sum_{(n,m)} \delta(\sigma_n, \sigma_m), \quad (2.3.3)$$

assumindo a existência de algum sistema de unidades naturais.

2.3.2 Resultados de campo médio

Quando se pensa no modelo de Potts como tal, talvez não seja errado assumir que sua análise utiliza como parâmetros preferentemente o número de estados q e a dimensão d . Assim, uma vez se sabe que a solução de campo médio apresenta uma transição de fase de primeira ordem para qualquer $q > 2$, mas, levando em conta a solução exata, segundo a qual quando $d = 2$ o mesmo tipo de transições são obtidas sempre que $q > 4$, pode-se pensar na existência de uma dimensão crítica $d_c(q)$, a partir da qual os resultados de campo médio tornam-se válidos.

Para o desenvolvimento do formalismo, considera-se que, dentro do contexto de campo médio, pensa-se numa rede de N sítios, cada um dos quais interage com o restante $N - 1$ da mesma maneira, e dessa forma se constrói o hamiltoniano

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{N} z J \sum_{(n,m)} \delta(\sigma_n, \sigma_m), \quad (2.3.4)$$

com z o número de coordenação da rede, e J uma constante que medeia a força de interação entre sítios no modelo de campo médio e no original.

Introduzindo as densidades de estados $\{r_i\}_{i=1}^q$, espera-se que seu comportamento seja da forma

$$r_0 = \frac{1}{q} [1 - (q - 1)s], \quad (2.3.5)$$

$$r_i = \frac{1}{q} (1 - s); \quad i = 1, \dots, q - 1, \quad (2.3.6)$$

determinado pelo parâmetro de ordem s , cujo valor há de ser obtido mediante considerações energéticas.

Em termos das densidades a energia livre é expressada, introduzindo β como o inverso da temperatura, segundo

$$F = \sum_n (\beta^{-1} r_n \ln r_n - \frac{1}{2} z J r_n^2), \quad (2.3.7)$$

cujá minimização caracteriza o valor de s nas equações (2.3.5) e (2.3.6), o qual será denotado como s_0 . O valor $s_0 = 0$ sempre satisfaz as equações, sendo de fato a única solução para temperaturas o suficientemente altas, contudo, existe um certo valor T_C , a partir do qual surge uma solução s_C além da anterior. Para $q = 2$ se chega na mesma condição do modelo de Ising, $zJ\beta_C = 2$, $\beta_C \propto 1/T_C$, obtendo por sua vez $s_c = s_0 = 0$, o qual se segue como consequência de uma transição de fase contínua. Porém, para valores maiores de q , $s_C > 0$, sendo esta uma indicação de que sistemas com $q > 2$ passam por transições de fase descontínuas.

Por último, vale a pena salientar brevemente o vínculo que existe entre o modelo de Potts e outros que são igualmente motivo de constante pesquisa na física estatística, e o qual somente é possível estabelecer devido a ampla generalidade com que aquele é definido. Entre esses se encontram grafos e redes de resistências, mas, de especial importância, resulta a possibilidade de passar do modelo de Potts aos diferentes modelos de percolação, pois em parte porque isto é fundamental tanto para o tratamento teórico do modelo quanto no desenvolvimento de alguns algoritmos de otimização de Monte Carlo, os quais são pensados no intuito de reduzirem o valor do expoente que determina, sob condições de criticalidade, a divergência do tempo de correlação entre as sucessivas configurações envolvidas no algoritmo, o qual, por sua vez, quando menos em princípio e sob certas condições, poderia significar um melhor cálculo numérico das grandezas físicas.

Essa característica do modelo de Potts foi assinalada pela primeira vez em [21], mostrando, à maneira de [22], que usando o hamiltoniano

$$\mathcal{H} = -J \sum_{(n,m)} [\delta(\sigma_n, \sigma_m) - 1], \quad (2.3.8)$$

onde J é a constante de interação, e $\delta(\sigma_n, \sigma_m)$ é a delta de Kronecker das configurações de estados σ_n e σ_m , a função de partição do modelo de Potts pode ser escrita como

$$Z = (1 - e^{\beta J}) Z'_{(uv)} + e^{\beta J} Z''_{(uv)}, \quad (2.3.9)$$

onde

$$\begin{aligned} Z'_{(uv)} &= \sum_{\sigma} \exp(H_{uv}) \delta(\sigma_u \sigma_v) \\ Z''_{(uv)} &= \sum_{\sigma} \exp(H_{uv}) = Z' + \sum_{\sigma} \exp(H_{uv}) [1 - \delta(\sigma_u \sigma_v)], \end{aligned} \quad (2.3.10)$$

são funções semelhantes à função de partição mas que envolvem alguma forma de restrição nas configurações que levam em conta, da mesma maneira que H_{uv} é uma função gerada a partir do hamiltoniano e logo excluindo deste todas as interações relacionadas com os sítios u, v . Em vista dessas restrições impostas sobre as somas, vê-se que os fatores $(1 - \exp(-\beta J))$, $\exp(-\beta J)$, podem ser pensados como probabilidades de ter ou não ligações entre os sítios, sendo estas características de um modelo de percolação. Logo isso é feito com todos os pares de sítios na rede, e em cada configuração se agrupam ligações para construir clusters com elas, chegando no resultado de [21],

$$Z = \sum_{\sigma_L} p^l (1-p)^n q^N, \quad (2.3.11)$$

tomando N como o número de clusters, l como o número de ligações, e n o número de pares sem ligação; a soma é feita sobre as configurações de ligações. Assim, partindo de uma configuração de spins, é obtido um algoritmo que emula aquele de Monte Carlo, e que satisfaz o balanceamento detalhado, conduzindo eventualmente o sistema para o equilíbrio.

Esse procedimento pode ser usado na otimização do algoritmo de Monte Carlo, e com este se podem revisitar os modelos estatísticos de redes no intuito de obter resultados mais acurados, como já têm-se feito em diversas oportunidades [23]. Contudo, o procedimento também pode ser aplicado em áreas fora da física, como o tratamento de imagens [24].

2.3.3 Resultados exatos

Restringindo-se ao campo do modelo bidimensional, e se bem não se conta com uma solução exata geral, ainda é possível falar com rigor de bastante coisa em relação ao comportamento na criticalidade do modelo de Potts. São comuns para as redes quadrada, triangular, e a conhecida como *honeycomb*, a maioria dos resultados concernentes com o comportamento crítico, por possuírem propriedades equivalentes. Assim, para as três se satisfaz o fato de apresentarem uma transição contínua sempre que $q \leq 4$ e descontínua no caso contrário [15].

Para demonstrá-lo, seguindo [25], pode aproveitar-se o vínculo já comentado entre o modelo de Potts e a percolação, no intuito de escrever a função de partição como um polinômio de Whitney, já que estes contam com solução conhecida [26]. A função de partição do modelo de Potts, $Z = \sum \exp(-\beta\mathcal{H})$, com $\mathcal{H}$ em (2.3.3), pode ser escrita como

$$Z = \sum_{\sigma} \prod_{(ij)} (1 - v\delta(\sigma_i, \sigma_j)), \quad (2.3.12)$$

e assim, considerando ligações nas arestas correspondentes a cada um dos v que resultarem do produto, a soma pode se entender como se considerasse por termos todas as possíveis maneiras em que aquelas podem ser estabelecidas numa dada rede, obtendo,

$$Z = \sum_C v^{b(C)} q^{N_C}, \quad (2.3.13)$$

assumindo $b(C)$ como o número de ligações e N_C o número de clusters que se formarem a partir delas, incluindo os sítios isolados. Essa soma, (2.3.13), já tem a forma de um polinômio de Whitney, e assim, segundo [27], para o modelo que aqui se trata pode ser resolvida entendendo os clusters como grafos compostos por arestas e vértices, para assim designar-lhe a cada uma destas uma direção com a condição de ter em cada vértice duas em sentido dele e duas no contrário, de maneira tal que surgem seis formas diferentes de *estrelas*. Feito isso em toda a rede, o modelo torna-se num modelo alternante de gelo, cuja função de partição Z_G é construída por meio de dois conjuntos de pesos estatísticos distribuídos cada um entre as diferentes estrelas, divididas por sua vez em duas subredes à modo de um tabuleiro de xadrez. Esta, se relaciona através de

$$Z = v^N Z_G \quad (2.3.14)$$

com a função de partição Z do modelo de Potts.

Os pesos que compõem a função de partição para a rede quadrada se dão em termos dos fatores

$$\operatorname{acosh}\left(\frac{q^{1/2}}{2}\right); \quad q^{-1/2}v. \quad (2.3.15)$$

Por outra parte, os conjuntos de pesos para as duas sub redes são tais que num deles aparece $q^{-1/2}v$ e no outro seu inverso, e por tanto, a função de partição é invariante ante uma mudança daquele para este. Isto, por sua vez, implica o fato de que o ponto crítico esta bem definido quer dizer que $v = q^{q/v}$, ou, o que é o mesmo, $q^{-1/2}v = 1$, valor para o qual os pesos adquirem a forma daqueles que correspondem com o *modelo F*, cuja solução pode ser encontrada em [28], e da qual se segue que o modelo de Potts no ponto crítico é solúvel e apresenta um comportamento marcadamente diferente dependendo do caráter de q em relação ao valor crítico $q_C = 4$, bem seja maior igual ou menor, devido a que para cada um dos domínios a expressão para a energia livre assume formas diferentes [25].

O conjunto de soluções definido pela assumption dos pesos estatísticos que determinam a função de partição, são na verdade somente um caso particular dentro de uma família maior, como se vê ao transformar os pesos, deixando Z_G invariante e definindo os parâmetros μ e ζ , de maneira tal que agora sejam escritos em termos de $\{\theta, \mu, \zeta\}$, segundo o qual a energia livre seria da forma $F(\theta, \mu, \zeta)$. Ao acrescentar os parâmetros se deixa a possibilidade de estudar o comportamento da energia livre em relação a q não somente na criticalidade mas na vizinhança, que é delineada por valores baixos de μ e ζ , e dessa maneira corroborar a transição encontrada no caso anterior para $q_C = 4$.

O valor $\mu = 0$ determina um conjunto restrito de soluções que é estudado em [29], onde se caracteriza o comportamento crítico do modelo, o qual para valores o suficientemente grandes de θ apresenta uma polarização não nula que desaparece subitamente para $\theta = 0$, que é $q_C = 4$. A polarização representa a derivada

$$P(\theta) = \left. \frac{\partial F}{\partial s} \right|_{s=0}, \quad (2.3.16)$$

e o seu comportamento dissímil se conclui recorrendo ao *argumento de Peierls* ([30]) num modelo de grafos que constrói uma segunda rede a partir da original.

Em forma semelhante, para o domínio regido por valores baixos de μ e de s em forma geral (como é mostrado em [25]), diversos trabalhos ([29, 31]) tem recopilado argumentos que suportam o fato segundo o qual para $\theta \in \mathbb{R}$ e diferente de zero o sistema apresenta uma polarização espontânea que desaparece para $\theta = 0$.

2.3.4 Parâmetro de ordem e cumulantes

A conjectura para sistemas com simetria “*up-down*” de Grinstein *et al.* [7], estabelece que certos sistemas mantendo em comum estas mesmas condições de simetria, aliás, possivelmente com estados acessíveis estacionários de não-equilíbrio, pertencerão à

mesma classe de universalidade, que há de ser a do modelo de Ising; isto, sempre que não existirem dentro do espaço de fase disponíveis estados absorventes. Isso gera uma inquietude em relação à relevância do caráter de reversibilidade das transições entre os estados acessíveis do sistema, em contraposição com outras de suas propriedades fundamentais (em particular, geométricas, como as simetrias) na hora de definir suas propriedades de criticalidade e, ainda, sua classe de universalidade. Como seria de esperar-se, isto deve poder observar-se tanto durante o domínio transiente da evolução temporal quanto sob condições estacionárias, como se desprende dos estudos em relação à evolução temporal para escalas de tempos curtos (feitos já desde fins da década dos 80 e começo dos 90 [2, 32], e mais recentemente e em sistemas semelhantes ao aqui considerado [33, 34]). Uma generalização para o grupo de simetria $\mathcal{C}_{3\nu}$ da conjectura de Grinstein começou a ser elaborada por Tomé *et al.* [35]; agora se pretende enriquecer esta tentativa com a inclusão do comportamento crítico da produção de entropia.

Sendo assim, além de um estudo da produção de entropia em sistemas de rede irreversíveis, este trabalho ainda pretende ser uma corroboração da conjectura de Grinstein em sistemas com simetrias mais gerais do que as envolvidas no enunciado original, de maneira que também seja mais um suporte para a elaboração do conceito de classe de universalidade em sistema de não-equilíbrio.

Para continuar, então, torna-se pertinente esboçar uma maneira efetiva de levar a cabo a análise qualitativa do modelo de Potts de três estados, como a que se mostra a seguir. O primeiro é introduzir o conjunto de variáveis $\{x_\alpha\}_{\alpha=0}^2$, visando escrever em termos seus o parâmetro de ordem. Assim,

$$x_\alpha = \frac{1}{N} \left[\sum_{i=1}^N \delta(\sigma_i, \alpha) - \frac{N}{3} \right]. \quad (2.3.17)$$

Essas devem satisfazer

$$x_1 + x_2 + x_3 = 0, \quad (2.3.18)$$

fazendo uma das três dependente das restantes. Isto se segue de

$$\frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^3 \left[\sum_{i=1}^N \delta(\sigma_i, \alpha) - \frac{N}{3} \right] = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [\delta(\sigma_i, 1) + \delta(\sigma_i, 2) + \delta(\sigma_i, 3)] - 3 \times \frac{N}{3N} \quad (2.3.19)$$

$$= 1 - 1 \quad (2.3.20)$$

$$= 0, \quad (2.3.21)$$

já que para todo i , σ_i vai adotar um e só um valor entre $\{0, 1, 2\}$.

A partir das x_α , T. Tomé e A. Petri, em [36] (dentro do procedimento que se segue a continuação), definem o conjunto de funções homogêneas de ordem n $I_n = I_n(x_1, x_2, x_3)$, que satisfazem o fato de ser invariantes com respeito às transformações de simetria do grupo $\mathcal{C}_{3\nu}$. As independentes dentre elas, de segunda, terceira

e quarta ordem respetivamente, são

$$I_2 = \frac{1}{3} (x_1^2 + x_2^2 + x_3^2) \quad (2.3.22)$$

$$I_3 = -\frac{2}{9} (x_1^3 + x_2^3 + x_3^3) \quad (2.3.23)$$

$$I_4 = \frac{2}{9} (x_1^4 + x_2^4 + x_3^4). \quad (2.3.24)$$

Em termos destas o parâmetro de ordem se pode definir como

$$m = |\mathbf{m}| = \left\langle \sqrt{I_2} \right\rangle. \quad (2.3.25)$$

Naquele mesmo trabalho, em termos do parâmetro de ordem m e as funções I_n , se escrevem outras grandezas pertinentes para a descrição e caracterização do sistema, como

$$\chi = N \left[\langle I_2 \rangle - m^2 \right], \quad (2.3.26)$$

que nos sistemas a tratar age à maneira de uma “susceptibilidade”, se bem esta somente pode ser definida propriamente em sistemas reversíveis. Essa, sob condições de criticalidade, que diverge segundo o expoente γ . Também são importantes os cumulantes reduzidos, como o de Binder,

$$U = 1 - \frac{\langle I_4 \rangle}{3 \langle I_2 \rangle^2}, \quad (2.3.27)$$

que, para sistemas finitos, apresenta um comportamento universal sob condições críticas. Outros, ainda dentro destes, e também com características universais no ponto crítico, são:

$$U_{24} = 3(1 - U), \quad (2.3.28)$$

e

$$U_{23} = \frac{\langle I_3 \rangle}{\langle I_2 \rangle^{3/2}}, \quad (2.3.29)$$

que também serão calculadas neste trabalho.

Para a análise do sistema, serão feitas as seguintes considerações com respeito ao comportamento crítico das grandezas estatísticas. Para o parâmetro de ordem, assume-se

$$m \sim |\epsilon|^\beta, \quad (2.3.30)$$

onde

$$\epsilon = \frac{p - p_c}{p_c}, \quad (2.3.31)$$

com p o parâmetro externo de controle e p_c seu correspondente valor no ponto crítico. Por sua vez, o comprimento de correlação ξ , e L , uma medida do comprimento característico do sistema, satisfazem

$$\xi \sim L \sim \epsilon^{-\nu}. \quad (2.3.32)$$

As propriedades anteriores repercutem nas características de outras grandezas físicas semelhantes que, sob condições equivalentes, ajudam na compreensão do comportamento crítico do sistema; por exemplo:

- Magnetização:

Entendendo a magnetização como o primeiro momento do parâmetro de ordem, e fazendo explícitos os parâmetros e variáveis que determinam sua condição, tem-se

$$m_L(p) = L^{-\beta/\nu} \tilde{m}(\epsilon^\nu L). \quad (2.3.33)$$

sendo $\tilde{m}$ uma função universal.

Os fenômenos críticos e as propriedades de escala das grandezas sensíveis às propriedades estatísticas dos sistemas possuem um caráter preponderante no desenvolvimento deste estudo, por isso, acha-se pertinente oferecer neste ponto uma visão em maior detalhe da expressão (2.3.33) para o parâmetro de ordem. Essa expressão (Eq. (2.3.33)) pode ser entendida levando em conta que, dado o caráter estatístico da abordagem, um certo valor da magnetização $m_L(p)$ se relaciona diretamente com a probabilidade relativa a cada uma das configurações σ passíveis de ser adotadas pelo sistema, que também podem ser pensadas como as diferentes ordens organizacionais que permitem os seus constituintes. A distribuição de probabilidades do parâmetro de ordem, agora denotado como s para maior clareza, pode ser escrita como

$$P_L(s) = L^\phi \tilde{P}(L\epsilon^\nu, sL^{\beta/\nu}), \quad (2.3.34)$$

concentrando em ϕ as propriedades de escala da grandeza, e introduzindo $\tilde{P}$ como uma função universal, entretanto, sem esquecer a relação entre a correlação de comprimento e o tamanho característico L , como também estabelecendo β como o vínculo entre s e L . No entanto, essa distribuição de probabilidade deve estar normalizada à unidade, de maneira que

$$\begin{aligned} 1 &= L^\phi \int \tilde{P}(L\epsilon^\nu, sL^{\beta/\nu}) ds \\ &= \frac{L^\phi}{L^{\beta/\nu}} \int \tilde{P}(L\epsilon^\nu, y) dy, \end{aligned} \quad (2.3.35)$$

o qual pode ser escrito como

$$1 = L^{\phi-\beta/\nu} \tilde{F}(L\epsilon^\nu), \quad (2.3.36)$$

no entanto, devido a que o lado direito da equação há de ser independente da L , segue-se

$$\phi = \frac{\beta}{\nu}. \quad (2.3.37)$$

Segundo essas definições, o primeiro momento do parâmetro de ordem adquire a forma

$$\begin{aligned} m_L(p) &= L^{\beta/\nu} \int s \tilde{P}(L\epsilon^\nu, sL^{\beta/\nu}) ds \\ &= L^{-\beta/\nu} \int y \tilde{P}(L\epsilon^\nu, y) dy, \end{aligned} \quad (2.3.38)$$

que é uma maneira mais explícita de escrever a equação (2.3.33).

- $M_n(p)$, $n = 1, 2, 3, \dots$:
Para momentos de ordem maior

$$M_n(p) = \langle |s|^n \rangle, \quad (2.3.39)$$

podem-se seguir procedimentos similares, de maneira que

$$M_n(p) = L^{-n\beta/\nu} \tilde{\mathcal{M}}(L\epsilon^\nu). \quad (2.3.40)$$

- Suscetibilidade:
Levando em conta o resultado anterior, equação (2.3.40), segue-se para a suscetibilidade, definida em (2.3.26),

$$\chi = L^{\gamma/\nu} \tilde{\chi}(\epsilon^\nu L), \quad (2.3.41)$$

definindo γ como seu respectivo expoente crítico. Pensando em sistemas de d dimensões, esse satisfaz

$$\gamma = d\nu - 2\beta. \quad (2.3.42)$$

- Cumulantes reduzidos:
Uma vez encontrada a relação de escala para o parâmetro de ordem (2.3.40) (definido pela expressão (2.3.25)) sob condições críticas, entende-se que as grandezas das expressões (2.3.27) e (2.3.28) e (2.3.29), apresentem um comportamento universal sob as mesmas condições.

2.3.5 Dinâmica de tempos curtos e relações de escala

A extensão do conceito de classe de universalidade para o regime de *tempos curtos*, como é conhecido o período de escalas macroscópicas do processo de relaxação –o intervalo da evolução temporal no qual se desprezam os primeiros instantes e os que vão além da influência do estado inicial de preparação–, que começou a tratar-se a partir do estudo de Jansen *et.al.* [2], pode tornar-se numa grande ajuda na elucidação de fatos relevantes em relação ao comportamento crítico e as transições de fase. Em palavras dos autores desse trabalho, de maneira semelhante ao evidenciado durante tempos maiores, nos primeiros instantes de evolução os sistemas dão mostras de um comportamento crítico que é independente de suas características microscópicas, como o seriam as condições de reversibilidade entre estados.

Os expoentes críticos dinâmicos, como definidos em [2], e também em [37, 32], são determinados durante o transito do sistema para o estado estacionário. Porém, dependendo do método, primeiramente se deve assegurar de que tenha sido previamente preparado, mediante o ajuste dos parâmetros que determinam seu caráter, sob algum conjunto de condições requeridas; por exemplo, muito próximo à criticalidade. Isto, devido a que a medição certa depende de um valor inicial desprezável da grandeza que esteja diretamente envolvida na medição, que é, aquela à qual pertence o expoente em questão. Assim, inicialmente, os métodos envolviam a consideração de um estado inicial cuja “magnetização”, que é o parâmetro de ordem m_0 , fosse

apenas ligeiramente diferente de zero, assim como o valor crítico para o parâmetro de controle p .

Experimentalmente este é um processo que se conhece como termalização; num sistema à maneira do modelo de Ising, por exemplo, isso se consegue mediante um campo magnético inicial e uma temperatura inicial T_0 muito maior que a crítica T_C . Em seguida, repentinamente, o campo se desliga enquanto por sua vez se leva a temperatura para $T \approx T_C$, de modo que tanto a pouca magnetização inicial quanto as correlações –que muito longe da criticalidade teriam, analogamente, um alcance muito curto–, passariam por um incremento súbito e acentuado. É esse fenômeno de rápido incremento o que se conhece em inglês como *critical initial slip*, que é de certa forma o processo de *decolagem crítica* do sistema.

Jansen *et.al.* [2], mediante um tratamento fundamentado na aplicação da teoria de campos à parte dinâmica da estrutura do sistema, conseguiram demonstrar que, durante o processo de relaxação que toma lugar quando, com o campo inicial desligado, a temperatura é diminuída até a crítica, o parâmetro de ordem de um sistema difusivo satisfaz uma lei de escala semelhante a [38]

$$m(t, \epsilon, L, m_0) = b^{\beta/\nu} m(b^{-z}t, b^{1/\nu}\epsilon, b^{-1}L, b^{x_0}m_0), \quad (2.3.43)$$

fazendo de b uma quantidade que fixa a escala de comprimentos característica. Essa expressão envolve de maneira implícita a definição do expoente crítico x_0 , que denota a agressividade com a qual se produz o escalamento da magnetização durante esses instantes logo após o início da evolução temporal. Por sua vez, as grandezas L e ϵ , correspondem respectivamente ao comprimento característico do sistema e à distância relativa entre o valor atual do parâmetro de controle e seu valor crítico $(p - p_C)/p_C$. Os expoentes β , ν , como é comum denotar, correspondem aos expoentes estáticos; no caso de z , entretanto, este identifica o expoente dinâmico, geralmente envolvido nos estudos de tempos de decorrelação dos modelos estatísticos, razão pela qual possui grande importância no campo das simulações numéricas.

Entretanto, não é demasiado artificial pensar um sistema restrito pelas condições que fariam consideravelmente válido assumir para este um comportamento da forma

$$m(t) \sim m_0 t^\theta, \quad (2.3.44)$$

o qual somente requereria de uma escolha adequada dos parâmetros envolvidos na construção do sistema: a saber, fazer $b = t^{1/z}$, enquanto assim mesmo se consideram comprimentos L de magnitudes suficientemente elevadas a modo de fazer desprezível o tamanho característico das correlações espaciais, e, de outra parte, conduzir o sistema a suas condições críticas. Com isso, preparar o sistema com uma pequena magnetização inicial, no intuito de poder justificar o truncamento da série da magnetização, reflete-se num escalamento dessa grandeza que, identificando

$$\theta = \frac{\left(x_0 - \frac{\beta}{\nu}\right)}{z}, \quad (2.3.45)$$

pode ser modelado como em (2.3.44), ou pelo menos dentro de uma escala de tempo da ordem $t_0 \sim m_0^{-z/x_0}$.

A expressão (2.3.44), estabelecendo uma relação entre claridade e fundamentalidade, pode considerar-se como uma das mais básicas para o expoente crítico θ , aliás, nesse sentido, esse carece de precedentes, já que acaba sendo independente dos expoentes críticos tratados com anterioridade, razão pela qual geralmente se lhe considera como um novo expoente crítico. Não por isso a relação entre θ e x_0 , Eq. (2.3.45), intervêm também os expoentes estáticos junto com o expoente dinâmico z .

A definição desse último expoente pode decorrer [39, 10] a partir da caracterização do escalamento crítico das correlações espaciais e temporais, já que, se esse for esboçado da forma

$$\xi \sim \varepsilon^{\nu_{\perp}} \quad (2.3.46a)$$

$$\tau \sim \varepsilon^{\nu_{\parallel}}, \quad (2.3.46b)$$

respectivamente para o comprimento de correlação espacial e temporal, espera-se a valide das seguinte expressão determinando o expoente dinâmico

$$z = \frac{\nu_{\parallel}}{\nu_{\perp}}. \quad (2.3.47)$$

Inicialmente este expoente adquiriu importância como uma medida do decaimento (exponencial) da correlação temporal entre os estados de um mesmo sistema, que se fazia, no processo conhecido como *critical slowing down*, indesejavelmente lento para as simulações na vizinhança da região crítica. Aliás, esse foi talvez o uso mais difundido que teve tanto dentro do reconhecimento dos modelos quanto no referido a medições relacionadas com os expoentes estáticos. No entanto, com o início das pesquisas encaminhadas à generalização das classes de universalidade para abranger o comportamento dinâmico no início da evolução temporal dos sistemas, z se tornou ainda mais relevante, e outros métodos para sua medição foram conferidos.

Determinação dos expoentes dinâmicos

Diversas abordagens tem sido efetuadas no intuito de determinar numericamente, assim com nos modelos mais paradigmáticos da física estatística, o valor dos expoentes dinâmicos previamente definidos; contudo, e talvez em parte devido à própria natureza do fenômeno envolvido, a maioria dessas não se lhes pode considerar carentes de incerteza, de modo que esse é ainda um tema de pesquisa que de vez em quando fornece novos métodos cujos resultados mostram uma confiança relativamente maior que nos casos anteriores, pelo menos no referido a certos casos concretos. Os primeiros desses estudos fizeram abordagens focadas em grandezas cujo escalamento dependia somente de maneira indireta no expoente dinâmico θ ; por exemplo, na autocorrelação, que para o modelo de Potts de três estados adquire a forma

$$A(t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i \left(\delta(\sigma_i(0), \sigma_i(t)) - \frac{1}{3} \right) \right\rangle, \quad (2.3.48)$$

e a qual, para uma magnetização inicial nula, apresenta o escalamento [32]

$$A \sim t^{d/z+\theta}. \quad (2.3.49)$$

Determinar θ , porém, por meio da utilização dessa lei de escala, é uma prática que traz consigo uma fonte de erro considerável, posto que a magnitude do expoente dinâmico z costuma estar uma ordem por cima, e portanto um erro que nesse poderia ser, relativamente, pequeno, redundando num erro que para θ pode resultar intolerável. Por isso as medições diretas a partir da decolagem do parâmetro de ordem poderiam parecer mais desejáveis, entretanto, neste caso a dificuldade surge da dependência fraca entre as duas grandezas em questão, i.e., o expoente θ e o parâmetro de ordem.

No entanto, o expoente θ também satisfaz a seguinte relação (2.3.50), proposta por Tomé e Oliveira em [33], que é uma fonte menos abundante de erros, e, portanto, fornece resultados mais acurados.

$$Q \sim t^\theta, \quad (2.3.50)$$

onde

$$Q = \langle x_\alpha(t), x_\alpha(0) \rangle, \quad (2.3.51)$$

Para que esta equação (2.3.51) faça sentido, devem-se considerar configurações iniciais aleatórias em que o valor do parâmetro de ordem e o comprimento de correlação sejam nulos.

Outra grandeza útil para o estudo do sistema nesse regime de tempo é o segundo momento do parâmetro de ordem, o qual, em termos das funções invariantes definidas pelas equações (2.3.24), adquire a forma

$$M_2 = \frac{3}{4} \langle I_2 \rangle. \quad (2.3.52)$$

Por sua vez, seu comportamento crítico pode ser expressado da seguinte maneira: [34]

$$M_2 \sim t^\zeta, \quad (2.3.53)$$

introduzindo o expoente crítico ζ , encarregado de descrever seu decaimento no tempo. Esse, aliás, satisfaz a relação

$$\zeta = \frac{1}{z} \left(d - \frac{2\beta}{\nu} \right), \quad (2.3.54)$$

sendo z o expoente dinâmico e d a dimensão do sistema; os expoentes β e ν são os correspondentes críticos para estado estacionário em equilíbrio.

Como é explícito na equação (2.3.53), mas levando também em conta a expressão para ζ (2.3.54), a partir do comportamento dinâmico do segundo momento de parâmetro de ordem é possível calcular o valor do expoente z ; porém, a incerteza que este método traz consigo é o reflexo da própria que cada um dos fatores envolvidos na relação entre z e ζ introduz, sendo assim não tão adequada quanto outros.

De outra parte, também é possível definir o cumulante de Binder 2.3.27 para sistemas dependentes do tempo [38], que em casos de comprimento característico L pode ser feito da forma

$$U(t, L) = 1 - \frac{M_4(t, L)}{3M_2^2(t, L)}. \quad (2.3.55)$$

Aliás, ainda tratando-se de um cumulante reduzido, também é possível considerar

$$U_2(t, L) = \frac{M_2(t, L)}{M^2(t, L)} - 1, \quad (2.3.56)$$

sempre que os estados iniciais tiverem uma condição de ordenamento bem estabelecida, de maneira que a magnetização para $t = 0$ adotasse idealmente um como seu valor, este cumulante satisfaz $U_2 \sim t^{d/z}$. A vantagem que traz a determinação do expoente dinâmico z mediante esse cumulante é a possibilidade de prescindir do reescalamiento que implica a equação

$$U(t, L_1) = U(b'^{-z}t, L_2), \quad (2.3.57)$$

entre os cumulantes de Binder para dois modelos cujos comprimentos puderem ser caracterizados, respetivamente, por L_1 e L_2 , de maneira que $b = L_1/L_2$. Aliás, nesse caso, o comportamento escalável do cumulante redundará numa única reta, independentemente do comprimento característico do sistema.

Contudo, têm-se apresentado casos nos quais o uso dos cumulantes reduzidos têm fornecido resultados para z que não foram satisfatórios, entre estes, o modelo de Potts em duas dimensões com $q = 3$, que é paradigmático dentro deste trabalho. Por esta razão se considera o método desenvolvido por Silva *et al.* [38], baseado na grandeza

$$F_2(t, L) = \frac{M_2(t, L)|_{m_0=0}}{M^2(t, L)|_{m_0=1}} \sim \frac{t^{(d-2\beta/\nu)/z}}{t^{-2\beta/\nu z}} = t^{d/z}, \quad (2.3.58)$$

cujo cálculo envolve duas simulações independentes, cada qual com uma condição inicial diferente.

2.4 Grupo de simetria $\mathcal{C}_{3\nu}$

2.4.1 A física e as simetrias

Grande parte da física pode ser entendida a partir de uma análise geométrica dos diferentes espaços nos quais se representam os sistemas sob estudo, fazendo-se entendível então que o caráter de simetria nestes adquira um papel preponderante. Mas, sendo na sua base um conceito puramente matemático, permanece aberto em forma ampla à abstração, e com isto a ser passível de incorporação dentro da estrutura em si própria de sistemas de diversa natureza. Neste ponto a teoria de grupos aparece como o campo da matemática com labor de suprir as ferramentas pertinentes para o estudo das simetrias; o qual, dentro da teoria de representação, consiste em discriminar os estados acessíveis do sistema, classificando-os em relação a uma determinada representação que se considera irredutível.

Quando se fala das simetrias dos sistemas também é possível estar-se referindo a dois tipos de propriedades dos sistemas: aspetos relacionados com o espaço de fase, equivalência entre os diferentes constituintes do sistema, condições dinâmicas, conhecem-se como simetrias universais; já o relativo ao caráter geométrico do

sistema, como as transformações de invariância, são chamadas simetrias especiais. Cada operação de invariância dá origem a uma lei de conservação, fato sobre o qual recai em grande parte a importância de realizar uma aproximação com caráter geométrico aos sistemas físicos.

Os grupos de simetria para sistemas quânticos podem ser contínuos ou discretos, mas, talvez por serem amplamente utilizados na física do estado sólido, estes costumam ser particularmente objeto frequente de visitaço e grandes receptores de interesse na física. Por sua vez, estes se dividem em dois grandes grupos, os pontuais e os de translao. O escopo deste trabalho, contudo, recai particularmente sobre o grupo pontual de simetria $\mathcal{C}_{3v}$, isomorfismo do grupo diedro $\mathcal{D}_3$, que se compe pelas rotaes de um tringulo. Aquele grupo acaso seja um dos mais encontrados nas representaes de sistemas fsicos, pois reflete as simetrias do tetraedro, bastante frequente nas substncias qumicas e nas estruturas cristalinas. A amnia, talvez sirva como exemplo paradigmtico.

Este captulo se propes como uma breve introduo ao grupo de simetria $\mathcal{C}_{3v}$, mostrando sua origem e propriedades fundamentais. No que concerne este captulo, em sua maior parte se segue o livro de W. Ludwig e C. Falter [40].

2.4.2 Formalizao das simetrias

Dentre as simetrias chamadas especiais, conformadas por transformaes sobre os objetos do grupo cujos efeitos podem ser desprezados para fins prticos, talvez as mais usuais so as conformadas por alguma sequncia de rotaes e reflexes em relao a algum eixo, bem seja, no primeiro caso, em torno do qual se gira o espao, ou, no restante, que se ergue normal ao plano frente ao qual o espao se espelha. com respeito a um eixo ou algum plano com determinadas localizaes no espao. Num espao euclideano, estas so representadas pelos operadores

$$\begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi & 0 \\ \sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (2.4.1)$$

sempre que o eixo μ_z for escolhido como o eixo em questo, e a origem como um ponto que permanece invariante diante a transformao.

Uma rotao de $2\pi/n$ em torno do eixo μ_h se costuma denotar por c_{nh} ; para uma reflexo frente a um plano cuja normal seja paralela ao eixo μ_h , por sua vez, usa-se σ_h . Sendo $\mathbb{I}$ a identidade, satisfaz-se

$$c_n^n = \mathbb{I}, \quad \rightarrow c_n^m = c_n^{n+m} \quad (2.4.2)$$

$$\sigma^2 = \mathbb{I}, \quad \rightarrow \sigma^{-1} = \sigma. \quad (2.4.3)$$

Dentre as composies, destacam-se, a inversa e a reflexo-rotao, ou rotao especular

$$i = \sigma_{\mu_x} \sigma_{\mu_y} \sigma_{\mu_z}, \quad s_n = c_{nh} \sigma_h. \quad (2.4.4)$$

Em realidade a inversa pode ser definida para três planos ortogonais quaisquer, não necessariamente os ortogonais aos eixos cartesianos. Estas satisfazem

$$i = -\delta_{ik}, \quad s_n^m = \begin{cases} c_{nh}^m & m \text{ par} \\ c_{nh}^m \sigma_h & m \text{ ímpar.} \end{cases} \quad (2.4.5)$$

Em termos das reflexo- rotações a identidade adquire a forma

$$s_n^n = \mathbb{I}, \quad n \text{ par} \quad (2.4.6)$$

$$s_n^n = \sigma_h \rightarrow s_n^{2n} = \sigma_h^2 = \mathbb{I}, \quad n \text{ ímpar.} \quad (2.4.7)$$

Em maneira análoga também são comumente utilizadas as inverso-reflexões

$$i_n = c_n i, \quad (2.4.8)$$

cujas m -ésima iteração produz c_n^m para m par, e $c_n^m i$ para m ímpar.

A construção de um grupo de simetria pode ser feita mediante a concretização de um conjunto de geradores, em que cada um atua como uma operação com a qual, dado um ponto inicial, podem ser localizados sobre os objetos geométricos todos os restantes que servem para expressar as simetrias do grupo. Esse poderia ser um conjunto com apenas um mínimo de elementos necessários, mas para fins determinados pode resultar mais conveniente agir de outro modo, de maneira que o mesmo conjunto de geradores permita uma visualização superficial e intuitiva das características do grupo.

2.4.3 Grupos pontuais

Os grupos de simetria rotacional no espaço euclidiano estão conformados por conjuntos de operações que, em $\mathbb{R}^3$, têm em comum o fato de manterem um ponto fixo no espaço, em torno do qual todos os elementos deste giram da mesma forma, um ponto que permanece fixo no espaço, de maneira que todos os ângulos e distâncias são conservados. Se o conjunto das operações de simetria for conformado somente por rotações, aliás, este será um grupo próprio de simetria, isomórfico a algum subgrupo de $\mathcal{R}(3)$, o grupo das matrizes 3×3 ortogonais e com determinante 1. Por sua vez, os grupos impróprios são formados a partir do produto direto entre um grupo próprio e o grupo de inversões, e neste caso eles serão isomórficos a algum subgrupo de $\mathcal{O}(3)$, que é o de todas as matrizes ortogonais.

2.4.4 Grupos próprios

Os grupos pontuais, próprios e impróprios, são por sua vez os subgrupos finitos de $\mathcal{R}(3)$ e $\mathcal{O}(3)$. Dentre estes, são de relevância particular os pontuais de ordem finita, já que estes são com frequência utilizados para descrever as simetrias em moléculas, assim como celas unitárias em cristais. No concernente a conjuntos compostos por

rotações estão o grupo $\mathcal{C}_n$, que contém como elementos as n primeiras potências de um gerador, que é, assim mesmo, a operação de rotação c_n ; de modo que

$$\mathcal{C}_n = \{c_n^m\}_{m=1}^{n-1}. \quad (2.4.9)$$

Os elementos pertencentes a este grupo são representações de objetos com geometrias regulares compostas por um grupo de n arestas ou eixos, onde uma rotação da forma c_n^n retornaria à situação original o estado inicial.

Mais um dos grupos pontuais é o diedro $\mathcal{D}_n$, de maneira semelhante composto por rotações, mas esta vez em torno de $n + 1$ eixos; um deles, o principal, possuidor da mesma ordem n do grupo; os n restantes são de segunda ordem, de maneira que restabelecem a situação original com a segunda iteração deles próprios.

A formalização do grupo pode esboçar-se como

$$\mathcal{D}_n = \{c_n^m; c_i | c_i^2 = \mathbb{I}\}_{i=1}^n. \quad (2.4.10)$$

Contudo, deve levar-se em conta que as rotações de segunda ordem também podem ser pensadas como reflexões respeito ao mesmo eixo de rotação. Um conjunto gerador que pode ser bastante ilustrativo é $\{c_n | c_n \perp c_2\}$. Estes grupos de simetria podem encontrar contrapartidas físicas em prismas regulares de n fases.

Além dos anteriores, também estão os grupos que descrevem objetos geométricos com simetrias tetraédricas, octaédricas, icosaédricas, e dodecaédricas, se bem com menos aplicabilidade na física.

2.4.5 Grupos impróprios

Os grupos a serem referidos neste caso se desprendem com certa naturalidade dos grupos próprios, o qual pode ser feito bem seja fazendo produtos exteriores diretos entre estes e o grupo de inversão, ou mediante uma decomposição dos grupos pontuais próprios em classes laterais.

Classes laterais

Define-se por classe lateral à esquerda, em relação ao subgrupo $\mathcal{U}$ de $\mathcal{G}$, ao conjunto constituído como

$$a\mathcal{U} := \{a \cdot p | p \in \mathcal{U} \subseteq \mathcal{G}; a \in \mathcal{G}\}. \quad (2.4.11)$$

De maneira análoga, a classe lateral à direita se define da forma

$$\mathcal{U}a := \{p \cdot a | p \in \mathcal{U} \subseteq \mathcal{G}; a \in \mathcal{G}\}. \quad (2.4.12)$$

As classes laterais satisfazem uma serie de propriedades de bastante interesse para a teoria de grupos. As duas pertencem à mesma classe de equivalência, o qual quer dizer que é possível estabelecer entre os elementos de uma e da outra uma certa

relação (conhecida como *relação de equivalência*), de maneira que poderiam ser entendidos como constituintes análogos próprios de diferentes conjuntos. Também conformam subconjuntos disjuntos com o mesmo cardinal, que é, por sua vez, a ordem do subgrupo $\mathcal{U}$. De outra parte, o número de classes laterais para uma das lateralidades e um dado subgrupo $\mathcal{U}$, conhece-se como o índice de $\mathcal{U}$. Estas grandezas se relacionam mediante

$$g = \text{ord}\mathcal{G} = \text{ind}\mathcal{U} \cdot \text{ord}\mathcal{U} = n_i n_u, \quad (2.4.13)$$

que se expressa como que o produto entre a ordem de $\mathcal{U}$ e seu índice, é igual à ordem de $\mathcal{G}$, e que leva implícita a possibilidade da decomposição

$$\mathcal{G} = \sum_{i=1}^{n_i} a_i \cdot \mathcal{U}, \quad (2.4.14)$$

junto com outra semelhante para a classe à direita. Quando estas duas coincidem termo a termo, i.e.,

$$\begin{aligned} a_i \cdot \mathcal{U} &= \mathcal{U} \cdot a_i \quad \rightarrow \\ a_i \cdot \mathcal{U} a_i^{-1} &= \mathcal{U} \quad \forall a_i \in \mathcal{G} \end{aligned} \quad (2.4.15)$$

o subgrupo $\mathcal{U}$ se diz que é invariante, ou normal, pelo que se costuma denotá-lo como $\mathcal{N}$.

Voltando nos grupos impróprios, como se comentava, além do produto direto com a inversa, estes também podem ser criados mediante uma decomposição de um grupo $\mathcal{G}$ próprio em relação a um subgrupo normal $\mathcal{N}$ com índice $n_i = 2$, de maneira que se satisfaz

$$\mathcal{G} = \mathcal{N} + a\mathcal{N}. \quad (2.4.16)$$

Em seguida, define-se grupo impróprio segundo

$$\hat{\mathcal{G}} = \mathcal{N} + ia\mathcal{N}, \quad (2.4.17)$$

a partir da inversão do segundo termo da decomposição. Juntando todas as possibilidades surgidas daqueles dois métodos, desprendem-se todos os grupos impróprios. Em particular, o grupo $\mathcal{C}_{n\nu}$, derivam-se a partir da decomposição do grupo diedro $\mathcal{D}_n$ em relação ao grupo de rotações $\mathcal{C}_n$, do qual, para $n = 3$, resulta o subgrupo que aqui concerne, a saber $\mathcal{C}_{3\nu}$.

A decomposição referida segue como se mostra a continuação. Antes, contudo, faz-se pertinente introduzir alguns acordos de notação. Dado um triângulo equilátero sobre o plano xy , as rotações c_3 serão de $2\pi/3$ em torno do eixo μ_z , que passa pelo centro de triângulo. De modo semelhante, construindo eixos que se cruzam em $x = 0$, $y = 0$ formando entre eles ângulos de $\pi/3$, as c_2 , c'_2 , c''_2 serão rotações de $\pi/2$ em torno destes eixos. As reflexões σ_ν , σ'_ν , σ''_ν são feitas no plano xy e igualmente com respeito a esse eixos. O diedro em termos de classes laterais referidas ao subgrupo de rotações adquire a forma

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_3 &= \mathbb{I}\mathcal{C}_3 + c_2\mathcal{C}_3 + c'_2\mathcal{C}_3 + c''_2\mathcal{C}_3 \\ &= \{\mathbb{I}, c_3, c_3^2\} + \{c_2, \sigma''_\nu, \sigma'_\nu\} + \{c'_2, \sigma'_\nu, \sigma''_\nu\} + \{c''_2, \sigma'_\nu, \sigma_\nu\} \\ &= \{\mathbb{I}, c_3, c_3^2, \sigma_\nu, \sigma'_\nu, \sigma''_\nu\}, \end{aligned} \quad (2.4.18)$$

que é o conjunto que compõe ao $\mathcal{C}_{3\nu}$, como se queria mostrar.

Capítulo 3

Produção de entropia

Um dos objetivos presentes na proposta que aqui se faz, e que concerne com a maneira em que se enfrenta a resolução dos modelos abordados, é a elaboração de uma formulação destes a partir da qual seja possível fazer uma descrição macroscópica dos fenômenos críticos de não equilíbrio, se bem mantendo como fundamento as propriedades microscópicas dos sistemas. Com este fim, pretende-se poder determinar fluxos de grandezas físicas na forma de médias estatísticas, e que por tanto se relacionados com o que acontece no sistema de maneira global, porém mantendo como variáveis de estado às componentes mínimas do sistema. Desse modo, os modelos se constroem a partir das características principais da interação entre as variáveis, ao ponto destas tornarem-se o rasgo fundamental que determina o modelo em si. E isso mesmo foi o que Schnakenberg considerou quando se propôs estabelecer uma forma funcional da taxa no tempo de produção de entropia [1] a partir dos microestados no sistema, que de maneira recursiva e cíclica determinara grandezas físicas mensuráveis, fazendo-a ideal para os modelos de rede regidos por dinâmicas estocásticas como os aqui considerados. Neste capítulo se fará uma breve introdução àquela sua proposta.

3.1 Produção de entropia termodinâmica

Parte-se de uma noção quase intuitiva, dos próprios fundamentos da termodinâmica, dos quais a existência da grandeza se segue como consequência. Assim, pensando num sistema que, por meio dos diferentes processos que vão acontecendo com o transcorrer do tempo no seu interior, permanece em constante geração de entropia, é natural pensar que se conta com um termo da forma $dS(t)/dt$, que de uma parte dá conta dessa quantidade que está sendo gerada e, além disso, ao mesmo tempo deve levar considerar os possíveis intercâmbios de entropia com o ambiente, bem seja que escaparem ou chegarem. Este, aliás, em caso do sistema encontrar-se isolado isentropicamente, será nulo. Assim, busca-se uma decomposição da derivada temporal da entropia em dois conjuntos de termos, um dos quais leve em conta os processos internos de geração, e o outro que em forma correspondente caracterize os

intercâmbios com o ambiente. Este *fluxo de entropia*, com possíveis contribuições positivas indo do interior do sistema para o ambiente, permite reivindicar a validade da segunda lei da termodinâmica, ainda sob a possibilidade do sistema envolver processos de criação de estruturas cada vez mais ricas em complexidade e organização. Concretizando o comentado, estabelece-se

$$dS = d_i S - d_e S, \quad (3.1.1)$$

ênfatizando no carácter interno e externo que investem cada um dos termos. O termo dos processos internos $d_i S$, satisfaz $d_i S \geq 0$. Para sistemas isolados adiabaticamente, sem possibilidade de intercambiar energia em forma de calor ou matéria com o ambiente, se deve satisfazer $d_e S = 0$, de forma que $dS \geq 0$. Sistemas isolados mas que possam intercambiar com o ambiente energia em forma de calor, por sua vez, satisfazem $d_e S = dQ/T$, segundo e estabelecido no teorema de Clausius, onde dQ é a quantidade de calor intercambiado e T é a temperatura à qual acontece o processo. Uma vez com isso, nestes casos, $dS \geq dQ/T$. Dessa maneira, talvez seja claro que por enquanto nada além da termodinâmica foi dito, se bem se pode vislumbrar o surgimento da produção de entropia a partir do termo $d_i S$ na equação (3.1.1), e seu vínculo com os processos irreversíveis apenas se seja uma consequência esperada.

Ênfatizando na formalização de cada um dos termos que aparecem na expressão (3.1.1), pode-se escrever a taxa de cambio da entropia, segundo

$$\frac{d}{dt} S(t) = \Pi - \Phi. \quad (3.1.2)$$

A produção de entropia se define como Π nesta expressão, na qual, por sua vez, se reconhece Φ como o fluxo de entropia; tudo, aliás, deve ser entendido como processos que acontecem no tempo.

Em aquela mesma expressão (3.1.2), a Π se lhe atribuem as contribuições relacionadas com os processos internos de geração de entropia; é uma quantidade não negativa que dá conta dos processos de geração de entropia no interior do sistema; enquanto em Φ recai o papel da descrever o que o ambiente sente diante a presença do sistema, denotando os fluxos de entropia que circulam num ou no outro sentido, fato que impõe o sinal da grandeza. No regime estacionário, para a expressão anterior (3.1.2), satisfaz-se

$$\begin{aligned} \frac{dS(t)}{dt} = 0 &= \Pi - \Phi \\ &\rightarrow \\ \Pi &= \Phi. \end{aligned} \quad (3.1.3)$$

Voltando sobre a equação (3.1.1), pensando em insistir ainda sobre o carácter físico dos termos à direita, se bem restringindo a abrangência da discussão devido à especificidade das condições e os sistemas a serem considerados, pode-se dizer que chega-se recorrentemente em expressões que descrevem-nos, tanto como um fluxo

apresentado nos termos que correspondam ao sistema particular –do tipo de trocas que este estabeleça com o ambiente–, quanto numa quantidade de entropia produzida no interior do sistema por unidade de tempo e de volume, que é determinada como uma soma de produtos entre fluxos e forças –muitas vezes, estas, expressadas na forma de gradientes– cujo caráter igualmente dependerá da própria natureza do sistema em questão. Este é um fato que se bem ainda não foi demonstrado em geral para sistemas irreversíveis, e nas suas formas mais concretas só se chega formalmente assumindo a hipótese do sistema encontrar-se próximo ao equilíbrio, de maneira que algumas relações válidas nele agora sejam satisfeitas de maneira pelo menos parcial, aparece tão regularmente que talvez não seja excêntrico pensar que deva ser também satisfeito longe do equilíbrio.

3.2 Estabilidade

A estabilidade dos sistemas irreversíveis é também um fato importante que deve ser levado em conta, e no qual a produção de entropia desempenha um papel igualmente preponderante, como foi bastante bem considerado por Glansdorff e Prigogine [5]. Lá eles concluem um critério particularmente útil e simples. Já que, segundo a não negatividade da produção de entropia, e junto com expressão (3.1.2), é válido escrever

$$\Pi = \frac{dS}{dt} + \Phi \geq 0, \quad (3.2.1)$$

a qual é uma condição estabelecida como princípio para qualquer sistema sob quaisquer circunstâncias. Sendo assim, as variações dos sistemas e sua relação com a estabilidade destes pode ser estudada a partir de expansões em relação ao equilíbrio, tanto à esquerda quanto à direita, nessa expressão (3.2.1), do qual, conservando os termos só até segunda ordem, é obtido para as mudanças na entropia do sistema:

$$\begin{aligned} S &= S_e + (\delta S)_e + \frac{1}{2}(\delta^2 S)_e \rightarrow \\ \partial_t S &= \partial_t(\delta S)_e + \frac{1}{2}\partial_t(\delta^2 S)_e, \end{aligned} \quad (3.2.2)$$

sendo válida a segunda expressão para a derivada temporal, pois em equilíbrio, a entropia do sistema S_e é independente do tempo.

Por sua vez, o fluxo de entropia também consta de termos de segunda e primeira ordem, da forma,

$$\Phi = \Phi_e + \Delta\Phi. \quad (3.2.3)$$

Já a produção de entropia Π é uma grandeza puramente de segunda ordem respeito às desviações do equilíbrio, pois cada um dos fatores que conformam a forma bilinear na qual é escrita (dados segundo uma forma generalizada de fluxos e forças, como se vê no apêndice B) são por sua vez de primeira ordem.

Assim, da comparação entre os termos de segunda e primeira ordem à esquerda e

direita em (3.1.2), obtêm-se

$$\partial_t(\delta S)_e = -\Phi_e \quad (3.2.4)$$

$$\frac{1}{2}\partial_t(\delta^2 S)_e = \Pi - \Delta\Phi. \quad (3.2.5)$$

$$(3.2.6)$$

A primeira dessas equações é essencialmente uma condição em relação ao equilíbrio, que pode ser integrada partindo de um estado nesta situação para obter

$$(\delta S)_e = -\int_0^t \Phi_e dt \quad (3.2.7)$$

Em sistemas isolados o fluxo deve ser zero e portanto se recupera para a entropia a condição imposta pelas leis termodinâmicas; em sistemas que mantenham um contato com o ambiente não desprezável a conservação do equilíbrio implica que as mudanças na entropia do sistemas sejam compensadas pelos fluxos que entram ou saem do sistema.

Assumindo condições de fronteira propriamente estabelecidas, e que não embora lhes seja permitido passar por pequenas flutuações possam ser recuperadas de maneira natural pelo sistema, o termo de segunda ordem $\Delta\Phi$ no fluxo se faz nulo, de maneira que a partir da equação (3.2.5) se segue

$$\frac{1}{2}\partial_t(\delta^2 S)_e = \Pi \geq 0, \quad (3.2.8)$$

a qual se torna numa condição fundamental para o estudo das instabilidades dos sistemas irreversíveis. De igual maneira ao caso anterior, considerando um processo de evolução que parte de um estado i em equilíbrio para chegar no estado final f , a equação anterior (3.2.8) pode ser integrada no tempo, com o qual

$$(\delta^2 S)_e = 2 \int_i^f \Pi dt \geq 0. \quad (3.2.9)$$

No caso das condições não serem propícias para a existência de um processo que satisfizesse essa condição, assegurando assim a positividade da produção de entropia depois de uma perturbação, então o sistema não estaria em possibilidade de abandonar o equilíbrio original. Isto quer dizer que o processo inverso estaria determinado por uma transição espontânea, com a conseqüente positividade da produção de entropia, o que é

$$\int_f^i \Pi \geq 0. \quad (3.2.10)$$

O caso contrário está determinado por

$$\int_i^f \Pi dt = \int_i^f dS_i = \Delta_i S = \frac{1}{2}(\delta^2 S)_e \leq 0, \quad (3.2.11)$$

refletindo (uma vez se conta com a equação (3.2.9)) o fato de que para caracterizar a estabilidade do sistema em relação ao equilíbrio somente é necessário analisar a curvatura da entropia $\frac{1}{2}(\delta^2 S)_e$ em equilíbrio.

3.3 Produção de entropia associada à equação mestra

Nesta seção se pretende estabelecer uma forma funcional da produção de entropia que se relacione de forma explícita com a equação mestra, para o qual se utiliza o formalismo tratado das correntes de probabilidade, porém, se deve levar em conta que ao tratar-se de uma grandeza intimamente relacionada com a entropia, devem-se respeitar determinadas características de domínio e concavidade, fato que será determinante na validação da proposta.

3.3.1 Correntes de probabilidade e observáveis físicos

O caráter do sistema, sendo de natureza estocástica e markoviana, guia as considerações em relação à abordagem matemática do modelo sempre voltando para a distribuição de probabilidades $P(\sigma, t)$, que diz, em cada instante do tempo t , quão propensas são as diferentes configurações σ de serem adotadas pelo sistema. O seu comportamento no tempo pode ser pensado segundo

$$\frac{d}{dt}P(\sigma, t) = \sum_{\sigma'} K(\sigma, \sigma', t), \quad (3.3.1)$$

onde $K(\sigma, \sigma', t)$ denota a corrente de probabilidade definida pela expressão (2.1.10). Desse modo resulta que as correntes de probabilidade se relacionam mediante a equação mestra (2.2.9) com a derivada temporal da distribuição de probabilidades, de certa forma estabelecendo um princípio de conservação para esta.

A solução estacionária (2.2.11) também proporciona a corrente de probabilidade estacionária $K^s(\sigma, \sigma')$, que sendo não nula satisfaz

$$\sum_{\sigma \neq \sigma'} K^s(\sigma, \sigma') = 0. \quad (3.3.2)$$

De maneira semelhante, em termos das correntes de probabilidade o balanceamento detalhado (2.1.2) é uma condição segundo a qual

$$K(\sigma, \sigma') = K^{\text{eq}} = 0, \quad \forall \sigma, \sigma'. \quad (3.3.3)$$

Estas correntes permitem entender as diferentes grandezas físicas envolvidas no sistema à maneira de “fluxos”, que são médias sobre observáveis pesados pelas correntes de probabilidade –obtendo com isto o caráter de fluxo. Isto é: o fluxo $J^{\mathcal{O}}$ associado ao observável $\mathcal{O}(\sigma)$ pode escrever-se como

$$J^{\mathcal{O}} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \mathcal{O}(\sigma') K(\sigma, \sigma', t), \quad (3.3.4)$$

mas, dado o caráter de fluxo que se lhe atribui a $J^{\mathcal{O}}$, esperaria-se que fosse anti-simétrico diante o intercambio entre seu começo e seu fim; isto é $\sigma \rightleftharpoons \sigma'$, com o qual,

restringindo os termos da soma a aqueles em que $K(\sigma, \sigma')$ seja positivo, a expressão (3.3.4) pode escrever-se como

$$J^{\mathcal{O}} = \sum_{\sigma, \sigma'}^I \mathcal{O}(\sigma') K(\sigma, \sigma', t), \quad (3.3.5)$$

destacando assim sua forma de média estatística padrão.

Entretanto, mirando os fluxos a través da equação mestra (2.2.9), vê-se que eles são, assim mesmo,

$$J^{\mathcal{O}} = \frac{d}{dt} \langle \mathcal{O} \rangle, \quad (3.3.6)$$

o qual expressa que a evolução temporal das médias de grandezas físicas globais no sistema é regida pelas correntes microscópicas de probabilidade, e é caracterizada pelos fluxos.

A equação (3.3.4) expressa o fato de que a presença de pequenas disparidades no sistema com significado estatístico, que adquirem força ao ser consideradas como médias, se refletem no nível macroscópico como fluxos de grandezas físicas. Isto é, de outra forma, e dado que aquelas surgem diretamente como consequência da irreversibilidade intrínseca do sistema, que a existência de fluxos físicos com média não nula se pode entender a partir dos processos irreversíveis que se dão nos sistemas de não equilíbrio.

Assim, vê-se que dentro da abordagem escolhida, que estuda sistemas físicos assumindo-os markovianos e adotando continuamente no tempo estados que são produto de processos estocásticos acontecendo ao nível dos seus constituintes mais elementais, o conjunto $\{P(\sigma), K(\sigma, \sigma')\}$ caracteriza em forma completa o sistema no estado estacionário [41]. Portanto, um sistema em equilíbrio, para o qual as correntes de probabilidade são todas identicamente nulas, só necessita da distribuição de probabilidades para a sua completa caracterização.

A taxa no tempo de produção de entropia (ou, no intuito de fazer mais sucinta a escrita ainda que abusando da linguagem, *produção de entropia*) $\Pi(t)$, no estado estacionário, pode ser escrita mediante uma forma bilinear conformada por produtos entre pares conjugados de variáveis. Essas explicitam, respectivamente, o fato do sistema estar vinculado com o ambiente circundante, na forma de forças generalizadas; e, do outro lado, a maneira em que o próprio sistema gera uma resposta ante a presença daquelas, o qual se vê refletido na forma fluxos apresentados em termos de alguma grandeza física. Dito de outra maneira, isso quer dizer que os fluxos expressam a forma em que a adoção sucessiva de estados acaba sendo influenciada pelo comportamento conjunto do sistema e os reservatórios.

Estas forças e fluxos são definidos em forma tal que seu caráter macroscópico é explícito [1], não fazendo referência a microestados em particular, e para entendê-lo se pode pensar o espaço de configurações do sistema a modo de grafo, tomando os estados como vértices e as possíveis transições entre eles como arestas. Assim, é possível assinalar para cada corrente de probabilidade entre dois estados uma determinada aresta, para logo a partir daquelas escrever os fluxos em termos de grandezas

que não consideram os microestados explicitamente para sua construção, tomando em conta somente *ciclos* ou sequências de transições entre estados. Resumindo, o comentado se pode expressar por meio de uma expressão da seguinte forma para a produção de entropia estacionária Π :

$$\Pi = \sum_C J_C A_C. \quad (3.3.7)$$

Nessa equação, por $\{A_C\}$ e $\{J_C\}$ se denotam em forma respectiva forças generalizadas e fluxos; a soma é feita sobre todas as possíveis sequências de estados cíclicas e com uma orientação determinada que podem ser definidas no grafo que representa o modelo.

Contudo, a produção de entropia é assim mesma uma grandeza física global dentro do sistema, e portanto, no contexto que tem-se seguido, é do mesmo modo uma grandeza que se pode pensar como a média de um determinado observável associado às forças generalizadas, utilizando como peso as correntes de probabilidade. Dessa maneira, ela pode ser escrita como

$$\Pi(t) = \sum_{\sigma\sigma'} K_{\sigma\sigma'}(t) X_{\sigma\sigma'}, \quad (3.3.8)$$

fazendo que σ, σ' percorram todos os estados acessíveis, porém, de maneira que, ao igual que o caso da equação (3.3.5), as correntes mantenham um sinal positivo, assim como lembrando o fato de que o caráter próprio das grandezas em questão impõe sobre aquelas um caráter antissimétrico a nível local.

No caso da energia, em vista da equação (3.3.4), desprende-se a seguinte relação para os fluxos no estado estacionário que estão envolvidos na forma bilinear da entropia (3.3.7),

$$J^E = \sum_{\sigma, \sigma'} E(\sigma) K_{\sigma, \sigma'}. \quad (3.3.9)$$

A expressão (3.3.9) enfatiza no fato dos fluxos macroscópicos serem uma consequência de trocas de calor acontecendo no interior do sistema, isto é, de outra maneira, que os fluxos envolvem energias transportadas em forma de calor. Esta equação mantém a mesma forma do lado direito de (2.2.12), que para o caso da energia fornece:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle E(\sigma) \rangle &= \sum_{\sigma, \sigma'} E(\sigma) [W(\sigma, \sigma') P(\sigma', t) - W(\sigma', \sigma) P(\sigma, t)] \\ &= \sum_{\sigma, \sigma'} E(\sigma) K(\sigma, \sigma') = J^E, \end{aligned} \quad (3.3.10)$$

e portanto

$$\frac{d}{dt} \langle E(\sigma) \rangle = J^E. \quad (3.3.11)$$

3.3.2 A proposta de Schnakenberg

Seguindo um percurso que para atualidade tem tornado-se de certa forma comum para os trabalhos que tratam o tema, adota-se a formulação para a produção de

entropia introduzida por Schnakenberg [1],

$$\begin{aligned}\Pi &= \frac{1}{2}k_B \sum_{\sigma, \sigma'} K(\sigma, \sigma') \ln \left[\frac{W(\sigma, \sigma')P(\sigma', t)}{W(\sigma', \sigma)P(\sigma, t)} \right] \rightarrow \\ \Pi &= \frac{1}{2}k_B \sum_{\sigma, \sigma'} \{W(\sigma, \sigma')P(\sigma', t) - W(\sigma', \sigma)P(\sigma, t)\} \ln \left[\frac{W(\sigma, \sigma')P(\sigma', t)}{W(\sigma', \sigma)P(\sigma, t)} \right],\end{aligned}\quad (3.3.12)$$

o qual na verdade constitui uma proposição em relação às forças e correntes que compõem o observável produção de entropia; sendo as forças

$$X_{\sigma\sigma'} = \ln \left[\frac{W(\sigma, \sigma')P(\sigma', t)}{W(\sigma', \sigma)P(\sigma, t)} \right], \quad (3.3.13)$$

expressão essa que encontra contrapartida em sistemas químicos, onde por meio de uma forma análoga se define a *afinidade*.

Contudo, essa proposta constitui em si mesma uma imposição arbitrária, ainda que, no entanto faça sentido. Uma forma de validá-la é a submeter ante diferentes considerações que uma grandeza como tal deveria satisfazer, como se mostra em [1]. Apesar de ser uma adoção arbitrária numa dada maneira, diversos trabalhos ([8], por exemplo) justificam a sua utilização, uma vez que os resultados se tem apresentado em acordo com o contexto teórico dentro do qual foi estabelecida.

A escolha feita em (3.3.12) em relação à forma funcional da produção de entropia, em forma imediata condiciona a taxa de variação no tempo da entropia total do sistema. Contudo, deve-se levar em conta que tratando-se de sistemas de não equilíbrio, por enquanto nada está determinado em relação à forma funcional desta. Mesmo assim, em parte devido à sua ampla divulgação na literatura, apresentando resultados que tem permitido construir um marco teórico sólido em modelos com características semelhantes às que são aqui tratadas, vai-se adotar a entropia de Boltzmann-Gibbs. Isto também se encontra conforme à hipótese segundo a qual tanto sistemas de não equilíbrio quanto de equilíbrio devem compartilhar algumas de suas características fundamentais, e a forma funcional da entropia de Boltzmann-Gibbs tem-se mostrado como ideal para sistemas térmicos com correntes de probabilidade nulas. Algumas consequências da adoção comentada,

$$S(t) = -k_B \sum_{\sigma} P(\sigma, t) \ln [P(\sigma, t)], \quad (3.3.14)$$

discutirão-se a seguir. A derivada no tempo é,

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}S(t) &= -k_B \frac{d}{dt} \sum_{\sigma} P(\sigma, t) \ln [P(\sigma, t)] \\ &= -k_B \sum_{\sigma} \sum_{\sigma'} \{W(\sigma, \sigma')P(\sigma', t) - W(\sigma', \sigma)P(\sigma, t)\} \ln P(\sigma, t),\end{aligned}\quad (3.3.15)$$

que é,

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}S(t) &= -\frac{k_B}{2} \sum_{\sigma} \sum_{\sigma'} \{W(\sigma, \sigma')P(\sigma', t) - W(\sigma', \sigma)P(\sigma, t)\} \ln [P(\sigma, t)] - \\ &\quad \frac{k_B}{2} \sum_{\sigma} \sum_{\sigma'} \{W(\sigma', \sigma)P(\sigma, t) - W(\sigma, \sigma')P(\sigma', t)\} \ln [P(\sigma', t)],\end{aligned}\quad (3.3.16)$$

ou, também,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}S(t) &= -\frac{k_B}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \{W(\sigma, \sigma')P(\sigma', t) - W(\sigma', \sigma)P(\sigma, t)\} \{\ln[P(\sigma, t)] - \ln[P(\sigma', t)]\} \\ &= \frac{k_B}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \{W(\sigma, \sigma')P(\sigma', t) - W(\sigma', \sigma)P(\sigma, t)\} \ln \left[\frac{P(\sigma', t)}{P(\sigma, t)} \right]. \end{aligned} \quad (3.3.17)$$

Prosseguindo, o fluxo de entropia Φ se define como

$$\begin{aligned} \Phi &= \frac{k_B}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \{W(\sigma, \sigma')P(\sigma', t) - W(\sigma', \sigma)P(\sigma, t)\} \ln \left[\frac{W(\sigma, \sigma')}{W(\sigma', \sigma)} \right] \rightarrow \\ \Phi &= k_B \sum_{\sigma, \sigma'} W(\sigma, \sigma')P(\sigma', t) \ln \left[\frac{W(\sigma, \sigma')}{W(\sigma', \sigma)} \right], \end{aligned} \quad (3.3.18)$$

que é,

$$\Phi = \sum_{\sigma'} \left\langle W(\sigma, \sigma') \ln \left[\frac{W(\sigma, \sigma')}{W(\sigma', \sigma)} \right] \right\rangle. \quad (3.3.19)$$

Assim, sendo o fluxo uma média tomada sobre as configurações do sistema, sugere-se o uso de Monte Carlo como um método prático para seu cálculo.

Voltando nas expressões anteriores para $dS(t)/dt$, Π , e Φ , vê-se que ela está em acordo a equação (3.1.2), satisfazendo

$$\frac{d}{dt}S(t) = \Pi - \Phi. \quad (3.3.20)$$

Dada a arbitrariedade com que foi introduzida a produção de entropia, a sua pertinência dentro da matematização do sistema deve ser avaliada, verificando sua capacidade de satisfazer as propriedades fundamentais de uma grandeza do seu tipo.

O balanceamento detalhado, eq. (2.1.2), que como fora comentado é uma característica distintiva da presença de equilíbrio, significaria

$$\Pi = \sum_{\sigma, \sigma'} \{W(\sigma, \sigma')P(\sigma') - W(\sigma', \sigma)P(\sigma)\} \ln \left[\frac{W(\sigma, \sigma')P(\sigma)}{W(\sigma', \sigma)P(\sigma')} \right] = 0, \quad (3.3.21)$$

como é de esperar.

A produção de entropia deve ser uma grandeza não negativa por definição, em decorrência da segunda lei da termodinâmica, o qual pode ser confirmado levando em consideração que Π em eq. (3.3.12), é uma soma de termos da forma

$$f(x, y) = (x - y) \ln \left[\frac{x}{y} \right], \quad (3.3.22)$$

onde as x e y desempenham o papel de taxas de transição e probabilidades, sendo assim não negativas por definição. Os menores da função $f(x, y)$ são da forma:

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} &= \frac{x+y}{x^2} \geq 0 \\ \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} &= \frac{x+y}{y^2} \geq 0 \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} - \left[\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} \right]^2 &= \frac{(x+y)^2}{x^2 y^2} - \frac{(x+y)^2}{(xy)^2} = 0,\end{aligned}\tag{3.3.23}$$

o qual corresponde com as características de uma função convexa. Os sistemas em equilíbrio apresentam um mínimo de valor zero para a produção de entropia no estado estacionário, veja-se [14], e portanto, o mínimo que surge ao satisfazer-se o balanceamento detalhado, haverá de ser um mínimo global desta grandeza. Dessa forma se conclui que a produção de entropia definida em (3.3.12) verifica em si própria algumas das características fundamentais de uma tal grandeza, validando até certo ponto a escolha feita em relação a ela.

Capítulo 4

Modelos irreversíveis

4.1 Introdução

Neste estudo, a análise das características de criticalidade que definem a classe de universalidade dos sistemas irreversíveis, é feita sob a suposição de que os fatores que as determinam são estabelecidos pelas simetrias intrínsecas, independentemente das propriedades de reversibilidade daqueles; que é, basicamente, a conjectura de Grinstein num contexto mais geral –já que esta foi formulada pensando somente em sistemas com simetria “*up-down*”, como o modelo de Ising. Deve salientar-se, entretanto, que se conhecem casos nos quais essa suposição estaria errada, como os sistemas com estados absorventes, que contam com classes de universalidade diferentes às que aqueles pertencem. Assim, os fatos conhecidos para os sistemas reversíveis que compartilham as mesmas características de simetria são extrapolados, e assumidos como válidos também nos casos irreversíveis. Isto constitui a maneira de corroborar os resultados obtidos, pois o comportamento esperado para estes é semelhante, ou pelo menos, de certa maneira, análogo, ao próprio dos sistemas reversíveis, mais amplamente estudados e que contam com um maior consenso da comunidade no concernente tanto aos resultados quanto à metodologia de abordagem.

De qualquer maneira, não se pretende dizer que o caráter dos sistemas no concernente a suas propriedades de reversibilidade seja irrelevante, aliás, acaba sendo fundamental e de consideração necessária. Isso mesmo faz da produção de entropia uma grandeza sumamente pertinente, pois ainda sendo altamente suscetível às irreversibilidades dos sistemas, permite conservar a validade da estrutura geral da conjectura de Grinstein, e com isso estabelecer uma única classe de universalidade para sistemas reversíveis e irreversíveis.

Contudo, o relevante dos parágrafos anteriores é poder concluir que as simetrias dos modelos a considerar é de caráter fundamental para este estudo, e assim, o passo a seguir constitui a determinação das simetrias a serem impostas sobre o sistema. Para o caso foram escolhidas, em consideração com a relevância comentada no capítulo 2.4, as simetrias do grupo $\mathcal{C}_{3\nu}$. Relembrando suas características fundamentais, as operações de simetria que são respeitadas pelos elementos deste grupo podem ser

compreendidas utilizando um triângulo equilátero. Sendo assim, as transformações que concernem seriam aquelas constituídas por rotações e reflexões cujo resultado deixasse a orientação dos eixos do objeto invariantes, e desse modo seriam aquelas conformadas por rotações feitas em múltiplos de $2\pi/3$ sobre um eixo que passa pelo centro do triângulo, assim como reflexões especulares em relação a um eixo que passa por um dos vértices e pela metade da aresta não adjacente.

Todavia, o que se pretende é implementar isto em modelos de rede irreversíveis, segundo o qual se propõe um conjunto de elementos localizados nos sítios de uma rede quadrada com condições periódicas de fronteira, mantendo um raio de interação entre eles restrito à primeira vizinhança; isto é, dado um sítio qualquer, os quatro elementos que ocupam os sítios ligados pelas arestas da rede. A cada sítio é associada uma variável σ_i que representa seu estado, com i variando entre 1 e $N = L \times L$: o número de sítio numa rede de tamanho L . Os estados acessíveis são escolhidos à maneira de estabelecer as condições dinâmicas propostas, conforme o qual serão denotados como $\{0, 1, 2\}$.

4.2 Formalização

O passo a seguir, uma vez definidos os estados acessíveis a cada sítio, é assim mesmo escrever de maneira geral os estados relativos ao sistema como um todo. Segundo o procedimento padrão isso é feito do modo

$$\sigma = \{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N\}; \quad (4.2.1)$$

isto é, o conjunto ordenado das variáveis correspondentes a todos os sítios da rede, onde $\sigma_i \in \{0, 1, 2\}$.

As transições entre estados se representam como $\sigma \rightarrow \sigma^{i\alpha}$, sendo

$$\sigma^{i\alpha} = \{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_i + \alpha \pmod{3}, \dots, \sigma_N\}, \quad \alpha = \begin{cases} 0 \\ 1 \\ 2 \end{cases} \quad (4.2.2)$$

No entanto, deve se observar que as transições de estado acontecem de maneira que envolvem somente um sítio da rede por vez; e, em consequência, é conveniente construir taxas de transição que dependam unicamente dele e daqueles que se encontram dentro de seu rádio de influência (seus primeiros vizinhos). Contudo, as taxas de transição $W_{\sigma, \sigma'}$ que aparecem na equação mestra (2.2.9) concernem o sistema inteiro; logo, para realizar as análises pertinentes, torna-se necessário expressá-las explicitamente em termos das taxas por sítio, que serão denotadas como $w_i(\sigma)$. O que isto quer dizer, é que, para a construção das taxas de transição entre estados, é conveniente levar em conta o fato das transições poderem ser separadas numa série de alterações sucessivas a partir do estado original; o qual, de maneira talvez mais concreta, pode ser expressado da seguinte forma

$$W(\sigma, \sigma') = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=0}^2 \delta(\sigma_1, \sigma'_1) \delta(\sigma_2, \sigma'_2) \dots \delta(\sigma_i, \sigma'_i + \alpha \pmod{3}) \dots \delta(\sigma_N, \sigma'_N) w_i(\sigma'). \quad (4.2.3)$$

Introduzindo a expressão (4.2.3) em (2.2.9), pode resolver-se a equação mestra para as taxas por sítio; isto é:

$$\begin{aligned}
\frac{dP(\sigma, t)}{dt} &= \sum_{\sigma'} \sum_i \sum_{\alpha=0}^2 [\delta(\sigma_1, \sigma'_1) \dots \delta(\sigma_i, \sigma'_i + \alpha \pmod{3}) \dots \delta(\sigma_N, \sigma'_N) w_i(\sigma') P(\sigma', t) - \\
&\quad \delta(\sigma'_1, \sigma_1) \dots \delta(\sigma'_i, \sigma_i - \alpha \pmod{3}) \dots \delta(\sigma'_N, \sigma_N) w_i(\sigma) P(\sigma, t)] \\
&= \sum_i \sum_{\alpha=0}^2 \sum_{\sigma'} \delta(\sigma_1, \sigma'_1) \dots \delta(\sigma_i, \sigma'_i + \alpha \pmod{3}) \dots \delta(\sigma_N, \sigma'_N) w_i(\sigma') P(\sigma', t) - \\
&\quad \sum_i \sum_{\alpha=0}^2 w_i(\sigma) P(\sigma, t) \sum_{\sigma'} \delta(\sigma'_1, \sigma_1) \dots \delta(\sigma'_i, \sigma_i - \alpha \pmod{3}) \dots \delta(\sigma'_N, \sigma_N) \\
&= \sum_{\alpha=0}^2 \sum_i [w_i(\sigma^{i\alpha}) P(\sigma^{i\alpha}, t) - w_i(\sigma) P(\sigma, t)]. \tag{4.2.4}
\end{aligned}$$

A expressão (4.2.4) permite realizar a definição das dinâmicas que regem os modelos a partir de taxas de transição que dependem só das vizinhanças mínimas para cada sítio, sendo assim passíveis de manejo algebraico e implementação computacional em tempos toleráveis.

Porém, além da expressão (4.2.3) para as taxas $W(\sigma, \sigma')$, igualmente se faz pertinente a obtenção de outras que relacionem relação entre as taxas por sítio e as possíveis grandezas que descreverão o comportamento no tempo do sistema; isto é, derivadas à maneira de (2.2.12), para $f = f(\sigma)$ uma função do estado do sistema. Obtêm-se a seguinte expressão para $df(\sigma)/dt$,

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} \langle f(\sigma) \rangle &= \sum_{\alpha} \sum_{i=1}^N \sum_{\sigma} [f(\sigma) w_i(\sigma^{i\alpha}) P(\sigma^{i\alpha}, t) - f(\sigma) w_i(\sigma) P(\sigma, t)] \\
&= \sum_{\alpha} \sum_{i=1}^N \sum_{\sigma} [f(\sigma^{i\alpha}) w_i(\sigma) P(\sigma, t) - f(\sigma) w_i(\sigma) P(\sigma, t)] \\
&= \sum_{\alpha} \sum_{i=1}^N \langle w_i(\sigma) [f(\sigma^{i\alpha}) - f(\sigma)] \rangle. \tag{4.2.5}
\end{aligned}$$

Prosseguindo desse modo também se pode obter uma expressão em termos das taxas por sítio para o fluxo de entropia na equação (3.3.19), para o qual de novo se usa a forma de $W(\sigma, \sigma')$ em (4.2.3), no intuito de rescrever em seus termos aquelas que aparecem em (3.3.19) para a grandeza em questão. De igual maneira que nos casos anteriores, as somas são rearranjadas para que primeiro seja feita a correspondente com σ' , segundo a que provém da média e por último as somas sobre i e α . Como antes, da soma em σ' só resta o termo que corresponde com $w_i(\sigma^{i\alpha})$, e assim, obtêm-se

$$\Phi(t) = \sum_{\alpha} \sum_{i=1}^N \left\langle w_i(\sigma^{i\alpha}) \ln \left[\frac{w_i(\sigma^{i\alpha})}{w_i(\sigma)} \right] \right\rangle. \tag{4.2.6}$$

4.3 Dinâmicas

Os modelos aqui estudados são semelhantes ao modelo reversível de Potts com três estados, no sentido em que suas dinâmicas são invariantes ante o conjunto de operações de simetria que respeitam os elementos do grupo $\mathcal{C}_{3\nu}$.

Antes de introduzir os modelos, escolhidos entre uma ampla gama de possibilidades, talvez valha a pena considerar de novo brevemente o hamiltoniano do modelo original de Potts.

$$\mathcal{H} = -J \sum_{(ij)} \delta(\sigma_i, \sigma_j), \quad (4.3.1)$$

com $\delta(x, y)$ a delta de Kronecker, e J uma constante proporcional à interação entre sítios, cujos estados são representados pelas variáveis σ_l ($l = 1, \dots, N$), que tomam valores $0, 1, 2$. A soma é feita considerando somente sítios que sejam primeiros vizinhos. Uma vez se conta com o hamiltoniano do sistema se podem construir as taxas de transição entre estados; na prescrição de Metropolis para o modelamento das simulações de Monte Carlo estas adquirem a forma

$$w_i(\sigma) = \tau \min \{1, \exp(-\beta \Delta \mathcal{H})\}, \quad (4.3.2)$$

com β sendo o inverso da temperatura e τ estabelecendo a escala de tempo.

Porém, para o caso de dinâmicas irreversíveis se deve impor em forma explícita a dinâmica que há de reger o sistema, o qual é feito definindo as taxas por sítio de transição entre estados, que dependem tanto do possível estado a ser adotado quanto do estado atual dos sítios vizinhos ao qual cuja possível mudança se está considerando. Para o sítio i -ésimo isto é especificado usando a notação: $w_i(\varepsilon|a, b, c, d)$, onde ε é o estado proposto, e a, b, c, d são os estados dos sítios vizinhos [10, 36, 34].

Dois modelos irreversíveis com simetria $\mathcal{C}_{3\nu}$, o modelo simétrico e o assimétrico, foram estudados por A. Brunstein e T. Tomé em [42, 34], e posteriormente retomados por T. Tomé e A. Petri em [36], se bem, neste caso, considerando dinâmicas assíncronas para determinar sua evolução temporal.

Em forma concreta, dadas as condições de comutabilidade entre os estados dos sítios vizinhos que são obedecidas pelos modelos, para o caso simétrico e o assimétrico, respectivamente, as taxas de transição por sítio na rede quadrada foram definidas como:

- **modelo simétrico**

$$w_i(1|1111) = w_i(1|1112) = w_i(1|1110) = w_i(1|1102) = p\tau \quad (4.3.3a)$$

$$w_i(1|0000) = w_i(1|1000) = w_i(1|0021) = w_i(1|0222) = \frac{1-p}{2}\tau = q\tau. \quad (4.3.3b)$$

$$w_i(1|1122) = w_i(1|1100) = w_i(1|2200) = \frac{1}{3}\tau \quad (4.3.3c)$$

• **modelo assimétrico**

$$w_i(1|1111) = w_i(1|1112) = w_i(1|1110) = w_i(1|1102) = p\tau \quad (4.3.4a)$$

$$w_i(1|1122) = w_i(1|1100) = \frac{p}{2}\tau \quad (4.3.4b)$$

$$w_i(1|2200) = (1-p)\tau \quad (4.3.4c)$$

$$w_i(1|1222) = w_i(1|1000) = w_i(1|0021) = w_i(1|0222) = \frac{1-p}{2}\tau. \quad (4.3.4d)$$

Nessas definições, equações (4.3.3) e (4.3.4), o parâmetro de controle p é um fator positivo e menor que a unidade; enquanto τ é o encarregado de estabelecer a escala de tempo. As respectivas taxas para todas as possíveis transições restantes, podem ser deduzidas a partir da aplicação das operações de simetria do grupo $\mathcal{C}_{3v}$ sobre as já definidas pelas equações (4.3.3) e (4.3.4).

Uma maneira de entender mais a fundo a natureza das taxas de transição definidas nas equações (4.3.3) e (4.3.4), e, no concreto, sua relação com os modelos e sua dinâmica, pode ser testar a não satisfação da reversibilidade microscópica (Eq. (2.1.4)), que se supõe é a assinatura principal dos modelos com caráter irreversível. Para isso, utilizando as taxas do modelo simétrico (Eq. (4.3.3)), esboça-se um possível percurso entre estados à maneira em que se definiram as regras dinâmicas: quer dizer, considerando as transições de estado mediante alterações sucessivas que acontecem de um sítio à vez. O percurso estará composto por quatro estados diferentes, e, ao final, se supõe que o sistema recupera o estado de partida. Logo após o primeiro trajeto, segue-se o seu retorno. Com isto, a ideia seria verificar que as probabilidades dos percursos, o original e o retorno, são diferentes, de modo que a reversibilidade microscópica expressada em (2.1.4) não seria satisfeita.

O exemplo se foca num grupo constituído por dois sítios centrais, tanto quanto nos seus primeiros vizinhos, e os percursos se expressam na equação a continuação (Eq. (4.3.5)), de modo que as setas à direita indicam o primeiro trajeto, passo a passo e com as respectivas probabilidades de transição entre estados; as setas à esquerda indicam o percurso em sentido inverso, igualmente, indicando as respectivas probabilidades de transição.

$$\begin{array}{ccccccc}
 \begin{array}{c} 0 \ 2 \\ 0 \ 1 \ 0 \ 2 \\ 0 \ 1 \end{array} & \xrightarrow{p} & \begin{array}{c} 0 \ 2 \\ 0 \ 0 \ 0 \ 2 \\ 0 \ 1 \end{array} & \xrightarrow{p} & \begin{array}{c} 0 \ 2 \\ 0 \ 0 \ 2 \ 2 \\ 0 \ 1 \end{array} & \xrightarrow{q} & \begin{array}{c} 0 \ 2 \\ 0 \ 1 \ 2 \ 2 \\ 0 \ 1 \end{array} \xrightarrow{1/3} \begin{array}{c} 0 \ 2 \\ 0 \ 1 \ 0 \ 2 \\ 0 \ 1 \end{array} \\
 & & & & & & \downarrow \\
 \begin{array}{c} 0 \ 2 \\ 0 \ 1 \ 0 \ 2 \\ 0 \ 1 \end{array} & \xleftarrow{q} & \begin{array}{c} 0 \ 2 \\ 0 \ 0 \ 0 \ 2 \\ 0 \ 1 \end{array} & \xleftarrow{q} & \begin{array}{c} 0 \ 2 \\ 0 \ 0 \ 2 \ 2 \\ 0 \ 1 \end{array} & \xleftarrow{p} & \begin{array}{c} 0 \ 2 \\ 0 \ 1 \ 2 \ 2 \\ 0 \ 1 \end{array} \xleftarrow{1/3} \begin{array}{c} 0 \ 2 \\ 0 \ 1 \ 0 \ 2 \\ 0 \ 1 \end{array}
 \end{array} \quad (4.3.5)$$

Juntando as probabilidades se tem para cada um dos trajetos:

$$P(\sigma_1 \rightarrow \sigma_2 \rightarrow \sigma_3 \rightarrow \sigma_4 \rightarrow \sigma_1) = \frac{p^2 q}{3} P(\sigma_1) \quad (4.3.6)$$

$$P(\sigma_1 \rightarrow \sigma_4 \rightarrow \sigma_3 \rightarrow \sigma_2 \rightarrow \sigma_1) = \frac{q^2 p}{3} P(\sigma_1), \quad (4.3.7)$$

onde $q = (1 - p)/2$. De modo que as duas acabam sendo diferentes, como se pretendia concluir. Para o modelo assimétrico, no mesmo percurso, somente mudaria a probabilidade entre os estados σ_4 e σ_1 , que seriam, no primeiro trajeto, $1 - p$, e no segundo $p/2$; de qualquer maneira diferente uma da outra, demonstrando assim mesmo a irreversibilidade desse modelo.

Isso é no relativo aos modelos irreversíveis, contudo, no modelo de Potts de três estados em equilíbrio, cujas taxas de transição entre estados se podem definir como em (4.3.2), as respetivas probabilidades dos percursos seriam

$$\begin{aligned} P(\sigma_1 \rightarrow \sigma_2 \rightarrow \sigma_3 \rightarrow \sigma_4 \rightarrow \sigma_1) &= 1 \times 1 \times \exp(-3\beta J) \exp(-2\beta J) P(\sigma_1) \\ &= \exp(-5\beta J) P(\sigma_1) \end{aligned} \quad (4.3.8)$$

$$\begin{aligned} P(\sigma_1 \rightarrow \sigma_4 \rightarrow \sigma_3 \rightarrow \sigma_2 \rightarrow \sigma_1) &= \exp(-4\beta J) \exp(-1\beta J) \times 1 \times 1 \times P(\sigma_1) \\ &= \exp(-5\beta J) P(\sigma_1), \end{aligned} \quad (4.3.9)$$

satisfazendo-se com isso a reversibilidade microscópica (Eq. (2.1.4)) que investe o modelo de um caráter propriamente reversível.

Para obter uma visualização mais clara das simetrias inerentes aos modelos, a seguir exemplificam-se dois casos do que aconteceria no nível local, num cluster que inclui tanto o i -ésimo sítio, com coordenadas (m, n) , quanto todos os outros no seu entorno (ainda levando em conta os primeiros vizinhos), como reflexo do que seria uma transformação de invariância geral feita no sistema. Todas as restantes poderiam ser atingidas segundo os mesmos linhamentos, em coerência com as simetrias propostas. Assim, neste exemplo, uma ação focada naquele pequeno cluster, pode-se representar como

$$\begin{array}{ccc} \sigma_{m-1,n-1} & \sigma_{m-1,n} & \sigma_{m-1,n+1} \\ \sigma_{m,n-1} & \sigma_{m,n} & \sigma_{m,n+1} \\ \sigma_{m+1,n-1} & \sigma_{m+1,n} & \sigma_{m+1,n+1} \end{array}, \quad (4.3.10)$$

Logo, uma possível configuração junto com duas transformações dela que respeitam cada um dos tipos de simetria do grupo $\mathcal{C}_{3\nu}$ (rotações e reflexões), poderia ser a seguinte

$$\begin{array}{ccccc} & & 0 & 1 & 0 \\ \sigma_0 = & 2 & 1 & 1 & \\ & \curvearrowleft & 0 & 0 & 1 \quad \curvearrowright \\ & 1 & 2 & 1 & 0 & 2 & 0 \\ \sigma_r = & 0 & 2 & 2 & 1 & 2 & 2 = \sigma_e, \\ & 1 & 1 & 2 & 0 & 0 & 2 \end{array} \quad (4.3.11)$$

sendo as duas últimas as configurações depois da transformação. Na configuração à esquerda se representa a rotação de $2\pi/3$ do triângulo, que é por sua vez uma transformação cíclica entre os estados; a da direita corresponde com a transformação especular, que faz a troca entre os estados 1 e 2.

De maneira concreta, o fato da dinâmica ser invariante diante essas operações quer dizer que, por exemplo, no caso das rotações em $2\pi/3$, se partisse-se da configuração original na equação (4.3.11), e logo assumindo uma transição de estados que a levaria para

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 2 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (4.3.12)$$

essa aconteceria com uma taxa de transição $w_i(\sigma_0) = (1-p)/2\tau$. No entanto, transformar essa última configuração (Eq. (4.3.12)) segundo a mesma operação levaria a

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 0 & 1 & 2 \\ 1 & 1 & 2 \end{pmatrix}, \quad (4.3.13)$$

a qual, aliás, também se obteria como consequência de uma transição de estados saindo da configuração σ_r à esquerda em (4.3.11), cuja taxa de transição respectiva seria, igualmente, $w_i(\sigma_r) = (1-p)/2\tau$, o qual implica

$$w_i(\sigma_0) = w_i(\sigma_r), \quad (4.3.14)$$

com σ_0 o estado original e σ_r sua versão sob a transformação de invariância, segundo foram definidas. Assim, a igualdade em (4.3.14) expressa de maneira fatual a invariância da taxas de transição sob a operação de simetria em questão.

O modelo assimétrico realmente faz parte de um conjunto de modelos, todos pertencentes ao grupo de simetria $\mathcal{C}_{3\nu}$, que podem ser caracterizados pelo conjunto de parâmetros $\{p_i\}_{i=1}^5$, como proposto por Chatelain *et. al.* em [43], onde se define e se analisa esse grupo. De maneira geral, o conjunto de modelos é definido mediante as probabilidades de transição, que são escritas por sua vez em termos dos parâmetros p_i segundo como se esclarece na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Probabilidades de transição gerais para modelos com simetria $\mathcal{C}_{3\nu}$

	0	1	2
0000	p_1	$(1-p_1)/2$	$(1-p_1)/2$
0001	p_2	p_5	$1-p_2-p_5$
0011	$p_3/2$	$p_3/2$	$1-p_3$
0012	p_4	$(1-p_4)/2$	$(1-p_4)/2$

As probabilidades assim definidas abarcam diferentes modelos, entre os quais se acham tanto o modelo original, reversível, de Potts, quanto vários irreversíveis, como

quando

$$p_1 = p_2 = p_3 = p_4 = 1 - 2p_5, \quad (4.3.15)$$

condição sob a qual se recupera o modelo assimétrico. Sempre que $p_1 = 1$ os modelos contarão com três estados absorventes, dada a simetria de permutação cíclica entre os estados, correspondente ao conformado por todas as variáveis σ_i num mesmo estado.

Capítulo 5

Simulações

5.1 Modelo reversível

Simulações de Monte Carlo foram feitas para redes quadradas de tamanho $L \times L$. Utilizando uma dinâmica assíncrona e definida em termos de taxas de transição que se decompõem em fatores de caráter local, cada um dos quais se encarrega das trocas entre os estados de sítios particulares, segundo prescreve a equação mestra (4.2.4). O sistema evolui mediante alterações de estados onde a cada escolha futura se lhe assina uma probabilidade em decorrência das regras dinâmicas que definem o modelo particular.

Para tanto elaborou-se um código em C++, e primeiro foram obtidos o parâmetro de ordem e os cumulantes do modelo de Potts em equilíbrio no intuito de conferir seu funcionamento; a dinâmica do sistema para essas circunstâncias foi construída utilizando taxas de transição como prescreve a equação (4.3.2), em conjunto com o hamiltoniano dado pela expressão (4.3.1), de maneira que o sistema se rege pela prescrição de Metropolis. A temperatura $T = 1/\beta$ (assumindo a constante de Boltzmann com o valor da identidade) age como o parâmetro de controle do sistema e, assim, acaba por determinar a natureza do estado estacionário que eventualmente será atingido. Os estados adotados pelo sistema nos primeiros instantes de tempo são descartados, dado que eles ainda carregam feições próprias do estado escolhido no tempo inicial t_0 , que é arbitrário, enquanto o que se busca é estudar as características próprias da dinâmica, tanto no seu regime transiente quanto no estado estacionário.

O parâmetro de ordem evidencia a existência de duas fases, como se pode ver na figura 5.1, que têm lugar em diferentes domínios da temperatura. Para baixas temperaturas se estabelece a fase ordenada, onde um dos possíveis estados adquire um caráter predominante na rede e se impõe sobre os demais; para temperaturas maiores que a temperatura crítica, apresenta-se a fase desordenada, e assim os três possíveis estados se encontram presentes na rede aproximadamente nas mesmas proporções em média.

Para temperaturas baixas, as diferentes grandezas apresentam um comportamento

Figura 5.1: Modelo reversível. Parâmetro de ordem M como função da temperatura T . Presença de duas fases determinada pelo parâmetro de controle T .

assintótico que é coerente com os cálculos feitos nas equações (5.2.4) e (5.2.5). Contudo, o comportamento assintótico dos cumulantes para temperaturas elevadas difere em forma significativa do esperado. Isso se discutirá em maior detalhe quando forem tratados os modelos irreversíveis.

O valor crítico do parâmetro de controle é achado mediante a localização do ponto para o qual as condições de universalidade dos cumulantes U_{23} , U_{24} , e U , definidos respectivamente nas equações (2.3.29), (2.3.28), e (2.3.27), são satisfeitas, o qual coincide com o cruzamento das curvas destes para diferentes tamanhos de rede. Isto, para os cumulantes U e U_{24} , se apresenta em detalhe nas figuras 5.5 e 5.6.

A temperatura crítica do modelo, T_c , segundo o cálculo exato, é dada por $k_B T_c = 1/\ln(\sqrt{3} + 1)$, que é aproximadamente 0.995 [15]. Antes de apresentar os resultados obtidos para o modelo em questão, deve-se dizer que a incerteza dos dados reportada, refere-se com exclusividade ao comprimento da região de cruzamento das curvas de cada uma das redes com tamanho diferente, e portanto são excluídas fontes de erro igualmente importantes. Isso se reflete numa subestimação dos erros, a qual, neste caso, tolera-se devido ao caráter de teste que tem a análise do modelo reversível. Com isso, os valores encontrados mediante o ponto de cruzamento são,

$$U_{23} : T_c = 0.989(3) \quad (5.1.1a)$$

$$U_{24} : T_c = 0.9924(6) \quad (5.1.1b)$$

$$U : T_c = 0.9924(6). \quad (5.1.1c)$$

Figura 5.2: Modelo reversível. Cumulante reduzido U_{24} como função da temperatura. Comportamento assintótico.

O valor que cada um dos cumulantes toma na temperatura crítica é

$$U_{23}^C = -0.485(2) \quad (5.1.2a)$$

$$U_{24}^C = 1.139(4) \quad (5.1.2b)$$

$$U_C = 0.620(1), \quad (5.1.2c)$$

apresentando ligeiras diferenças em relação aos resultados apresentados em [36], onde se reportaram os valores $U_{24}^C = 1.16(1)$ e $U_C \approx 0.61$. No entanto, vale a pena dizer que o comportamento dos cumulantes expressado pelas equações em (5.1.2) e (5.1.1) é susceptível de ser afinado, só sendo necessário para isso robustecer a estatística envolvida no cálculo numérico. Porém, tratando-se por enquanto de um cálculo com um fim unicamente comparativo, é suficiente para obter confiança nos códigos implementados.

5.2 Valores limite de cumulantes

Os cálculos feitos a continuação seguem de perto os resultados obtidos por Tomé e Petri em [36], que analisam o comportamento assintótico das grandezas introduzidas e que ajudam na descrição do sistema.

Primeiro, para $T \rightarrow 0$ no modelo reversível, e para $p \rightarrow 1$ nas taxas do modelo irreversível, o sistema atinge estados estacionários ordenados. Nesse limite, as médias

Figura 5.3: Modelo reversível. Cumulante de Binder U como função da temperatura. Comportamento assintótico.

Figura 5.4: Modelo reversível. Cumulante U_{23} como função da temperatura. Comportamento assintótico.

Figura 5.5: Modelo reversível. Cumulante de Binder U em função da temperatura T . Localização do ponto crítico.

das grandezas I_2 , I_3 , I_4 satisfazem

$$\langle I_2 \rangle = \frac{1}{3} \left[\sum_{\alpha=1}^3 \langle (x_\alpha)^2 \rangle \right] \quad (5.2.1a)$$

$$\langle I_4 \rangle = \frac{2}{9} \left[\sum_{\alpha=1}^3 \langle (x_\alpha)^4 \rangle \right], \quad (5.2.1b)$$

$$\langle I_3 \rangle = -\frac{2}{9} \left[\sum_{\alpha=1}^3 \langle (x_\alpha)^3 \rangle \right]. \quad (5.2.1c)$$

E já que para o caso, dada uma configuração qualquer, sempre existirá α tal que: $\delta(\sigma_i, \alpha) = 1 \forall i$, e 0 nos demais casos, é possível afirmar que

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} \langle (x_\alpha)^n \rangle &= \frac{1}{N^n} \left[\left\langle \left[\sum_i \left(\delta(\sigma_i, 1) - \frac{1}{3} \right) \right]^n \right\rangle + \left\langle \left[\sum_i \left(\delta(\sigma_i, 2) - \frac{1}{3} \right) \right]^n \right\rangle + \right. \\ &\quad \left. \left\langle \left[\sum_i \left(\delta(\sigma_i, 3) - \frac{1}{3} \right) \right]^n \right\rangle \right] \\ &= \frac{1}{N^n} N^n \left[\left(1 - \frac{1}{3} \right)^n + \left(0 - \frac{1}{3} \right)^n + \left(0 - \frac{1}{3} \right)^n \right] \\ &= \left[\left(\frac{2}{3} \right)^n + \left(-\frac{1}{3} \right)^n + \left(-\frac{1}{3} \right)^n \right] \\ &= \frac{1}{3^n} [2^n + 2(-1)^n]. \end{aligned} \quad (5.2.2)$$

Figura 5.6: Modelo reversível. Cumulante reduzido U_{24} em função da temperatura T . Localização do ponto crítico.

Portanto, os invariantes que definem os cumulantes reduzidos adquirem a forma

$$\langle I_2 \rangle = \frac{1}{3} \frac{1}{3^2} (4 + 2) = \frac{6}{3^3} = \frac{2}{9} \rightarrow \quad (5.2.3a)$$

$$\langle I_2^2 \rangle = \frac{4}{3^4} \approx 0,05, \quad (5.2.3b)$$

$$\langle I_4 \rangle = \frac{2}{3^2} \frac{18}{3^4} = \frac{36}{3^6} = \frac{4}{3^4} \approx 0,05, \quad (5.2.3c)$$

$$\langle I_3 \rangle = \frac{-2}{3^2} \frac{6}{3^3} \rightarrow I_3 = \frac{-4}{3^4} \approx -0,05. \quad (5.2.3d)$$

de modo que estes serão

$$U_{24} \rightarrow 1; \quad U \rightarrow \frac{2}{3} \quad (5.2.4)$$

$$U_{23} \rightarrow \frac{-4}{3^4} \times \frac{3^{2 \times 3/2}}{2^{3/2}} = \frac{-4}{3^{-3+4} 2^{3/2}} = \frac{-4}{3 \cdot 2^{3/2}} = -\frac{\sqrt{8}}{6} \approx -0,4714. \quad (5.2.5)$$

Agora se vai considerar o limite $T \rightarrow \infty$, ou $p \rightarrow 1/3$, no qual o estado que se impõe sobre o sistema pertence à fase desordenada. Nesse caso se satisfaz

$$x_1 = x_2 = x_3 = 0, \quad (5.2.6)$$

logo, a correlação entre as variáveis que conformam o parâmetro de ordem desaparece, fazendo que sua distribuição de probabilidades adquira a forma de uma gaussiana, como corresponde a qualquer conjunto de variáveis independentes. Neste caso é satisfeito pelos momentos de segunda e quarta ordem: $I_4 = 3(I_2)^2$, com o qual os cumulantes satisfazem

$$U_{24} = 3; \quad U = 0. \quad (5.2.7)$$

Neste regime, o cumulante de terceira ordem tende a zero [36], e portanto U_{23} age do mesmo modo.

5.3 Modelos irreversíveis: simétrico e assimétrico

5.3.1 Parâmetro de ordem e cumulantes

O estudo se foca agora nos resultados relativos aos modelos simétrico e assimétrico. Deve-se levar em conta que para realizar uma análise realmente conclusiva em relação aos modelos irreversíveis aqui tratados e sua relação com a produção de entropia, a determinação acurada da região de criticalidade do parâmetro de controle p torna-se um aspecto de caráter fundamental, pois é necessário o estabelecimento dessas condições para determinar o expoente crítico da derivada da produção de entropia. Isso se reflete por sua vez numa caracterização adequada da classe de universalidade dos modelos.

Assim, agora se discutem os resultados para o parâmetro de ordem e para os cumulantes reduzidos correspondentes aos modelos irreversíveis definidos pelas taxas de transição das equações (4.3.3) e (4.3.4). De maneira semelhante ao caso reversível, o parâmetro de ordem é importante para a determinação do caráter das fases exibidas pelo sistema segundo a inter-relação entre a natureza própria deste e as características das taxas de transição como funções do parâmetro de controle; já mediante o estudo dos cumulantes se pretende identificar de modo acurado o valor crítico do parâmetro de controle, que coincide com o ponto para o qual aqueles se fazem universais, de maneira que seu valor não dependa do tamanho do sistema e, assim, as curvas relativas a diferentes tamanhos de rede se entrecruzam.

O comportamento dos parâmetros de ordem para os dois modelos com esta simetria $\mathcal{C}_{3v}$ se apresentam nas figuras 5.7 e 5.8. Destes, como seria de esperar uma vez visto o comportamento do modelo reversível, se desprende a existência de duas fases cuja presença depende do parâmetro de controle p . Para valores baixos predomina uma fase de natureza desordenada –entendendo ordem como uniformidade da disposição das variáveis dos sítios da rede–, enquanto para valores cada vez maiores se impõe, em forma contínua (como era igualmente esperado dado o caráter da transição do modelo reversível [15]), a fase ordenada. A transição de fase em $p = p_c$ leva implícita também uma quebra de simetria em relação à equivalência dos estados na fase desordenada, já que o ordenamento adquirido com respeito a um deles, próprio da fase atingida, impede toda possibilidade de estabelecer a propriedade mencionada.

Criticalidade

A determinação de p_c usando as características universais dos cumulantes reduzidos são apresentados nas figuras 5.9, 5.10 e 5.11, onde foram esboçadas estas grandezas sob as condições requeridas.

O valor do ponto crítico e sua incerteza são determinados mediante a localização da região de cruzamento das curvas relativas aos cumulantes de redes com comprimentos diferentes, como se mostra em detalhe para os dois modelos na figura 5.12.

Figura 5.7: Modelos irreversíveis. Parâmetro de ordem do modelo simétrico como função do parâmetro de controle p .

Foram achados os seguintes valores para p_c no modelo simétrico

$$U_{23} : p_c = 0.89104(28) \quad (5.3.1a)$$

$$U_{24} : p_c = 0.890789(84) \quad (5.3.1b)$$

$$U : p_c = 0.890774(41), \quad (5.3.1c)$$

os quais resultam bastante próximos ao 0.892(3) encontrado em [36]. Resultado destacável o baixo valor do erro, que permeia-lhe de dúvida, de maneira que caberia esperar a contribuição para estes de fontes de incerteza não consideradas exaustivamente, como por exemplo a natureza estocástica do cálculo numérico, que investiria a cada curva com um erro próprio. Contudo, é um fato reconhecido que a região crítica conserva inerentemente uma dificuldade de cálculo considerável, ou fatores como o espaçamento entre os pontos que constituem a curva acabam sendo determinantes. Isso também foi desprezado na determinação dos erros reportados referentes ao parâmetro de controle nos dois modelos. Em [34] foi achado o valor, $p_c = 0.888(2)2$, contudo, para um modelo cuja dinâmica, se bem definida mediante taxas de transição idênticas às aqui consideradas, evolui no tempo de maneira simultânea, isto é, corresponde a um autômato celular probabilístico. Já que os modelos irreversíveis são definidos propriamente por sua dinâmica, o valor crítico do parâmetro de controle não teria por que coincidir neste caso.

Para o modelo assimétrico os resultados foram:

$$U_{23} : p_c = 0.8834(12) \quad (5.3.2a)$$

$$U_{24} : p_c = 0.88220(12) \quad (5.3.2b)$$

$$U : p_c = 0.88220(12), \quad (5.3.2c)$$

Figura 5.8: Modelos irreversíveis. Parâmetro de ordem do modelo assimétrico como função do parâmetro de controle p .

que igualmente mantêm uma grande semelhança com o valor $0.883(1)$ reportado em [36].

Os valores universais que cada um dos cumulantes adota nas condições críticas são, para o modelo simétrico

$$U_{23}^C = -0.495(2) \quad (5.3.3a)$$

$$U_{24}^C = 1.155(5) \quad (5.3.3b)$$

$$U_C = 0.6150(8), \quad (5.3.3c)$$

e para o assimétrico

$$U_{23}^C = -0.4846(45) \quad (5.3.4a)$$

$$U_{24}^C = 1.14(1) \quad (5.3.4b)$$

$$U_C = 0.6195(38), \quad (5.3.4c)$$

em relativo acordo com os resultados do modelo reversível. Talvez se deva dizer que, como mencionado anteriormente, a incerteza dos dados foi determinada a partir da região de cruzamento das curvas relativas às redes de diferente tamanho, o qual se reflete em valores que podem ter ordens de magnitude diferentes em cada um dos cumulantes, já que a maneira em que se produz o cruzamento faz que esta dependa em maior ou menor medida do tamanho da rede.

Porém, a partir dos gráficos dos cumulantes se observa que a região de cruzamento das diferentes curvas abrange por sua vez sub-regiões, bem seja que a rede faça parte das maiores ou das menores. Desse modo, achou-se pertinente utilizar nos cálculos subsequentes somente redes de tamanhos maiores a $L = 60$.

Figura 5.9: Modelos irreversíveis. Cumulante de Binder como função do parâmetro de controle p : região crítica. (a) modelo simétrico, (b) modelo assimétrico.

Figura 5.10: Modelos irreversíveis. Cumulante U_{23} como função do parâmetro de controle p : região crítica. (a) modelo simétrico, (b) modelo assimétrico.

Comportamento assintótico

Os gráficos tratados até agora se referem às diferentes grandezas em condições críticas, porém, para poder ter maior certeza em relação à validade dos resultados, analisa-se também o comportamento dos cumulantes num domínio maior de valores do parâmetro de controle. Desse modo, nas figuras 5.13, 5.14, 5.15, pode-se conferir o comportamento assintótico dos diferentes cumulantes reduzidos.

O comportamento assintótico dos cumulantes nos dois modelos é delineado pelo descrito na seção 5.2, e assim, segundo às equações (5.2.4), (5.2.5), verifica-se o comportamento esperado para valores elevados de p . Contudo, para valores baixos de p , os resultados diferem notavelmente, como se segue das figuras 5.13, 5.14, e 5.15. Isto leva o foco nas funções I_n , em cujos termos são definidos os cumulantes, de modo que estas são apresentadas na figura 5.16.

Comparando o observado nos gráficos das funções I_n da figura 5.16, com as con-

Figura 5.11: Modelos irreversíveis. Cumulante U_{24} como função do parâmetro de controle p : região crítica. (a) modelo simétrico, (b) modelo assimétrico.

Figura 5.12: Modelos irreversíveis. Cumulante de Binder U como função do parâmetro de controle. Detalhe do ponto crítico. (a) modelo simétrico, (b) modelo assimétrico.

clusões da seção 5.2 em relação ao comportamento assintótico dessas grandezas, e, em particular, às equações (5.2.1), percebe-se que para $p \rightarrow 1$ os resultados numéricos conferem, o qual se vê refletido no bom comportamento dos cumulantes dentro do mesmo domínio. Para valores baixos do parâmetro de controle, entretanto, a similitude perde qualidade, já que as grandezas em questão apresentam pequenos desvios do esperado. Porém, a magnitude das diferenças cabe dentro do que se poderia tolerar levando em consideração a natureza numérica dos cálculos, e, até, ser desprezível em alguns dos casos, não sendo um destes a determinação dos cumulantes reduzidos dentro do domínio de p em questão, devido à necessidade de elevar as grandezas em diferentes potências, e logo em seguida fazer divisões entre elas, de maneira que os inicialmente pequenos erros numéricos se vêm acrescentados até tornar-se significativos. Assim se explicaria as pequenas divergência apresentada nas curvas dos cumulantes para valores baixos de p com os cálculos teóricos.

Figura 5.13: Modelos irreversíveis. Cumulante U como função do parâmetro de controle: comportamento global. (a) modelo simétrico, (b) modelo assimétrico.

Figura 5.14: Modelos irreversíveis. Cumulante U_{24} como função do parâmetro de controle: comportamento global. (a) modelo simétrico, (b) modelo assimétrico.

5.3.2 Exponentes críticos dinâmicos

O expoente dinâmico z

Os resultados obtidos para os modelos simétrico e assimétrico se mostram nas figuras 5.17 e 5.18. Cada gráfico consta da linearização do comportamento temporal de $F_2(t, L)$ segundo como é definida na equação (2.3.58), para o qual foram consideradas redes de três comprimentos diferentes restritas pelas condições que impõem-lhe a criticalidade. Apesar do tempo nas simulações manter uma correspondência um a um com os passos de Monte Carlo, nos gráficos das figuras 5.17 e 5.18 só aparece parte da evolução temporal, sem que isto signifique em modo algum uma perda de informação. Para uma observação sem o suficiente cuidado, as curvas apresentadas, no domínio de tempo adequado –bastante amplo–, se comportam como retas bastante bem; contudo, as pendentes, teoricamente determinadas pelo expoente d/z do comportamento crítico de $F_2(t, L)$, que se podem obter a partir de diferentes segmentos

Figura 5.15: Modelos irreversíveis. Cumulante U_{23} como função do parâmetro de controle: comportamento global. (a) modelo simétrico, (b) modelo assimétrico.

Figura 5.16: Modelos irreversíveis. Funções I_n como função do parâmetro de controle: comportamento global. (a) modelo simétrico, (b) modelo assimétrico.

delas são o suficientemente diferentes como para significar mudanças consideráveis nos valores do expoente dinâmico. Desse modo, uma das maiores inquietudes que se apresentaram foi como realizar uma medição sistemática das pendentes, pois do contrário facilmente se iria cair em resultados enviesados; aliás, muito parecidos com os reportados na literatura se assim se desejar.

O método que se considerou mais pertinente foi a determinação da derivada das retas e sua posterior divisão em segmentos curtos, em cada um dos quais se calculou a média de todos os pontos dentro daquele segmento. Dessa maneira se conseguiu determinar a região mais estável para a medição das pendentes, isto é, na qual a derivadas foi de fato mais constante. A incerteza da medida se considerou como a amplitude da variação entre as médias. De qualquer maneira, a modo de comparação, nos gráficos dessa secção em que do lado do valor de z determinado da maneira previamente comentada, se menciona também, com o indicativo *reg*, o valor das pendentes do melhor ajuste às retas segundo o método de mínimos quadrados, junto com

Figura 5.17: $\ln F_2(t)$ em função de $\ln t$. Cálculo de z no modelo simétrico. Os símbolos $\odot$, $\square$, $\diamond$, correspondem às regressões de cada uma das retas sobre as que aparecem.

a sua respetiva incerteza. O procedimento descrito se ilustra na figura 5.19.

Os valores do expoente dinâmico z obtidos nos dois modelos são apresentados na tabela 5.1. Trabalhou-se com três comprimentos de rede diferentes nos dois casos, mas em nenhum destes se observa alguma tendência dos resultados para algum valor em específico; estão centrados dentro da casa de 2.2, e considerando as incertezas, que são da ordem de 10^{-2} , flutuando entre 2.15 e 2.34. Cada um dos resultados provém de uma média sobre 2×10^5 trajetórias, obtidas a partir de conjuntos de entre 10 e 40 simulações independentes.

Tabela 5.1: Expoente dinâmico z para os modelos simétrico e assimétrico

L	Simétrico	Assimétrico
135	2.265(41)	2.262(44)
144	2.205(58)	2.268(41)
171	2.231(50)	2.296(45)

A ordem das incertezas se mantém dentro de um mesmo intervalo nos dois modelos, contudo, é evidente que a magnitude do expoente do modelo simétrico se mostra mais baixa. Contudo, deve-se dizer que a linearização no caso do modelo assimétrico foi feita considerando um domínio maior de t , o que vem em decorrência assim mesmo de um área maior de estabilidade do valor da pendente. O valor do expoente para o modelo de Potts (em equilíbrio) com $q = 3$ que se reconhece como válido flutua em torno de 2.19 [38], o qual se ajusta aos resultados do modelo simétrico, mas não tanto para os do antissimétrico.

Figura 5.18: $\ln F_2(t)$ em função de $\ln t$. Cálculo de z no modelo assimétrico. Os símbolos $\odot$, $\square$, $\diamond$, correspondem às regressões de cada uma das retas sobre as que aparecem.

Vale a pena fazer ênfase na sensibilidade do resultado em relação à região de medição, pois, como se disse anteriormente, se bem as curvas de longe parecessem apresentar o comportamento de retas –cujos coeficientes de correlação diferem da unidade numa ordem de 10^{-5} –, os valores das pendentes manifestam uma variabilidade ampla, da qual sem problema se poderiam extrair valores de z entre 2.1 e 2.6. Por conta disso, aqui o foco esteve em estabelecer uma maneira sistemática de determinar o expoente, de forma que em todos os casos, para todas as redes e modelos, os resultados correspondessem, não ao mais conveniente, mas sim a um método coerente que pudesse dar conta do comportamento dos modelos em geral.

As simulações dinâmicas, realizadas fora do regime estacionário da evolução temporal dos sistemas, também funcionam como método de determinação do ponto crítico, já que uma vez se sabe que nele certas grandezas devem apresentar um comportamento bem determinado, caracterizado pelo valor de seus expoentes críticos, as condições das quais se siga um melhor cálculo destes serão as correspondentes à criticalidade. Nesse sentido, determinou-se o expoente dinâmico z também para o valor do parâmetro de controle correspondente aos extremos da região crítica determinada mediante o cruzamento dos cumulantes de Binder; isto é, a partir da linearização da evolução temporal inicial de $F_2(t, L)|_{p=p_c \pm \delta p_c}$. Os resultados para dois dos comprimentos considerados são apresentados nas figuras 5.20 e 5.21, para redes com comprimento $L = 135$, e 5.22 e 5.23, para $L = 144$.

Contudo, esses resultados não sugerem, como se poderia esperar, uma localização do ponto crítico voltada mais para algum dos extremos da região crítica, e seria mais sensato interpretar eles como uma confirmação do concluído a partir dos resultados para o ponto central, tal como se mostra nas figuras 5.17 e 5.18. Isto se pode afirmar levando em conta, ou bem seja a incerteza do expoente z , ou o número total de pontos considerados para a regressão, que se indica nas legendas entre parêntesis do

Figura 5.19: Derivada $(d/d \ln t) F_2(t, L)$ em função do $\ln t$. Determinação da pendente e sua incerteza a partir da linearização da evolução temporal de $F_2(t, L)$ mediante a utilização de médias sobre subconjuntos de 10 pontos da derivada cada um.

lado da indicação do valor do parâmetro de controle.

A modo de comparação, na figura 5.24 se mostram os resultados obtidos para o momento de segunda ordem M_2 , tal como é dado pela equação (2.3.52). Assim, mediante estes, levando em conta as expressões (2.3.53) e (2.3.54) se pretende determinar o expoente dinâmico z utilizando um segundo método que permita comparar os resultados já obtidos. Isto foi feito segundo uma linearização (figuras 5.24(a) e 5.24(b)) de M_2/M_0 , onde M_0 é M_2 no instante inicial, em relação ao tempo.

Os valores do expoente z se determinaram calculando a pendente a través do método de mínimos quadrados; o erro, por sua vez, se determinou levando em conta a própria incerteza do valor anterior. No modelo simétrico z tende para $z = 2.1913(8)$ conforme o tamanho da rede vai aumentando. O valor reportado corresponde a $L = 128$, mostrando-se em boa aproximação com o conhecido do modelo reversível, como se pode constatar em [38]. No modelo assimétrico a determinação do expoente foi mais ambígua, e se encontraram valores com variações entre 2.2377, para $L = 128$, e 2.2202, para $L = 64$, nos casos mais precisos. Contudo, deve-se salientar que para a rede de comprimento $L = 128$ o domínio do parâmetro de controle não foi o suficientemente adequado, pois nas redes de maior tamanho o caráter do comportamento demora mais em apresentar-se. Pode se encontrar em aquilo a razão de um valor de z menor para esse caso do que na rede com comprimento $L = 64$. Portanto, a partir desses resultados, pode-se dizer que o valor de z tende para $z = 2.2202(17)$; diferindo um pouco mais do que no modelo simétrico, mas, mesmo assim, apresentando alguma aproximação com o esperado.

Desse modo, aparentemente os resultados são mais confiáveis quando calculados de maneira direta a partir do crescimento do momento de segunda ordem. De fato, o comportamento das pendentes é comparável nos dois casos, como se poder apreciar

Figura 5.20: $\ln F_2(t)$ em função de $\ln t$. Valores de z em torno da criticidade para $L = 135$ no modelo simétrico. Os símbolos $\odot$, $\square$, $\diamond$, correspondem às regressões de cada uma das retas sobre as que aparecem.

na figura 5.25.

O valor do expoente θ definido na equação (2.3.44) se determina mediante o cálculo sugerido na expressão (2.3.50), levando em consideração a relação (2.3.51) entre a grandeza Q e as densidades x_α . A linearização para este caso se apresenta nas figuras 5.26 e 5.27 para os modelos simétrico e assimétrico, mostrando um comportamento do valor do expoente que tende, em redes com comprimento $L = 128$, para $\theta = 0.0918(3)$, e $\theta = 0.0950(2)$, respectivamente. Em ambos casos os resultados são consideravelmente aproximados ao reportado em [34], i.e. $\theta = 0.093(4)$.

5.3.3 Produção de entropia

Por enquanto, no referente aos modelos estudados –cujo espaço de fase, por definição, encontra-se livre de estados absorventes, que como se observou no começo contam com propriedades diferentes– a partir do comportamento temporal no regime de tempos curtos, caracterizado pelos expoentes dinâmicos z e θ , pode-se concluir em relação aos modelos estudados que sua condição de irreversibilidade é irrelevante quanto ao relativo com suas propriedades críticas dinâmicas. Aliás, levando em conta que toda a evidência apresentada nas últimas décadas sugere fortemente uma única classe de universalidade para os sistemas, que descreveria tanto sua natureza no regime estacionário quanto no imediatamente anterior, de relaxamento, os resultados das simulações apresentados poderiam pensar-se como uma incitação à extensão da afirmação, e assim abranger a classe de universalidade em geral, segundo o qual esta é ainda respeitada pelo caráter irreversível da dinâmica que rege a evolução do sistema.

Figura 5.21: $\ln F_2(t)$ em função de $\ln t$. Valores de z em torno da criticalidade para $L = 135$ no modelo assimétrico. Os símbolos $\odot$, $\square$, $\diamond$, correspondem às regressões de cada uma das retas sobre as que aparecem.

Contudo, a produção de entropia estacionária é a que pode dar conta da condição de criticalidade, enquanto ao mesmo tempo faz perceptível a maneira como a natureza irreversível da dinâmica conduz o sistema e lhe imprime um caráter próprio, diferente, porém, do correspondente a outros sistemas com os que compartilha suas características de simetria, mas regidos por dinâmicas reversíveis.

Assim, a seguir se apresentam os resultados encontrados para a produção de entropia no estado estacionário. Como tal, ela se encontra na figura 5.28, onde se mostra seu comportamento geral num domínio amplo do parâmetro de controle p .

No modelo simétrico a produção de entropia se faz nula em $p = 1/3$, indicando uma composição das taxas em que a dinâmica se faz reversível. Este valor do parâmetro de controle representa um caso em que, numa hegemonia de estados estabelecida firmemente no sistema, as transições entre os diferentes estados acessíveis tem igual probabilidade, e, portanto, o balanceamento detalhado é satisfeito, ou, em outros termos, as probabilidades dos percursos cíclicos entre estados tomam o mesmo valor para qualquer sentido em que forem percorridos, satisfazendo-se a reversibilidade microscópica.

Nos dois modelos, se bem que para valores diferentes de p , a produção de entropia apresenta um máximo; logo em seguida começa decrescer de maneira cada vez mais acentuada, até chegar num ponto em que, para $L \rightarrow \infty$, produz-se uma divergência na derivada, como se vê nas figuras 5.30(a) e 5.30(b). Nesse mesmo ponto também se produz uma inflexão na curva da produção de entropia, com o qual, para $p \rightarrow 1$, esta tende assintoticamente para zero. Esse ponto de inflexão também é apresentado por outros modelos definidos por dinâmicas não reversíveis e pertencentes a grupos de simetria aos que também pertencem modelos com dinâmicas reversíveis, como foi estudado em [8], e em artigo submetido [44] onde se apresentaram resultados

Figura 5.22: $\ln F_2(t)$ em função de $\ln t$. Valores de z em torno da criticidade para $L = 144$ no modelo simétrico. Os símbolos $\odot$, $\square$, $\diamond$, correspondem às regressões de cada uma das retas sobre as que aparecem.

relativos a um modelo irreversível com simetria “*up-down*”.

Maior detalhe do maximal apresentado pelas derivadas se pode observar nos gráficos da figura 5.31.

Para entender o caráter da produção de entropia no ponto crítico, procura-se quantificar a força da tendência no comportamento divergente com a qual este se reflete nas derivadas da grandeza. Em trabalhos prévios relativos a modelos irreversíveis com simetria “*up-down*” [8, 44, 45], obteve-se evidência suportando a suposição segundo à qual a produção de entropia era passível de ser descrita por uma expressão da forma

$$\Pi = \Pi_C + A_{\pm} \epsilon^{(1-\alpha')}; \quad \epsilon = |p - p_C|, \quad (5.3.5)$$

assumindo que o valor da produção de entropia no ponto crítico é finito, e denotando-o por Π_C . De outra parte, os $A_{\pm}$ são coeficientes utilizados para levar em conta a amplitude da relação entre Π e ϵ , e podem adotar valores diferentes para valores de p maiores ou menores que p_C . O expoente α' , seria, assim, o encarregado de levar conta da singularidade apresentada por Π no ponto crítico.

Prosseguindo a partir da expressão em (5.3.5), a derivada da produção de entropia estacionária seria, assim, descrita mediante

$$\left. \frac{d\Pi}{dp} \right|_{p_C} \sim |p - p_C|^{-\alpha'}, \quad (5.3.6)$$

de maneira que para um sistema finito, com L como seu comprimento característico, adotaria a forma

$$\left. \frac{d\Pi}{dp} \right|_{p_C} \sim L^{\alpha'/\nu_{\perp}}. \quad (5.3.7)$$

Figura 5.23: $\ln F_2(t)$ em função de $\ln t$. Valores de z em torno da criticalidade para $L = 144$ no modelo assimétrico. Os símbolos $\odot$, $\square$, $\diamond$, correspondem às regressões de cada uma das retas sobre as que aparecem.

Tem-se utilizado α' como o expoente que descreve o caráter singular da produção de entropia devido à intenção de relacioná-lo posteriormente com outros expoentes críticos de uso mais comum. Em particular, para modelos irreversíveis com simetria “up-down”, foi encontrada [8] uma analogia entre este e o expoente do calor específico. Isto é, achou-se um comportamento divergente na derivada da produção de entropia que se pode assumir como logarítmico, em acordo com o que acontece com o calor específico no modelo de Ising, invariante ante as mesmas transformações de simetria.

Assumindo uma resposta sob condições críticas idêntica à esboçada na equação (5.3.5) por parte da produção de entropia dos modelos aqui considerados, o passo consequente a seguir é determinar o valor do expoente α' que melhor representa os resultados fornecidos por estes.

Contudo, de maneira semelhante ao acontecido com as simulações dinâmicas, determinar o valor numérico mais representativo foi a maior dificuldade que se apresentou. De forma consensual, se dá por fato que o cálculo numérico de derivadas é um labor que exige sumo cuidado, pois os resultados dependerão fortemente de fatores como os passos de derivação e o espaçamento entre os dados da função original. A dificuldade se exacerba em pontos de alta singularidade, como nas vizinhanças dos pontos maximais de funções que apresentem propriedades críticas. Assim, dentre todos os resultados obtidos das simulações, não teria sido difícil achar conjuntos de dados que satisfizessem as expectativas decorrentes das suposições feitas na análise dos modelos. O objetivo deste trabalho, todavia, nunca foi esse, e nesse sentido o primeiro a ser feito foi acordar uma maneira sistemática de medição que pudesse dar conta dos resultados, sem chegar nas estimações mais subjetivas.

Finalmente, depois de experimentar um grande número de vezes com diferentes

Figura 5.24: $\ln M_2/M_0$ como função de $\ln t$. Ilustra-se o comportamento linear do momento de segunda ordem M_2 , a partir do qual se pode determinar o valor do expoente dinâmico z . (a) modelo simétrico, (b) modelo assimétrico. Os símbolos $\odot$ e $\square$ assinalam as regressões implícitas do cálculo das pendentes

conjuntos de parâmetros de simulação, como os passos de derivação, o tamanho das amostras, os tempos desprezados no começo das simulações, diferentes métodos e pacotes de cálculo numérico de derivadas, decidiu-se por calcular as derivadas a partir de cinco trajetórias diferentes para cada comprimento de rede, os quais, aliás, tiveram valores de 60, 70, 80, e 90 –se bem já se tinham feito simulações com até $L = 240$, isso já não seria mais permitido por conta dos tempos requeridos para as simulações–, com amostras de 253×10^6 , 210×10^6 , 200×10^6 , e 150×10^6 passos de Monte Carlo, respectivamente. Das cinco trajetórias se determinou certo número de pontos sobre a curva da produção de entropia, junto com as respectivas incertezas: metade à direita e metade à esquerda do ponto crítico, para assim obter um conjunto de valores para a derivada, utilizando um método de derivação baseado em três pontos. Com isso, o valor reportado da derivada correspondeu, ao final, à média destes, e a incerteza foi calculada por propagação do erro a partir das incertezas de cada ponto.

Para ilustrar o procedimento de maneira talvez um pouco mais clara, nas figuras 5.32(a) e 5.33(a), encontram-se os gráficos das trajetórias utilizadas no cálculo da derivada no modelo simétrico –tendo-se seguido um procedimento análogo com o assimétrico, utilizando neste caso três valores para o cálculo da média. Com a reta vertical nestas figuras se indica a localização do ponto crítico. Assim, de cada um dos pontos que se mostram, extraiu-se um valor de produção de entropia e sua incerteza respectiva (dadas as diferentes trajetórias); em seguida, calculou-se o valor das pendentes entre os pares de pontos simétricos em relação ao ponto crítico, com o qual o valor crítico da derivada se considerou como a média desses.

Uma vez contando com os valores da derivada da produção de entropia nos dois modelos, seguiu-se um processo padrão de linearização no intuito de determinar o expoente que melhor expõe a tendência a divergir das pendentes da produção de entropia no ponto crítico, como exposto na figura 5.34 para os dois modelos.

Figura 5.25: Derivadas de $\ln M_2(t)/M_0$ (eixo à esquerda), e $\ln F_2(t)$ (eixo à direita) como função de $\ln t$. Comparação entre o comportamento da pendente das duas grandezas. Deu-se prioridade na visualização às médias dos dados sobre os símbolos dos pontos, no intuito de permitir uma melhor apreciação do comportamento das curvas.

A partir das pendentes dos gráficos da figura 5.34, e levando em conta que o expoente ν do modelo Potts-3 satisfaz $\nu_{\perp} = 5/6$, obtêm-se os seguintes valores para os expoentes: no modelo simétrico $\alpha'_s = 0.31(4)$, e no assimétrico $\alpha'_a = 0.32(2)$. Tendo simetrias equivalentes, nos dois modelos se esperaria um comportamento crítico semelhante, o qual de certa maneira é refletido por estos resultados. Sendo assim, a produção de entropia se mostra como uma grandeza física capaz de reagir tanto à irreversibilidade dos sistemas quanto ao seu caráter sob condições críticas.

Sendo o caráter fundamental da abordagem escolhida para o estudo dos sistemas, a estocasticidade dos processos é determinante nos resultados decorrentes das simulações, mas, assim mesmo, dentro desta um papel preponderante é desenvolvido pela maneira em que a indeterminação é introduzida no sistema. Nas simulações de Monte Carlo isso é feito mediante geradores de números pseudo aleatórios, os quais seguem diferentes algoritmos procurando sempre satisfazer altas condições em quanto a eficiência e “aleatoriedade”, entendida esta como um conjunto de fatores entre os que se encontram, por exemplo, a ausência de padrões, uma periodicidade só perceptível após muito tempo de uso, e a conservação destas características em várias dimensões.

Sendo assim, surge então a pergunta de qual pode ter sido o influxo do gerador nos resultados obtidos. Contudo, o propósito desde trabalho nunca foi a caracterização de geradores de números pseudo aleatórios, de maneira que avaliar a qualidade dos resultados mantendo como referente os fornecidos por um método que envolva um gerador bem reconhecido, pode-se considerar suficiente. Nesse sentido, na figura 5.35 se apresenta uma comparação entre o comportamento linear da derivada da produção de entropia do modelo simétrico no ponto crítico, entre o método de geração de

Figura 5.26: Comportamento de $\ln Q(t)/Q_0$ em função de $\ln t$ no modelo simétrico. Linearizações para a determinação do expoente θ . Os símbolos $\odot$, $\square$, $\diamond$, correspondem às regressões de cada uma das retas sobre as que aparecem.

números utilizado em todos os resultados prévios, de uma parte, conhecido em geral como “*ran2*”, e o amplamente bem reconhecido Mersenne Twister. Como se vê o desempenho do *ran2* –que implica tempos de simulação muito menores– é bastante satisfatório, não deixando a desejar em relação ao resultado do expoente calculado utilizando como gerador o Mersenne Twister, isto é, $\alpha' = 0.39(14)$. Em termos concretos, as únicas diferenças, além da própria natureza dos algoritmos de geração, envolvidas no cálculo dos expoentes e que podem ter influenciado nos resultados, foram o número de bits usados para a geração, maior no caso de *ran2* –64 a 32, possível em decorrência de sua rapidez–, e, talvez, a maior ou menor experiência de uso, que se poderia refletir numa implementação mais adequada do *ran2*.

Figura 5.27: Comportamento de $\ln Q(t)/Q_0$ em função de $\ln t$ no modelo assimétrico. Linearizações para a determinação do expoente θ . Os símbolos $\odot$, $\square$, $\diamond$, correspondem às regressões de cada uma das retas sobre as que aparecem.

Figura 5.28: Produção de entropia Π como função de p para redes de tamanho L entre 15 e 120. (a) modelo simétrico, (b) modelo assimétrico

Figura 5.29: Detalhe do ponto crítico na produção de entropia Π como função de p para redes de tamanho L entre 15 e 120. (a) modelo simétrico, (b) modelo assimétrico

Figura 5.30: Derivadas da produção de entropia como função de p para redes de tamanho L entre 15 e 120. (a) modelo simétrico, (b) modelo antissimétrico.

Figura 5.31: Detalhe da divergência na derivada da produção de entropia como função de p para redes de tamanho L entre 15 e 120. (a) modelo simétrico, (b) modelo assimétrico.

Figura 5.32: Ensemble de curvas da produção de entropia como função do parâmetro p para redes de tamanho, (a) $L = 60$, (b) $L = 70$, em torno do ponto crítico.

Figura 5.33: Ensemble de curvas da produção de entropia como função do parâmetro p para redes de tamanho, (a) $L = 80$, (b) $L = 90$, em torno do ponto crítico.

Figura 5.34: Determinação do expoente crítico relativo ao comportamento singular da produção de entropia: Esq. modelo simétrico, dir. modelo antissimétrico.

Figura 5.35: Comparação entre o uso dos algoritmos Mersenne Twister e *ran2* como métodos de geração de números aleatórios na determinação do expoente crítico da produção de entropia. Respectivamente, $\alpha = 0.31(4)$ e $\alpha = 0.39(14)$.

Capítulo 6

Conclusões

Caracterizaram-se mediante a produção de entropia e as propriedades de escala em tempos curtos, diferentes aspectos em relação à classe de universalidade de dois modelos irreversíveis, irmanados por suas propriedades de invariância diante transformações de simetria: no concreto, pertencentes ao grupo de simetria $\mathcal{C}_{3\nu}$. Geometricamente o sistema se dispôs sobre uma rede quadrada, restringindo as interações às que concernem diretamente os primeiros vizinhos. Assim, as regras dinâmicas, que deviam por sua vez respeitar as condições de simetria, foram pensadas como funções dependentes dos estados dos sítios vizinhos mais próximos a um outro, central entre estes, qualquer, que seria o foco da transição entre estados. Entretanto, os passos no tempo se consideraram como um conjunto de rodadas –daquele mesmo jeito– igual em magnitude ao número de sítios na rede. A escolha do sítio a mudar manteve um caráter aleatório em todo momento, e dado que a dependência das transições entre estados recaiu só no estado atual dos sítios, pode-se falar de uma dinâmica estocástica e markoviana de passo um. Desse modo, está-se falando de uma dinâmica contínua no tempo, estocástica e markoviana, e percorrendo um espaço de fase discreto, com o qual, a utilização da equação mestra acabava sendo a abordagem mais justa, e com essa, a forma funcional para a produção de entropia proposta por Schnakenberg resultava sendo, por sua vez, uma escolha bastante sensata.

O comportamento da produção de entropia, determinada a partir de simulações de Monte Carlo, é coerente com a perspectiva que entende-a como uma consequência da presença no sistema de correntes não nulas de probabilidade, as quais, por sua vez, são pensadas como devidas ao desbalanço entre certos –quando menos um– percursos conformados por sucessões de estados, de serem realizados com diferente probabilidade. Esse fato é geralmente entendido como a irreversibilidade microscópica entre estados, e dessa maneira, em vista do comportamento da produção de entropia, pode também ser compreendido e ratificado o vínculo entre uma formulação da produção de entropia baseada no conceito de correntes de probabilidade e a irreversibilidade dos sistemas, que do mesmo modo mantém uma estreita relação com o desequilíbrio (mas comumente chamado não equilíbrio) entendendo-o como uma interação entre o sistema e o ambiente no qual este se encontra embebido que dificultam a construção e conhecimento da distribuição de probabilidades, devido à presença de trocas entre

esse à maneira de fluxos com caráter físico.

Em termos talvez mais concretos, este trabalho pode ser pensado como uma mostra da maneira em que um sistema caracterizado por contar com uma dinâmica estocástica, e intrinsecamente irreversível, apresenta propriedades passíveis de ser caracterizadas por meio da produção entropia, uma grandeza que expressa a maneira em que durante o decorrer do tempo no interior do sistema são geradas quantidades positivas de entropia, em consequência do desbalanço probabilístico ao seguir sequências de estados num sentido determinado e no inverso. Assim, reafirma-se o caráter preponderante das taxas de transição entre estados no concernente à constituição da dinâmica do sistema; e, entretanto, do mesmo modo a produção de entropia adquire neste contexto o caráter de uma grandeza que pode chegar a ser determinante para a elaboração de uma compreensão satisfatória da física de não equilíbrio. De passo, também se vê que definir uma entropia estocástica, junto com as demais grandezas relacionadas, como a mesma produção entropia e o fluxo, constitui em si um fato com total sentido e de bastante pertinência.

Os resultados provenientes das simulações, para cada um dos dois modelos, deixam ver uma produção de entropia estritamente maior que zero salvo para valores concretos das taxas de transição, o qual, levando em conta as propriedades da produção de entropia de Schnakenberg (Eq. (3.3.12)), segue-se por necessidade da instauração de condições propícias para a satisfação do balançamento detalhado. No modelo assimétrico unicamente se percebe essa tendência para valores do parâmetro de controle tendendo a um; de igual modo acontece no simétrico, que no entanto conta com mais um conjunto de taxas de transição, relativas por sua vez a um certo valor do parâmetro de controle, que satisfazem as mesmas condições em questão.

Apesar dessa diferença no exposto pela produção de entropia em cada um dos modelos, nos dois casos a grandeza mantém semelhanças bastante sobressalientes: Conforma uma curva com duas mudanças de concavidade, numa das quais a derivada apresenta uma tendência divergente por valores negativos para infinito; a restante somente deriva num máximo positivo da derivada. Contudo, a hipótese deste trabalho faz ênfase na relação entre a grandeza em questão e a criticalidade apresentada pelo sistema, o qual intuitivamente já se poderia procurar numa reminiscência na produção de entropia do comportamento próprio de outras grandezas estatísticas que expressam e assinalam as transições de fase que acontecem sob condições de equilíbrio. Levando em conta, por sua vez, a suposição que a classe de universalidade é invariante diante do caráter de reversibilidade dos sistemas –pelo menos sempre que esses não tiverem a possibilidade de atingir um estado sem probabilidade de ser trocado–, de forma tal que aqueles com as mesmas simetrias pertencerem à mesma, esperaria-se que a transição de fase apresentada por modelos semelhantes ao modelo de Potts de três estados (invariante sob as transformações do grupo de simetria $\mathcal{C}_{3v}$), fosse contínua, de maneira que as divergências atribuíveis aos fenômenos em questão teriam lugar na derivada de alguma grandeza com um desempenho análogo à energia, mas não propriamente nela.

Isso se vê corroborado pelos resultados das simulações aqui apresentadas, como se pode concluir a partir da semelhança que mantém a derivada da produção de

entropia –nos dois modelos– com o calor específico dos sistemas em equilíbrio, o qual se relaciona, em modo equivalente, com a derivada da energia interna. Assim, as duas grandezas, derivada da produção de entropia e calor específico, divergem mantendo a mesma relação de escala dependendo do comprimento característico do sistema.

As simulações realizadas concernentes à natureza crítica dinâmica dos modelos considerados, oferecem resultados que, em acordo com os estudos prévios que exploraram a possibilidade de estabelecer o conceito de classe de universalidade ainda no regime transiente da evolução temporal, suportam a existência de expoentes críticos dinâmicos. Esses, em modo diferente aos estáticos, descrevem as características principais dos sistemas no relativo à sua criticalidade durante o período de tempo logo após a escala microscópica.

Os resultados evidenciam como os primeiros instantes do tempo são dominados por um comportamento não descritível por leis de escala mediante algum conjunto de expoentes críticos; isto é, não universal, no sentido de que é dominado pelas particularidades microscópicas do arranjo inicial do sistema, e portanto não é possível determinar uma natureza geral que identifique-o como pertencente a um conjunto com características semelhantes. Este regime do tempo é geralmente reconhecido nos textos em inglês [2] como “*microscopic initial slip*”.

Logo em seguida os resultados mostram como se impõe o período referido na literatura como “*critical initial slip*”, o qual, talvez, poderia ser pensado como a “*decolagem crítica*”, durante o qual o sistema oferece um desempenho linear que escala, nos logaritmos das variáveis em questão, segundo uma lei de potências. Isso possibilita a identificação dos expoentes críticos que discriminam a classe de universalidade do sistema. Dessa maneira se concretiza a noção de escalabilidade dinâmica, que se estabelece como uma sugestão da veracidade da hipótese em relação à permeabilidade da classe de universalidade dos sistemas além do regime estacionário de sua evolução; isto é, em acordo com o considerado inicialmente, que faz sentido estabelecer a classe de universalidade dos sistemas a partir das características que apresentam durante o período referido entre os primeiros instantes após o início de sua evolução temporal e o regime estacionário, e que aqui se ousou denominar decolagem crítica.

Em termos gerais são essas as conclusões que se podem obter das simulações realizadas neste trabalho, porém, deve-se salientar que estas em realidade estão carregadas de uma forte presença de indeterminação, como consequência do caráter natural dos processos estocásticos. Isso se reflete em valores que talvez possam não ser o suficientemente próximos aos previamente reportados na literatura como esperado.

Como bem se sabe um fato como esse torna-se numa fonte suculenta de inquietude, pois finalmente cerne sobre os resultados uma sombra de dúvida, já que nunca se sabe se a diferença se deve a um problema na modelagem dos sistemas, às especificações técnicas das simulações, ou ainda a uma maneira inadequada de desenvolver a análise dos resultados. Entende-se assim que após os primeiros resultados, aparentemente afastados dos que se seguiriam a consequência das hipóteses presumidas, prosseguiu-

se com um forçoso labor focado em seu aprimoramento.

Se diz-se forçosa não é presunção, pois àquilo se dedicou talvez a maior parte do tempo. O primeiro em que se pensa nesses casos é em melhorar a estatística, aumentando o tamanho das amostras para diminuir as flutuações. Assim, chegou-se em processos que envolveram um número de passos de Monte Carlo da ordem de 10^9 , sem por elo obter melhoras suficientemente significativas como para que valesse a pena. Entretanto, para conseguir essas magnitudes, foi necessário assim mesmo levar a cabo um processo de depuração no intuito de fazer prescindíveis a maior quantidade de passos intermédios no algoritmo, e com isso diminuir o suficiente os tempos de simulação. Ao final desse longo percurso, realmente foi pouco o que se conseguiu adiantar, e de maneira sensata os resultados assim obtidos não careciam mais de incerteza daqueles relativos à primeira instância do conjunto de simulações.

O cálculo de derivadas numéricas é um labor de bastante cuidado, pois a natureza mesma do cálculo envolve um procedimento no qual qualquer alteração na “suavidade” da curva que serve como objeto do tratamento pode redundar em flutuações de amplitude considerável na derivada. Portanto, fatores como o passo utilizado no processo de derivação –cujo tamanho ótimo varia em relação ao ponto de avaliação da derivada–, a proximidade entre os pontos que conformam a curva original, ou o método de derivação em si mesmo, acabam por refletir-se na probidade dos valores obtidos e com isto nas conclusões que decorrem da análise como tal.

Neste trabalho se exploraram diferentes alternativas para cada um desses fatores; em modo particular se consideraram as livrarias de derivação do projeto *GSL*, bem reconhecidas e testadas, e baseadas em métodos que se poderiam tomar como os mais ótimos –derivação mediante o método de cinco pontos e com controle do passo de derivação no intuito de reduzir o erro inerente ao processo numérico. Pode parecer estranho, mas ao final das contas o mais adequado resultou ser um algoritmo de construção própria, se bem focado na solução das dificuldades levando em conta considerações análogas, talvez devido ao fato de fornecer uma maior versatilidade, de maneira que possibilitou uma melhor implementação e acondicionamento aos resultados próprios.

Algo parecido se poderia dizer em relação ao cálculo da pendente para a determinação dos expoentes dinâmicos, pois não embora o gráfico em escala logarítmica represente de maneira bastante satisfatória uma reta, com coeficientes de correlação que diferem da unidade unicamente por valores na quinta ou sexta cifra decimal, a partir da medição da pendente em setores distintos do domínio se seguem valores consideravelmente diferentes dos expoentes críticos, ou quando menos o suficiente como para deslocar fora da expectativa o resultado. Para realizar análises mais detalhadas se fez um estudo da derivada, e efetivamente se reconhece que sua constância se concentra em setores com extensão bastante reduzida.

Levando em conta esses dois fatos em relação à determinação numérica dos resultados, depois de diversas tentativas frustrantes em certo modo, se concluiu que o mais produtivo quicá fosse, para ambos os casos, estabelecer um modo sistemático de fazer as medições. Com isso pretendia-se que os resultados para todos os casos correspondessem a um mesmo procedimento, e portanto pudessem redundar numa

análise coerente da qual, aliás, as incertezas reportadas também refletissem com propriedade a natureza das flutuações inerente a cada simulação. Os resultados reportados, finalmente, correspondem à parte final desse processo, porém, faz-se pertinente salientar que os procedimentos desenvolvidos possuem uma potencialidade que não se conseguiu desenvolver ao todo, devido, como se mencionou, ao tempo infrutuoso dedicado em outros tipos de análise.

Uma observação em perspectiva deste trabalho, também poderia reflexionar-se do ponto de vista do que significa o exercício da simulação dentro da física. Talvez não seja exagerado dizer que existe uma tendência a menosprezar este labor, posto que, de uma parte, não mantém uma relação explícita e direta com um sistema “real”, mas, da outra, seus resultados também não contam com um suporte com a confiança e prestígio que oferecem os tratamentos que seguem em todo momento um desenvolvimento rigorosamente matemático.

Contudo, antes seria pertinente manter presente que nem a prática experimental, nem os desenvolvimentos puramente matemáticos carecem ao todo de idealizações, e tudo o contrário, em ambos casos se seguem procedimentos de análise nos que se procuram as conclusões em que redundam as hipóteses assumidas em relação aos sistemas. Só que isso mesmo é o fundamento da simulação: constrói-se um modelo com base em suposições que se estimam razoável, e em seguida se recolhem os resultados consequentes. À luz deste trabalho, aliás, percebe-se que também é de caráter fundamental nas simulações cogitar acerca do que se mede e qual é a maneira mais adequada de fazê-lo. Portanto, entende-se que a simulação é um labor que compreende em si toda a natureza de uma prática física.

Referências Bibliográficas

- [1] J. Schnakenberg, “Network theory of microscopic and macroscopic behavior of master equation systems,” *Rev. Mod. Phys.* , vol. 48, p. 571, Oct 1976.
- [2] H. K. Janssen, B. Schaub, and B. Schmittmann, “New universal short-time scaling behavior of critical relaxation processes,” *Z. Phys. B*, vol. 73, p. 539, 1989.
- [3] I. Prigogine, *Non-Equilibrium Statistical Mechanics*. Interscience Publishers, 1962.
- [4] P. W. Bridgman, *The nature of thermodynamics*. Harvard University Press, 3 ed., 1943.
- [5] P. Glansdorff and I. Prigogine, *Thermodynamic theory of structure, stability and fluctuations*. Wiley, 1971.
- [6] J. Marro and R. Dickman, *Nonequilibrium Phase Transitions in Lattice Models*. Cambridge University Press, 1999.
- [7] G. Grinstein, C. Jayaprakash, and Y. He, “Statistical mechanics of probabilistic cellular automata,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 55, no. 23, 1985.
- [8] L. Crochik and T. Tomé, “Entropy production in the majority vote model,” *Phys. Rev. E*, vol. 72, no. 057103, 2005.
- [9] D.-T. Hoang, B. Prasanna Venkatesh, S. Han, J. Jo, G. Watanabe, and M.-S. Choi, “Scaling law for irreversible entropy production in critical systems,” *Nat.*, vol. 6, no. 27, p. 603, 2016.
- [10] T. Tomé and M. de Oliveira, *Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade*. São Paulo, Edusp, 2014, 2 ed. rev. e amp / ed., 2014.
- [11] R. K. P. Zia and B. Schmittmann, “Probability currents as principal characteristics in the statistical mechanics of non-equilibrium steady states,” *J. Stat. Mech.*, no. P07012, 2007.
- [12] T. Tomé, “Irreversibilidade: Modelos de rede com dinâmicas estocásticas,” dissertação liv. docência, Inst. Fís. Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil, 1996.

- [13] J. L. Lebowitz and H. Spohn, "A Galavotti Cohen-type symmetry in the large deviation functional for stochastic dynamics," *J. Stat. Phys.*, vol. 95, p. 333, 1999.
- [14] S. R. de Groot and P. Mazur, *Non-Equilibrium Thermodynamics*. Dover Publications, 1984.
- [15] F. Y. Wu, "The Potts model," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 54, p. 235, Jan 1982.
- [16] S. Hirotsu, M. Miyamoto, and K. Ema, "Three-state Potts transition in sodium azide," *J. Phys. C.*, vol. 16, p. L661, 1983.
- [17] E. Domany and E. K. Riedel, "Phase transitions in two-dimensional systems," *J. Appl. Phys.*, vol. 49, p. 1315, 1978.
- [18] J. M. Yeomans, *Statistical Mechanics of Phase Transitions*. Clarendon Press, 1992.
- [19] A. N. Berker, S. Ostlund, and F. A. Putnam, "Renormalization-group treatment of a Potts lattice gas for krypton adsorbed onto graphite," *Phys. Rev. B*, vol. 17, p. 3650, May 1978.
- [20] S. Alexander, "Lattice gas transition of he on grafoil. a continuous transition with cubic terms," *Physics Letters A*, vol. 54, no. 5, p. 353, 1975.
- [21] P. Kasteleyn and C. Fortuin, "Phase transitions in lattice systems with random local properties," *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 26, no. SUPPL., p. 11, 1969. cited By 417.
- [22] R. H. Swendsen and J. Wang, "Nonuniversal critical in monte carlo simulations," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58, no. 2, p. 86, 1987.
- [23] J. Wang and R. H. Swendsen, "Cluster monte-carlo algorithms," *Physica A*, vol. 167, p. 565, 1990.
- [24] A. Barbu and S. Zhu, "Generalizing swendsen-wang to sampling arbitrary posterior probabilities," *IEEE Transactions on pattern analysis and machine intelligence*, vol. 27, no. 8, 2005.
- [25] R. J. Baxter, "Potts model at the critical temperature," *Journal of Physics C*, vol. 6, 1973.
- [26] H. Whitney, "The coloring of graphs," *Annals of Mathematics*, vol. 33, no. 4, p. 688, 1932.
- [27] H. N. V. Temperley and E. H. Lieb, "Relations between the 'percolation' and 'colouring' problem and other graph-theoretical problems associated with regular planar lattices: Some exact results for the 'percolation' problem," *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 322, no. 1549, p. 251, 1971.
- [28] E. H. Lieb, "Exact solution of the f model of an antiferroelectric," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 18, p. 1046, Jun 1967.

- [29] H. J. Brascamp, H. Kunz, and F. Y. Wu, “Some rigorous results for the vertex model in statistical mechanics,” *Journal of Mathematical Physics*, vol. 14, no. 12, p. 1927, 1973.
- [30] R. B. Griffiths, “Peierls proof of spontaneous magnetization in a two-dimensional ising ferromagnet,” *Phys. Rev.*, vol. 136, p. A437, Oct 1964.
- [31] R. J. Baxter, “Exact isotherm for the f model in direct and staggered electric fields,” *Phys. Rev. B*, vol. 1, p. 2199, Mar 1970.
- [32] L. Schülke and B. Zheng, “The short-time dynamics of the critical Potts model,” *Phys. Lett. A*, vol. 204, p. 295, 1995.
- [33] T. Tomé and M. J. de Oliveira, “Short-time dynamics of critical nonequilibrium spin models,” *Phys. Rev. E*, vol. 58, no. 4, 1998.
- [34] A. Brunstein and T. Tomé, “Universal behavior in an irreversible model with $c_{3\nu}$ symmetry,” *Phys. Rev. E*, vol. 60, no. 4, 1999.
- [35] T. Tomé, A. Brunstein, and M. J. de Oliveira, “Symmetry and universality in nonequilibrium models,” *Physica A*, vol. 283, 2000.
- [36] T. Tomé and A. Petri, “Cumulants of the three-state Potts model and of nonequilibrium models with $c_{3\nu}$ symmetry,” *Jour. Phys. A*, no. 35, 2002.
- [37] D. A. Huse, “Remanent magnetization decay at the spin-glass critical point: A new dynamic critical exponent for nonequilibrium autocorrelations,” *Phys. Rev. B*, vol. 40, p. 304, 1989.
- [38] R. D. Silva, N. A. Alves, and J. R. Drugowich, “Mixed initial conditions to estimate the dynamic critical exponent in short-time monte carlo simulation,” *Phys. Lett. A*, vol. 298, p. 325, 2002.
- [39] H. Haken, *Synergetics*. Berlin, Springer-Verlag, 1978.
- [40] W. Ludwig and C. Falter, *Symmetries in Physics*, vol. 64 of *Springer series in Solid-State sciences*. Springer-Verlag, Berlin Heidenberg, 1988.
- [41] F. P. Kelly, *Reversibility and stochastic networks*. New York: Wiley, 1979.
- [42] A. Brunstein and T. Tomé, “Irreversible stochastic dynamics with Potts symmetry,” *Physica A*, no. 257, 1998.
- [43] C. Chatelain, T. Tomé, and M. J. de Oliveira, “Aging and stationary properties of non-equilibrium simetrical three-state models,” *Jour. Stat. Mech.*, 2011.
- [44] O. A. Barbosa and T. Tomé, “Entropy production in a Glauber-Ising irreversible model with dynamical competition,” *Jour. Stat. Mech.*, vol. 2018, no. 6, p. 063202, 2018.
- [45] O. A. Barbosa, “Produção de entropia e criticalidade para um modelo irreversível de glauber-ising,” Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil, 2012.

- [46] U. Seifert, “Stochastic thermodynamics: principles and perspectives,” *Eur. Phys. Jour.*, vol. 64, p. 423, 2008.
- [47] K. Sekimoto, “Kinetic characterisation of heat and bath and the energetics of ratchet,” *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 66, p. 1234, 1997.
- [48] K. Sekimoto, *Stochastic energetics*, vol. 799 of *Lec. Notes Phys.* . Springer, Berling Heidenberg, 2010.
- [49] T. Tomé and M. J. de Oliveira, “Stochastic approach to equilibrium and nonequilibrium thermodynamics,” *Phys. Rev. E*, vol. 91, p. 042140, Apr 2015.
- [50] U. Seifert, “Stochastic thermodynamics, fluctuation theorems and molecular machines,” *Rep. Prog. Phys.*, vol. 75, p. 126001, 2012.
- [51] T. Tomé, “Entropy Production in Nonequilibrium Systems Described by a Fokker-Planck Equation,” *Braz. J. Phys.* , vol. 36, no. 4A, p. 1285, 2006.
- [52] D. Ruelle, “Smooth dynamics and new theoretical ideas in nonequilibrium statistical mechanics,” *J. Stat. Phys.* , vol. 95, p. 393, Apr 1999.
- [53] C. Maes and K. Netočný, “Time-Reversal and Entropy,” *J. Stat. Phys.*, vol. 110, no. 112, 2003.
- [54] G. Gallavotti and E. G. D. Cohen, “Dynamical ensembles in nonequilibrium statistical mechanics,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 74, p. 2694, Apr 1995.
- [55] L. Onsager, “Reciprocal relations in irreversible prosses,” *Phys. Rev.* , vol. 37, no. 401, 1931.

Appendices

Apêndice A

Princípios de dinâmica estocástica

A.1 Grandezas termodinâmicas sobre trajetórias estocásticas

Segundo Seifert [46], a dinâmica estocástica como método de análise de sistemas termodinâmicos pode ser considerada uma aplicação conjunta dos desenvolvimentos em energética estocástica (originalmente *stochastic energetics*) e a possibilidade de definir uma entropia associada a uma trajetória específica no espaço de fase. A energética estocástica, [47, 48] em palavras de quem fora o primeiro a falar do tema, K. Sekimoto, é o “*elo que faltava entre a termodinâmica e a dinâmica estocástica*”, pensada à maneira de um esquema para o estudo de sistemas facilmente reconhecíveis como mesoscópicos, de modo que tanto a escala microscópica quanto a macroscópica fossem assim mesmo discerníveis, fundamenta-se na ideia de que é possível formular a primeira lei da termodinâmica para um trabalho aplicado e um intercambio de calor relativos a trajetórias particulares do sistema no espaço de fase. Isso, apoiando-se dos avanços técnicos que permitiram estudar sistemas, como partículas desenvolvendo um movimento browniano, onde as flutuações desempenhassem um papel fundamental, mas que, tratando-se de casos individuais, puderem ser relacionados de forma estatística e assim poder concluir resultados análogos aos mais usuais em escalas maiores.

De qualquer maneira, também era pressuposta a presença de um reservatório com uma temperatura bem definida, de modo que por conta dela pudesse ser introduzido o ruído branco da equação de Langevin da trajetória flutuante. De maneira semelhante, também era estabelecida uma relação entre trabalho calor e energia interna, à maneira da primeira lei termodinâmica. Uma vez fossem transferidos esses conceitos ao nível do ensemble, deixariam de ter valores determinados e passariam a ser representados por distribuições; mas, já que comumente se relaciona o calor dissipado a uma entropia, a introdução de um calor na formulação da mencionada primeira lei estocástica postulava, por dizê-lo assim, de maneira implícita a necessidade de definir também uma entropia associada às trajetórias flutuantes individuais, de modo que a teoria adotasse efetivamente tanto o aspeto quanto a

estrutura da termodinâmica. Assim, a concretização da definição de uma entropia estocástica, associada a trajetórias e que se refletisse ao nível do ensemble como uma distribuição, era um ponto que faltava à teoria no intuito de consolidar o que seria a termodinâmica estocástica.

A proposta deste trabalho é pensar a produção de entropia como uma ferramenta para a análise de sistemas estocásticos irreversíveis sob condições de criticalidade, de modo que o primeiro que se faz necessário é a consolidação de um conceito de entropia que seja orgânico com os sistemas que se pensa estudar. Esboçar o que se entende por termodinâmica de sistemas estocásticos, e logo em seguida mostrar que é possível associar-lhes uma entropia, portanto, faz-se imprescindível. Isto poder ser revisado de diversas fontes, cada uma com ligeiras diferenças de abordagem enfoques e abrangências. Limita-se aqui a destacar as apresentadas nas referências [49, 46, 50]. Como um primeiro contato com a matéria se segue o esquema proposto por Seifert em [46], que parte adotando como sistema físico uma partícula coloidal, cuja masa é desprezável e movimentando-se numa dimensão com sobre-amortecimento; com isso sua inércia resulta desprezável diante dos efeitos da força $F(x(t), \lambda(t))$ e a presença do reservatório térmico, que influi na dinâmica da partícula como um ruído de caráter estocástico, o qual vai-se representar por meio de $\zeta(t)$. Assim, a equação de Langevin do sistema seria:

$$\dot{x}(t) = \mu F(x(t), \lambda(t)) + \zeta(t). \quad (\text{A.1.1})$$

Nesta expressão μ é um coeficiente que dá conta da facilidade com que a partícula se move através do meio, de certa forma, uma quantia de sua mobilidade. Por sua vez, as correlações temporais do ruído $\zeta(t)$ se supõem relacionadas ao modo de uma delta de Kronecker, segundo: $\langle \zeta(t), \zeta(t') \rangle = 2D\delta(t - t')$, onde D se conhece como a constante de difusão, e se relaciona com μ a uma temperatura T da forma $D = \mu T$; aliás, sempre que a partir da adoção de um como o valor da constante de Boltzmann se estabelecessem em correspondência o resto de unidades. Por sua vez $\lambda(t)$ é um parâmetro de controle dependente do tempo que atua no sistemas mediante a força $F(x, \lambda)$, e assume valores inicial e final λ_0, λ_τ , respetivamente.

A força $F(x, \lambda)$ se pensa como gerada, de uma parte, por um potencial $V(x, \lambda)$, mas também se deixa a possibilidade de ter um influxo $f(x, \lambda)$, o qual agiria diretamente na partícula. Isto é

$$F(x, \lambda) = -\partial_t V(x, \lambda) + f(x, \lambda). \quad (\text{A.1.2})$$

Associada à equação de Langevin tem-se a equação de Fokker-Planck

$$\begin{aligned} \partial_t P(x(t), t) &= -\partial_x (F(x(t), \lambda(t))P(x(t), t) - D\partial_x P(x(t), t)) \\ &= -\partial_x J(x(t), t), \end{aligned} \quad (\text{A.1.3})$$

a qual provê a forma funcional da distribuição de probabilidade $P(x, t)$, cujo comportamento dinâmico também pode ser representado mediante as mudanças no espaço de uma corrente de probabilidade $J(x, t)$, como esboçado na segunda linha da equação (A.1.3). Além da distribuição de probabilidade $P(x, t)$, a informação relativa ao ensemble deve ser complementada com a distribuição inicial $P_0(x)$, uma vez

normalizada. A solução da equação (A.1.3), quando igualada a zero, fornece uma distribuição de probabilidade particular, bem seja por corresponder ao equilíbrio $P^{\text{eq}}(x, \lambda)$, própria de uma situação onde $f(x, \lambda) = 0$, ou por relacionar-se com um estado estacionário em que a $f(x, t)$, não nula, resulta ser de natureza dissipativa, $P^s(x, \lambda)$.

Depois de conhecer a distribuição de probabilidades é também possível definir um peso relacionado com cada uma das possíveis trajetórias, de maneira que os observáveis físicos surjam à maneira de médias calculadas a partir do percurso da partícula através das diferentes trajetórias. Nesse caso, o peso das trajetórias vem determinado por

$$P(x(t), x(0)) = \exp \left\{ - \int_0^t [(\dot{x} - \mu F(x, \lambda))^2 / 4D - \mu F'(x, \lambda) / 2] dt \right\}. \quad (\text{A.1.4})$$

O termo $\mu F'(x, \lambda) / 2$ é uma consequência do Jacobiano de uma transformação que surge da necessidade de passar do peso relativo ao ruído térmico $P(\zeta(t))$ ao concernente com a trajetória em si própria $P(x(t))$.

Do que se chamou *stochastic energetics*, um dos pontos mais relevantes é a formulação de uma lei análoga ao balançamento energético da termodinâmica para o caso das trajetórias estocásticas do sistema a través do espaço de fase. Isto quer dizer, uma relação da forma

$$dW = dV + dQ. \quad (\text{A.1.5})$$

Os processos que concernem ao sistema e que implicam a realização de um trabalho, se entendem como intercedidos por alterações do potencial num mesmo ponto do espaço de fase, ou pela interação direta entre a força $f(x, \lambda)$ e a partícula, o qual se expressa segundo

$$dW = \frac{\partial V}{\partial \lambda} \dot{\lambda} dt + f(x, \lambda) dx. \quad (\text{A.1.6})$$

O marco delineado com o estabelecimento das equações anteriores, (A.1.5) e (A.1.6), é completado em coerência se entende-se o termo

$$dQ = F dx \quad (\text{A.1.7})$$

como o calor transferido ao meio. Aliás, deste modo se imbui o sistema atual do caráter geral que se encontra nos sistemas sobre-amortecidos, onde o calor dissipado também resulta da completa transformação do trabalho realizado para deslocá-la devido ao desgaste que se produz ante a força que exerce o meio, dificultando o processo.

A partir de integrações no tempo se chega nas seguintes expressões para o calor e o trabalho, relativos a trajetórias simples, que são intercambiados entre o sistemas e o ambiente.

$$W(x(t)) = \int_0^t \left[\left(\frac{\partial V}{\partial \lambda} \dot{\lambda} + f \dot{x} \right) \right] dt \quad (\text{A.1.8})$$

$$Q(x(t)) = \int_0^t F \dot{x} dt. \quad (\text{A.1.9})$$

A consolidação de uma entropia com caráter estocástico passa pela interpretação do calor dissipado como uma quantidade de entropia que está sendo transferida ao meio, da maneira

$$\Delta s_e(x(t)) = \frac{Q(x(t))}{T}, \quad (\text{A.1.10})$$

não embora esta dependa da trajetória, em contraposição ao esperado para uma grandeza do seu tipo, já que do ponto de vista termodinâmico ela teria que lhe ser característica ao ensemble.

Assim, para definir propriamente a entropia estocástica do sistema, primeiro se faz necessário introduzir nela informação concernente ao ensemble, o qual pode ser resolvido levando em conta que por meio da equação de Fokker-Planck agora se conhece a distribuição de probabilidade $P(x(t), t)$, que se pode utilizar segundo

$$s(t) = -\ln P(x(t), t). \quad (\text{A.1.11})$$

para definir propriamente o que seria a entropia do sistema. Esta entropia é igualmente dependente da trajetória, se bem igualmente carrega informação do ensemble a través da distribuição de probabilidade $P_0(x)$, com a qual se deve complementar o sistema de maneira a priori. Outra característica importante dessa expressão é que entropia usual da termodinâmica pode ser recuperada fazendo o cálculo da média

$$\langle s(t) \rangle = - \int P(x, t) \ln P(x, t) dx. \quad (\text{A.1.12})$$

As variações desta entropia ao longo de uma trajetória podem ser utilizadas para calcular a quantidade que dela são gerados no interior do sistema durante o período de tempo correspondente. Isto quer dizer, que outra maneira de escrever variação de entropia do sistema

$$\Delta s(t') = -\ln(P(x(t'), \lambda(t'))) + \ln(P(x(0), \lambda(0))), \quad (\text{A.1.13})$$

será

$$\Delta s(t') = \Delta s_i(t') - \Delta s_e(t'), \quad (\text{A.1.14})$$

expressão em que $\Delta s_i(t')$ representa uma quantidade de entropia gerada no interior do sistema durante o tempo t' que transcorre enquanto a partícula percorre a trajetória $x(t)$.

A.2 Estados estacionários

Os estados estacionários de não equilíbrio se podem apresentar, por exemplo, em casos nos que exista uma força $f(x)$ dissipativa e independente do tempo, de maneira que a equação de Fokker-Planck (A.1.3) se faça nula, fornecendo como solução $P^s(x)$, que terá uma forma funcional da forma

$$P^s(x) \sim \exp[-\phi(x)], \quad (\text{A.2.1})$$

fazendo de $\phi(x)$ uma grandeza à maneira de um potencial para sistemas de não equilíbrio. A determinação deste potencial, contudo, não é elemental, razão pela qual nos sistemas de não equilíbrio não se pode assumir que se conta a priori com uma distribuição de probabilidade da qual calcular as médias que definem as demais grandezas físicas relevantes.

Este comportamento pode ser pensado como consequência da presença de correntes estacionárias independentes do tempo,

$$J^s(x) = v^s(x)P^s(x) = \mu F(x)P^s(x) - D\partial_x P^s(x); \quad (\text{A.2.2})$$

introduzindo nessa expressão a velocidade estacionária $v^s(x)$.

A produção de entropia nos sistemas estocásticos se entende como a quantidade de entropia que é gerada no interior dos sistemas, e, utilizando as definições anteriores, se pode definir como a média

$$\Pi = \langle \Delta s_e(t') \rangle / t' = \int \frac{[J^s(x)]^2}{DP^s(x)} dx, \quad (\text{A.2.3})$$

e assim, entendendo os fluxos que se produzem entre o sistema e o ambiente, ou, as correntes de probabilidade que são geradas, é possível caracterizar aspectos dos sistema sem ter que recorrer ao conhecimento a priori da distribuição de probabilidades.

A.3 Da equação mestra a Fokker-Planck

Tanto o formalismo para espaços de fase contínuos da equação de Fokker-Planck [51], quanto o decorrente da equação mestra para correspondentes discretos, são representações do comportamento dinâmico e estocástico em sistemas físicos, o qual sugere a tentativa de encontrar um vínculo concreto entre esses dois, já que desse modo a estrutura teórica adquiriria um caráter mais robusto e plenamente constituído. Para isso, o espaço de fase de discretizado de maneira tal que no limite contínuo a equação mestra leve para a equação de Fokker-Planck, como se mostra em [49]. Para isso se consideram dois tipos de processos que carregam com o ponto inicial ao longo da sua trajetória no espaço de fase.

A primeira transformação é definida visando que o volume no espaço de fase seja conservado, com o qual, dado um ponto (x, v) no espaço de fase, uma possibilidade para sua evolução pode ser representada, seguindo a notação de [49], como

$$(x, v) \longrightarrow (x', v') = (H_i^+ x, H_i^+ v), \quad (\text{A.3.1})$$

definindo o vetor $H_i^+ x$ como aquele que herda todas as componentes de x com exceção de

$$(H_i^+ x)_i = x_i + bv_i; \quad (\text{A.3.2})$$

do mesmo jeito que acontece com $H_i^+ v$, cuja i -ésima componente está condicionada pela conservação da energia. Se o parâmetro b , cujo recíproco define a taxa à que acontece esse tipo de transformação, além de ser maior que zero, satisfizer $0 \leq b \ll 1$, então

$$H_i^+ v_i = v_i + b \frac{F_i}{m}. \quad (\text{A.3.3})$$

A segunda classe de transformações é definida de forma que somente infrinja mudanças diretas na velocidade. Isso pode ser feito cuidando de manter a constância da energia cinética, com o qual nenhuma das transformações significaria variações de energia, e se obterá assim um modelo apto para o formalismo micro canônico, como se discute em [49], mas acá só se tratará o caso canônico, o qual permite prescindir desta condição. Em decorrência

$$(x, v) \longrightarrow (x', v') = (x, C_i^\pm v), \quad (\text{A.3.4})$$

define-se como o segundo tipo de transformação. Nesta, ao igual do que no primeiro caso, a única componente em mudar é a i -ésima, em acordo com

$$v'_i = v_i \pm a. \quad (\text{A.3.5})$$

A taxa de transição para o caso é dada por

$$A_i^\pm(v) = \frac{\alpha_i k_B T_i}{m^2 a^2} \exp\left(\frac{\mp a m v_i}{2 k_B T_i}\right), \quad (\text{A.3.6})$$

constando da constante α_i , que define a escala de tempo à que acontecem as transformações. De igual maneira, além do parâmetro a da transformação, se conta com a temperatura T_i ; já a constante k_B , como é usual, representa a constante de Boltzmann.

Com as anteriores definições, e introduzindo o operador H^- , que age à maneira de H^+ na equação (A.3.1) mas com sinal negativo, a equação mestra adquire a forma

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P(x, v) = & \sum_i \frac{1}{b} [P(H_i^- x, H_i^- v) - P(x, v)] \\ & + \sum_i [A^+(C_i^- v) P(x, C_i^- v) - A^-(v) P(x, v)] \\ & + \sum_i [A^-(C_i^+ v) P(x, C_i^+ v) - A^+(v) P(x, v)], \end{aligned} \quad (\text{A.3.7})$$

que no limite quando $a \rightarrow 0$ e $b \rightarrow 0$ reproduz a equação de Fokker-Planck

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P(x, v) = & - \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} (v_i P(x, v)) - \frac{1}{m} \sum_i \frac{\partial}{\partial v_i} (F_i P(x, v)) \\ & + \frac{1}{m} \sum_i \alpha_i \frac{\partial}{\partial v_i} (v_i P) + \frac{k_B}{m^2} \sum_i \alpha_i T_i \frac{\partial^2 P}{\partial v_i^2}. \end{aligned} \quad (\text{A.3.8})$$

O equilíbrio termodinâmico é restabelecido quando o sistema se encontra sob o influxo de um só reservatório térmico, o qual quer dizer que a existência das temperaturas T_i restringe-se a uma única T . Isso é coerente com o raciocínio decorrente

da solução estacionária à equação (A.3.7), já que, a adoção do balanceamento detalhado

$$P^e(H^-x, H^-v) = P^e(x, v), \quad (\text{A.3.9})$$

implica de forma implícita que a distribuição de probabilidade de equilíbrio $P^e(x, v)$ depende principalmente da energia $E(x, v)$, pois é essa a que restringe a forma de (H^-x, H^-v) , em relação a (x, v) . Assim, faz sentido assumir

$$P(x, v) = \frac{1}{Z} \exp \left[\frac{-E(x, v)}{k_B T} \right], \quad (\text{A.3.10})$$

com o qual, a parte do balanceamento que concerne o outro tipo de transformação

$$A^+(C_i^-v)P^e(x, C_i^-v) = A^-(v)P^e(x, v) \quad (\text{A.3.11})$$

é condizente com a imposição de igualdade sobre todas as temperaturas.

A.4 A produção de entropia para espaços de fase contínuos

Prosseguindo de maneira análoga ao até aqui exposto, também se pode partir da produção de entropia de Schnakenberg para as taxas de transição definidas em (A.3.6), para em seguida chegar numa expressão relativa à mesma grandeza em sistemas com espaços de fase discretos. Assim, levando a expressão em (A.3.6) para a equação mestra (Eq. (2.2.9)), resulta

$$\Pi_C = \frac{k_B}{2} \sum_{xv} \sum_i [A^+(C_i^-v)P(x, C_i^-v) - A^-(v)P(x, v)] \ln \left[\frac{A^+(C_i^-v)P(x, C_i^-v)}{A^-(v)P(x, v)} \right], \quad (\text{A.4.1})$$

que ao fazer o limite quando $a \rightarrow 0$ se torna

$$\Pi_C = \sum_i \frac{m^2}{\alpha_i T_i} \int \frac{J^2}{P} dx dv, \quad (\text{A.4.2})$$

que é do mesmo modo a expressão que se desprende do formalismo de Fokker-Planck, se bem se deve levar em conta que para este caso se requiere deste em termos das velocidades, contrário ao considerado para chegar na equação (A.1.3). Para este caso o fluxo correspondente, na equação para Π_c adotando a forma de J , é escrito como

$$J = -\frac{\alpha_i v_i}{m} P - \frac{\alpha k_B T_i}{m} \frac{\partial P}{\partial v_i}. \quad (\text{A.4.3})$$

De maneira semelhante, inserindo as taxas de transição (A.3.6) na expressão do fluxo de entropia (3.3.18) se obtêm o que a este corresponde, que é

$$\Phi_C = \frac{k_B}{2} \sum_{xv} \sum_i [A^+(C_i^-v)P(x, C_i^-v) - A^-(v)P(x, v)] \ln \left[\frac{A^+(C_i^-v)}{A^-(v)} \right], \quad (\text{A.4.4})$$

que sob as mesmas condições para a corresponde com

$$\Phi = - \sum_i \frac{m}{T_i} \int v_i J_i dx dv, \quad (\text{A.4.5})$$

isto é, o fluxo de entropia que resulta de uma abordagem baseada na equação de Fokker-Planck para um sistema idêntico.

Implicitamente o encontrado para o fluxo de entropia e para a produção de entropia nas equações (A.4.5) e (A.4.2), na comparação com as expressões que descrevem as mesmas grandezas quando diretamente calculadas a partir do formalismos de Fokker-Planck, implica a contribuição da parte dinâmica que corresponde com o fluxo hamiltoniano da transformação (A.3.1), no limite contínuo, ser nula. Isso discutido em detalhe em [49], mostrando como de fato acontece desse modo, do qual se decorre a relação entre a contração do espaço de fase e a produção de entropia, que se tem comentado em diversas oportunidades [52, 53, 54].

Apêndice B

Coeficientes de Onsager e reversibilidade

B.1 Das relações de Onsager à forma bilinear da produção de entropia

As relações de reciprocidade de Onsager [55] são assim mesmo um outro paradigma dos sistemas irreversíveis, e como seria de esperar, a partir de sua compreensão, e relacionando-o com a produção de entropia, é assim mesmo possível entender melhor a própria natureza desta grandeza. Como conta o mesmo Onsager a formulação de suas relações de reciprocidade surge a partir da comparação entre diferentes classes de fenômenos físicos, já que enquanto desde antes eram conhecidas as possíveis inter-relações entre as dinâmicas dos diferentes processos irreversíveis de origem distinta acontecendo num mesmo sistema, o vínculo entre uma suposta equivalência da possibilidade de cada um desses apresentar-se somente foi suficientemente visível nos fenômenos concernentes às reações químicas. Nestas, uma vez se contara com as condições necessárias para a existência e conservação no tempo do equilíbrio entre as concentrações de certas substâncias de um composto, era também conveniente introduzir mais uma restrição igualando a frequência com a que as reações aconteciam em sentidos recíprocos, de maneira que cada reação se equilibrara consigo. Uma vez com isto já era possível determinar o estado do sistema em equilíbrio.

Em termos concretos, sendo $k_{ji}\Delta t$ a fração de partículas da substância i que numa dada reação passariam no intervalo de tempo Δt a ser da substância j , com $i, j = 1, \dots, n$ e o número de partículas de cada substância denotado por n_i , dinamicamente o comportamento destas quantidades estaria dado por funções das demais frações do tipo k_{ji} e a quantidade das partículas n_i . As equações da dinâmica das n_i , junto com a imposição de uma quantidade do total de partículas fixa, se bem estabeleceria a existência das soluções de equilíbrio $\hat{n}_i$, ainda deixaria graus de liberdade sem

serem resolvidos, fato que se soluciona introduzindo as equivalências

$$\begin{aligned} k_{21}n_1 &= k_{12}n_2 \\ k_{32}n_2 &= k_{23}n_3 \\ k_{13}n_3 &= k_{31}n_1 \\ &\vdots \end{aligned} \tag{B.1.1}$$

entre todas as reações. Essas relações de equivalência (B.1) são completamente análogas às encontradas entre outros fenômenos físicos que envolvem processo irreversíveis de natureza distinta para um mesmo sistema. Das equações (B.1) também se segue

$$k_{21}k_{32} \dots k_{n(n-1)} = k_{12}k_{23} \dots k_{n(n-1)}, \tag{B.1.2}$$

que sugere uma certa analogia com a maneira em que é considerada a invariabilidade diante inversões temporais entre microestados sucessivos nos sistemas estatísticos, se bem não completa, pois neste caso a natureza das grandezas envolvidas e suas transições é diferente.

Contudo, Onsager se referiu a fenômenos de transporte, nos quais se misturavam efeitos térmicos e elétricos. Nesses caso, resultava mais conveniente escrever as relações em termos de condutâncias. No caso de uma inter-relação entre condução e difusão térmica, junto com um fenômeno de natureza termoeletrica [55], as relação foram estabelecidas como

$$\begin{aligned} L_{12} &= L_{21} \\ L_{13} &= L_{31} \\ L_{23} &= L_{32}. \end{aligned} \tag{B.1.3}$$

De maneira mais abrangente, as relações de reciprocidade de Onsager se podem escrever da forma

$$\tilde{\mathbf{L}} = \mathbf{L}, \tag{B.1.4}$$

onde $\mathbf{L}$ é uma matriz definida como um produto entre o recíproco da matriz de variâncias da distribuição estacionária de equilíbrio, e outra que estabelece a relação dinâmica do sistema em questão.

De qualquer maneira, o importante das relações de reciprocidade corresponde com a restrição imposta sobre os coeficientes que intervêm nas equações fenomenológicas que determinam a dinâmica dos sistemas, expressando o fato destes encontrar-se em equilíbrio e serem reversíveis. No caso das reações químicas, os coeficientes k_{ij} regulam o sistema diferencial linear que modela o comportamento temporal das quantidades das diferentes substâncias envolvidas nos processos de transformação; nos fenômenos termoeletricos as equações fenomenológicas se estabelecem entre, de uma parte, fluxos, bem seja de calor ou na forma de correntes elétricas, e da outra, alguma forma de forças. Assim, os sistemas termoeletricos satisfazem relações da forma,

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11}X_1 + L_{12}X_2 \\ J_2 &= L_{21}X_1 + L_{22}X_2, \end{aligned} \tag{B.1.5}$$

onde J_1 , J_2 são respetivamente a corrente elétrica e o fluxo de calor; por sua vez, X_1 é uma força de caráter eletromagnético e X_2 está relacionada com um gradiente de temperatura.

Para sistemas cujas condições de irreversibilidade não sejam severamente diferentes daquelas próprias do equilíbrio, pode-se sugerir uma relação semelhante entre fluxos de entropia J_i decorrentes de alguma forma de força generalizada e estas em si mesmo; grandezas estas que juntas conformariam a forma bilinear da produção de entropia, na qual esta é expressada como uma soma de termos que são produtos entre elas. Desse modo, dados os coeficientes de reciprocidade L_{kl} que intervêm nas relações fenomenológicas entre fluxos J_k e I_k de entropia, e forças generalizadas X_k e Y_k

$$\begin{aligned} J_k &= \sum_l L_{kl} X_l, \quad (l, k = 1, \dots, n); \\ I_k &= \sum_l L_{kl} Y_l, \quad (l, k = 1, \dots, m), \end{aligned} \quad (\text{B.1.6})$$

e que por sua vez definem o comportamento dinâmico do sistema segundo as expressões (seguindo a notação introduzida em [14])

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha_l}{dt} &= \sum_{k=1}^n L_{lk}^{\alpha\alpha} X_k + \sum_{k=1}^n L_{lk}^{\alpha\beta} Y_k, \\ \frac{d\beta_l}{dt} &= \sum_{k=1}^n L_{lk}^{\beta\alpha} X_k + \sum_{k=1}^n L_{lk}^{\beta\beta} Y_k, \end{aligned} \quad (\text{B.1.7})$$

para os conjuntos de variáveis dinâmicas α_l , β_l , com $l = 1, \dots, n$, nos quais se condensam as flutuações do sistema em torno do seu estado de equilíbrio, da forma

$$\begin{aligned} \alpha_k &= A_k - \hat{A}_k, \quad (k = 1, \dots, n); \\ \beta_l &= B_l - \hat{B}_l, \quad (l = 1, \dots, m), \end{aligned} \quad (\text{B.1.8})$$

sendo as A_k funções pares das velocidades, enquanto por sua vez as B_l se comportam como funções ímpares das mesmas, e as respectivas $\hat{A}_k$ e $\hat{B}_l$ são seus valores em equilíbrio.

Nesses termos e condições, as variações de entropia no sistema se podem escrever da seguinte maneira

$$\Delta S = -\frac{1}{2} \sum_{kl} g_{kl} \alpha_k \alpha_l - \frac{1}{2} \sum_{kl} h_{kl} \beta_k \beta_l, \quad (\text{B.1.9})$$

fazendo,

$$g_{kl} = \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha_k \partial \alpha_l}; \quad h_{kl} = \frac{\partial^2 S}{\partial \beta_k \partial \beta_l}. \quad (\text{B.1.10})$$

Por sua vez, as forças X_k e Y_l agora se podem entender como

$$X_k = \frac{\partial \Delta S}{\partial \alpha_k}; \quad Y_l = \frac{\partial \Delta S}{\partial \alpha_l}. \quad (\text{B.1.11})$$

Uma vez com o anterior, derivando respeito ao tempo a expressão (B.1.9) se obtêm

$$\frac{d}{dt} \Delta S = -\sum_{kl} g_{kl} \alpha_l \frac{d\alpha_k}{dt} - \sum_{kl} h_{kl} \beta_l \frac{d\beta_k}{dt}, \quad (\text{B.1.12})$$

que é

$$\frac{d}{dt}\Delta S = \sum_k^n J_k X_k + \sum_k^m I_k Y_k, \quad (\text{B.1.13})$$

sendo esta a forma bilinear da produção de entropia da qual se tinha comentado, segundo a qual esta grandeza é expressada mediante somas de termos envolvendo produtos entre os fluxos de entropia e as forças generalizadas, por sua vez relacionados segundo equações fenomenológicas determinadas pelos coeficientes que satisfazem as relações de reciprocidade de Onsager, que neste caso se escrevem como

$$\begin{aligned} L_{kl}^{\alpha\alpha} &= L_{lk}^{\alpha\alpha}; & k, l &= 1, \dots, n \\ L_{kl}^{\alpha\alpha} &= -L_{lk}^{\beta\alpha}; & k &= 1, \dots, n; l = 1, \dots, m \\ L_{kl}^{\beta\beta} &= L_{lk}^{\beta\beta}; & k, l &= 1, \dots, m. \end{aligned} \quad (\text{B.1.14})$$

A demonstração das relações de reciprocidade é feita levando em conta o balanceamento detalhado, que por sua vez é uma maneira de expressar o equilíbrio em sistemas estatísticos, e que resume o fato das equações dinâmicas do sistema serem invariantes diante inversões no sinal da variável temporal, sendo assim mesmo uma expressão da reversibilidade entre percursos compostos por microestados sucessivos do sistema. Desse modo, a rigor, as equações (B.1.14) são afirmações que de forma certa só podem ser estabelecidas para sistemas em equilíbrio.

Sendo assim, não se pode dizer que se conte com uma demonstração geral da satisfação da condição bilinear em fluxos e forças na produção de entropia (equação (B.1.13)) em sistemas irreversíveis, e por enquanto o único que se tem são comprovações experimentais que determinam sua validade ainda numa região linear próxima ao equilíbrio em que as relações fenomenológicas entre fluxos e forças é satisfeita. Contudo, não se tem razões para pensar que não seja assim em casos mais gerais, e, tudo o contrário, a sua satisfação conservaria a coerência física da teoria.