

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

Carlos Gentil Oro Lemos

**TEOREMAS DE FLUTUAÇÃO E SISTEMAS
MAGNÉTICOS FORA DO EQUILÍBRIO
TERMODINÂMICO**

Florianópolis, SC

2017

Carlos Gentil Oro Lemos

**TEOREMAS DE FLUTUAÇÃO E SISTEMAS
MAGNÉTICOS FORA DO EQUILÍBRIO
TERMODINÂMICO**

Tese submetida ao Programa de Pós-
Graduação em Física para a obtenção
do Grau de Doutor em Física.

Orientador

Universidade Federal de Santa Cata-
rina: Prof. Dr. Wagner Figueiredo

Coorientador

Universidade Federal de Santa Cata-
rina: Prof. Dr. Márcio Santos

Florianópolis, SC

2017

Carlos Gentil Oro Lemos

**TEOREMAS DE FLUTUAÇÃO E SISTEMAS
MAGNÉTICOS FORA DO EQUILÍBRIO
TERMODINÂMICO**

Esta Tese foi julgada aprovada para a obtenção do Título de “Doutor em Física”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Física.

Florianópolis, SC, 24 de Maio 2017.

Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold
Coordenador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Wagner Figueiredo
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Márcio Santos
Coorientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Márcio Santos
Universidade Federal de Santa Catarina
Presidente

Prof. Dr. Jürgen Fritz Stilck
Universidade Federal Fluminense

Prof. Dr. António Luís Ferreira
Universidade de Aveiro

Prof. Dr. Nilton da Silva Branco
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Kahio Tiberio Mazon
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Germano Heinzemann
Universidade Federal de Santa Catarina

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Lemos, Carlos Gentil Oro
Teoremas de flutuação e sistemas magnéticos fora
do equilíbrio termodinâmico / Carlos Gentil Oro
Lemos ; orientador, Wagner Figueiredo,
coorientador, Márcio Santos, 2017.
130 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,
Programa de Pós-Graduação em Física, Florianópolis,
2017.

Inclui referências.

1. Física. 2. Termodinâmica fora do equilíbrio. 3.
Teoremas de Flutuação. 4. Simulação de Monte Carlo.
5. Sistemas Magnéticos. I. Figueiredo, Wagner. II.
Santos, Márcio. III. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. IV.
Título.

Dedico este trabalho a minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Dr. Wagner Figueiredo, ao meu coorientador Dr. Marcio Santos e ao meu supervisor no exterior Dr. Antônio Luís Ferreira, pelas discussões e por todo o apoio que me foi dado durante a realização desta tese. Agradeço também aos meus familiares que me apoiaram muito nestes anos como estudante. Agradeço a todos os meus amigos e colegas que me ajudaram nos momentos em que mais precisei. Finalmente, agradeço às agências CNPq e CAPES pelo apoio financeiro concedido durante a realização desta tese.

RESUMO

Nesta tese investigamos alguns teoremas de flutuação do trabalho, enfatizando aqueles propostos por Jarzynski e por Crooks. A ideia básica por trás desses teoremas é a relação existente entre a diferença de energia livre entre dois estados termodinâmicos de um sistema e o valor médio do trabalho realizado por um agente externo em processos que evoluem num tempo finito através de rotas de não equilíbrio entre os mesmos estados termodinâmicos. Testamos a validade desses teoremas através de cálculos analíticos da energia livre e simulações computacionais para processos fora do equilíbrio. Particularmente, investigamos o modelo de Ising unidimensional, modelo que possui solução analítica, e comparamos com integrações num *ensemble* de trajetórias onde o parâmetro de controle externo pode ser uma força externa, ou um campo magnético aplicado ao sistema. Os resultados obtidos corroboram as previsões desses teoremas. Também investigamos transições de fase em modelos magnéticos segundo a perspectiva desses teoremas. Apresentamos resultados para um modelo com interações de troca ferro- e antiferromagnética, o chamado modelo metamagnético. Investigamos o comportamento desses teoremas de flutuação quando cruzamos as fronteiras de fase de primeira e segunda ordem desse modelo no plano campo magnético versus temperatura.

Palavras-chave: Termodinâmica fora do equilíbrio. Teoremas de Flutuação. Simulação de Monte Carlo. Sistemas Magnéticos.

ABSTRACT

In this thesis we investigate some fluctuation theorems, among them those proposed by Jarzynski and Crooks. The basic idea behind these theorems is the relationship between the free energy difference between two thermodynamic states of a system and the average work performed by an external agent in a finite time through non equilibrium paths between the same thermodynamic states. We test the validity of these theorems through free energy analytical calculations and simulations for out-of-equilibrium processes. In particular, we investigate the one-dimensional Ising model, which has an analytical solution, and compare it with integrations in an ensemble of trajectories where the external control parameter can be an external force, or the magnetic field applied to the system. The results are in agreement with the predictions of these theorems. We also investigate phase transitions in magnetic models from the perspective of these theorems. We present results for a model with ferro- and antiferromagnetic exchange interactions, the so-called metamagnetic model. We investigate the behavior of these fluctuation theorems when we cross the first and second order phase boundaries in the magnetic field versus temperature plane.

Keywords: Non-equilibrium Thermodynamics. Fluctuation theorems. Monte Carlo simulation. Magnetic systems.

LISTA DE FIGURAS

<p>Figura 1 (Linha preta) - Igualdade de Jarzynski aplicada duas vezes de forma separada e descorrelacionada. (Linha vermelha) - Igualdade de Jarzynski aplicada de forma alternada com relação aos dois campos relacionados com a realização de trabalho. Os pontos com a marcação (eq), são estados de equilíbrio.</p>	45
<p>Figura 2 Representação de uma rede de spins, onde os pontos pretos representam spins apontando para cima e os pontos brancos apontando para baixo. Em (a) todas as interações são ferromagnéticas, em (b) antiferromagnéticas, e em (c) temos interação ferromagnética numa direção e antiferromagnética na outra.</p>	66
<p>Figura 3 Representação de uma rede de spins (pontos pretos) da cadeia compressível, onde i representa a posição de cada spin na rede e $J(x_i - x_{i-1})$ é a interação de troca entre cada par de spins dependente da posição relativa entre eles. E λ é a força aplicada no N-ésimo spin da rede.</p>	72
<p>Figura 4 Superfícies das funções F_{af} e F_{pm} em função da temperatura (T) e campo magnético (H) a partir da aproximação de campo médio via desigualdade de Bogoliubov. Funções F_{af} e F_{pm} são dadas pelas equações (5.56) e (5.59), respectivamente. Cortes das seções transversais, para T fixo, onde ocorre as transições de primeira e segunda ordem na figura 26.</p>	82
<p>Figura 5 Superfície de $\ln g(E, M)$ em função da magnetização M e da energia de troca E para o modelo de Ising unidimensional de tamanho de rede $L = 128$, para $f_{final} = \exp(10^{-8})$ e condição de planicidade do histograma de 80%. Pontos onde $\ln g(E, M) = 0,0$ são estados inacessíveis ao sistema, ou seja, os pontos fora do triângulo branco.</p>	91
<p>Figura 6 Simulação de Monte Carlo para o modelo de Ising unidimensional ferromagnético (A) e antiferromagnético (B). Curvas de histerese da magnetização por partícula (m) \times campo magnético (H), com H variando desde 0,0 até 1,0. A variação do campo é $\Delta H = (H_{max} - H_{min})/n$, sendo $1/n$ a taxa de varredura do campo. Se n é muito grande obtemos a curva de equilíbrio do modelo representada pelo rótulo (Eq). Setas verdes indicam os sentidos de varredura do campo. Temos $J = 1,0$, $\beta^{-1} = 1,0$ e $L = 128$.</p>	96
<p>Figura 7 Simulação de Monte Carlo para sistemas Ferromagnéti-</p>	

cos (F) para calcular a diferença de energia livre (ΔF), e o valor médio do trabalho total realizado sobre o sistema ($\langle W \rangle$), para vários tamanhos de rede, com $|J| = 1,0$ e $\beta^{-1} = 1,0$. A linha em azul em cada gráfico representa o valor da diferença de energia livre calculada exatamente utilizando-se a equação (5.13). As barras de erro são menores que os pontos. 98

Figura 8 Simulação de Monte Carlo para sistemas Antiferromagnéticos (AF) para calcular a diferença de energia livre (ΔF), e o valor médio do trabalho total realizado sobre o sistema ($\langle W \rangle$), para vários tamanhos de rede, com $|J| = 1,0$ e $\beta^{-1} = 1,0$. A linha em azul em cada gráfico representa o valor da diferença de energia livre calculada exatamente utilizando-se a equação (5.13). As barras de erro são menores que os pontos. 99

Figura 9 Erro relativo da diferença de energia livre via igualdade de Jarzynski com relação à diferença de energia livre calculada exatamente utilizando-se a equação (5.13) para vários tamanhos de rede, com $|J| = 1,0$ e $\beta^{-1} = 1,0$ 100

Figura 10 Densidade de probabilidade do trabalho ($\rho(W)$) \times trabalho realizado sobre o sistema (W), para os sistemas ferromagnético (F) e antiferromagnético (AF), nos casos *Forward* e *Reverse*, com $L = 128$, $|J| = 1,0$ e $\beta^{-1} = 1,0$ 102

Figura 11 Curvas do atraso para sistemas Ferromagnéticos (F), para diferentes tamanhos de rede, usando $|J| = 1,0$ e $\beta^{-1} = 1,0$. . 104

Figura 12 Curvas do atraso para sistemas Antiferromagnéticos (AF), para diferentes tamanhos de rede, usando $|J| = 1,0$ e $\beta^{-1} = 1,0$. . 105

Figura 13 Curvas de atraso (At) versus L para sistemas ferromagnéticos (F) e antiferromagnéticos (AF), para $H = 1,0$ no caso *forward* e $H = 0,0$ no caso *reverse*. Utilizamos $|J| = 1,0$ e $\beta^{-1} = 1,0$ 106

Figura 14 Curvas de atraso e do valor médio do trabalho dissipado para os diferentes protocolos (n) utilizados para a variação do campo magnético (H) para sistemas ferromagnéticos (F), onde $L = 128$, $|J| = 1,0$ e $\beta^{-1} = 1,0$ 108

Figura 15 Curvas de atraso e do valor médio do trabalho dissipado para os diferentes protocolos (n) utilizados para a variação do campo magnético (H) para sistemas antiferromagnéticos (AF), onde $L = 128$, $|J| = 1,0$ e $\beta^{-1} = 1,0$ 109

Figura 16 Simulação de Monte Carlo para o modelo de Ising unidimensional ferromagnético e compressível. (A) Curvas de histerese da magnetização por partícula (m) \times campo magnético (H), no intervalo $H = 0,0 \rightarrow 1,0$, sendo que a variação do campo é dado por

$\Delta H = (H_{max} - H_{min})/n_H$. Note que (A1) corresponde a $\lambda = 0,0$ e (A2) $\lambda = 1,0$. (B) Curvas de histerese da energia de troca por partícula (e) \times força externa (λ), no intervalo $\lambda = 0,0 \rightarrow 1,0$, sendo que a variação de λ é dada por $\Delta\lambda = (\lambda_{max} - \lambda_{min})/n_\lambda$ e $J = (1 + \lambda)$ é a interação de troca. Em (B1) $H = 0,0$ e em (B2) $H = 1,0$. Rede de tamanho $L = 128$, e temperatura $\beta^{-1} = 1,0$. Setas verdes indicam o sentido da variação do respectivo parâmetro externo. 110

Figura 17 (Linha Azul) – Evolução entre estados de equilíbrio, onde um dos parâmetros externos é fixado. (Linha Vermelha) – Evolução ao longo de uma trajetória onde os campos externos são alternados com relação aos dois campos relacionados com a realização de trabalho. Os pontos com a marcação (Eq) são estados de equilíbrio. As marcações das linhas azuis são as mesmas utilizadas na figura 16, pois esta figura representa os valores dos parâmetros utilizados na figura anterior. 112

Figura 18 Simulação de Monte Carlo para sistemas Ferromagnéticos (F) para o cálculo da diferença de energia livre (ΔF) e o valor médio do trabalho total realizado sobre o sistema ($\langle W \rangle$), para $L = 128$ e $\beta^{-1} = 1,0$. Linhas em azul correspondem aos valores da diferença de energia livre calculados através da equação (5.13). (A1) representa a variação de H com $\lambda = 0,0$, e (B2) a variação de λ com $H = 1,0$. As barras de erro são menores que os pontos. 114

Figura 19 Simulação de Monte Carlo para sistemas Ferromagnéticos (F) para o cálculo da diferença de energia livre (ΔF) e o valor médio do trabalho total realizado sobre o sistema ($\langle W \rangle$), para $L = 128$ e $\beta^{-1} = 1,0$. Linhas em azul correspondem aos valores da diferença de energia livre calculado através da equação (5.13). (B1) representa a variação de λ com $H = 0,0$, e (A2) a variação de H com $\lambda = 1,0$. As barras de erro são menores que os pontos. 115

Figura 20 Erro relativo da diferença de energia livre calculado via igualdade de Jarzynski com relação à diferença de energia livre calculada através da equação 5.13 para variações de H e λ , com $L = 128$ e $\beta^{-1} = 1,0$ 116

Figura 21 Simulação de Monte Carlo para sistemas Ferromagnéticos (F) para o cálculo da diferença de energia livre (ΔF) e do valor médio do trabalho total realizado sobre o sistema ($\langle W \rangle$) variando-se os dois parâmetros externos de trabalho, para $L = 128$ e $\beta^{-1} = 1,0$. Linhas em azul representam valores da energia livre calculados através da equação (5.13). 117

Figura 22 Erro relativo da diferença de energia livre via igualdade de Jarzynski com relação à diferença de energia livre calculada através da equação (5.13) para variações de H e λ realizadas de forma intercalada ou quando suas variações são feitas de forma separada, para $L = 128$ e $\beta^{-1} = 1, 0$ 117

Figura 23 Diagrama de fases no plano campo magnético (H) versus temperatura (T). A transição de fase contínua é representada no gráfico pelos quadrados abertos (esquerda) e pelos pontos pretos (direita), enquanto que a transição de fase descontínua é representada pelos círculos fechados (esquerda) e pelos pontos azuis (direita). O círculo aberto (esquerda) e o ponto vermelho (direita) indicam o ponto tricrítico. AF e P são as fases antiferromagnética e paramagnética, respectivamente. Figura da esquerda obtida através de simulações de Monte Carlo (SANTOS; FIGUEIREDO, 2000), e a figura da direita obtida via aproximação de campo médio, com $J = 1, 0$. 119

Figura 24 Simulação de Monte Carlo para um sistema metamagnético para se calcular a diferença de energia livre (ΔF), e o valor médio do trabalho total realizado sobre o sistema ($\langle W \rangle$), para um tamanho linear da rede $L = 32$ e $J = 1, 0$. Linhas em azul representam o valor da diferença de energia livre aproximada, calculado via método da integração termodinâmica utilizando a equação (6.29). Em (A) variação do campo dentro da região antiferromagnética e, em (B) e (C) variações do campo dentro da região paramagnética. (A) $\beta^{-1} = 1, 0$ e $H = 0, 0 \rightarrow 1, 0$; (B) $\beta^{-1} = 2, 5$ e $H = 0, 0 \rightarrow 1, 0$; (C) $\beta^{-1} = 1, 0$ e $H = 2, 5 \rightarrow 3, 5$ 120

Figura 25 Simulação de Monte Carlo de um sistema metamagnético para se calcular a diferença de energia livre (ΔF) e o valor médio do trabalho total realizado sobre o sistema ($\langle W \rangle$), para uma rede quadrada de tamanho linear $L = 32$, $J = 1, 0$ e variação do campo no intervalo $H = 1, 5 \rightarrow 2, 5$. Linhas em azul representam o valor da diferença de energia livre aproximada calculado via método da integração termodinâmica utilizando a equação (6.29). (A) Sistema cruzando a linha de transição de fase antiferromagnética/paramagnética na região de primeira ordem ($\beta^{-1} = 0, 5$) e (B) sistema cruzando a linha de transição de fase contínua antiferromagnética/paramagnética, com ($\beta^{-1} = 1, 0$). 122

Figura 26 Aproximação de campo médio para o modelo de Ising bidimensional metamagnético, na qual em (A) temos temperaturas mais baixas que a do ponto tricrítico onde a transição é de primeira

ordem e em (B) para temperaturas mais altas que a do ponto tri-
crítico onde a transição é de segunda ordem. As funções F_{pm} e F_{af}
são dadas pelas equações (5.56) e (5.59), respectivamente. Curvas
retiradas da figura 4. 123

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Valores da diferença de energia livre calculada exatamente utilizando-se a equação (5.13) e da energia livre por partícula para sistemas do tipo ferromagnético (F) e antiferromagnético (AF) de diferentes tamanhos de rede. $L = \infty$ representa o limite termodinâmico. Utilizamos $ J = 1, 0$ e $\beta^{-1} = 1, 0, \dots$	101
----------	--	-----

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	25
2 TEOREMAS DE FLUTUAÇÃO	29
2.1 TEOREMA DE JARZYNSKI VIA FORMULAÇÃO HAMILTONIANA	31
2.2 TEOREMA DE JARZYNSKI VIA FORMULAÇÃO DE CAMINHO	37
2.3 TEOREMA DE CROOKS	41
3 GENERALIZAÇÃO DO TEOREMA DE JARZYNSKI	45
3.1 APLICAÇÃO DA IGUALDADE DE JARZYNSKI PARA DOIS PARÂMETROS	46
4 DISSIPACÃO E ATRASO EM PROCESSOS IRREVERSÍVEIS	53
4.1 CÁLCULO DO ATRASO A PARTIR DE VARIÁVEIS MACROSCÓPICAS	60
5 SISTEMAS MAGNÉTICOS E O MODELO DE ISING	65
5.1 SISTEMAS MAGNÉTICOS	65
5.2 MODELO DE ISING	68
5.2.1 Modelo de Ising unidimensional	69
5.2.2 Modelo de Ising unidimensional compressível	71
5.2.3 Metamagneto de Ising em duas dimensões	75
6 MÉTODO DE MONTE CARLO	83
6.1 TEOREMAS DE FLUTUAÇÃO E O MÉTODO DE MONTE CARLO	84
6.2 ALGORITMO DE METROPOLIS	86
6.3 ALGORITMO DE WANG-LANDAU	88
6.4 INTEGRAÇÃO TERMODINÂMICA	91
7 RESULTADOS	95
7.1 TEOREMAS DE FLUTUAÇÃO E O MODELO DE ISING UNIDIMENSIONAL	95
7.2 TEOREMAS DE FLUTUAÇÃO COM DOIS PARÂMETROS INDEPENDENTES	110
7.3 TEOREMAS DE FLUTUAÇÃO E O MODELO METAMAGNÉTICO EM DUAS DIMENSÕES	118
8 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS	125
REFERÊNCIAS	127

1 INTRODUÇÃO

Uma das questões mais fascinantes na teoria da Termodinâmica está relacionada ao conteúdo de sua segunda lei: Por que as equações microscópicas de movimento em um sistema termodinâmico são simétricas com relação à reversibilidade temporal e por que o seu comportamento macroscópico não apresenta a mesma simetria? Tal questão está relacionada à seta do tempo, aspecto presente na segunda lei da Termodinâmica. Será que esta teoria teria condições de jogar alguma luz nesse problema ou seria necessário recorrer a outras formulações teóricas?

Para entendermos melhor a questão referente à seta do tempo é interessante focar em sistemas termodinâmicos pequenos, nos quais, observamos que algumas propriedades físicas, antes atenuadas pelos grandes tamanhos dos sistemas, começam a aparecer. Um exemplo clássico que ilustra essa situação é a de um gás contido num recipiente cujas paredes são adiabáticas, contendo um pistão que pode se mover. Se puxarmos o pistão e depois o colocarmos de volta em sua posição original rapidamente, teremos um aumento na energia interna do gás, ou seja,

$$W > 0, \tag{1.1}$$

onde W é o trabalho realizado pelo agente externo que age sobre o gás. Esta desigualdade não leva em conta a dinâmica do pistão. Contudo, se considerarmos tal dinâmica, existirá um número de trajetórias das partículas dentro do gás nas quais a desigualdade não é válida, ou seja, $W \leq 0$. No entanto, observar as trajetórias onde isto ocorre é muito improvável, pois a probabilidade de ocorrência dessas trajetórias decai exponencialmente com o aumento do tamanho do sistema (quanto maior o número de partículas, menor a probabilidade destas trajetórias) (EVANS; COHEN; MORRIS, 1993; EVANS; SEARLES, 1994; EVANS, 2002). Assim, para sistemas onde o número de partículas é da ordem de grandeza do número de Avogadro, estas trajetórias são tão improváveis que a desigualdade (1.1) continua a ser verdadeira. Entretanto, para sistemas nanoscópicos, ou seja, muito pequenos, tal desigualdade deve ser substituída por uma média de várias realizações da mesma dinâmica. Neste caso a desigualdade (1.1) passa a ser

$$\langle W \rangle > 0, \quad (1.2)$$

onde $\langle \dots \rangle$ significa uma média sobre muitas realizações. Toda vez que o experimento é realizado, tanto o estado inicial quanto o estado final devem estar em equilíbrio, ou seja, após a realização de um experimento, é necessário que o sistema se equilibre a fim de que ocorra uma nova realização do experimento.

Nosso estudo será realizado em sistemas de tamanho pequeno, ou seja, finitos, nos quais as flutuações nas propriedades físicas são mais pronunciadas. As equações que regem estes fenômenos serão derivadas no Capítulo 2. Nestes casos, os sistemas serão levados para estados longe do equilíbrio termodinâmico através da variação de um parâmetro externo que realiza trabalho sobre o sistema, a partir de um estado inicial de equilíbrio e finalmente retornando a um outro estado de equilíbrio termodinâmico, num tempo finito. Este mesmo trabalho, tanto no teorema da flutuação de Jarzynski (JARZYNSKI, 2011, 1997a, 1997b; CROOKS, 1998; BOCHKOV; KUZOVLEV, 1977; CROOKS, 2000; JARZYNSKI, 2000) quanto no teorema da flutuação de Crooks (JARZYNSKI, 2011; CROOKS, 2000; JARZYNSKI, 2000; CROOKS, 1999), está associado às informações relativas ao sistema em equilíbrio termodinâmico, como por exemplo, com a diferença de energia livre entre os estados inicial e final da evolução da dinâmica do sistema em estudo. Diversos procedimentos têm sido usados para demonstrar e justificar tais teoremas: Equação de Langevin, dinâmica molecular e simulações de Monte Carlo (JARZYNSKI, 2004, 2008; MARAGAKIS et al., 2008; SEIFERT, 2005; CHELLI et al., 2007; MORGADO; SOARES-PINTO, 2010; HÍJAR; QUINTANA-H; SUTMANN, 2007; CHATELAIN; KAREVSKI, 2006; GONNELLA et al., 2009), sendo este último o objeto desta tese. Além disto, tais teoremas de flutuação também têm sido confirmados experimentalmente (DOUARCHE; CILIBERTO; PETROSYAN, 2005; DOUARCHE et al., 2005; LIPHARDT et al., 2002; BLICKLE et al., 2006; COLLIN et al., 2005). No Capítulo 3 propomos uma generalização do teorema de Jarzynski para incluir o trabalho realizado por mais de um parâmetro externo.

Uma característica importante dos sistemas fora do equilíbrio termodinâmico é a presença do fenômeno da histerese. Nesta tese estudamos esse fenômeno para o modelo de Ising unidimensional. Observamos o comportamento da magnetização do sistema em função da variação de um parâmetro externo, que neste caso é o campo magnético, para vários valores da taxa de variação deste campo. Neste caso, é possível determinar diferentes larguras das curvas de histerese em fun-

ção destas taxas. Observamos que, quanto maior for a largura da curva de histerese, mais irreversível será sistema (JARZYNSKI, 2011).

Através dos argumentos que dão sustentação aos teoremas de flutuação, podemos obter certas desigualdades termodinâmicas, conforme veremos no Capítulo 4. Por exemplo, uma delas relaciona o valor médio do trabalho dissipado ($\langle W_{diss} \rangle = \langle W \rangle - \Delta F$) com a entropia relativa dos estados microscópicos, sejam eles estados do sistema fora do equilíbrio termodinâmico, ou entre estados de equilíbrio e de não-equilíbrio. Através destas desigualdades é possível obter a informação de quão afastados os sistemas se encontram do equilíbrio termodinâmico, bem como o sentido da seta do tempo (KAWAI; PARRONDO; BROECK, 2007; HOROWITZ; JARZYNSKI, 2009; VAIKUNTANATHAN; JARZYNSKI, 2009). Ainda nesse Capítulo propomos uma forma para calcular a entropia relativa dos estados microscópicos via variáveis macroscópicas do sistema. Definimos uma grandeza At conhecida como atraso (do inglês *Lag*), a fim de avaliarmos o quão fora do equilíbrio o sistema se encontra em função da taxa com que o parâmetro externo, responsável por realizar trabalho, varia.

Como protótipo em nossas análises acerca dos teoremas de flutuação, escolhemos especificamente sistemas magnéticos, em especial o modelo de Ising, o qual é tratado no capítulo 5. Escolhemos o modelo de Ising unidimensional (HUANG, 1987; BAXTER, 1989) pois ele apresenta solução analítica para a sua energia livre. Neste caso, é possível comparar diretamente resultados provenientes dos teoremas de flutuação para o cálculo da energia livre com o resultado analítico, a fim de demonstrar a consistência dos teoremas de flutuação. A versão compressível do modelo de Ising unidimensional (SALINAS, 1973, 1974; FIGUEIREDO; MENEZES; SALINAS, 1978), que também apresenta solução analítica, tem um hamiltoniano efetivo que é função de dois parâmetros independentes. Um deles está associado ao campo magnético externo aplicado ao sistema, e o outro é devido a uma força externa atuando ao longo da cadeia de spins. Com isso podemos testar a generalização do teorema de Jarzynski para dois parâmetros externos agindo de forma independente (como demonstrado no capítulo 3). Ainda no capítulo 5, consideramos o modelo de Ising metamagnético em duas dimensões (SANTOS; FIGUEIREDO, 1998, 2000). Este modelo apresenta transições de fase ordem/desordem, de primeira e de segunda ordem, no plano campo magnético versus temperatura. O objetivo neste caso é a investigação do teorema de flutuação de Jarzynski quando cruzamos a linha de transição entre as fases. Como não temos uma solução analítica para a energia livre desse sistema, utilizamos uma aproximação

de campo médio, mais especificamente o método variacional baseado na desigualdade de Bogoliubov (CALLEN, 2006; YEOMANS, 1992) para descrever o comportamento magnético do modelo no equilíbrio.

A fim de dar suporte aos estudos desta tese, na qual utilizamos essencialmente métodos computacionais, no capítulo 6 mostramos a validade dos teoremas de flutuação no contexto do método de Monte Carlo (JARZYNSKI, 1997b). Assim, apresentamos os algoritmos de Metropolis (METROPOLIS et al., 1953; NEWMAN; BARKEMA, 2001; KAMPEN, 2003) e de Wang-Landau (WANG; LANDAU, 2001a, 2001b; LANDAU; WANG; TSAI, 2008). Na falta de um método exato para calcular a energia livre de modelos de Ising em duas dimensões na presença de campos, utilizamos também um método aproximado para calcular a diferença de energia livre, conhecido como integração termodinâmica (FRENKEL; SMITH, 2002). As análises numéricas dos modelos descritos acima serão apresentadas no capítulo 7, e no capítulo 8 apresentamos nossas conclusões e perspectivas de futuros trabalhos.

2 TEOREMAS DE FLUTUAÇÃO

Consideremos um sistema físico descrito classicamente, em contato com um reservatório térmico numa dada temperatura T . A realização de trabalho sobre o sistema termodinâmico depende de um parâmetro externo, denominado λ . Tal sistema pode ser um gás de partículas contido num volume V , onde o parâmetro λ representa a variação do volume, ou o sistema pode representar um aglomerado de spins acoplados via interação de troca, e o parâmetro externo λ pode ser o campo magnético (HÍJAR; QUINTANA-H; SUTMANN, 2007; CHATELAIN; KAREVSKI, 2006), ou a tensão de cisalhamento entre duas colunas de spins da rede (GONNELLA et al., 2009). Vamos assumir que o sistema inicialmente esteja em equilíbrio termodinâmico com o reservatório térmico. Realizamos uma mudança no parâmetro externo λ , de forma infinitamente lenta, desde um valor inicial ($\lambda = 0$) até um valor final ($\lambda = 1$). Neste caso, temos um processo quase-estático, ou seja, o tempo gasto para se variar o parâmetro λ desde seu valor inicial até o final ocorre num tempo infinito, o que representa uma condição de equilíbrio quase-estático permanente do sistema com o reservatório térmico. Assim, o trabalho realizado sobre o sistema é igual à diferença entre as energias livre de Helmholtz final e inicial:

$$W = \Delta F = F_1 - F_0, \quad (2.1)$$

sendo F_λ a energia livre de equilíbrio do sistema na temperatura T para um valor fixo de λ . No entanto, é possível realizar trabalho, variando-se o parâmetro externo desde $\lambda = 0$ até $\lambda = 1$, num tempo finito. Neste caso, o trabalho total realizado sobre o sistema dependerá das condições microscópicas iniciais do sistema e do reservatório, e o sistema apresentará um atraso em relação ao equilíbrio quase-estático. Então, será necessário utilizar-se de um *ensemble* para avaliar o trabalho realizado sobre o sistema, quando o mesmo evolui de um estado para outro. Cada amostra do *ensemble* é deixada equilibrar-se com o reservatório térmico de acordo com uma distribuição de probabilidade da variável trabalho W . Podemos definir a distribuição de probabilidade como sendo $P(W, \tau)$, onde τ é o intervalo de tempo no qual o valor de λ varia desde o seu valor inicial até o seu valor final. Contudo, ao observamos a equação (2.1), sabemos que no caso de $\tau \rightarrow \infty$ em um processo quase-estático, a distribuição de probabilidade $P(W, \tau)$ tende

a $\delta(W - \Delta F)$; porém, no caso de um processo onde o tempo é finito, a distribuição $P(W, \tau)$ tem uma largura, refletindo as flutuações de W de uma amostra para outra no *ensemble*. Assim, a equação (2.1), que é uma igualdade, torna-se uma desigualdade:

$$\langle W \rangle \equiv \int W P(W, \tau) dW \geq \Delta F. \quad (2.2)$$

Ao contrário da equação (2.1), que é válida para um processo quase-estático, no qual se obtém um valor exato para a diferença de energia livre entre os dois estados, a equação (2.2) nos dá um limite superior para essa diferença de energia livre. No entanto, para sistemas fora do equilíbrio termodinâmico, onde o próprio conceito de energia livre não se aplica, outros métodos se fazem necessários para se inferir acerca da correspondente diferença de energia livre de equilíbrio entre os estados inicial e final de uma dada transformação. Um destes métodos é o teorema de Jarzynski (JARZYNSKI, 1997a, 1997b; CROOKS, 1998; BOCHKOV; KUZOVLEV, 1977), no qual é possível obter-se algum tipo de informação acerca das propriedades dos sistemas no equilíbrio termodinâmico. Assim, por exemplo, a determinação da diferença de energia livre (ΔF) entre dois estados através de um processo dinâmico de não equilíbrio obtém-se a partir da distribuição $P(W, \tau)$, para qualquer valor do intervalo de tempo de troca τ ,

$$\langle \exp(-\beta W) \rangle = \int \exp(-\beta W) P(W, \tau) dW = \exp(-\beta \Delta F), \quad (2.3)$$

onde $\beta = 1/k_B T$, sendo k_B a constante de Boltzmann. Como será demonstrado a seguir, as equações (2.1) e (2.2) são casos particulares da equação (2.3) conhecida como teorema da flutuação de Jarzynski. Este teorema pode ser derivado de diversas formas. Porém, aqui apresentaremos duas delas, a primeira através de uma formulação Hamiltoniana (JARZYNSKI, 1997a, 1997b), que será desenvolvida na seção 2.1. A segunda, através de uma formulação de caminho (CROOKS, 1998) que será visto na seção 2.2. Em ambos os casos é assumido um processo Markoviano, e também a condição do balanço detalhado e, conseqüentemente, a condição de reversibilidade microscópica (NEWMAN; BARKEMA, 2001).

Outro resultado que vale a pena ser ressaltado é o teorema de flutuação de Crooks (CROOKS, 1999). Este teorema relaciona a razão entre a probabilidade de se realizar um trabalho $+W$ no caminho de ida, desde $\lambda = 0$ até $\lambda = 1$, e a probabilidade de se realizar trabalho $-W$ no caminho de volta, desde $\lambda = 1$ até $\lambda = 0$, com a produção de

entropia gerada no processo (βW_{diss}). Os subíndices F e R representam os caminhos de ida (*Forward*) e de volta (*Reverse*). A relação obtida por Crooks é dada por:

$$\frac{P_F(+W)}{P_R(-W)} = \exp(-\beta W_{diss}), \quad (2.4)$$

onde W_{diss} é o trabalho dissipado, ou seja, $W_{diss} = W - \Delta F$; P_F é a distribuição de probabilidade ao se realizar o trabalho $+W$ sobre o sistema no caminho de ida, e P_R é a distribuição de probabilidade ao se realizar o trabalho $-W$ sobre o sistema no caminho de volta. Podemos notar que a equação (2.4) leva à equação (2.3) através de uma integração:

$$\begin{aligned} P_R(-W) \exp(-\beta W_{diss}) &= P_F(+W), \\ \int \exp(-\beta W_{diss}) P_R(-W) dW &= \int P_F(+W) dW, \\ \langle \exp(-\beta W_{diss}) \rangle &= 1, \end{aligned} \quad (2.5)$$

por outro lado, multiplicando-se ambos os lados da equação (2.5) por $\exp(-\beta \Delta F)$, obtemos a equação (2.3).

2.1 TEOREMA DE JARZYNSKI VIA FORMULAÇÃO HAMILTONIANA

Nesta seção vamos derivar o teorema de Jarzynski a partir de uma formulação hamiltoniana (JARZYNSKI, 1997a, 1997b). Para isso algumas suposições são necessárias. Assumiremos que existe um espaço de fase, no qual os estados microscópicos são designados pelas variáveis de posição e de momento das partículas do sistema. Denotamos por \mathbf{z} um ponto do espaço de fase, e a trajetória da evolução temporal do sistema é dada por $\mathbf{z}(t)$ que descreve a evolução do conjunto completo das variáveis no espaço de fase. A evolução no espaço de fase não é apenas com relação ao sistema de interesse isolado, mas também inclui o reservatório térmico acoplado; $\mathbf{z}(t)$ adquire um caráter estocástico devido ao acoplamento com o reservatório térmico.

Assumimos também uma dependência da hamiltoniana com relação ao parâmetro externo ($\mathcal{H}_\lambda(\mathbf{z})$). Para cada valor de λ a energia total do sistema é uma função do estado em que se encontra (\mathbf{z}). Então,

para uma determinada $\mathcal{H}_\lambda(\mathbf{z})$, podemos definir:

$$Z_\lambda(\beta) \equiv \int \exp[-\beta\mathcal{H}_\lambda(\mathbf{z})]d\mathbf{z} \quad (2.6)$$

e

$$F_\lambda(\beta) \equiv -\frac{1}{\beta} \ln Z_\lambda(\beta), \quad (2.7)$$

onde $\beta = 1/k_B T$ e $Z_\lambda(\beta)$ e $F_\lambda(\beta)$ são a função de partição canônica e a energia livre do sistema, respectivamente. Por simplicidade, vamos nos restringir à condição isotérmica, assim β terá sempre o mesmo valor nas condições iniciais e finais de evolução do sistema. Por simplicidade tomamos Z_λ , F_λ e $\Delta F = F_1 - F_0$.

A evolução do sistema no espaço de fase é completamente descrita por $\mathbf{z}(t)$, e esta evolução é dependente do parâmetro externo λ , que descreve o agente externo ao nosso sistema. Vamos considerar que a variação temporal associada a λ vai desde o tempo $t = 0$ até o tempo $t = \tau$, e que o valor de λ varia desde 0 até 1. Podemos definir, sem perda de generalidade, que a taxa com que λ varia é $\lambda(t) = t/\tau$ (consequentemente $\dot{\lambda}(t) = 1/\tau$). Assim, conhecendo-se a dependência temporal de λ e a trajetória de $\mathbf{z}(t)$, que descreve a evolução temporal do sistema, podemos determinar o trabalho realizado sobre o sistema entre os instantes $t = 0$ e $t = \tau$ por

$$W \equiv \int_0^\tau \dot{\lambda} \frac{\partial \mathcal{H}_\lambda(\mathbf{z}(t))}{\partial \lambda} dt. \quad (2.8)$$

Para um sistema isolado o valor do trabalho se resume a $W = \mathcal{H}_1(\mathbf{z}(\tau)) - \mathcal{H}_0(\mathbf{z}(0))$; assim, o trabalho realizado sobre o sistema é igual à diferença de energia entre esses dois pontos. Se o sistema não está isolado haverá troca de calor entre o sistema e o reservatório térmico.

Assumiremos que a evolução do sistema no espaço de fase pode ser descrito por um processo Markoviano (NEWMAN; BARKEMA, 2001). Isto significa que a evolução estocástica de $\mathbf{z}(t)$ é completamente caracterizada pela probabilidade de transição $\mathcal{P}(\mathbf{z}', t | \mathbf{z}, t + \Delta t)$. Isto representa a distribuição de probabilidade de se encontrar o sistema no estado \mathbf{z} no instante de tempo $t + \Delta t$, dado que anteriormente o sistema estava no estado \mathbf{z}' no instante t . Calculando-se a derivada de \mathcal{P} em relação a Δt , e tomando-se o resultado para $\Delta t \rightarrow 0^+$, obtemos

$$R(\mathbf{z}', \mathbf{z}; t) \equiv \frac{\partial}{\partial(\Delta t)} \mathcal{P}(\mathbf{z}', t | \mathbf{z}, t + \Delta t) |_{\Delta t \rightarrow 0^+}, \quad (2.9)$$

onde R representa a taxa de transição instantânea de \mathbf{z}' para \mathbf{z} no instante t . Como a dependência de R em relação ao tempo se dá através do parâmetro externo λ , e como este parâmetro é único na caracterização do agente externo, é possível reescrever R na forma

$$R(\mathbf{z}', \mathbf{z}; t) \rightarrow R_\lambda(\mathbf{z}', \mathbf{z}). \quad (2.10)$$

Desta forma, R é a taxa de transição instantânea de \mathbf{z}' para \mathbf{z} dependente do tempo através do parâmetro $\lambda(t)$.

Consideremos o *ensemble* das infinitas realizações possíveis de evolução do sistema. Seja $\rho(\mathbf{z}, t)$ a distribuição de probabilidade temporal do *ensemble* no espaço de fase. Ela obedece a equação mestra:

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{z}, t)}{\partial t} = \int [\rho(\mathbf{z}', t) R_\lambda(\mathbf{z}', \mathbf{z}) - \rho(\mathbf{z}, t) R_\lambda(\mathbf{z}, \mathbf{z}')] d\mathbf{z}'. \quad (2.11)$$

que pode ser reescrita na forma mais compacta

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \hat{R}_\lambda \rho, \quad (2.12)$$

onde \hat{R}_λ é um operador linear que atua sobre a densidade $\rho(\mathbf{z}, t)$ no espaço de fase. A equação (2.12) é uma equação mestra. Sabendo-se que a evolução temporal depende de λ , e que a distribuição de probabilidade $\rho(\mathbf{z}, 0) = \rho_0$ é conhecida, a equação (2.12) determina unicamente a evolução subsequente de $\rho(\mathbf{z}, t)$ a partir de ρ_0 .

Além da suposição de a evolução do sistema ser descrita por um processo Markoviano, também assumimos uma outra condição nesse processo estocástico, o chamado balanço detalhado. Para um valor fixo de λ , $\mathbf{z}(t)$ irá para o estado estacionário onde a densidade de probabilidade será invariante em relação ao tempo. Como $\rho(\mathbf{z}, t)$ no equilíbrio é independente do tempo ($\rho(\mathbf{z}, t) = \rho(\mathbf{z}) = \exp[-\beta \mathcal{H}_\lambda(\mathbf{z})]$), o lado esquerdo da equação (2.12) torna-se nulo, e por isso temos que

$$\hat{R}_\lambda \exp[-\beta \mathcal{H}_\lambda(\mathbf{z})] = 0. \quad (2.13)$$

Por outro lado, a condição de balanço detalhado (NEWMAN; BARKEMA, 2001; KAMPEN, 2003) nos mostra que

$$\frac{R_\lambda(\mathbf{z}', \mathbf{z})}{R_\lambda(\mathbf{z}, \mathbf{z}')} = \frac{\exp[-\beta \mathcal{H}_\lambda(\mathbf{z})]}{\exp[-\beta \mathcal{H}_\lambda(\mathbf{z}')]}, \quad (2.14)$$

e assim o lado direito da equação (2.12) é nulo, e assim chegamos na

equação (2.13) por uma simples integração na variável \mathbf{z}' . Apesar de assegurarmos a hipótese de balanço detalhado ao considerar o comportamento do sistema quando o parâmetro λ é mantido constante, outra suposição também deve ser levada em conta. Como a evolução do sistema é governada por um processo estocástico, ao fixarmos λ esperamos que o sistema entre em equilíbrio termodinâmico com o reservatório térmico. Assim, no processo de relaxação, o nosso *ensemble* torna-se canônico, o que é equivalente ao sistema relaxar a partir de um estado inicial canônico, porém com o parâmetro λ com o seu valor inicial ($\rho_0(\mathbf{z})$). Assim, isto pode ser formalizado através da equação

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \hat{U}_\lambda(t) \rho_0(\mathbf{z}) = \frac{1}{Z_\lambda} \exp[-\beta \mathcal{H}_\lambda(\mathbf{z})], \quad (2.15)$$

para qualquer $\rho_0(\mathbf{z})$ normalizada. O operador $\hat{U}_\lambda(t) \equiv \exp[\hat{R}_\lambda t]$ que aparece no lado esquerdo da equação (2.15) representa o operador evolução temporal correspondente à equação de movimento (2.12) para um parâmetro λ constante. A hipótese de termalização do sistema é observada claramente na interpretação da equação (2.15), ou seja, para qualquer distribuição canônica inicial ($\rho_0(\mathbf{z})$), ao relaxar ela também assume a forma de uma distribuição canônica, e assim permanece até que haja uma nova perturbação.

Alguns aspectos relacionados com as discussões anteriores devem ser ressaltados. Primeiramente, notamos que a termalização do sistema (equação (2.15)) implica na condição do balanço detalhado (equação (2.14)), porém, o contrário não. Em segundo lugar, não é necessária a suposição da forma forte do balanço detalhado (equação (2.14)), mas a forma fraca do balanço detalhado (equação (2.13)) já é suficiente para provar a equação (2.3). E, por último, tanto a termalização quanto o balanço detalhado são suficientes para que a equação mestra descreva a evolução do sistema acoplado a um reservatório térmico.

Após essas considerações, voltemos à prova da equação (2.3), no qual o lado esquerdo da equação denota uma média sobre o *ensemble* que contém as infinitas realizações do sistema e que sejam independentes no processo de mudança. Portanto, cada realização no *ensemble*, num dado instante de tempo t ($0 \leq t \leq \tau$), com trajetória $\mathbf{z}(t)$, e onde o parâmetro externo λ muda desde seu valor inicial ($\lambda = 0$) até o seu valor final ($\lambda = 1$). O *ensemble* é descrito pela densidade de probabilidade no espaço de fase dependente do tempo $\rho(\mathbf{z}, t)$. Como assumimos que o sistema se equilibra com o reservatório térmico, então para cada início de realização do processo temos que o parâmetro externo λ é fixado em 0 e, assim, a distribuição de probabilidade no espaço de fase

é canônica:

$$\rho(\mathbf{z}, 0) = \rho_0^{eq}(\mathbf{z}) = \frac{1}{Z_0} \exp[-\beta \mathcal{H}_0(\mathbf{z})], \quad (2.16)$$

onde $\rho_\lambda^{eq}(\mathbf{z})$ é a distribuição com λ constante e com o sistema em equilíbrio térmico com o reservatório de calor (índice *eq*). Por outro lado, durante o processo de mudança o *ensemble* não se mantém na forma canônica instantaneamente, ou seja, a distribuição ρ_λ^{eq} é a solução estacionária da equação (2.12) para um λ fixo, mas em geral, não é solução para λ dependente do tempo. Por isso, para $t > 0$, a distribuição de probabilidade instantânea $\rho(\mathbf{z}, t)$ estará atrasada em relação à distribuição de probabilidade canônica $\rho_\lambda^{eq}(\mathbf{z})$ referente ao valor de λ no instante t . Para quantificar o atraso de $\rho(\mathbf{z}, t)$ em relação a $\rho_\lambda^{eq}(\mathbf{z})$, tudo vai depender de quão rápido ou devagar é realizado o processo de mudança. No entanto, para todas as trajetórias $\mathbf{z}(t)$ em nosso *ensemble*, podemos calcular o valor do trabalho W realizado sobre o sistema (ver equação (2.8)). Nossa meta é avaliar a média de $\exp(-\beta W)$. Assim, definiremos primeiramente uma nova função $w(t)$ para um trajetória $\mathbf{z}(t)$ como sendo o "trabalho acumulado" até o instante de tempo t :

$$w(t) = \int_0^t \dot{\lambda} \frac{\partial \mathcal{H}_\lambda(\mathbf{z}(t'))}{\partial \lambda} dt'. \quad (2.17)$$

onde $W = w(\tau)$. Agora, consideremos todas as trajetórias do *ensemble* que passam pelo ponto \mathbf{z} no instante de tempo t , e denotamos por $\Phi(\mathbf{z}, t)$ o valor médio de $\exp(-\beta w(t))$ sobre um particular subconjunto de trajetórias que passam pelo ponto \mathbf{z} no instante de tempo t . Por último, definimos

$$g(\mathbf{z}, t) = \rho(\mathbf{z}, t) \Phi(\mathbf{z}, t). \quad (2.18)$$

Note que $g(\mathbf{z}, 0) = \rho(\mathbf{z}, 0)$, pois $w(0) = 0$ para todas as trajetórias. Com estas definições, a média de $\exp(-\beta W)$ no *ensemble* é expressa por:

$$\overline{\exp(-\beta W)} = \int g(\mathbf{z}, \tau) d\mathbf{z}. \quad (2.19)$$

onde a barra é a média sobre todas as configurações acessíveis ao sistema.

No entanto se faz necessário achar uma solução para $g(\mathbf{z}, t)$ no tempo $t = \tau$ e, por isso, é válido derivarmos $g(\mathbf{z}, t)$ em relação ao tempo, e acharmos uma equação que descreva o seu comportamento. Assim

sendo, temos

$$\begin{aligned}
\frac{\partial g(\mathbf{z}, t)}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{z}, t) \Phi(\mathbf{z}, t), \\
\frac{\partial g(\mathbf{z}, t)}{\partial t} &= \frac{\partial \rho(\mathbf{z}, t)}{\partial t} \Phi(\mathbf{z}, t) + \rho(\mathbf{z}, t) \frac{\partial \Phi(\mathbf{z}, t)}{\partial t}, \\
\frac{\partial g(\mathbf{z}, t)}{\partial t} &= \int [\rho(\mathbf{z}', t) R_\lambda(\mathbf{z}', \mathbf{z}) - \rho(\mathbf{z}, t) R_\lambda(\mathbf{z}, \mathbf{z}')] d\mathbf{z}' \Phi(\mathbf{z}, t) + \rho(\mathbf{z}, t) \frac{\partial \Phi(\mathbf{z}, t)}{\partial t}, \\
\frac{\partial g(\mathbf{z}, t)}{\partial t} &= \hat{R}_\lambda \rho(\mathbf{z}, t) \Phi(\mathbf{z}, t) - \beta \dot{w}(t) \rho(\mathbf{z}, t) \Phi(\mathbf{z}, t), \\
\frac{\partial g(\mathbf{z}, t)}{\partial t} &= \left(\hat{R}_\lambda - \beta \dot{\lambda} \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda} \right) g(\mathbf{z}, t). \tag{2.20}
\end{aligned}$$

Dada a condição inicial $g(\mathbf{z}, 0) = \rho(\mathbf{z}, 0) = Z_0^{-1} \exp[-\beta \mathcal{H}_0(\mathbf{z})]$ vemos que a equação (2.20) apresenta a seguinte solução

$$g(\mathbf{z}, t) = \frac{1}{Z_0} \exp[-\beta \mathcal{H}_\lambda(\mathbf{z})] = \frac{Z_\lambda}{Z_0} \rho_\lambda^{eq}(\mathbf{z}). \tag{2.21}$$

Tal resultado pode ser facilmente verificado observando a equação (2.13). Finalmente, se usarmos a equação (2.19) temos que:

$$\begin{aligned}
\overline{\exp(-\beta W)} &= \frac{1}{Z_0} \int \exp[-\beta \mathcal{H}_\lambda(\mathbf{z})] d\mathbf{z}, \\
\overline{\exp(-\beta W)} &= \frac{Z_1}{Z_0}, \\
\overline{\exp(-\beta W)} &= \exp(-\beta \Delta F). \tag{2.22}
\end{aligned}$$

Algumas considerações podem ser feitas sobre a última equação. Notamos que em nenhum momento a taxa com que λ varia com o tempo foi levada em consideração, por isso ela deve valer qualquer que seja $\dot{\lambda}(t)$. Ao observamos $\rho(\mathbf{z}, t)$, vemos que ela tem um atraso em relação à forma canônica para um determinado valor de λ . Por outro lado, observamos que $g(\mathbf{z}, t)$ assume a sua forma canônica independentemente de $\dot{\lambda}(t)$.

A equação (2.22) foi provada para um processo de mudança de λ variando desde 0 até 1, no entanto, o resultado vale para qualquer que seja o valor de λ , e assim, teremos

$$\overline{\exp[-\beta w(t)]} = \frac{Z_\lambda}{Z_0} = \exp[-\beta(F_\lambda - F_0)], \quad (2.23)$$

o que generaliza o resultado central.

2.2 TEOREMA DE JARZYNSKI VIA FORMULAÇÃO DE CAMINHO

Nesta seção derivamos novamente a equação (2.3), porém seguindo uma nova metodologia na qual utilizamos a formulação de integral de caminho (CROOKS, 1998). Novamente algumas suposições são necessárias para demonstrarmos esta equação. Como consideramos anteriormente o sistema sempre estará numa temperatura constante T , devido ao contato com o reservatório térmico. Para caracterizar o sistema utilizamos dois parâmetros: a configuração interna do sistema de interesse no instante t é denotado por \mathbf{z}_t , e o parâmetro externo, que afeta diretamente a energia do sistema, é denotado por λ_t (tais parâmetros têm o mesmo significado dos parâmetros $\mathbf{z}(t)$ e $\lambda(t)$, respectivamente, já definidos na seção 2.1). No entanto, as mudanças de $\mathbf{z}(t) \rightarrow \mathbf{z}_t$ e $\lambda(t) \rightarrow \lambda_t$ são devidas ao fato de que nesta seção trabalhamos com estados discretos, diferentemente do que foi visto na seção anterior, onde os estados evoluíam continuamente. Além dos parâmetros citados serem discretos, a variável tempo também será discreta, o que é necessariamente verdadeiro para sistemas simulados computacionalmente. Os resultados obtidos podem ser generalizados para o caso contínuo.

No *ensemble* canônico a probabilidade de equilíbrio do estado \mathbf{z}_0 , dado que o parâmetro externo está fixado em λ_0 , é:

$$\rho_{\lambda_0}(\mathbf{z}_0) = \frac{\exp[-\beta E_{\lambda_0}(\mathbf{z}_0)]}{\sum_{\mathbf{z}} \exp[-\beta E_{\lambda_0}(\mathbf{z})]} = \exp[+\beta F_{\lambda_0}(\beta) - \beta E_{\lambda_0}(\mathbf{z}_0)], \quad (2.24)$$

onde a soma ocorre sobre todos os estados do sistema, e $F_\lambda(\beta)$ é a energia livre definida na equação (2.7), com a diferença de que a função de partição será dada por $Z = \sum_{\mathbf{z}} \exp[-\beta E_{\lambda_0}(\mathbf{z})]$ e não mais pela equação (2.6).

Consideremos agora a evolução temporal do sistema, com o parâmetro externo variando através de uma sequência fixa, $\{\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_\tau\}$. Com isso, um caminho particular através do espaço de fase pode ser

escrito como

$$\mathbf{z}_0 \xrightarrow{\lambda_1} \mathbf{z}_1 \xrightarrow{\lambda_2} \mathbf{z}_2 \xrightarrow{\lambda_3} \dots \xrightarrow{\lambda_\tau} \mathbf{z}_\tau, \quad (2.25)$$

sendo que no instante $t = 0$ o sistema está no estado \mathbf{z}_0 e o parâmetro externo é λ_0 . A evolução temporal do sistema é considerada em duas etapas:

- Na primeira etapa, o parâmetro λ varia de $\lambda_0 \rightarrow \lambda_1$ e o estado se mantém fixo em \mathbf{z}_0 . Assim, temos uma quantidade de trabalho $E_{\lambda_1}(\mathbf{z}_0) - E_{\lambda_0}(\mathbf{z}_0)$.
- Na segunda etapa, o estado \mathbf{z} se modifica de $\mathbf{z}_0 \rightarrow \mathbf{z}_1$ e o parâmetro externo se mantém fixo em λ_1 . Com isso uma quantidade de calor é trocada com o reservatório térmico, dada por $E_{\lambda_1}(\mathbf{z}_1) - E_{\lambda_1}(\mathbf{z}_0)$.

O sistema evolui através do espaço de fase repetindo esse processo por τ passos de tempo.

Como anteriormente, definimos o trabalho e o calor para cada passo do processo. Podemos então calcular o trabalho total realizado sobre o sistema W , e o calor total trocado com o reservatório térmico Q e, conseqüentemente, a variação da energia total $\Delta E = Q + W$. Isto é:

$$W = \sum_{t=0}^{\tau-1} [E_{\lambda_{t+1}}(\mathbf{z}_t) - E_{\lambda_t}(\mathbf{z}_t)], \quad (2.26)$$

$$Q = \sum_{t=1}^{\tau} [E_{\lambda_t}(\mathbf{z}_t) - E_{\lambda_t}(\mathbf{z}_{t-1})], \quad (2.27)$$

$$\Delta E = [E_{\lambda_\tau}(\mathbf{z}_\tau) - E_{\lambda_0}(\mathbf{z}_0)]. \quad (2.28)$$

O trabalho reversível, $W_r = \Delta F = F_{\lambda_\tau}(\beta) - F_{\lambda_0}(\beta)$ é justamente a diferença de energia livre entre os estados de equilíbrio final e inicial. O trabalho dissipado, $W_{diss} = W - W_r$, é definido como a diferença entre o trabalho total realizado sobre o sistema e o trabalho reversível. Com isso, parte do trabalho realizado sobre o sistema serve para mudar a sua energia livre, enquanto o restante do trabalho, βW_{diss} , representa o acréscimo de entropia do universo, em unidades da constante de Boltzmann. Outro ponto que vale a pena ser ressaltado é que, se observarmos as equações 2.26 e 2.27 notamos que tanto o trabalho

total realizado sobre o sistema W , como o calor trocado com o reservatório térmico Q , são funções que dependem do caminho, enquanto que a variação da energia total do sistema ΔE é uma função que depende apenas dos estados inicial e final do sistema, ou seja, uma função de estado, como era de se esperar.

Outro ponto importante nessa demonstração é a definição do caminho reverso. O caminho reverso através do espaço de fase corresponde ao mesmo caminho definido pela relação (2.25), no entanto, ela parte do ponto final \mathbf{z}_τ e vai até o ponto inicial \mathbf{z}_0 ($\mathbf{z}_0 \xleftarrow{\lambda_1} \mathbf{z}_1 \xleftarrow{\lambda_2} \mathbf{z}_2 \xleftarrow{\lambda_3} \dots \xleftarrow{\lambda_\tau} \mathbf{z}_\tau$). Assim, a mesma sequência de estados é visitada, porém de forma reversa, em função da mudança de λ . As quantidades de trabalho realizado W , calor Q e a variação da energia interna ΔE foram definidas no sentido para a frente; é possível notar que essas quantidades serão opostas se pensarmos no caminho reverso, ou seja, temos uma troca dessas quantidades da forma $W \rightarrow -W$, $Q \rightarrow -Q$ e $\Delta E \rightarrow -\Delta E$.

Como já assumimos que a evolução do sistema é Markoviana, então a probabilidade de transição entre dois estados, $\mathcal{P}(\mathbf{z}_t \xrightarrow{\lambda_{t+1}} \mathbf{z}_{t+1})$, depende apenas do estado no qual o sistema se encontra no instante t , e não da história prévia do sistema. Assim, a probabilidade para o caminho para frente através do espaço de fase, $\mathcal{P}(\mathbf{z}_0 \xrightarrow{\lambda_1} \mathbf{z}_1 \xrightarrow{\lambda_2} \mathbf{z}_2 \xrightarrow{\lambda_3} \dots \xrightarrow{\lambda_\tau} \mathbf{z}_\tau)$, dado que o sistema tenha começado sua evolução no estado \mathbf{z}_0 , pode ser dividida em probabilidades de transição para cada passo de tempo, ou seja,

$$\mathcal{P}(\mathbf{z}_0 \xrightarrow{\lambda_1} \mathbf{z}_1 \xrightarrow{\lambda_2} \mathbf{z}_2 \xrightarrow{\lambda_3} \dots \xrightarrow{\lambda_\tau} \mathbf{z}_\tau) = \mathcal{P}(\mathbf{z}_0 \xrightarrow{\lambda_1} \mathbf{z}_1) \dots \mathcal{P}(\mathbf{z}_{\tau-1} \xrightarrow{\lambda_\tau} \mathbf{z}_\tau). \quad (2.29)$$

Num simples passo de tempo assumimos a validade da reversibilidade microscópica (NEWMAN; BARKEMA, 2001; KAMPEN, 2003), e da condição de balanceamento detalhado para um determinado valor do parâmetro externo λ ,

$$\frac{\mathcal{P}(A \xrightarrow{\lambda} B)}{\mathcal{P}(A \xleftarrow{\lambda} B)} = \frac{\rho_\lambda(B)}{\rho_\lambda(A)} = \frac{\exp[-\beta E_\lambda(B)]}{\exp[-\beta E_\lambda(A)]} = \exp(-\beta[E_\lambda(B) - E_\lambda(A)]), \quad (2.30)$$

pois A e B são dois estados quaisquer no espaço de fase. Como definimos o balanço detalhado para um passo de tempo, podemos empregá-lo em todos os passos de tempo. Assim, ao observamos as equações (2.29)

e (2.30), podemos escrever para os caminhos para frente e reverso que

$$\begin{aligned}
\frac{\mathcal{P}(\mathbf{z}_0 \xrightarrow{\lambda_1} \mathbf{z}_1 \xrightarrow{\lambda_2} \dots \xrightarrow{\lambda_\tau} \mathbf{z}_\tau)}{\mathcal{P}(\mathbf{z}_0 \xleftarrow{\lambda_1} \mathbf{z}_1 \xleftarrow{\lambda_2} \dots \xleftarrow{\lambda_\tau} \mathbf{z}_\tau)} &= \frac{\mathcal{P}(\mathbf{z}_0 \xrightarrow{\lambda_1} \mathbf{z}_1) \dots \mathcal{P}(\mathbf{z}_{\tau-1} \xrightarrow{\lambda_\tau} \mathbf{z}_\tau)}{\mathcal{P}(\mathbf{z}_0 \xleftarrow{\lambda_1} \mathbf{z}_1) \dots \mathcal{P}(\mathbf{z}_{\tau-1} \xleftarrow{\lambda_\tau} \mathbf{z}_\tau)} \\
&= \frac{\exp[-\beta E_{\lambda_1}(\mathbf{z}_1)] \dots \exp[-\beta E_{\lambda_\tau}(\mathbf{z}_\tau)]}{\exp[-\beta E_{\lambda_1}(\mathbf{z}_0)] \dots \exp[-\beta E_{\lambda_\tau}(\mathbf{z}_{\tau-1})]} \\
&= \exp(-\beta[E_{\lambda_1}(\mathbf{z}_1) - E_{\lambda_1}(\mathbf{z}_0) + \dots \\
&\quad + E_{\lambda_\tau}(\mathbf{z}_\tau) - E_{\lambda_\tau}(\mathbf{z}_{\tau-1})]) \\
&= \exp(-\beta \sum_{t=1}^{\tau} [E_{\lambda_t}(\mathbf{z}_t) - E_{\lambda_t}(\mathbf{z}_{t-1})]) \\
&= \exp(-\beta Q), \tag{2.31}
\end{aligned}$$

onde Q representa a troca de calor entre o sistema e o reservatório térmico quando o sistema se move pelo caminho para frente, e βQ é a variação da entropia do reservatório térmico.

Como os estados inicial \mathbf{z}_0 e final \mathbf{z}_τ são estados de equilíbrio, temos que

$$\begin{aligned}
\frac{\rho_{\lambda_0}(\mathbf{z}_0)\mathcal{P}(\mathbf{z}_0 \xrightarrow{\lambda_1} \mathbf{z}_1 \xrightarrow{\lambda_2} \dots \xrightarrow{\lambda_\tau} \mathbf{z}_\tau)}{\rho_{\lambda_\tau}(\mathbf{z}_\tau)\mathcal{P}(\mathbf{z}_0 \xleftarrow{\lambda_1} \mathbf{z}_1 \xleftarrow{\lambda_2} \dots \xleftarrow{\lambda_\tau} \mathbf{z}_\tau)} &= \exp(+\beta\Delta E - \beta\Delta F - \beta Q) \\
&= \exp(+\beta W_{diss}). \tag{2.32}
\end{aligned}$$

Essas considerações a respeito do balanço detalhado e da condição do processo ser Markoviano nos permitem chegar a uma demonstração mais simples da equação (2.3). Para demonstrar o teorema de flutuação de Jarzynski, comecemos determinando o valor médio da exponencial de $-\beta W$, ou seja:

$$\overline{\exp(-\beta W)} = \sum_{\mathbf{z}_0, \mathbf{z}_1, \dots, \mathbf{z}_\tau} \rho_{\lambda_0}(\mathbf{z}_0)\mathcal{P}(\mathbf{z}_0 \xrightarrow{\lambda_1} \mathbf{z}_1 \xrightarrow{\lambda_2} \dots \xrightarrow{\lambda_\tau} \mathbf{z}_\tau) \exp(-\beta W). \tag{2.33}$$

no qual a barra indica a média sobre todos os caminhos através do espaço de fase para uma dada sequência escolhida do parâmetro externo λ , dado que o sistema começa numa distribuição canônica de equilíbrio. Agora, inserindo a equação (2.32) na equação (2.33) temos que

$$\begin{aligned}
\overline{\exp(-\beta W)} &= \sum_{\mathbf{z}_0, \mathbf{z}_1, \dots, \mathbf{z}_\tau} [\rho_{\lambda_\tau}(\mathbf{z}_\tau) \mathcal{P}(\mathbf{z}_0 \xleftarrow{\lambda_1} \mathbf{z}_1 \xleftarrow{\lambda_2} \dots \xleftarrow{\lambda_\tau} \mathbf{z}_\tau) \\
&\quad \exp(+\beta W_{diss}) \exp(-\beta W)], \\
\overline{\exp(-\beta W)} &= \exp(-\beta \Delta F) \sum_{\mathbf{z}_0, \mathbf{z}_1, \dots, \mathbf{z}_\tau} \rho_{\lambda_\tau}(\mathbf{z}_\tau) \mathcal{P}(\mathbf{z}_0 \xleftarrow{\lambda_1} \mathbf{z}_1 \xleftarrow{\lambda_2} \dots \xleftarrow{\lambda_\tau} \mathbf{z}_\tau), \\
\overline{\exp(-\beta W)} &= \exp(-\beta \Delta F), \tag{2.34}
\end{aligned}$$

onde o penúltimo passo é devido ao fato do trabalho reversível $\Delta F = W_r = W - W_{diss}$ ser independente do caminho e a probabilidade ser normalizada.

2.3 TEOREMA DE CROOKS

O teorema de flutuação de Crooks, apresentado através da equação (2.4), é derivado de uma forma mais geral, na qual, ao invés de tratar o problema em função do trabalho realizado sobre o sistema, o teorema é descrito em termos da produção de entropia. Desta forma, a equação (2.4) pode ser escrita como

$$\frac{P_F(+\omega)}{P_R(-\omega)} = \exp(+\omega), \tag{2.35}$$

sendo que P_F (P_R) é a distribuição de probabilidade do caminho de ida (volta) e $+\omega$ é a produção de entropia relacionada com o processo de ida.

As mesmas considerações feitas anteriormente continuam válidas, ou seja, o sistema evolui desde um ponto inicial até um ponto final do espaço de fase, seguindo um processo isotérmico. A dinâmica do sistema continua sendo estocástica, Markoviana, o princípio do balanço detalhado e, por consequência, a reversibilidade microscópica (NEWMAN; BARKEMA, 2001; KAMPEN, 2003) são satisfeitos (ver equação (2.30)). A fim de manter a notação usada anteriormente, \mathbf{z} e λ correspondem ao estado do sistema (momento e posição) e ao parâmetro relacionado ao agente externo, respectivamente. Outra característica do sistema é que as suas variáveis são pares ou ímpares por reversão temporal, ou seja, as variáveis de momento (\mathbf{p}) e produção de entropia (ω) são ímpares, e as variáveis de posição (\mathbf{q}) e parâmetro externo (λ)

são pares, ou seja, $\mathbf{p}_F = -\mathbf{p}_R$, $\omega_F = -\omega_R$, $\mathbf{q}_F = \mathbf{q}_R$ e $\lambda_F = \lambda_R$.

A dinâmica do sistema satisfaz a condição de reversibilidade microscópica, e é a mesma vista na derivação da equação (2.31) da seção anterior. Usamos a discretização do tempo, e podemos extrapolar o resultado, sem perda de generalidade, para o caso contínuo onde temos

$$\frac{\mathcal{P}[\mathbf{z}(t)|\lambda(t)]}{\mathcal{P}[\mathbf{z}^*(t')|\lambda^*(t')]} = \exp(-\beta Q), \quad (2.36)$$

onde $\mathbf{z}(t)$ representa o caminho $\mathbf{z}_0 \rightarrow \mathbf{z}_\tau$ através da variação do parâmetro externo $\lambda(t)$, e o sobrescrito (*) representa o caminho reverso, ou seja, $\mathbf{z}_0 \leftarrow \mathbf{z}_\tau$ e $t' = \tau - t$.

Para um dado processo, temos que a distribuição de probabilidade no espaço de fase no instante inicial é $\rho_{\lambda_0}(\mathbf{z}_0)$. Assim, para cada realização do processo, ou seja, para cada mudança do parâmetro externo $\lambda(t)$, existe um caminho particular $\mathbf{z}(t)$ por onde o sistema evolui. Por causa disso a produção de entropia ω deve ser uma função do caminho, isto é, há um valor de entropia do sistema devido a troca de calor com o reservatório térmico para cada realização do processo. Se Q é a quantidade de calor que flui do reservatório térmico para o sistema, então temos uma variação de entropia cujo valor é $-\beta Q$. Por outro lado, há também uma variação na entropia devido a mudança nos estados microscópicos do sistema quando o parâmetro externo varia. No *ensemble* canônico sabemos que a entropia de um sistema é dada por $S = -\sum_{\mathbf{z}} \rho(\mathbf{z}) \ln \rho(\mathbf{z})$. Assim, a produção total de entropia é a soma da variação de entropia devido à troca de calor com o banho térmico, bem como devido à alteração dos estados microscópicos do sistema. Portanto, temos que a produção de entropia em uma dada realização do processo é:

$$\omega = -\ln \rho_{\lambda_\tau}(\mathbf{z}_\tau) + \ln \rho_{\lambda_0}(\mathbf{z}_0) - \beta Q[\mathbf{z}(t)|\lambda(t)]. \quad (2.37)$$

Reescrevendo a equação (2.37), temos que

$$\frac{\rho_{\lambda_0}(\mathbf{z}_0)}{\rho_{\lambda_\tau}(\mathbf{z}_\tau)} = \exp(+\omega + \beta Q), \quad (2.38)$$

e multiplicando-se esta equação pela equação (2.36), obtemos a seguinte expressão:

$$\frac{\rho_{\lambda_0}(\mathbf{z}_0)}{\rho_{\lambda_\tau}(\mathbf{z}_\tau)} \frac{\mathcal{P}[\mathbf{z}(t)|\lambda(t)]}{\mathcal{P}[\mathbf{z}^*(t')|\lambda^*(t')]} = \exp(+\omega_F). \quad (2.39)$$

Através desta última equação é possível comparar a probabili-

dade do sistema escolher um caminho específico, juntamente com o seu caminho reverso através da produção de entropia gerada por uma perturbação no sistema. Outro ponto que vale a pena chamar a atenção é que, da mesma forma que algumas variáveis do sistema são ímpares por reversão temporal, por exemplo, a quantidade de calor trocada com o reservatório térmico, podemos notar pela equação (2.37) que a produção de entropia também é ímpar sob reversão temporal, ou seja, $\omega_F = -\omega_R$.

Agora, consideremos a probabilidade, $P_F(\omega)$, através da observação de um particular valor de produção de entropia ω_F . Esta probabilidade pode ser escrita como a média da função δ sobre o ensemble dos caminhos para frente, ou seja,

$$P_F(\omega) = \langle \delta(\omega - \omega_F) \rangle,$$

$$P_F(\omega) = \int \int \int_{\mathbf{z}_0}^{\mathbf{z}_\tau} \rho_{\lambda_0}(\mathbf{z}_0) \mathcal{P}[\mathbf{z}(t) | \lambda(t)] \delta(\omega - \omega_F) d\mathbf{z}(t) d\mathbf{z}_0 d\mathbf{z}_\tau, \quad (2.40)$$

onde $\int \int \int_{\mathbf{z}_0}^{\mathbf{z}_\tau} \dots d\mathbf{z}(t) d\mathbf{z}_0 d\mathbf{z}_\tau$ indica a soma ou a integral normalizada sobre todos os caminhos através do espaço de fase para todos os pontos iniciais e finais nesse espaço, em um intervalo de tempo estabelecido. Usando a equação (2.39) e a reversão temporal característica da produção de entropia na equação (2.40), podemos escrever que

$$P_F(\omega) = \int \int \int_{\mathbf{z}_0}^{\mathbf{z}_\tau} \rho_{\lambda_\tau}(\mathbf{z}_\tau) \mathcal{P}[\mathbf{z}^*(t') | \lambda^*(t')] \exp(+\omega_F) \delta(\omega - \omega_F) d\mathbf{z}(t) d\mathbf{z}_0 d\mathbf{z}_\tau,$$

$$P_F(\omega) = \int \int \int_{\mathbf{z}_0}^{\mathbf{z}_\tau} \rho_{\lambda_\tau}(\mathbf{z}_\tau) \mathcal{P}[\mathbf{z}^*(t') | \lambda^*(t')] \exp(-\omega_R) \delta(\omega + \omega_R) d\mathbf{z}(t) d\mathbf{z}_0 d\mathbf{z}_\tau,$$

e utilizando a propriedade da distribuição δ , obtemos:

$$P_F(\omega) = \exp(+\omega) \int \int \int_{\mathbf{z}_0}^{\mathbf{z}_\tau} \rho_{\lambda_\tau}(\mathbf{z}_\tau) \mathcal{P}[\mathbf{z}^*(t') | \lambda^*(t')] \delta(\omega + \omega_R) d\mathbf{z}(t) d\mathbf{z}_0 d\mathbf{z}_\tau,$$

$$P_F(\omega) = \exp(+\omega) \langle \delta(\omega + \omega_R) \rangle,$$

$$P_F(\omega) = \exp(+\omega) P_R(-\omega). \quad (2.41)$$

A média sobre a função $\delta(\omega + \omega_R)$ representa o caminho reverso quando o sistema se dirige para trás. Reordenando a equação (2.41) temos o resultado final exposto na equação (2.35).

Por outro lado, se utilizarmos as distribuições de probabilidade nos limites de tempo $t = 0$ e $t = \tau$ como sendo as distribuições de probabilidade de equilíbrio já explicitadas na equação (2.24), podemos imediatamente observar que a equação (2.37) se resume a

$$\omega_F = -\beta\Delta F + \beta W, \quad (2.42)$$

e, desta forma, obtemos a equação 2.4, o teorema de flutuação de Crooks, através de uma simples substituição.

3 GENERALIZAÇÃO DO TEOREMA DE JARZYNSKI

Neste capítulo propomos uma generalização da igualdade de Jarzynski quando mais de um parâmetro externo está envolvido na realização de trabalho. Utilizamos a mesma formulação proposta por Crooks para a demonstração do teorema de flutuação de Jarzynski, no qual utilizamos uma descrição de integral de caminho (CROOKS, 1998). Inicialmente usamos dois parâmetros de trabalho nomeados por λ_t e α_t , independentes e descorrelacionados. Na realidade é possível estender essa formulação para N campos intensivos independentes e descorrelacionados entre si. A energia é dada por $E_{\lambda_t, \alpha_t}(\mathbf{z}_t)$ que é função das

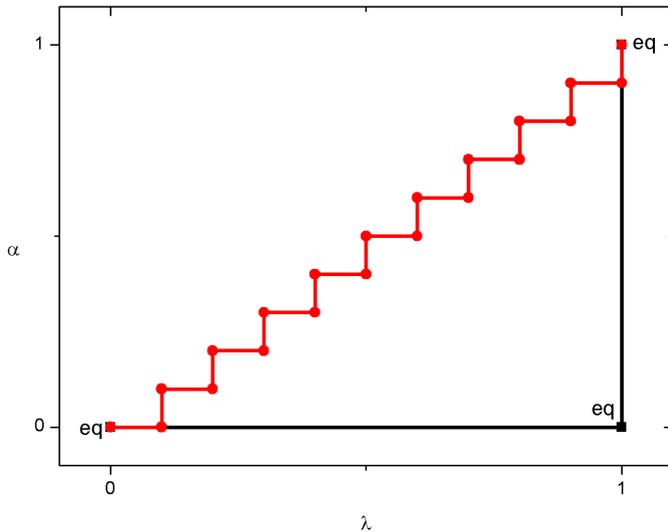


Figura 1 – (Linha preta) - Igualdade de Jarzynski aplicada duas vezes de forma separada e descorrelacionada. (Linha vermelha) - Igualdade de Jarzynski aplicada de forma alternada com relação aos dois campos relacionados com a realização de trabalho. Os pontos com a marcação (eq), são estados de equilíbrio.

variáveis de estado e dos parâmetros relacionados à realização de trabalho. Ao observarmos a figura 1 notamos que podemos utilizar a igualdade de Jarzynski com dois campos independentes, desde que aplicadas de forma separadas. Primeiro fixamos o parâmetro $\alpha_t = 0$ e variamos $\lambda_t = 0 \rightarrow 1$, e esperamos o sistema entrar em equilíbrio termodinâmico. Posteriormente fixamos $\lambda_t = 1$ e variamos $\alpha_t = 0 \rightarrow 1$. Neste caso, aplicamos duas vezes a igualdade de Jarzynski de forma separada e decorrelacionada, e tal processo é representado pela linha em preto, e os pontos onde temos o rótulo (eq) são estados de equilíbrio. Porém, podemos alternar a realização de trabalho entre os dois campos conforme podemos visualizar através do caminho em vermelho na figura 1.

3.1 APLICAÇÃO DA IGUALDADE DE JARZYNSKI PARA DOIS PARÂMETROS

Nesta seção propomos uma derivação da igualdade de Jarzynski através de uma formulação de caminho com dois parâmetros que realizam trabalho de forma independente. O sistema em estudo está sempre na mesma temperatura T . Para caracterizar o sistema utilizamos três parâmetros: o estado interno do sistema de interesse no instante t é denotado por \mathbf{z}_t , e os parâmetros externos que afetam diretamente a energia do sistema são denotados por λ_t e α_t . Além dos parâmetros citados anteriormente serem discretos, a variável temporal também é discreta, o que é interessante nas simulações computacionais.

No *ensemble* canônico, a probabilidade de equilíbrio do sistema no estado \mathbf{z}_0 , dado que os campos estão fixados em λ_0 e α_0 é dada por

$$\rho_{\lambda_0, \alpha_0}(\mathbf{z}_0) = \frac{\exp[-\beta E_{\lambda_0, \alpha_0}(\mathbf{z}_0)]}{\sum_{\mathbf{z}} \exp[-\beta E_{\lambda_0, \alpha_0}(\mathbf{z})]} = \exp[+\beta F_{\lambda_0, \alpha_0}(\beta) - \beta E_{\lambda_0, \alpha_0}(\mathbf{z}_0)], \quad (3.1)$$

onde a soma ocorre sobre todos os estados do sistema, e $F_{\lambda_0, \alpha_0}(\beta)$ é a energia livre do sistema.

Consideremos agora a evolução temporal do sistema, com os parâmetros externos variando através de uma sequência fixa, $\{\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_\tau\}$ e $\{\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_\tau\}$. Com isso, um caminho particular através do espaço de fase pode ser escrito como

$$\mathbf{z}_0 \xrightarrow{\lambda_1} \mathbf{z}'_1 \xrightarrow{\alpha_1} \mathbf{z}_1 \xrightarrow{\lambda_2} \mathbf{z}'_2 \xrightarrow{\alpha_2} \mathbf{z}_2 \xrightarrow{\lambda_3} \dots \xrightarrow{\alpha_\tau} \mathbf{z}_\tau, \quad (3.2)$$

sendo que no instante $t = 0$ o sistema está no estado \mathbf{z}_0 e os parâmetros externos são λ_0 e α_0 . O estado \mathbf{z}_0 é um estado de equilíbrio. A evolução temporal do sistema acontece em quatro etapas:

- Na primeira etapa da evolução o parâmetro λ_t varia de $\lambda_t \rightarrow \lambda_{t+1}$, enquanto que o outro parâmetro se mantém constante no valor α_t , e o estado se mantém fixo em \mathbf{z}_t . Assim, temos uma quantidade de trabalho $E_{\lambda_{t+1}, \alpha_t}(\mathbf{z}_t) - E_{\lambda_t, \alpha_t}(\mathbf{z}_t)$.
- Na segunda etapa do processo o estado \mathbf{z}_t se modifica de $\mathbf{z}_t \rightarrow \mathbf{z}'_{t+1}$ e os parâmetros externos se mantêm fixos em λ_{t+1} e α_t . Com isso uma quantidade de calor é trocada com o reservatório térmico, dada por $E_{\lambda_{t+1}, \alpha_t}(\mathbf{z}'_{t+1}) - E_{\lambda_{t+1}, \alpha_t}(\mathbf{z}_t)$.
- No terceiro estágio do processo, o parâmetro α_t muda de $\alpha_t \rightarrow \alpha_{t+1}$, enquanto que o outro parâmetro se mantém fixo no valor λ_{t+1} e o estado permanece fixo em \mathbf{z}'_{t+1} . Assim, temos uma quantidade de trabalho realizado dada por $E_{\lambda_{t+1}, \alpha_{t+1}}(\mathbf{z}'_{t+1}) - E_{\lambda_{t+1}, \alpha_t}(\mathbf{z}'_{t+1})$.
- Na quarta e última etapa, o estado \mathbf{z}'_{t+1} se modifica de $\mathbf{z}'_{t+1} \rightarrow \mathbf{z}_{t+1}$, e os parâmetros externos se mantêm fixos em λ_{t+1} e α_{t+1} . Neste caso, uma quantidade de calor é trocada com o reservatório térmico, dada por $E_{\lambda_{t+1}, \alpha_{t+1}}(\mathbf{z}_{t+1}) - E_{\lambda_{t+1}, \alpha_{t+1}}(\mathbf{z}'_{t+1})$.

O sistema evolui através do espaço de fase repetindo essas quatro etapas do processo através de τ passos de tempo. Como anteriormente, definimos o trabalho e o calor trocados em cada passo do processo. Assim, podemos calcular o trabalho total realizado sobre o sistema W_λ e W_α referentes à variação de cada um dos parâmetros externos, bem como o calor total trocado com o reservatório térmico Q_λ e Q_α após a variação de cada um dos parâmetros externos. Finalmente, podemos calcular a variação da energia total $\Delta E = W_\lambda + Q_\lambda + W_\alpha + Q_\alpha$ através das seguintes equações:

$$W_\lambda = \sum_{t=0}^{\tau-1} [E_{\lambda_{t+1}, \alpha_t}(\mathbf{z}_t) - E_{\lambda_t, \alpha_t}(\mathbf{z}_t)], \quad (3.3)$$

$$Q_\lambda = \sum_{t=1}^{\tau} [E_{\lambda_{t+1}, \alpha_t}(\mathbf{z}'_{t+1}) - E_{\lambda_{t+1}, \alpha_t}(\mathbf{z}_t)], \quad (3.4)$$

$$W_\alpha = \sum_{t=0}^{\tau-1} [E_{\lambda_{t+1}, \alpha_{t+1}}(\mathbf{z}'_{t+1}) - E_{\lambda_{t+1}, \alpha_t}(\mathbf{z}'_{t+1})], \quad (3.5)$$

$$Q_\alpha = \sum_{t=1}^{\tau} [E_{\lambda_{t+1}, \alpha_{t+1}}(\mathbf{z}_{t+1}) - E_{\lambda_{t+1}, \alpha_{t+1}}(\mathbf{z}'_{t+1})], \quad (3.6)$$

$$\Delta E = [E_{\lambda_\tau, \alpha_\tau}(\mathbf{z}_\tau) - E_{\lambda_0, \alpha_0}(\mathbf{z}_0)]. \quad (3.7)$$

O trabalho reversível, $W_r = \Delta F = F_{\lambda_\tau, \alpha_\tau}(\beta) - F_{\lambda_0, \alpha_0}(\beta)$ é justamente a diferença de energia livre entre os estados de equilíbrio. O trabalho dissipado, $W_{diss} = W - W_r$, é definido como sendo a diferença entre o trabalho total realizado sobre o sistema ($W = W_\lambda + W_\alpha$) e o trabalho reversível (W_r). Com isso, parte do trabalho total realizado sobre o sistema é utilizado para mudar a sua energia livre, enquanto o restante do trabalho, βW_{diss} , representa um acréscimo na entropia do universo, em unidades da constante de Boltzmann. Podemos também observar que as equações (3.3), (3.4), (3.5) e (3.6), mostram que tanto o trabalho realizado sobre o sistema, W_λ e W_α , como o calor trocado com o reservatório térmico, Q_λ e Q_α são funções que dependem do caminho, enquanto que a variação da energia total do sistema ΔE é uma função que depende apenas dos seus estados inicial e final, ou seja, a energia é uma função de estado, como era de se esperar.

Também é preciso definir o caminho reverso neste caso. O caminho reverso através do espaço de fase corresponde ao mesmo caminho definido pela relação (3.2). No entanto, ele parte do ponto final \mathbf{z}_τ e vai até o ponto inicial \mathbf{z}_0 ($\mathbf{z}_0 \xleftarrow{\lambda_1} \mathbf{z}'_1 \xleftarrow{\alpha_1} \mathbf{z}_1 \xleftarrow{\lambda_2} \mathbf{z}'_2 \xleftarrow{\alpha_2} \mathbf{z}_2 \xleftarrow{\lambda_3} \dots \xleftarrow{\alpha_\tau} \mathbf{z}_\tau$). Assim, a mesma sequência de estados é visitada, porém de forma reversa, em função das variações de λ_t e α_t . As quantidades de trabalho realizadas W_λ e W_α , os calores trocados com o reservatório térmico, Q_λ e Q_α , e a variação da energia interna ΔE foram definidas no sentido para a frente; notamos que essas quantidades serão negativas se pensarmos no caminho reverso, ou seja, temos uma troca de sinal dessas quantidades da forma $W_\lambda \rightarrow -W_\lambda$, $Q_\lambda \rightarrow -Q_\lambda$, $W_\alpha \rightarrow -W_\alpha$, $Q_\alpha \rightarrow -Q_\alpha$ e $\Delta E \rightarrow -\Delta E$.

Como assumimos que a evolução do sistema é Markoviana, então a probabilidade de transição entre dois estados, $\mathcal{P}(\mathbf{z}_t \xrightarrow{\lambda_{t+1}} \mathbf{z}'_{t+1} | \alpha_t) \times \mathcal{P}(\mathbf{z}'_{t+1} \xrightarrow{\alpha_{t+1}} \mathbf{z}_{t+1} | \lambda_{t+1})$, depende apenas do estado no qual o sistema se encontra no instante t e não de sua história prévia. Assim, a probabilidade para o caminho para frente através do espaço de fase, $\mathcal{P}(\mathbf{z}_0 \xrightarrow{\lambda_1} \mathbf{z}'_1 \xrightarrow{\alpha_1} \mathbf{z}_1 \xrightarrow{\lambda_2} \mathbf{z}'_2 \xrightarrow{\alpha_2} \mathbf{z}_2 \xrightarrow{\lambda_3} \dots \xrightarrow{\alpha_\tau} \mathbf{z}_\tau)$, dado que o sistema no instante inicial está no estado \mathbf{z}_0 , pode ser escrita em termos de probabilidades de transição para cada intervalo de tempo

$$\begin{aligned} & \mathcal{P}(\mathbf{z}_0 \xrightarrow{\lambda_1} \mathbf{z}'_1 \xrightarrow{\alpha_1} \mathbf{z}_1 \xrightarrow{\lambda_2} \mathbf{z}'_2 \xrightarrow{\alpha_2} \mathbf{z}_2 \xrightarrow{\lambda_3} \dots \xrightarrow{\alpha_\tau} \mathbf{z}_\tau) = \\ & \mathcal{P}(\mathbf{z}_0 \xrightarrow{\lambda_1} \mathbf{z}'_1 | \alpha_0) \mathcal{P}(\mathbf{z}'_1 \xrightarrow{\alpha_1} \mathbf{z}_1 | \lambda_1) \dots \mathcal{P}(\mathbf{z}_{\tau-1} \xrightarrow{\lambda_\tau} \mathbf{z}'_\tau | \alpha_{\tau-1}) \mathcal{P}(\mathbf{z}'_\tau \xrightarrow{\alpha_\tau} \mathbf{z}_\tau | \lambda_\tau), \end{aligned} \quad (3.8)$$

onde o parâmetro acima das setas representa aquele parâmetro que está sendo variado, enquanto que o parâmetro após a barra, é mantido fixo.

Num simples passo de tempo assumimos a reversibilidade microscópica, assim como a condição de balanceamento detalhado (NEWMAN; BARKEMA, 2001; KAMPEN, 2003) para os valores dos parâmetros externos λ e α ,

$$\frac{\mathcal{P}(A \xrightarrow{\lambda} B | \alpha)}{\mathcal{P}(A \xleftarrow{\lambda} B | \alpha)} = \frac{\rho_{\lambda, \alpha}(B)}{\rho_{\lambda, \alpha}(A)} = \frac{e^{-\beta E_{\lambda, \alpha}(B)}}{e^{-\beta E_{\lambda, \alpha}(A)}} = e^{-\beta [E_{\lambda, \alpha}(B) - E_{\lambda, \alpha}(A)]}, \quad (3.9)$$

$$\frac{\mathcal{P}(C \xrightarrow{\alpha} D | \lambda)}{\mathcal{P}(C \xleftarrow{\alpha} D | \lambda)} = \frac{\rho_{\lambda, \alpha}(D)}{\rho_{\lambda, \alpha}(C)} = \frac{e^{-\beta E_{\lambda, \alpha}(D)}}{e^{-\beta E_{\lambda, \alpha}(C)}} = e^{-\beta [E_{\lambda, \alpha}(D) - E_{\lambda, \alpha}(C)]}, \quad (3.10)$$

visto que A , B , C e D são estados quaisquer no espaço de fase. Como definimos o balanço detalhado para um dado passo de tempo, podemos empregá-lo em todos os outros passos de tempo. Assim, ao observarmos as equações (3.8), (3.9) e (3.10), podemos escrever para ambos os caminhos, para frente e reverso, que

$$\begin{aligned}
& \frac{\mathcal{P}(\mathbf{z}_0 \xrightarrow{\lambda_1} \mathbf{z}'_1 \xrightarrow{\alpha_1} \mathbf{z}_1 \xrightarrow{\lambda_2} \dots \xrightarrow{\alpha_\tau} \mathbf{z}_\tau)}{\mathcal{P}(\mathbf{z}_0 \xleftarrow{\lambda_1} \mathbf{z}'_1 \xleftarrow{\alpha_1} \mathbf{z}_1 \xleftarrow{\lambda_2} \dots \xleftarrow{\alpha_\tau} \mathbf{z}_\tau)} = \\
& \frac{\mathcal{P}(\mathbf{z}_0 \xrightarrow{\lambda_1} \mathbf{z}'_1 | \alpha_0) \mathcal{P}(\mathbf{z}'_1 \xrightarrow{\alpha_1} \mathbf{z}_1 | \lambda_1) \dots \mathcal{P}(\mathbf{z}_{\tau-1} \xrightarrow{\lambda_\tau} \mathbf{z}'_\tau | \alpha_{\tau-1}) \mathcal{P}(\mathbf{z}'_\tau \xrightarrow{\alpha_\tau} \mathbf{z}_\tau | \lambda_\tau)}{\mathcal{P}(\mathbf{z}_0 \xleftarrow{\lambda_1} \mathbf{z}'_1 | \alpha_0) \mathcal{P}(\mathbf{z}'_1 \xleftarrow{\alpha_1} \mathbf{z}_1 | \lambda_1) \dots \mathcal{P}(\mathbf{z}_{\tau-1} \xleftarrow{\lambda_\tau} \mathbf{z}'_\tau | \alpha_{\tau-1}) \mathcal{P}(\mathbf{z}'_\tau \xleftarrow{\alpha_\tau} \mathbf{z}_\tau | \lambda_\tau)} = \\
& \frac{e^{-\beta E_{\lambda_1, \alpha_0}(\mathbf{z}'_1)} e^{-\beta E_{\lambda_1, \alpha_1}(\mathbf{z}_1)} \dots e^{-\beta E_{\lambda_\tau, \alpha_{\tau-1}}(\mathbf{z}'_\tau)} e^{-\beta E_{\lambda_\tau, \alpha_\tau}(\mathbf{z}_\tau)}}{e^{-\beta E_{\lambda_1, \alpha_0}(\mathbf{z}_0)} e^{-\beta E_{\lambda_1, \alpha_1}(\mathbf{z}'_1)} \dots e^{-\beta E_{\lambda_\tau, \alpha_{\tau-1}}(\mathbf{z}_{\tau-1})} e^{-\beta E_{\lambda_\tau, \alpha_\tau}(\mathbf{z}'_\tau)}} = \\
& \exp[-\beta \{E_{\lambda_1, \alpha_0}(\mathbf{z}'_1) - E_{\lambda_1, \alpha_0}(\mathbf{z}_0) + E_{\lambda_1, \alpha_1}(\mathbf{z}_1) - E_{\lambda_1, \alpha_1}(\mathbf{z}'_1) + \dots \\
& \quad + E_{\lambda_\tau, \alpha_\tau}(\mathbf{z}'_\tau) - E_{\lambda_\tau, \alpha_{\tau-1}}(\mathbf{z}_{\tau-1}) + E_{\lambda_\tau, \alpha_\tau}(\mathbf{z}_\tau) - E_{\lambda_\tau, \alpha_\tau}(\mathbf{z}'_\tau)\}] = \\
& \exp \left[-\beta \left(\sum_{t=1}^{\tau} [E_{\lambda_{t+1}, \alpha_t}(\mathbf{z}'_{t+1}) - E_{\lambda_{t+1}, \alpha_t}(\mathbf{z}_t)] + \right. \right. \\
& \quad \left. \left. \sum_{t=1}^{\tau} [E_{\lambda_{t+1}, \alpha_{t+1}}(\mathbf{z}_{t+1}) - E_{\lambda_{t+1}, \alpha_{t+1}}(\mathbf{z}'_{t+1})] \right) \right] = \\
& \exp[-\beta(Q_\lambda + Q_\alpha)] = \exp[-\beta Q], \tag{3.11}
\end{aligned}$$

onde Q_λ e Q_α representam as trocas de calor do sistema com o reservatório térmico quando o sistema se move pelo caminho para frente após uma mudança dos respectivos parâmetros externos, e βQ é a quantidade de entropia acrescida ao reservatório térmico.

Como os estados inicial \mathbf{z}_0 e final \mathbf{z}_τ são estados de equilíbrio, temos que

$$\begin{aligned}
& \frac{\rho_{\lambda_0, \alpha_0}(\mathbf{z}_0) \mathcal{P}(\mathbf{z}_0 \xrightarrow{\lambda_1} \mathbf{z}'_1 \xrightarrow{\alpha_1} \dots \xrightarrow{\alpha_\tau} \mathbf{z}_\tau)}{\rho_{\lambda_\tau, \alpha_\tau}(\mathbf{z}_\tau) \mathcal{P}(\mathbf{z}_0 \xleftarrow{\lambda_1} \mathbf{z}'_1 \xleftarrow{\alpha_1} \dots \xleftarrow{\alpha_\tau} \mathbf{z}_\tau)} = \exp(+\beta \Delta E - \beta \Delta F - \beta Q) \\
& = \exp(+\beta W_{diss}). \tag{3.12}
\end{aligned}$$

Desta forma, essas considerações a respeito do balanço detalhado e da condição de Markovianidade do processo, permitem que se generalize de uma forma simples a igualdade de Jarzynski para dois campos externos descorrelacionados. Na equação (3.13), a barra indica a média sobre todos os caminhos através do espaço de fase, dado uma sequência fixa dos parâmetros externos λ_t e α_t , e que o sistema no instante inicial possa ser descrito pela distribuição canônica de equilíbrio:

$$\overline{\exp(-\beta W)} = \sum_{\mathbf{z}_0, \mathbf{z}_1, \dots, \mathbf{z}_\tau} \rho_{\lambda_0, \alpha_0}(\mathbf{z}_0) \mathcal{P}(\mathbf{z}_0 \xrightarrow{\lambda_1} \mathbf{z}'_1 \xrightarrow{\alpha_1} \dots \xrightarrow{\alpha_\tau} \mathbf{z}_\tau) \exp(-\beta W). \quad (3.13)$$

Agora, inserindo a equação 2.32 na expressão acima, temos que:

$$\begin{aligned} \overline{\exp(-\beta W)} &= \sum_{\mathbf{z}_0, \mathbf{z}_1, \dots, \mathbf{z}_\tau} [\rho_{\lambda_\tau, \alpha_\tau}(\mathbf{z}_\tau) \mathcal{P}(\mathbf{z}_0 \xleftarrow{\lambda_1} \mathbf{z}'_1 \xleftarrow{\alpha_1} \dots \xleftarrow{\alpha_\tau} \mathbf{z}_\tau) \\ &\quad \exp(+\beta W_{diss}) \exp(-\beta W)], \\ \overline{\exp(-\beta W)} &= \exp(-\beta \Delta F) \sum_{\mathbf{z}_0, \mathbf{z}_1, \dots, \mathbf{z}_\tau} \rho_{\lambda_\tau, \alpha_\tau}(\mathbf{z}_\tau) \mathcal{P}(\mathbf{z}_0 \xleftarrow{\lambda_1} \mathbf{z}'_1 \xleftarrow{\alpha_1} \dots \xleftarrow{\alpha_\tau} \mathbf{z}_\tau), \\ \overline{\exp(-\beta W)} &= \exp(-\beta \Delta F). \end{aligned} \quad (3.14)$$

O penúltimo passo é devido ao fato do trabalho reversível $\Delta F = W_r = W - W_{diss}$ ser independente da trajetória e de a probabilidade ser normalizada.

4 DISSIPACÃO E ATRASO EM PROCESSOS IRREVERSÍVEIS

A segunda lei da termodinâmica estabelece que o trabalho realizado sobre um sistema $\langle W \rangle$ necessário para levar o sistema de um estado de equilíbrio A para outro estado de equilíbrio B , obedece a desigualdade $\langle W \rangle \geq \Delta F = F_B - F_A$. A igualdade é obtida somente quando o processo é realizado de forma extremamente lenta, ou seja, em um processo quase-estático. Por outro lado, em um processo dinâmico que ocorre num tempo finito, a diferença entre a média do trabalho e a diferença de energia livre é o trabalho dissipado pelo sistema, ou seja,

$$W_{diss} = \langle W \rangle - \Delta F. \quad (4.1)$$

Como sabemos que a energia livre é uma função de estado, ou seja, depende apenas do estado no qual o sistema se encontra, e que o trabalho médio depende do caminho que o sistema percorre, é natural que o trabalho dissipado também dependa da trajetória seguida pelo sistema, ou seja, esteja relacionado com a forma adotada para a variação de algum parâmetro externo, tal como λ , visto nas seções anteriores. No entanto, é possível encontrar uma expressão para o cálculo do trabalho dissipado através dos estados microscópicos do sistema. Neste caso, um protocolo específico é proposto para o trabalho realizado quando o sistema evolui no sentido de tempos crescentes, para a frente ($A \rightarrow B$) e seu protocolo reverso quando o sistema evolui no sentido de tempos decrescentes ($A \leftarrow B$) (KAWAI; PARRONDO; BROECK, 2007; HOROWITZ; JARZYNSKI, 2009).

Para verificarmos este resultado, utilizamos um procedimento similar ao empregado nas derivações anteriores. Consideremos uma Hamiltoniana $H_\lambda(\mathbf{z})$, onde \mathbf{z} representa todas as variáveis de posição (\mathbf{q}) e momento (\mathbf{p}) do sistema, e que o trabalho seja controlado por um parâmetro externo, λ , que obedece a um protocolo específico ($A \rightarrow B$) num intervalo de tempo finito τ . O sistema está inicialmente em equilíbrio com o reservatório térmico na temperatura T quando o parâmetro de trabalho está no valor λ_0 . Ao contrário das derivações anteriores, ao longo de sua trajetória desde o ponto inicial até o ponto final, o sistema está completamente isolado, ou seja, nenhuma energia é trocada com qualquer tipo de reservatório; apenas o trabalho W realizado pelo agente externo sobre o sistema é levado em consideração. Consequentemente, no início do processo reverso, o sistema também está em

equilíbrio com o reservatório térmico na temperatura T , com o parâmetro de trabalho fixado no valor λ_τ .

Primeiramente temos que calcular o trabalho realizado sobre o sistema segundo um protocolo dado por $W(\mathbf{z}, t)$. Consideremos que para uma dada trajetória no espaço de fase o sistema passa pelo ponto específico do espaço de fase $\mathbf{z} = (\mathbf{p}, \mathbf{q})$ no tempo t . Como o processo dinâmico agora é determinístico, teremos apenas uma trajetória, e que para esta trajetória os pontos iniciais e finais serão $\mathbf{z}_0 = (\mathbf{q}_0, \mathbf{p}_0)$ e $\mathbf{z}_\tau = (\mathbf{q}_\tau, \mathbf{p}_\tau)$ respectivamente. Para tal trajetória teremos uma correspondência única para o caminho reverso, no qual as posições são variáveis pares em relação a reversão temporal e os momentos são ímpares. Assim, para o caminho reverso o sistema começa em $\mathbf{z}_\tau^* = (\mathbf{q}_\tau, -\mathbf{p}_\tau)$, passa por $\mathbf{z}^* = (\mathbf{q}, -\mathbf{p})$ e termina em $\mathbf{z}_0^* = (\mathbf{q}_0, -\mathbf{p}_0)$. Pela conservação de energia temos que

$$W(\mathbf{z}, t) = H_{\lambda_\tau}(\mathbf{z}_\tau) - H_{\lambda_0}(\mathbf{z}_0), \quad (4.2)$$

onde \mathbf{z}_0 e \mathbf{z}_τ são funções de \mathbf{z} .

Entretanto, o espaço de fase é conservado ao longo de qualquer trajetória hamiltoniana. Portanto, de acordo com o teorema de Liouville, temos que tanto para o caminho para frente quanto para o reverso a densidade de probabilidade no espaço de fase pode ser escrita como

$$\rho_f(\mathbf{z}, t) = \rho(\mathbf{z}_0, 0) = \frac{e^{-\beta H_{\lambda_0}(\mathbf{z}_0)}}{Z_0}, \quad (4.3)$$

$$\rho_r(\mathbf{z}^*, t) = \rho(\mathbf{z}_\tau^*, \tau) = \frac{e^{-\beta H_{\lambda_\tau}(\mathbf{z}_\tau^*)}}{Z_\tau}, \quad (4.4)$$

onde Z_0 e Z_τ são as funções de partição nos estados de equilíbrio em λ_0 (estado A) e λ_τ (estado B), respectivamente. Se dividirmos a equação (4.3) por (4.4) obtemos

$$\frac{\rho_f(\mathbf{z}, t)}{\rho_r(\mathbf{z}^*, t)} = \frac{Z_\tau}{Z_0} \exp(\beta[H_{\lambda_\tau}(\mathbf{z}_\tau^*) - H_{\lambda_0}(\mathbf{z}_0)]). \quad (4.5)$$

Notando que $Z_B/Z_A = \exp(-\beta\Delta F)$, e considerando o fato de que a hamiltoniana é uma função par com relação aos momentos, logo $H(\mathbf{z}, \lambda) = H(\mathbf{z}^*, \lambda)$, e utilizando a equação (4.2) chegamos na seguinte expressão

$$\exp(\beta[W(\mathbf{z}, t) - \Delta F]) = \frac{\rho_f(\mathbf{z}, t)}{\rho_r(\mathbf{z}^*, t)}. \quad (4.6)$$

A equação (4.6) nos permite eliminar a Hamiltoniana nos pontos de equilíbrio em λ_0 e λ_r . Como para cada valor de trabalho realizado existe apenas uma trajetória possível, esta equação se resume à própria equação de Crooks já previamente apresentada na equação (2.4).

Reescrevendo a equação (4.6) na forma

$$W(\mathbf{z}, t) - \Delta F = \frac{1}{\beta} \ln \left[\frac{\rho_f(\mathbf{z}, t)}{\rho_r(\mathbf{z}^*, t)} \right], \quad (4.7)$$

e, por último, fazendo uma média sobre todo o espaço de fase,

$$\begin{aligned} \langle W \rangle - \Delta F &= \frac{1}{\beta} \int \rho_f(\mathbf{z}, t) \ln \left[\frac{\rho_f(\mathbf{z}, t)}{\rho_r(\mathbf{z}^*, t)} \right] d\mathbf{z}, \\ \langle W \rangle - \Delta F &= \frac{1}{\beta} D[\rho_f(\mathbf{z}, t) || \rho_r(\mathbf{z}^*, t)], \\ \langle W_{diss} \rangle &= \frac{1}{\beta} D[\rho_f(\mathbf{z}, t) || \rho_r(\mathbf{z}^*, t)]. \end{aligned} \quad (4.8)$$

A equação (4.8) mostra que o trabalho dissipado é totalmente calculado pela densidade no espaço de fase relativa aos processos para frente e reverso para qualquer tempo intermediário t . Se observarmos o lado direito dessa última equação, notamos que o trabalho dissipado tem a forma da entropia relativa ou distância de Kullback-Leibler $D(\rho_f || \rho_r)$ (COVER; THOMAS, 2006) entre as distribuições de probabilidade pra frente e reversa ρ_f e ρ_r .

A equação (4.8) ainda mostra que a entropia relativa é estritamente não negativa, portanto, o trabalho dissipado não pode ser negativo, não violando assim a segunda lei da termodinâmica. Se o trabalho dissipado é nulo, temos que $\rho_f(\mathbf{z}, t) = \rho_r(\mathbf{z}^*, t)$, ou seja, temos uma simetria nas densidades de probabilidade do espaço de fase; logo, quando a dissipação é positiva ocorre uma assimetria entre ρ_f e ρ_r .

Um resultado importante relativo à equação (4.8) é que o trabalho total dissipado é constante para qualquer valor de t . De fato, calculamos a derivada temporal desta equação:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \langle W_{diss} \rangle}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{\beta} D[\rho_f(\mathbf{z}, t) || \rho_r(\mathbf{z}^*, t)], \\
\frac{\partial \langle W_{diss} \rangle}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{\beta} \int \rho_f(\mathbf{z}, t) \ln \left[\frac{\rho_f(\mathbf{z}, t)}{\rho_r(\mathbf{z}^*, t)} \right] d\mathbf{z}, \\
\frac{\partial \langle W_{diss} \rangle}{\partial t} &= \frac{1}{\beta} \int \frac{\partial}{\partial t} \left(\rho_f(\mathbf{z}, t) \ln \left[\frac{\rho_f(\mathbf{z}, t)}{\rho_r(\mathbf{z}^*, t)} \right] \right) d\mathbf{z}, \\
\frac{\partial \langle W_{diss} \rangle}{\partial t} &= \frac{1}{\beta} \int \frac{\partial \rho_f(\mathbf{z}, t)}{\partial t} \left(1 + \ln \left[\frac{\rho_f(\mathbf{z}, t)}{\rho_r(\mathbf{z}^*, t)} \right] \right) - \frac{\partial \rho_r(\mathbf{z}^*, t)}{\partial t} \left(\frac{\rho_f(\mathbf{z}, t)}{\rho_r(\mathbf{z}^*, t)} \right) d\mathbf{z}. \tag{4.9}
\end{aligned}$$

Como já considerado nas equações (4.3) e (4.4), temos que a densidade do espaço de fase é única e conservada sobre toda a trajetória, logo $d\rho_f/dt = 0$ e $d\rho_r/dt = 0$. Assim, considerando o teorema de Liouville (PATHRIA, 2000), temos que

$$\frac{\partial \rho_f(\mathbf{z}, t)}{\partial t} = -[\rho_f(\mathbf{z}, t), H_{\lambda_0}(\mathbf{z})] = -[\rho_f, H_{\lambda_0}], \tag{4.10}$$

$$\frac{\partial \rho_r(\mathbf{z}^*, t)}{\partial t} = -[\rho_r(\mathbf{z}^*, t), H_{\lambda_\tau}(\mathbf{z}^*)] = -[\rho_r, H_{\lambda_\tau}]. \tag{4.11}$$

Portanto, podemos reescrever a derivada temporal acima como sendo

$$\frac{\partial \langle W_{diss} \rangle}{\partial t} = \frac{-1}{\beta} \int \left[[\rho_f, H_{\lambda_0}] \left(1 + \left[\ln \frac{\rho_f}{\rho_r} \right] \right) - [\rho_r, H_{\lambda_\tau}] \left(\frac{\rho_f}{\rho_r} \right) \right] d\mathbf{z}. \tag{4.12}$$

Se voltarmos a observar as equações (4.3) e (4.4), e notando que as densidades do espaço de fase são funções da Hamiltoniana, temos que os colchetes de Poisson são nulos, ou seja, $[\rho_f, H_{\lambda_0}] = 0$ e $[\rho_r, H_{\lambda_\tau}] = 0$, logo temos que

$$\frac{\partial \langle W_{diss} \rangle}{\partial t} = 0, \tag{4.13}$$

ou seja, em qualquer instante de tempo t é possível conhecer o valor do trabalho total dissipado. No entanto, para isto é necessário conhecer a densidade de probabilidade sobre todo o espaço de fase para qualquer instante de tempo t . Este resultado permanece válido mesmo que o sistema esteja muito longe do estado de equilíbrio. Por outro lado, nem sempre é possível ter um conhecimento completo acerca da den-

sidade de probabilidade no espaço de fase. Por isso, ao utilizarmos a regra da cadeia para a densidade relativa, no qual apenas uma parte da densidade do espaço de fase é considerada, a entropia relativa diminui quanto menor for a parte tomada para realizar o cálculo. Por isso, a equação (4.8) torna-se uma inequação.

Para justificarmos tal afirmação consideremos o espaço de fase completo, dividido em N subconjuntos não sobrepostos χ_i , ($i = 1, \dots, N$). Para cada subconjunto temos uma densidade do espaço de fase associado a ele

$$\rho_f^i = \int_{\chi_i} \rho_f(\mathbf{z}, t) d\mathbf{z}, \quad (4.14)$$

$$\rho_r^i = \int_{\chi_i^*} \rho_r(\mathbf{z}^*, t) d\mathbf{z}, \quad (4.15)$$

onde χ_i e χ_i^* são idênticos, apenas se diferenciando com relação à inversão dos momentos. Reescrevendo a equação (4.6) temos que

$$\rho_f(\mathbf{z}, t) e^{-\beta W} = \rho_r(\mathbf{z}^*, t) e^{-\beta \Delta F}, \quad (4.16)$$

integrando os dois lados da equação (4.16), e dividindo por ρ_f^i obtemos a igualdade de Jarzynski local

$$\begin{aligned} \frac{1}{\rho_f^i} \int_{\chi_i} \rho_f(\mathbf{z}, t) e^{-\beta W} d\mathbf{z} &= \frac{1}{\rho_f^i} \int_{\chi_i} \rho_r(\mathbf{z}^*, t) e^{-\beta \Delta F} d\mathbf{z}, \\ \langle e^{-\beta W} \rangle_i &= \frac{\rho_r^i}{\rho_f^i} e^{-\beta \Delta F}. \end{aligned} \quad (4.17)$$

Utilizando agora a desigualdade de Jensen ($\langle e^{-x} \rangle \geq e^{-\langle x \rangle}$) obtemos

$$\langle W \rangle_i \geq \Delta F + \frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{\rho_r^i}{\rho_f^i} \right), \quad (4.18)$$

e, por último, se tomarmos a média sobre todos os subconjuntos chegamos na seguinte desigualdade

$$\begin{aligned} \langle W \rangle &= \sum_i \rho_f^i \langle W \rangle_i \geq \sum_i \rho_f^i \Delta F + \frac{1}{\beta} \sum_i \rho_f^i \ln \left(\frac{\rho_r^i}{\rho_f^i} \right), \\ \langle W \rangle &\geq \Delta F + \frac{1}{\beta} D[\rho_r^i || \rho_f^i], \end{aligned} \quad (4.19)$$

onde, neste caso, $D[\rho_r^i || \rho_f^i]$ assume sua forma discreta.

Com esta demonstração podemos observar que quando não temos uma informação completa sobre o espaço de fase, obtemos apenas um limite inferior para o trabalho total dissipado, sendo que tal resultado está em concordância com a segunda lei da Termodinâmica. Este limite se aproxima do trabalho total dissipado dependendo de quão perto o sistema está de um processo quase-estático.

A equação (4.8) e a inequação (4.19) estabelecem, através dos estados microscópicos do sistema, tanto o trabalho total dissipado quanto a assimetria por reversão temporal. No entanto, é interessante avaliarmos o quão distante o sistema está do estado de equilíbrio termodinâmico, ou seja, o atraso (Do inglês *Lag*) que pode ser observado até que o sistema alcance o estado de equilíbrio (VAIKUNTANATHAN; JARZYNSKI, 2009).

Para justificarmos tal resultado consideramos novamente um sistema clássico descrito por uma Hamiltoniana dependente de um parâmetro externo $H_\lambda(\mathbf{z})$. A evolução deste parâmetro λ ocorre da mesma forma já assumida anteriormente. O sistema parte de um estado de equilíbrio com o banho térmico numa dada temperatura T , e as distribuições de probabilidade obedecem a forma canônica. Durante a sua evolução dinâmica, o parâmetro λ varia, porém agora assumimos que o sistema continua em contato com o banho térmico. O processo é governado por uma dinâmica Markoviana e satisfaz o balanceamento detalhado.

A densidade dependente do tempo $\rho(\mathbf{z}, t)$ descreve um ensemble de trajetórias, e tais processos satisfazem a equação (2.21) que pode ser reescrita na forma

$$\frac{e^{-\beta H_{\lambda_t}(\mathbf{z})}}{Z_0} = \rho(\mathbf{z}, t) \langle e^{-\beta W(t)} \rangle_{\mathbf{z}, t}, \quad (4.20)$$

onde $W(t)$ é descrito pela equação (2.17) que representa o trabalho realizado ao longo de uma trajetória $\mathbf{z}(t)$, e $\langle \dots \rangle_{\mathbf{z}, t}$ é a média sobre todas as trajetórias que passam por \mathbf{z} no tempo t . Utilizando a distribuição de equilíbrio canônico na equação (4.20) obtemos

$$\frac{\rho(\mathbf{z}, t)}{\rho_{\lambda_t}^{eq}(\mathbf{z})} = \frac{e^{-\beta \Delta F_{\lambda_t}}}{\langle e^{-\beta W(t)} \rangle_{\mathbf{z}, t}}, \quad (4.21)$$

onde $\Delta F(\lambda_t) = F_{\lambda_t} - F_0$. Utilizando novamente a desigualdade de Jensen chegamos na seguinte expressão

$$\langle W(t) \rangle_{\mathbf{z}, t} - \Delta F(\lambda_t) \geq \frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{\rho(\mathbf{z}, t)}{\rho_{\lambda_t}^{eq}(\mathbf{z})} \right). \quad (4.22)$$

Finalmente, multiplicando-se ambos os membros desta equação por $\rho(\mathbf{z}, t)$ e integrando-se em relação a \mathbf{z} teremos

$$\begin{aligned} \langle W(t) \rangle - \Delta F(\lambda(t)) &\geq \frac{1}{\beta} \int \rho(\mathbf{z}, t) \ln \left(\frac{\rho(\mathbf{z}, t)}{\rho_{\lambda_t}^{eq}(\mathbf{z})} \right) d\mathbf{z}, \\ \langle W_{diss}(\lambda(t)) \rangle &\geq \frac{1}{\beta} D[\rho(\mathbf{z}, t) || \rho_{\lambda_t}^{eq}(\mathbf{z})]. \end{aligned} \quad (4.23)$$

O lado esquerdo desta última inequação representa o trabalho total dissipado até o instante de tempo t , enquanto que o seu lado direito representa a entropia relativa entre $\rho(\mathbf{z}, t)$ e $\rho_{\lambda_t}^{eq}(\mathbf{z})$.

A desigualdade (4.23) relaciona o trabalho total dissipado até o instante de tempo t com o desvio das densidades de probabilidade do sistema relativamente ao equilíbrio. Podemos tecer alguns comentários relativos a esse resultado:

Se o sistema está em contato permanente com o reservatório térmico durante todo o processo de mudança do parâmetro externo λ , o sistema naturalmente apresenta um atraso (Δt) de $\rho(\mathbf{z}, t)$ em relação a $\rho_{\lambda_t}^{eq}(\mathbf{z})$, pois o sistema não consegue acompanhar a mudança dos estados de equilíbrio. Desta forma, a inequação (4.23) nos dá o limite máximo do atraso que as densidades de probabilidade podem estar em relação ao equilíbrio. O único caso onde o sistema consegue acompanhar as densidades de probabilidade de equilíbrio ocorre no regime quase-estático, porém, teremos $W = \Delta F$ e, por consequência, o trabalho dissipado é nulo, o mesmo ocorrendo com a entropia relativa; o valor dela é zero se ambas as densidades forem iguais.

Se o sistema não está em contato com o reservatório térmico durante todo o processo de mudança do parâmetro externo λ , mas apenas no instante inicial quando está em equilíbrio com o reservatório de calor, o sistema evolui de acordo com a dinâmica hamiltoniana, no qual apenas uma trajetória do espaço de fase é possível para qualquer

instante de tempo t . Assim, a desigualdade (4.23) passa a ser uma igualdade, e tal equação é a mesma que a equação (4.8). Nesta tese usamos a equação

$$At = D[\rho(\mathbf{z}, t) || \rho_{\lambda_t}^{eq}(\mathbf{z})], \quad (4.24)$$

como sendo a definição do atraso da densidade de probabilidade de não equilíbrio com relação àquela de equilíbrio.

4.1 CÁLCULO DO ATRASO A PARTIR DE VARIÁVEIS MACROSCÓPICAS

O cálculo do atraso a partir de variáveis microscópicas torna-se um tanto quanto trabalhoso e na maioria dos casos impossível do ponto de vista computacional, pois ao tratarmos de um dos modelos mais simples, como o modelo de Ising em uma dimensão, observamos que ao aumentarmos o número de spins N , o número de estados aumenta na proporção 2^N . Então propomos uma outra abordagem do problema, só que desta vez em função de variáveis macroscópicas, como, por exemplo, energia (E), magnetização (M), Volume (V) ou número de partículas (N). Nesta tese trabalhamos exclusivamente com modelos magnéticos, por isso nossa atenção estará voltada ao par de variáveis macroscópicas energia e magnetização (E, M).

Desta forma partimos da equação (4.24) que é a definição do atraso entre a distribuição de probabilidade de não equilíbrio e aquela de equilíbrio. Devemos lembrar que a desigualdade (4.23) tem de ser respeitada, quaisquer que sejam os procedimentos utilizados. Reescrevendo a equação (4.23) em sua versão discreta temos:

$$At = D[\rho(\mathbf{z}, t) || \rho_{\lambda_t}^{eq}(\mathbf{z})] = \sum_{\mathbf{z}} \rho(\mathbf{z}, t) \ln \left[\frac{\rho(\mathbf{z}, t)}{\rho_{\lambda_t}^{eq}(\mathbf{z})} \right], \quad (4.25)$$

onde $\rho(\mathbf{z}, t)$ é a densidade de probabilidade no instante t e $\rho_{\lambda_t}^{eq}(\mathbf{z})$ é a densidade de probabilidade de equilíbrio correspondente ao instante de tempo t com o parâmetro externo fixado no valor λ_t . Como nesta equação temos uma soma sobre todos os estados microscópicos acessíveis ao sistema, vamos dividi-los entre os que possuem a mesma energia e magnetização. Por exemplo, no caso do modelo de Ising 1d podemos escrever que

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= -J \sum_i s_i s_{i+1} - H \sum_i s_i, \\ \mathcal{H} &= -JE - HM,\end{aligned}\tag{4.26}$$

onde a energia é dada pela soma de todas as interações entre spins vizinhos mais próximos, $E = \sum_{i,j} s_i s_{i+1}$, e a magnetização por $M = \sum_i s_i$. Assim, cada estado microscópico pode ser identificado por duas variáveis macroscópicas $\mathbf{z}[E, M]$. Portanto, podemos reescrever a equação (4.25) da seguinte forma

$$\begin{aligned}D[\rho(\mathbf{z}, t) || \rho_{\lambda_t}^{eq}(\mathbf{z})] &= \sum_{\mathbf{z}} \rho(\mathbf{z}, t) \ln \left[\frac{\rho(\mathbf{z}, t)}{\rho_{\lambda_t}^{eq}(\mathbf{z})} \right], \\ D[\rho(\mathbf{z}, t) || \rho_{\lambda_t}^{eq}(\mathbf{z})] &= \sum_{E, M} \sum_{\mathbf{z}[E, M]} \rho(\mathbf{z}[E, M], t) \ln \left[\frac{\rho(\mathbf{z}[E, M], t)}{\rho_{\lambda_t}^{eq}(\mathbf{z}[E, M])} \right],\end{aligned}\tag{4.27}$$

no qual somamos sobre todos os valores possíveis de E e de M , e sobre todos os $\mathbf{z}[E, M]$. Supondo que dois estados microscópicos $\mathbf{z}_1[E, M]$ e $\mathbf{z}_2[E, M]$ de mesma energia E e magnetização M , evoluindo sob o mesmo protocolo $\lambda(t)$, satisfaçam a relação

$$\rho(\mathbf{z}_1[E, M], t) = \rho(\mathbf{z}_2[E, M], t),\tag{4.28}$$

podemos afirmar que estes estados têm a mesma probabilidade de ocorrência. Esta suposição é considerada devido ao processo escolhido para a evolução do sistema. Por exemplo, se utilizamos o algoritmo de Metropolis, a taxa de transição entre dois estados se dá pela diferença de energia ΔE entre eles, tornando tal suposição plausível. No caso do equilíbrio esta suposição é verdadeira. Portanto, podemos reescrever a equação (4.27) eliminando um dos somatórios:

$$D[\rho(\mathbf{z}, t) || \rho_{\lambda_t}^{eq}(\mathbf{z})] = \sum_{E, M} g(E, M) \rho(\mathbf{z}[E, M], t) \ln \left[\frac{\rho(\mathbf{z}[E, M], t)}{\rho_{\lambda_t}^{eq}(\mathbf{z}[E, M])} \right],\tag{4.29}$$

onde $g(E, M)$ é a degenerescência de estados, ou seja, o número de estados que possuem as mesmas energia e magnetização. Para obtermos as densidades de probabilidade em função das variáveis E e M precisamos

multiplicar e dividir por $g(E, M)$ o argumento da função logarítmica da equação (4.29), ou seja,

$$D[\rho(\mathbf{z}, t) || \rho_{\lambda_t}^{eq}(\mathbf{z})] = \sum_{E, M} g(E, M) \rho(\mathbf{z}[E, M], t) \ln \left[\frac{g(E, M) \rho(\mathbf{z}[E, M], t)}{g(E, M) \rho_{\lambda_t}^{eq}(\mathbf{z}[E, M])} \right]. \quad (4.30)$$

As densidades de probabilidade de não equilíbrio e de equilíbrio são regidas pela mesma Hamiltoniana. Assim, o número de estados para cada nível de energia e magnetização tem de ser o mesmo, ou seja,

$$g(E, M) = g^{eq}(E, M). \quad (4.31)$$

Com isso, introduzindo o resultado (4.31) em (4.30) obtemos

$$D[\rho(\mathbf{z}, t) || \rho_{\lambda_t}^{eq}(\mathbf{z})] = \sum_{E, M} g(E, M) \rho(\mathbf{z}[E, M], t) \ln \left[\frac{g(E, M) \rho(\mathbf{z}[E, M], t)}{g^{eq}(E, M) \rho_{\lambda_t}^{eq}(\mathbf{z}[E, M])} \right], \quad (4.32)$$

e, portanto, podemos escrever que

$$\rho(E, M, t) = g(E, M) \rho(\mathbf{z}[E, M], t), \quad (4.33)$$

$$\rho_{\lambda_t}^{eq}(E, M) = g^{eq}(E, M) \rho_{\lambda_t}^{eq}(\mathbf{z}[E, M]). \quad (4.34)$$

Finalmente, utilizando as equações (4.33) e (4.34) na equação (4.32) obtemos a expressão para o atraso a partir das variáveis macroscópicas do sistema:

$$At = D[\rho(E, M, t) || \rho_{\lambda_t}^{eq}(E, M)] = \sum_{E, M} \rho(E, M, t) \ln \left[\frac{\rho(E, M, t)}{\rho_{\lambda_t}^{eq}(E, M)} \right]. \quad (4.35)$$

Para realizar o cálculo das probabilidades de não equilíbrio utilizamos o método dos histogramas (NEWMAN; BARKEMA, 2001; FERRENBURG; SWENDSEN, 1988) por não existir um método conhecido para avaliar distribuições de probabilidade de não equilíbrio. Já para as probabilidades de equilíbrio calculamos o fator de degenerescência dos estados $g^{eq}(E, M)$ via algoritmo de Wang-Landau que será descrito na seção 6.3 e, conseqüentemente, a densidade de estados será dada através de sua forma canônica

$$\rho_{\lambda_t}^{eq}(E, M) = g^{eq}(E, M)e^{\beta(JE+HM)}. \quad (4.36)$$

5 SISTEMAS MAGNÉTICOS E O MODELO DE ISING

5.1 SISTEMAS MAGNÉTICOS

Cristais iônicos que apresentam íons magnéticos em sua estrutura têm seus momentos de spin, quando em baixas temperaturas, alinhados paralela ou antiparalelamente entre si; exemplos típicos são os cristais MnO e MnF_2 . Estes arranjos são caracterizados como sendo ferromagnéticos ou antiferromagnéticos, respectivamente. Os níveis de energia dos elétrons da camada $3d$ dos metais dão origem aos momentos magnéticos de spin formando uma banda, que é a banda de condução eletrônica. Devido a isso, existe na superfície de Fermi do metal uma distribuição dinâmica de elétrons da camada $3d$, que dá conta da coesão metálica. Por isso, não podemos tratar os elétrons da camada $3d$ dos metais simplesmente como spins localizados. Entretanto, nesta tese vamos considerar apenas os casos em que os spins podem ser tratados como tais (YOSIDA, 1998). Desta forma, consideramos apenas interações entre spins dos íons magnéticos nos cristais iônicos, nos quais os elétrons estão localizados. Esta interação elétrica é muito mais forte que a interação dipolar magnética existente entre os mesmos elétrons.

Como é bem conhecido, as interações ferro- e antiferromagnéticas em cristais iônicos são devidas ao acoplamento entre os spins de seus íons magnéticos. Esse acoplamento pode ser escrito na forma

$$\mathcal{H}_{ij} = -J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (5.1)$$

onde \mathbf{S}_i e \mathbf{S}_j , são os momentos magnéticos localizados nas posições i e j , respectivamente, e que podem apontar em qualquer direção do espaço. Tal interação é conhecida como interação de troca, e a constante de acoplamento J_{ij} é a integral de troca. Esta interação é originária do termo de troca quântico da interação Coulombiana entre elétrons da camada d e seus vizinhos, resultando assim um forte acoplamento entre os íons (O'HANDLEY, 2000).

No entanto, para sistemas macroscópicos, como por exemplo, uma rede cristalina com vários íons magnéticos interagindo com seus vizinhos, devemos levar em conta todas as interações de troca. As interações de troca são de curto alcance, ou seja, é possível desprezar a

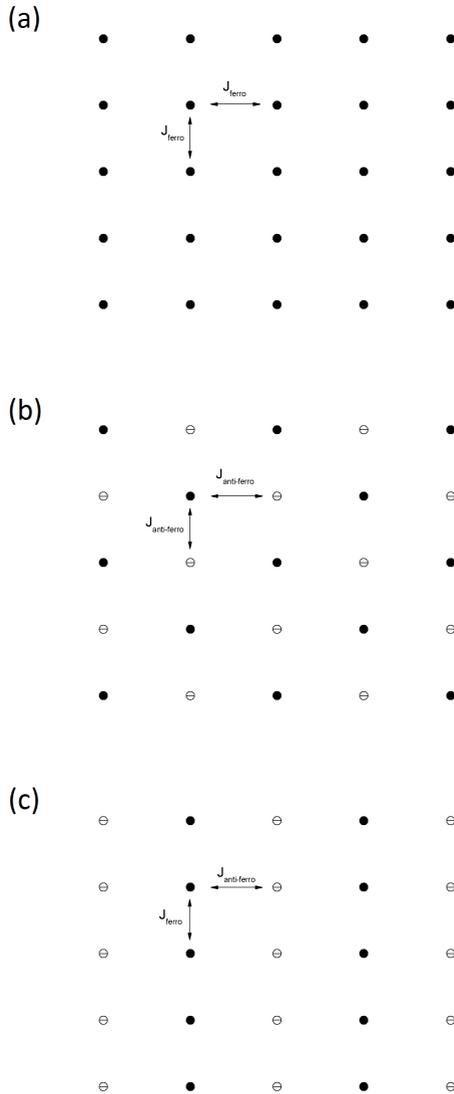


Figura 2 – Representação de uma rede de spins, onde os pontos pretos representam spins apontando para cima e os pontos brancos apontando para baixo. Em (a) todas as interações são ferromagnéticas, em (b) antiferromagnéticas, e em (c) temos interação ferromagnética numa direção e antiferromagnética na outra.

interação de troca entre vizinhos que não sejam os mais próximos. Assim, numa rede cristalina, considerando apenas a interação de troca entre primeiros vizinhos, podemos escrever a seguinte hamiltoniana para descrever um sistema magnético:

$$\mathcal{H} = - \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j. \quad (5.2)$$

Esta hamiltoniana é conhecida como hamiltoniana de Heisenberg. Para estudar o comportamento magnético do sistema a partir da hamiltoniana (5.2) devemos analisar o termo de troca J_{ij} , que descreve as configurações do sistema em seu estado de menor energia; esse termo é o responsável pelo alinhamento dos spins.

Considerando que $J_{ij} > 0$ para todos os pares de spins da rede cristalina, o acoplamento favorece o alinhamento paralelo dos spins, e o sistema está em um estado ferromagnético, como mostra a Figura 2a. Para tal sistema observa-se a existência de uma transição de fase contínua em função da temperatura, a campo nulo, e a temperatura de transição é conhecida como temperatura de Curie (temperatura crítica). Outra característica peculiar dos sistemas ferromagnéticos é a existência de histerese em suas curvas de magnetização em função do campo, onde o histórico magnético prévio é extremamente importante para caracterizar o valor da magnetização dado um valor do campo magnético externo.

Se $J_{ij} < 0$ para todos os pares de spins da rede, teremos um comportamento tipicamente antiferromagnético, na qual os spins alinham-se antiparalelamente, como mostra a Figura 2b. Em tal sistema o valor da magnetização em função da temperatura é nula ou muito próxima de zero. Por isso, para estudar sistemas desse tipo é interessante observar a magnetização alternante, onde dividimos a rede em duas subredes interpenetrantes. A diferença entre as magnetizações por spin nas duas subredes é diferente de zero para temperaturas abaixo da temperatura de Néel (temperatura crítica) a campo nulo, e nula para valores acima dessa temperatura. Outras transições de fase podem ser caracterizadas em sistemas antiferromagnéticos, mas neste caso, além da temperatura, o campo magnético também é fundamental para descrever o alinhamento dos spins. Diferentemente do que ocorre em sistemas ferromagnéticos, onde o campo destrói uma transição de fase, aqui ela ainda pode acontecer, pois abaixo de um determinado valor de campo, os spins podem estar alinhados antiparalelamente, e acima deste, alinhados paralelamente, num estado paramagnético, no qual a magnetização alternante é nula.

No entanto, se o valor de J_{ij} não for uniforme por toda a rede, podemos ter comportamentos diferentes. Chamamos a atenção para sistemas magnéticos nos quais numa direção o valor de $J_{ij} > 0$, e na direção perpendicular $J_{ij} < 0$, como mostra a Figura 2c. Tal sistema representa um modelo denominado de metamagnético, onde a magnetização alternante, a campo nulo, é diferente de zero abaixo da temperatura crítica, e nula acima dessa temperatura. Os sistemas metamagnéticos são interessantes, pois apresentam um diagrama de fases no plano campo magnético versus temperatura com transições de fase de primeira e de segunda ordem, separadas por um ponto tricrítico (SANTOS; FIGUEIREDO, 1998, 2000).

Em geral, outras interações podem ser adicionadas à hamiltoniana de Heisenberg, como por exemplo, a interação dos spins com um campo magnético externo (efeito Zeeman) e interações devido ao campo cristalino, que são campos efetivos que atuam sobre os spins que aparecem devido à anisotropia magnetocristalina, privilegiando certas direções do cristal relativamente à sua magnetização. Particularmente, o modelo de Ising, que é o mais simples dos modelos magnéticos, apresenta uma forte anisotropia cristalina, de tal forma que o caráter quântico do modelo é perdido e a dinâmica é puramente estocástica, devido ao contato com um banho térmico.

5.2 MODELO DE ISING

O modelo de Ising é o mais simples dos modelos empregado no estudo de fenômenos magnéticos em estado sólido. Devido ao valor elevado de sua anisotropia magnetocristalina, apenas uma componente do operador de spin precisa ser considerada, tornando o sistema efetivamente clássico. A sua dinâmica é devida ao acoplamento com o banho térmico, sendo puramente estocástica (HUANG, 1987; BAXTER, 1989).

O modelo de Ising é descrito pela seguinte hamiltoniana, onde incluímos também a contribuição do efeito Zeeman:

$$\mathcal{H} = - \sum_{i,j} J_{ij} s_i s_j - \sum_i s_i H, \quad (5.3)$$

no qual as variáveis de spin s assumem valores $+1$ ou -1 , privilegiando assim uma determinada direção do espaço, e o campo magnético tem a mesma direção do vetor de spin, motivo pelo qual a característica vetorial (**negrito**) é omitida aqui. Além disso, J_{ij} tem valor $J_{ij} \neq 0$

apenas para os pares de primeiros vizinhos e $J_{ij} = 0$ para os demais.

O modelo de Ising na presença de um campo magnético externo em dimensões maiores que uma dimensão não apresenta uma solução analítica. Soluções exatas são encontradas apenas para $d = 1$ e $d = 2$ na ausência de campo magnético. Como estamos interessados em comportamentos fora do equilíbrio termodinâmico, a equação (2.3) permite estudar essa situação caso conheçamos a energia livre analiticamente em algumas situações. É o que faremos no caso $d = 1$, onde calculamos exatamente a energia livre do modelo em função da temperatura e do campo externo.

5.2.1 Modelo de Ising unidimensional

Quando consideramos o modelo de Ising em uma dimensão, onde apenas interações de troca entre vizinhos mais próximos são levadas em conta, podemos escrever a sua hamiltoniana na forma

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i=1}^N s_i s_{i-1} - H \sum_{i=1}^N s_i, \quad (5.4)$$

no qual o sistema possui N spins, o termo de troca J é igual para todos os pares de spins vizinhos mais próximos, e o campo magnético H é uniforme. A fim de simplificarmos a solução do problema, utilizamos uma condição de contorno periódica, onde $s_0 = s_N$, fazendo com que a topologia da cadeia torne-se um círculo. A função de partição do sistema é:

$$Z(\beta, J, H) = \sum_{\{s_1, s_2, \dots, s_N\}} \exp \left[\beta \sum_{i=1}^N (J s_i s_{i-1} + H s_i) \right]. \quad (5.5)$$

Por simplicidade, reescrevemos a equação (5.5) na seguinte forma:

$$Z(\beta, J, H) = \sum_{\{s_1, s_2, \dots, s_N\}} \exp \left(\beta \sum_{i=1}^N \left[J s_i s_{i-1} + \frac{1}{2} H (s_i + s_{i-1}) \right] \right). \quad (5.6)$$

Temos assim uma matriz \mathbf{M} de ordem 2×2 , onde os seus elementos são dados por

$$\langle s|\mathbf{M}|s'\rangle = \exp[\beta(Jss' + (1/2)H(s + s'))], \quad (5.7)$$

nos quais os valores de s e s' podem assumir independentemente os valores ± 1 . Os valores explícitos desses elementos de matriz \mathbf{M} são:

$$\begin{aligned} \langle +1|\mathbf{M}|+1\rangle &= \exp[\beta(J + H)], \\ \langle -1|\mathbf{M}|-1\rangle &= \exp[\beta(J - H)], \\ \langle +1|\mathbf{M}|-1\rangle &= \exp[-\beta J], \\ \langle -1|\mathbf{M}|+1\rangle &= \exp[-\beta J]. \end{aligned} \quad (5.8)$$

Portanto, a matriz \mathbf{M} pode ser escrita como

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} \exp[\beta(J + H)] & \exp[-\beta J] \\ \exp[-\beta J] & \exp[\beta(J - H)] \end{bmatrix}. \quad (5.9)$$

Reescrevendo a equação (5.6) em função da matriz \mathbf{M} , temos que

$$\begin{aligned} Z(\beta, J, H) &= \sum_{\{s_1, s_2, \dots, s_N\}} \langle s_1|\mathbf{M}|s_2\rangle \langle s_2|\mathbf{M}|s_3\rangle \dots \langle s_N|\mathbf{M}|s_1\rangle \\ &= \sum_{s_1} \langle s_1|\mathbf{M}^N|s_1\rangle = \text{Tr } \mathbf{M}^N = \alpha_+^N + \alpha_-^N, \end{aligned} \quad (5.10)$$

onde α_+ e α_- são os autovalores da matriz \mathbf{M} , com $\alpha_+ \geq \alpha_-$. O fato da função de partição $Z(\beta, J, H)$ ser o traço da matriz \mathbf{M} elevada à sua N -ésima potência é consequência da condição de contorno ser periódica.

Calculando-se os autovalores da matriz \mathbf{M} temos que

$$\alpha_{\pm} = \exp(\beta J) [\cosh(\beta H) \pm \sqrt{\sinh^2(\beta H) + \exp(-4\beta J)}]. \quad (5.11)$$

Levando esse resultado na equação (2.7), podemos calcular exatamente o valor da energia livre para o modelo de Ising 1d, ou seja,

$$F(\beta, J, H) = -\frac{1}{\beta} \ln(\alpha_+^N + \alpha_-^N). \quad (5.12)$$

Desta forma, é possível testarmos a desigualdade de Jarzynski. Utilizando a equação (2.3), e o método de Monte Carlo descrito na seção 6.1, podemos comparar o resultado com a equação (5.12):

$$\Delta F(\beta) = -\frac{1}{\beta} \ln \left[\frac{(\alpha_+^1)^N + (\alpha_-^1)^N}{(\alpha_+^0)^N + (\alpha_-^0)^N} \right] = -\frac{1}{\beta} \ln \overline{\exp(-\beta W)}, \quad (5.13)$$

utilizando como parâmetro externo λ o campo magnético H ou a interação de troca J . Sempre que referenciarmos a equação (5.13) usaremos livremente o termo energia livre, por mais que este termo só faça sentido físico ao tomarmos o limite termodinâmico de $N \rightarrow \infty$.

5.2.2 Modelo de Ising unidimensional compressível

Um segundo modelo que estudamos nesta tese é o modelo de Ising 1d compressível. Assim como no modelo de Ising 1d padrão, é possível encontrar uma forma analítica para a função de partição e, conseqüentemente, determinar a sua energia livre (SALINAS, 1973, 1974; FIGUEIREDO; MENEZES; SALINAS, 1978). Consideremos um sistema unidimensional de $(N + 1)$ partículas, onde cada partícula possui coordenadas de posição, momento linear e spin, sendo acopladas com seus primeiros vizinhos, via interação de troca e por um potencial atrativo, obedecendo a seguinte hamiltoniana:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N \varphi(x_i - x_{i-1}) - \sum_{i=1}^N J(x_i - x_{i-1}) s_i s_{i-1} - \sum_{i=0}^N H s_i + \lambda x_N, \quad (5.14)$$

onde x_i , p_i , s_i e m são a posição, o momento linear, o spin e massa da i -ésima partícula, respectivamente; H é um campo magnético uniforme aplicado a cada spin; λ é a força aplicada na N -ésima partícula da cadeia, sendo que o primeiro spin da rede é fixo, ou seja, não se move. Já as funções $\varphi(x_i - x_{i-1})$ e $J(x_i - x_{i-1})$ são o potencial atrativo entre as partículas e a interação de troca entre pares de spins primeiros vizinhos, respectivamente, e assumem a seguinte forma:

$$\varphi(x_i - x_{i-1}) = \varphi_0 + \frac{1}{2} \varphi_2 (x_i - x_{i-1} - a_0)^2, \quad (5.15)$$

$$J(x_i - x_{i-1}) = J_0 + J_1 (x_i - x_{i-1} - a_0), \quad (5.16)$$

onde $\varphi(x_i - x_{i-1})$ é o potencial elástico e $J(x_i - x_{i-1})$ varia linearmente

com a distância entre spins primeiros vizinhos; φ_0 , φ_2 , J_0 e J_1 são constantes. É possível observar a representação deste modelo na figura 3.

Podemos agora calcular a função de partição Z , dada por

$$Z = \sum_{\{s_0 \dots s_N\}} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[-\beta \left(\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N \varphi_0 + \frac{1}{2} \varphi_2 (x_i - x_{i-1} - a_0)^2 - \sum_{i=1}^N [J_0 + J_1(x_i - x_{i-1} - a_0)] s_i s_{i-1} - \sum_{i=0}^N H s_i + \lambda x_N \right) \right] dx_i dp_i, \quad (5.17)$$

na qual as integrais devem ser calculadas para x_i e p_i para todo i . As integrais nas variáveis de momento podem ser realizadas imediatamente:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[-\beta \left(\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \right) \right] dp_i = \left(\frac{2m\pi^2}{\beta} \right)^{N/2}. \quad (5.18)$$

Para simplificar os cálculos fazemos uma transformação de variável que consiste em

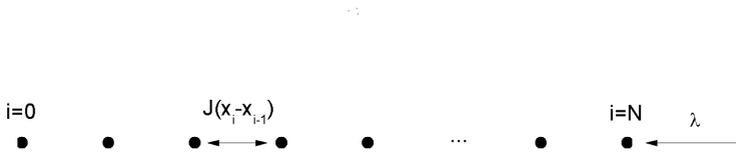


Figura 3 – Representação de uma rede de spins (pontos pretos) da cadeia compressível, onde i representa a posição de cada spin na rede e $J(x_i - x_{i-1})$ é a interação de troca entre cada par de spins dependente da posição relativa entre eles. E λ é a força aplicada no N -ésimo spin da rede.

$$\mu_i = x_i - x_{i-1}, \quad (5.19)$$

$$x_N = \sum_{i=1}^N (x_i - x_{i-1}) = \sum_{i=1}^N \mu_i. \quad (5.20)$$

Utilizando as equações (5.18), (5.19) e (5.20), podemos reescrever a equação (5.17) na seguinte forma,

$$\begin{aligned} Z &= \left(\frac{2m\pi^2}{\beta} \right)^{N/2} \sum_{\{s_0 \dots s_N\}} \exp \left(\beta H \sum_{i=0}^N s_i \right) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[-\beta \left(\sum_{i=1}^N \varphi_0 + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \frac{1}{2} \varphi_2 (\mu_i - a_0)^2 - \sum_{i=1}^N [J_0 + J_1 (\mu_i - a_0)] s_i s_{i-1} + \lambda \sum_{i=1}^N \mu_i \right) \right] d\mu_i, \\ Z &= \left(\frac{2m\pi^2}{\beta} \right)^{N/2} \sum_{\{s_0 \dots s_N\}} \exp \left(\beta H \sum_{i=0}^N s_i \right) \prod_{i=1}^N \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[-\beta (\varphi_0 + \right. \\ &\quad \left. \frac{1}{2} \varphi_2 (\mu_i - a_0)^2 - [J_0 + J_1 (\mu_i - a_0)] s_i s_{i-1} + \lambda (\mu_i - a_0) + \lambda a_0) \right] d\mu_i, \\ Z &= \left(\frac{2m\pi^2}{\beta} \right)^{N/2} e^{-\beta N (\varphi_0 + \lambda a_0)} \sum_{\{s_0 \dots s_N\}} \exp \left(\beta H \sum_{i=0}^N s_i \right) \prod_{i=1}^N \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[-\beta \right. \\ &\quad \left. \left(\frac{1}{2} \varphi_2 (\mu_i - a_0)^2 - [J_0 + J_1 (\mu_i - a_0)] s_i s_{i-1} + \lambda (\mu_i - a_0) \right) \right] d\mu_i, \\ Z &= \left(\frac{2m\pi^2}{\beta} \right)^{N/2} e^{-\beta N (\varphi_0 + \lambda a_0)} \sum_{\{s_0 \dots s_N\}} \exp \left(\beta H \sum_{i=0}^N s_i \right) \prod_{i=1}^N I_i, \end{aligned} \quad (5.21)$$

onde a integral I_i deve ser resolvida completando-se o quadrado:

$$\begin{aligned}
I_i &= \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[-\beta \left(\left[\sqrt{\frac{\varphi_2}{2}} (\mu_i - a_0) - \left(\frac{J_1 s_i s_{i-1} - \lambda}{\sqrt{2\varphi_2}} \right) \right]^2 \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \left[J_0 - \frac{J_1 \lambda}{\varphi_2} \right] s_i s_{i-1} - \left[\frac{J_1^2}{2\varphi_2} + \frac{\lambda^2}{2\varphi_2} \right] \right) \right] d\mu_i, \\
I_i &= e^{\beta \left(\frac{J_1^2}{2\varphi_2} + \frac{\lambda^2}{2\varphi_2} \right)} e^{\beta \left(J_0 - \frac{J_1 \lambda}{\varphi_2} \right) s_i s_{i-1}} \\
&\quad \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[-\beta \left(\left[\sqrt{\frac{\varphi_2}{2}} (\mu_i - a_0) - \left(\frac{J_1 s_i s_{i-1} - \lambda}{\sqrt{2\varphi_2}} \right) \right]^2 \right) \right] d\mu_i, \\
I_i &= e^{\beta \left(\frac{J_1^2}{2\varphi_2} + \frac{\lambda^2}{2\varphi_2} \right)} e^{\beta \left(J_0 - \frac{J_1 \lambda}{\varphi_2} \right) s_i s_{i-1}} \left(\frac{2\pi}{\beta\varphi_2} \right)^{1/2}. \tag{5.22}
\end{aligned}$$

Levando-se em conta as equações (5.21) e (5.22) chegamos à seguinte expressão para a função de partição

$$\begin{aligned}
Z &= \left(\frac{4m\pi^2}{\beta^2\varphi_2} \right)^{N/2} \exp \left[-\beta N\varphi_0 - \beta N\lambda \left(a_0 - \frac{\lambda}{2\varphi_2} \right) + \frac{\beta N J_1^2}{2\varphi_2} \right] \\
&\quad \sum_{\{s_0 \dots s_N\}} \exp \left[-\beta \left(-\sum_{i=1}^N \left[J_0 - \frac{J_1 \lambda}{\varphi_2} \right] s_i s_{i-1} - H \sum_{i=0}^N s_i \right) \right], \\
Z &= \left(\frac{4m\pi^2}{\beta^2\varphi_2} \right)^{N/2} \exp \left[-\beta N\varphi_0 - \beta N\lambda \left(a_0 - \frac{\lambda}{2\varphi_2} \right) + \frac{\beta N J_1^2}{2\varphi_2} \right] Z_{ef}, \tag{5.23}
\end{aligned}$$

onde Z_{ef} é a função de partição efetiva e dada por:

$$Z_{ef} = \sum_{\{s_0 \dots s_N\}} \exp \left[-\beta \left(-J(\lambda) \sum_{i=1}^N s_i s_{i-1} - H \sum_{i=0}^N s_i \right) \right]. \tag{5.24}$$

Notamos que esta equação é a função de partição do modelo de Ising 1d. Com isso, finalmente, podemos escrever a energia livre do modelo de Ising 1d compressível como:

$$\begin{aligned}
F(\beta, \lambda, H) = & -\frac{N}{2\beta} \ln \left(\frac{4m\pi^2}{\beta^2 \varphi_2} \right) + N\varphi_0 + N\lambda \left(a_0 - \frac{\lambda}{2\varphi_2} \right) - \frac{NJ_1^2}{2\varphi_2} \\
& - \frac{1}{\beta} \ln Z_{ef}. \tag{5.25}
\end{aligned}$$

5.2.3 Metamagneto de Ising em duas dimensões

Nesta tese também estudamos o metamagneto de Ising em duas dimensões (SANTOS; FIGUEIREDO, 1998, 2000). Nesse modelo, temos interações de troca ferromagnéticas em uma determinada direção e na direção perpendicular as interações são antiferromagnéticas. A motivação principal para tal escolha é devido ao fato de termos transições de fase de primeira e segunda ordem no plano temperatura (T) versus campo magnético (H).

Este modelo não apresenta solução analítica, por isso usamos uma aproximação de campo médio, mais especificamente o método variacional baseado na desigualdade de Bogoliubov (CALLEN, 2006; YEO-MANS, 1992; YOKOI, 1980) para descrevermos o comportamento magnético do modelo. A hamiltoniana do modelo pode ser escrita na forma

$$\begin{aligned}
\mathcal{H} = & -J_x \sum_{i,j} (s'_{i,j} s'_{i-1,j} + s''_{i,j} s''_{i-1,j}) + J_y \sum_{i,j} (s'_{i,j} s''_{i,j-1} + s''_{i,j} s'_{i,j-1}) \\
& - H \sum_{i,j} (s'_{i,j} + s''_{i,j}), \tag{5.26}
\end{aligned}$$

onde s' e s'' são spins localizados nas subredes ($'$) e ($''$), que são representadas por cadeias alternadas. A interação entre spins primeiros vizinhos da mesma subrede é ferromagnética, $J_x > 0$, enquanto que spins primeiros vizinhos localizados em cadeias adjacentes interagem antiferromagneticamente, $J_y > 0$. Assumimos condições de contorno periódicas nas duas direções, e H é um campo magnético uniforme aplicado em todos os spins.

Pela desigualdade de Bogoliubov temos que:

$$F \leq F_0 + \langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_0 \rangle_0, \tag{5.27}$$

onde

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z, \quad (5.28)$$

$$Z = \sum_{\{s'_{ij}, s''_{ij}\}} e^{-\beta \mathcal{H}}, \quad (5.29)$$

$$F_0 = -\frac{1}{\beta} \ln Z_0, \quad (5.30)$$

$$Z_0 = \sum_{\{s'_{ij}, s''_{ij}\}} e^{-\beta \mathcal{H}_0}, \quad (5.31)$$

sendo \mathcal{H}_0 uma hamiltoniana tentativa arbitrária.

Escolhemos uma hamiltoniana tentativa dependente de dois parâmetros (η_1, η_2)

$$\mathcal{H}_0 = -\eta_1 \sum_{i,j} s'_{i,j} - \eta_2 \sum_{i,j} s''_{i,j}. \quad (5.32)$$

A partir dessa equação podemos calcular

$$\Phi(N, T, H, \eta_1, \eta_2) = F_0 + \langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_0 \rangle_0, \quad (5.33)$$

e um valor aproximado para F pode ser obtido fazendo-se

$$F = \Phi(N, T, H, \eta_1, \eta_2), \quad (5.34)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \eta_1} = 0, \quad (5.35)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \eta_2} = 0. \quad (5.36)$$

Primeiramente obtemos uma expressão para a função de partição associada à hamiltoniana tentativa

$$\begin{aligned}
Z_0 &= \sum_{\{s'_{i,j}, s''_{i,j}\}} e^{-\beta \mathcal{H}_0}, \\
Z_0 &= \sum_{\{s'_{i,j}, s''_{i,j}\}} e^{-\beta(-\eta_1 \sum_{i,j} s'_{i,j} - \eta_2 \sum_{i,j} s''_{i,j})}, \\
Z_0 &= \sum_{\{s'_{i,j}\}} e^{-\beta(-\eta_1 \sum_{i,j} s'_{i,j})} \sum_{\{s''_{i,j}\}} e^{-\beta(-\eta_2 \sum_{i,j} s''_{i,j})}, \\
Z_0 &= (e^{-\beta \eta_1} + e^{+\beta \eta_1})^{N/2} (e^{-\beta \eta_2} + e^{+\beta \eta_2})^{N/2}, \\
Z_0 &= [4 \cosh(\beta \eta_1) \cosh(\beta \eta_2)]^{N/2}. \tag{5.37}
\end{aligned}$$

Introduzindo essa última expressão na equação (5.30) obtemos

$$F_0 = -\frac{N}{\beta} \ln 2 - \frac{N}{2\beta} (\ln[\cosh(\beta \eta_1)] + \ln[\cosh(\beta \eta_2)]). \tag{5.38}$$

Com essa escolha para a hamiltoniana tentativa \mathcal{H}_0 , podemos escrever que $\langle s'^2 \rangle = \langle s' \rangle^2$, $\langle s''^2 \rangle = \langle s'' \rangle^2$ e $\langle s' s' \rangle = \langle s' \rangle \langle s' \rangle$, logo

$$\begin{aligned}
\langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_0 \rangle_0 &= \left\langle -J_x \sum_{i,j} (s'_{i,j} s'_{i-1,j} + s''_{i,j} s''_{i-1,j}) \right. \\
&\quad \left. + J_y \sum_{i,j} (s'_{i,j} s''_{i,j-1} + s''_{i,j} s'_{i,j-1}) \right. \\
&\quad \left. - H \sum_{i,j} (s'_{i,j} + s''_{i,j}) - \left(-\eta_1 \sum_{i,j} s'_{i,j} - \eta_2 \sum_{i,j} s''_{i,j} \right) \right\rangle_0, \\
\langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_0 \rangle_0 &= -(\langle s' \rangle_0^2 + \langle s'' \rangle_0^2) \sum_{i,j} J_x + (\langle s' \rangle_0 \langle s'' \rangle_0) \sum_{i,j} J_y \\
&\quad - \langle s' \rangle_0 \sum_{i,j} (H - \eta_1) - \langle s'' \rangle_0 \sum_{i,j} (H - \eta_2).
\end{aligned}$$

Reescrevendo as variáveis por $M' = \langle s' \rangle_0$ e $M'' = \langle s'' \rangle_0$, e considerando que

$$\sum J_x = J_x \frac{N}{2}, \quad (5.39)$$

$$\sum J_y = J_y N, \quad (5.40)$$

$$\sum (H - \eta_1) = (H - \eta_1) \frac{N}{2}, \quad (5.41)$$

$$\sum (H - \eta_2) = (H - \eta_2) \frac{N}{2}, \quad (5.42)$$

temos que

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{H} - \mathcal{H}_0 \rangle_0 &= -J_x \frac{N}{2} (M'^2 + M''^2) + J_y N (M' M'') \\ &\quad - (H - \eta_1) \frac{N}{2} M' - (H - \eta_2) \frac{N}{2} M''. \end{aligned} \quad (5.43)$$

Calculando-se a magnetização média por partícula da subrede ('):

$$\begin{aligned} M' &= \langle s' \rangle_0, \\ M' &= \frac{\sum s' e^{-\beta \mathcal{H}_0}}{\sum e^{-\beta \mathcal{H}_0}}, \\ M' &= \frac{\sum s' e^{-\beta(-\eta_1 s')}}{\sum e^{-\beta(-\eta_1 s')}} , \\ M' &= \frac{e^{+\beta \eta_1} - e^{-\beta \eta_1}}{e^{+\beta \eta_1} + e^{-\beta \eta_1}}, \\ M' &= \tanh(\beta \eta_1), \end{aligned} \quad (5.44)$$

e de forma análoga obtemos o valor da magnetização média por spin da subrede (").

$$M'' = \tanh(\beta \eta_2). \quad (5.45)$$

Por fim, para obtermos $\Phi(N, T, H, \eta_1, \eta_2)$, basta somarmos as equações (5.38) e (5.43) e reescrever o termo contendo o cosh. Assim, obtemos o seguinte resultado

$$\begin{aligned}
\Phi(N, T, H, \eta_1, \eta_2) = & -\frac{N}{\beta} \ln 2 + \frac{N}{4\beta} [\ln(1 - M'^2) + \ln(1 - M''^2)] \\
& - J_x \frac{N}{2} (M'^2 + M''^2) + J_y N (M' M'') \\
& - (H - \eta_1) \frac{N}{2} M' - (H - \eta_2) \frac{N}{2} M''. \quad (5.46)
\end{aligned}$$

Para obtermos um valor aproximado de F temos que levar em conta as equações (5.35) e (5.36)

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \Phi}{\partial \eta_1} &= 0, \\
0 &= -\frac{N}{2} M' - \left[J_x N M' - J_y N M'' + \frac{N}{2} (H - \eta_1) \right] \frac{\partial M'}{\partial \eta_1} + \frac{N}{2} M', \\
0 &= J_x N M' - J_y N M'' + \frac{N}{2} (H - \eta_1), \\
\eta_1 &= 2J_x M' - 2J_y M'' + H. \quad (5.47)
\end{aligned}$$

Analogamente, obtemos η_2 ,

$$\eta_2 = 2J_x M'' - 2J_y M' + H. \quad (5.48)$$

Finalmente, introduzindo as equações (5.47) e (5.48) em (5.46) obtemos

$$\begin{aligned}
\Phi(N, T, H, \eta_1, \eta_2) = & -\frac{N}{\beta} \ln 2 + \frac{N}{4\beta} [\ln(1 - M'^2) + \ln(1 - M''^2)] \\
& + J_x \frac{N}{2} (M'^2 + M''^2) - J_y N (M' M''). \quad (5.49)
\end{aligned}$$

Manipulando o termo $\ln(1 - M'^2)$, temos que:

$$\begin{aligned}
\ln(1 - M'^2) &= (1 + M') \ln(1 + M') + (1 - M') \ln(1 - M') \\
&\quad - M' \ln \left(\frac{1 + M'}{1 - M'} \right), \\
\ln(1 - M'^2) &= (1 + M') \ln(1 + M') + (1 - M') \ln(1 - M') \\
&\quad - 2M' \tanh^{-1} M', \\
\ln(1 - M'^2) &= (1 + M') \ln(1 + M') + (1 - M') \ln(1 - M') \\
&\quad - 2M' \beta (2J_x M' - 2J_y M'' + H), \tag{5.50}
\end{aligned}$$

e de forma semelhante para $\ln(1 - M''^2)$:

$$\begin{aligned}
\ln(1 - M''^2) &= (1 + M'') \ln(1 + M'') + (1 - M'') \ln(1 - M'') \\
&\quad - 2M' \beta (2J_x M'' - 2J_y M' + H). \tag{5.51}
\end{aligned}$$

Levando os resultados, equações (5.50) e (5.51), em (5.49) chegamos às seguintes expressões:

$$M' = \tanh(2\beta J_x M' - 2\beta J_y M'' + \beta H), \tag{5.52}$$

$$M'' = \tanh(2\beta J_x M'' - 2\beta J_y M' + \beta H), \tag{5.53}$$

$$\begin{aligned}
F(N, T, H) &= -\frac{N}{\beta} \ln 2 + \frac{N}{4\beta} [(1 + M') \ln(1 + M') + (1 - M') \ln(1 - M')] \\
&\quad + \frac{N}{4\beta} [(1 + M'') \ln(1 + M'') + (1 - M'') \ln(1 - M'')] \\
&\quad - J_x \frac{N}{2} (M'^2 + M''^2) + J_y N (M' M'') - H \frac{N}{2} (M' + M''). \tag{5.54}
\end{aligned}$$

Para este modelo metamagnético, podemos observar a presença de duas fases, ou seja,

- Paramagnética ($M' = M''$),
- Antiferromagnética ($M' \neq M''$).

Para simplificar, tomamos $J_x = J_y = J$, e a fase paramagnética pode ser descrita pelas seguintes equações:

$$M_{pm} = \tanh(\beta H), \quad (5.55)$$

$$F_{pm} = -\frac{N}{\beta} \ln 2 + \frac{N}{2\beta} [(1 + M_{pm}) \ln(1 + M_{pm}) + (1 - M_{pm}) \ln(1 - M_{pm})] - HNM_{pm}. \quad (5.56)$$

Por outro lado, a fase antiferromagnética pode ser descrita pelas expressões

$$M' = \tanh(2\beta J[M' - M''] + \beta H), \quad (5.57)$$

$$M'' = \tanh(2\beta J[M'' - M'] + \beta H), \quad (5.58)$$

$$F_{af} = -\frac{N}{\beta} \ln 2 + \frac{N}{4\beta} [(1 + M') \ln(1 + M') + (1 - M') \ln(1 - M')] + \frac{N}{4\beta} [(1 + M'') \ln(1 + M'') + (1 - M'') \ln(1 - M'')] - J\frac{N}{2} (M' - M'')^2 - H\frac{N}{2} (M' + M''). \quad (5.59)$$

Portanto, se para um determinado par de valores de temperatura e campo magnético externo tivermos $F_{af} < F_{pm}$ o sistema estará na fase antiferromagnética, caso contrário, estará na fase paramagnética. As superfícies das funções F_{af} e F_{pm} em função da temperatura (T) e campo magnético (H) podem ser visualizadas na figura 4.

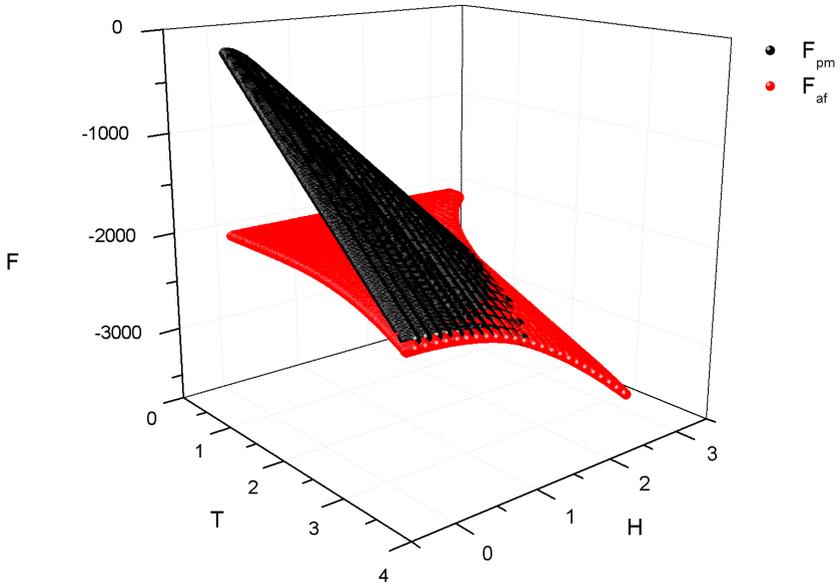


Figura 4 – Superfícies das funções F_{af} e F_{pm} em função da temperatura (T) e campo magnético (H) a partir da aproximação de campo médio via desigualdade de Bogoliubov. Funções F_{af} e F_{pm} são dadas pelas equações (5.56) e (5.59), respectivamente. Cortes das seções transversais, para T fixo, onde ocorre as transições de primeira e segunda ordem na figura 26.

6 MÉTODO DE MONTE CARLO

O método de Monte Carlo (MMC) é um método estatístico utilizado para realizar simulações numéricas de caráter estocástico, Markoviano, no qual a evolução dinâmica de um sistema, ou seja, a busca por novas configurações ocorre levando-se em conta apenas o estado anteriormente obtido e, desta forma, efeitos de memória não são considerados. Para entendermos melhor o MMC utilizamos conceitos da Mecânica Estatística de equilíbrio. De acordo com esses conceitos as propriedades físicas de sistemas em equilíbrio termodinâmico são obtidas a partir de uma distribuição de probabilidade $P(\mathbf{z})$, conhecida *a priori*, no qual \mathbf{z} representa estados microscópicos de equilíbrio do sistema. Portanto, dada uma propriedade genérica $f(\mathbf{z})$, isto é, uma função de estado, a média $\langle f \rangle$ é obtida através dos valores de $f(\mathbf{z})$ associados a cada um dos microestados \mathbf{z} :

$$\langle f \rangle = \sum_s f(\mathbf{z})P(\mathbf{z}), \quad (6.1)$$

onde

$$P(\mathbf{z}) = \frac{1}{Z}e^{-\beta\mathcal{H}(\mathbf{z})}, \quad (6.2)$$

e Z é a função de partição canônica de equilíbrio,

$$Z = \sum_{\mathbf{z}} e^{-\beta\mathcal{H}(\mathbf{z})}, \quad (6.3)$$

com $\beta = 1/k_B T$, sendo T a temperatura absoluta, k_B a constante de Boltzmann e \mathcal{H} a hamiltoniana do sistema.

No método de Monte Carlo são escolhidos, através de algoritmos específicos, aqueles microestados que são relevantes ao estado de equilíbrio, ou seja, microestados que são os mais prováveis. Neste caso, para cada microestado \mathbf{z}_i ($i = 1, 2, \dots, K$) é determinada a função de estado $f(\mathbf{z}_i)$, e o valor médio da função é determinado pela média aritmética destes valores. Assim, sendo K o número de microestados gerados, a média aritmética será

$$\langle f \rangle = \frac{1}{K} \sum_{i=1}^K f(\mathbf{z}_i). \quad (6.4)$$

Como em qualquer análise estatística, quanto maior for o número de microestados (configurações) gerados melhor será a estimativa da função de estado. Dentre as prescrições utilizadas para a obtenção dos microestados relevantes ao sistema podemos citar os algoritmos de Metropolis (METROPOLIS et al., 1953), Wang-Landau (WANG; LANDAU, 2001a, 2001b), Swendsen-Wang (SWENDSEN; WANG, 1987), Wolff (WOLFF, 1989), entre outros. Neste trabalho vamos nos ater aos algoritmos de Metropolis e Wang-Landau. A escolha do algoritmo de Metropolis se deve à sua simplicidade de implementação e baixo custo computacional. Quanto ao algoritmo de Wang-Landau o utilizamos devido à facilidade para se calcular a densidade de estados de modelos do tipo Ising. Nas seções 6.2 e 6.3 apresentamos os algoritmos de Metropolis e Wang-Landau, respectivamente.

6.1 TEOREMAS DE FLUTUAÇÃO E O MÉTODO DE MONTE CARLO

Na maioria das vezes, quando tratamos os sistemas físicos computacionalmente, algumas particularidades desses sistemas são perdidas; um exemplo disso, é que o tempo, ou o parâmetro externo associado ao sistema, não tem uma variação contínua, e sim discreta (JARZYNSKI, 1997b). Da mesma forma, as variáveis de estado, que também evoluem continuamente, necessitam ser discretizadas para que seja possível realizar as simulações computacionais. Por conta disso realizamos a seguinte discretização:

$$\mathbf{z}(t) \longrightarrow \mathbf{z}_0, \mathbf{z}_1, \dots, \mathbf{z}_\tau, \quad (6.5)$$

$$\lambda(t) \longrightarrow \lambda_0, \lambda_1, \dots, \lambda_\tau; \lambda_t = t/\tau. \quad (6.6)$$

O estado inicial \mathbf{z}_0 do espaço de fase segue uma distribuição canônica, no qual o valor inicial do parâmetro externo é $\lambda = 0$. As variações do parâmetro externo ocorrem de forma abrupta onde λ varia através de uma quantidade fixa $\delta\lambda = 1/\tau$. Como resultado, temos uma quantidade de trabalho $\delta W = \mathcal{H}_{\lambda_1}(\mathbf{z}_0) - \mathcal{H}_{\lambda_0}(\mathbf{z}_0)$ realizado sobre o sistema. Desta forma, o sistema salta para o próximo ponto do espaço de fase, \mathbf{z}_1 , gerado a partir de \mathbf{z}_0 , através de uma dinâmica de Monte Carlo apropriada sobre $\mathcal{H}_{\lambda_1}(\mathbf{z}_0)$, como pode ser observado na equação abaixo

$$\int \exp[-\beta\mathcal{H}_{\lambda_t}(\mathbf{z}_{t-1})]\mathcal{P}(\mathbf{z}_{t-1} \xrightarrow{\lambda_t} \mathbf{z}_t)d\mathbf{z}_{t-1} = \exp[-\beta\mathcal{H}_{\lambda_t}(\mathbf{z}_t)], \quad (6.7)$$

onde \mathcal{P} é a probabilidade de transição do estado \mathbf{z}_{t-1} para o estado \mathbf{z}_t para um determinado valor de λ . No entanto, a probabilidade de se obter uma determinada trajetória ($\mathbf{z}_0 \xrightarrow{\lambda_1} \mathbf{z}_1 \xrightarrow{\lambda_2} \dots \xrightarrow{\lambda_\tau} \mathbf{z}_\tau$) através de todo o processo é:

$$P(\mathbf{z}_0 \xrightarrow{\lambda_1} \mathbf{z}_1 \xrightarrow{\lambda_2} \dots \xrightarrow{\lambda_\tau} \mathbf{z}_\tau) = \frac{1}{Z_0} \exp[-\beta\mathcal{H}_{\lambda_0}(\mathbf{z}_0)]\mathcal{P}(\mathbf{z}_0 \xrightarrow{\lambda_1} \mathbf{z}_1) \dots \mathcal{P}(\mathbf{z}_{\tau-1} \xrightarrow{\lambda_\tau} \mathbf{z}_\tau). \quad (6.8)$$

Por outro lado, o trabalho total realizado sobre o sistema durante este processo discreto será:

$$W = \sum_{t=1}^{\tau} \delta W_t = \sum_{t=1}^{\tau} [\mathcal{H}_{\lambda_t}(\mathbf{z}_{t-1}) - \mathcal{H}_{\lambda_{t-1}}(\mathbf{z}_{t-1})]. \quad (6.9)$$

Combinando as equações (6.8) e (6.9) temos que

$$\begin{aligned} \overline{\exp(-\beta W)} &= \left[\prod_{t=0}^{\tau} \int d\mathbf{z}_t \right] \frac{1}{Z_0} \exp[-\beta\mathcal{H}_{\lambda_0}(\mathbf{z}_0)] \\ &\quad \exp[-\beta\delta W_1]\mathcal{P}(\mathbf{z}_0 \xrightarrow{\lambda_1} \mathbf{z}_1) \dots \\ &\quad \exp[-\beta\delta W_\tau]\mathcal{P}(\mathbf{z}_{\tau-1} \xrightarrow{\lambda_\tau} \mathbf{z}_\tau). \end{aligned} \quad (6.10)$$

Se combinarmos a $\exp[-\beta\delta W_1] = \exp(-\beta[\mathcal{H}_{\lambda_1}(\mathbf{z}_0) - \mathcal{H}_{\lambda_0}(\mathbf{z}_0)])$ com o termo $\exp[-\beta\mathcal{H}_{\lambda_0}(\mathbf{z}_0)]$, teremos a $\exp[-\beta\mathcal{H}_{\lambda_1}(\mathbf{z}_0)]$; assim, este termo e $\mathcal{P}(\mathbf{z}_0 \xrightarrow{\lambda_1} \mathbf{z}_1)$ serão os únicos termos que dependem de \mathbf{z}_0 . Desta forma, podemos separar a integral da equação (6.10) em

$$\int \exp[-\beta\mathcal{H}_{\lambda_1}(\mathbf{z}_0)]\mathcal{P}(\mathbf{z}_0 \xrightarrow{\lambda_1} \mathbf{z}_1)d\mathbf{z}_0 = \exp[-\beta\mathcal{H}_{\lambda_1}(\mathbf{z}_1, \lambda_1)], \quad (6.11)$$

quando usamos a equação (6.7). Tomando os devidos cuidados com as $(\tau + 1)$ integrais que são sucessivamente separadas, temos que a última delas se resume a

$$\overline{\exp(-\beta W)} = \frac{1}{Z_0} \int \exp[-\beta \mathcal{H}_{\lambda_\tau}(\mathbf{z}_\tau)] d\mathbf{z}_\tau = \frac{Z_\tau}{Z_0} = \exp(-\beta \Delta F). \quad (6.12)$$

Como podemos observar este resultado é o teorema da flutuação de Jarzynski. Para obtermos o limite quase-estático utilizamos um número de passos arbitrariamente grande, ou seja, $\tau \rightarrow \infty$.

Vamos agora pensar que podemos gerar um número infinito de trajetórias de Monte Carlo, cada qual com comprimento τ . Assim, para a implementação de cada procedimento, geramos aleatoriamente as condições iniciais do estado \mathbf{z}_0 e as sucessivas configurações resultantes da dinâmica. Assim, para cada realização, computamos o valor de W para cada trajetória através da equação (6.9), para depois fazermos a média no *ensemble* de $\exp(-\beta W)$, obtendo então o resultado esperado como mostra a equação (6.12). Como a trajetória gerada pelo método de Monte Carlo é uma cadeia de Markov, e o balanceamento detalhado é satisfeito, então temos as duas suposições respeitadas para que a equação (2.3) seja satisfeita.

6.2 ALGORITMO DE METROPOLIS

O algoritmo de Metropolis (METROPOLIS et al., 1953; NEWMAN; BARKEMA, 2001) é uma das técnicas mais utilizadas em simulações numéricas para a geração de microestados de sistemas físicos. De forma geral, esta técnica tenta buscar uma nova configuração, a partir da configuração atual, através da minimização da energia livre do sistema, via utilização do fator de Boltzmann. Ele é implementado seguindo uma cadeia Markoviana de processos. A fim de determinar explicitamente uma expressão para a taxa de transição entre dois microestados, definindo assim o processo relativo ao algoritmo de Metropolis, consideramos, inicialmente, a equação mestra:

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{z}, t)}{\partial t} = \sum_{\mathbf{z}' \neq \mathbf{z}} [\rho(\mathbf{z}', t) \mathcal{P}(\mathbf{z}' \rightarrow \mathbf{z}) - \rho(\mathbf{z}, t) \mathcal{P}(\mathbf{z} \rightarrow \mathbf{z}')], \quad (6.13)$$

onde $\rho(\mathbf{z}, t)$ é a probabilidade do sistema estar no estado \mathbf{z} no tempo t , $\mathcal{P}(\mathbf{z} \rightarrow \mathbf{z}')$ é a taxa de transição para o sistema sair do estado \mathbf{z} e entrar no estado \mathbf{z}' . A soma é realizada sobre todos os possíveis estados

\mathbf{z}' . Quando o sistema atinge o estado estacionário, o lado esquerdo da equação mestra se anula. Nesta situação, o lado direito da equação mestra também é nulo, e uma das possibilidades para que esta situação seja satisfeita é que cada termo da soma seja nulo. Portanto, esta condição leva a

$$\rho(\mathbf{z}, t)\mathcal{P}(\mathbf{z} \rightarrow \mathbf{z}') = \rho(\mathbf{z}', t)\mathcal{P}(\mathbf{z}' \rightarrow \mathbf{z}), \quad (6.14)$$

conhecida como condição do balanço detalhado. Podemos obter a razão entre as taxas de transição através do quociente entre as probabilidades de se encontrar o sistema nestes estados no instante de tempo t . Isto é:

$$\frac{\mathcal{P}(\mathbf{z} \rightarrow \mathbf{z}')}{\mathcal{P}(\mathbf{z}' \rightarrow \mathbf{z})} = \frac{\rho(\mathbf{z}', t)}{\rho(\mathbf{z}, t)}. \quad (6.15)$$

Entretanto, a probabilidade de se encontrar o sistema num dado estado \mathbf{z} no tempo t não é conhecida. Para remediar essa situação devemos nos lembrar de que esta razão também deve valer quando o sistema atinge o estado de equilíbrio e, neste caso, a probabilidade de se encontrar o sistema num dado estado é proporcional ao fator de Boltzmann. Portanto,

$$\frac{\mathcal{P}(\mathbf{z} \rightarrow \mathbf{z}')}{\mathcal{P}(\mathbf{z}' \rightarrow \mathbf{z})} = \frac{\rho^{eq}(\mathbf{z}')}{\rho^{eq}(\mathbf{z})} = \frac{e^{-\beta E(\mathbf{z}')}/Z}{e^{-\beta E(\mathbf{z})}/Z} = e^{-\beta \Delta E}, \quad (6.16)$$

onde $\rho^{eq}(\mathbf{z})$ é a probabilidade de se encontrar o sistema no estado \mathbf{z} no equilíbrio, e a razão entre as probabilidades depende somente da temperatura e da diferença de energia, $\Delta E = E(\mathbf{z}') - E(\mathbf{z})$, entre os dois microestados. Com isso, a escolha de uma expressão para a taxa de transição entre dois estados é apenas uma questão de conveniência, desde que a razão acima seja satisfeita. A proposta de Metropolis e colaboradores (TOMÉ; OLIVEIRA, 2001) é bastante simples e é dada por

$$\mathcal{P}(\mathbf{z} \rightarrow \mathbf{z}') = \tau_0 e^{-\beta \Delta E}, \quad \Delta E > 0, \quad (6.17)$$

$$\mathcal{P}(\mathbf{z} \rightarrow \mathbf{z}') = \tau_0, \quad \Delta E \leq 0, \quad (6.18)$$

onde τ_0 é o tempo necessário para se mudar o estado do sistema. Comumente ele é tomado igual a um, como utilizado neste trabalho.

6.3 ALGORITMO DE WANG-LANDAU

Diferentemente do algoritmo de Metropolis, onde em uma determinada temperatura é gerada uma distribuição canônica de estados, dada por $g(E)e^{-\beta E}$, o algoritmo de Wang-Landau (WANG; LANDAU, 2001a, 2001b; LANDAU; WANG; TSAI, 2008) nos dá uma estimativa da densidade de estados $g(E)$ com uma determinada precisão via uma caminhada aleatória; E é uma variável macroscópica do sistema, neste caso a energia, e posteriormente podemos acrescentar outras variáveis macroscópicas de interesse. No caso de sistemas magnéticos utilizamos a magnetização (M) quando há campo magnético no sistema. O algoritmo também é implementado via um processo de Markov.

Nesta tese estamos considerando essencialmente modelos do tipo Ising. Assim, podemos reescrever a hamiltoniana (5.4) na seguinte forma

$$\mathcal{H} = -JE - HM, \quad (6.19)$$

onde a interação de troca J é a mesma para todos os pares de spins, e o campo magnético é uniforme. As variáveis macroscópicas do sistema são $E = \sum_{i,j} s_i s_j$ e $M = \sum_i s_i$, e assim a densidade de estados pode ser caracterizada por duas variáveis macroscópicas $g(E, M)$.

O algoritmo de Wang-Landau consiste na realização de uma caminhada aleatória no espaço definido pela energia (E) e magnetização (M) com probabilidade proporcional ao inverso da densidade de estados $1/g(E, M)$. Nesta situação, um histograma $h(E, M)$ no plano (E, M) é gerado. Para produzirmos a melhor estimativa para a densidade de estados construímos um histograma plano para todos os estados de energia e magnetização acessíveis ao sistema.

No início da caminhada aleatória a densidade de estados não é conhecida, e como nenhum valor de E e de M foi visitado, o histograma é zerado. Por isso, atribuímos, para todos os valores de energia E e magnetização M , os valores $g(E, M) = 1$ e $h(E, M) = 0$. Após isso, é iniciada a caminhada aleatória no espaço das energias e magnetizações, mudando-se aleatoriamente o estado dos spins. Neste caso, a energia do sistema pode variar no intervalo desde E_1 até E_2 , e a magnetização desde M_1 até M_2 ao se variar o estado de um dado spin. Assim, a probabilidade de transição do microestado com (E_1, M_1) para o microestado com (E_2, M_2) é dada por:

$$\mathcal{P}[(E_1, M_1) \rightarrow (E_2, M_2)] = \min \left[\frac{g(E_1, M_1)}{g(E_2, M_2)}, 1 \right]. \quad (6.20)$$

Toda vez que um determinado par de valores de energia E e magnetização M é visitado, nós atualizamos a correspondente densidade de estados por um fator multiplicativo, chamado de fator de modificação f , isto é: $g(E, M) \rightarrow g(E, M) * f$. O fator de modificação inicial é usualmente tomado como sendo $f = f_0 = e^1 = 2,71828\dots$, pois tal valor permite alcançar todos os valores de energia e magnetização rapidamente, mesmo para sistemas relativamente grandes. Simultaneamente, modificamos o valor do histograma de $h(E, M) \rightarrow h(E, M) + 1$. Continuamos a realizar este processo até que o histograma de $h(E, M)$ se torne plano; quando atingimos essa situação, a densidade de estados converge para o seu melhor valor com uma precisão proporcional a $\ln(f)$.

Após o histograma se tornar plano, tomamos $h(E, M) = 0$ para todo par de valores de E e de M , mas agora o fator de modificação é alterado para o valor $f_1 = \sqrt{f_0}$ (a função f decai monotonicamente a 1). Novamente realizamos as caminhadas aleatórias até que o histograma fique novamente plano. O procedimento é repetido com o fator de modificação obedecendo a função $f_i = \sqrt{f_{i-1}}$. O número de passos de Monte Carlo (MCs) necessário para um determinado valor de f aumenta para cada nova atualização. Para a simulação terminar é necessário determinar um f_{final} ; assim quando $f < f_{final}$ a simulação é interrompida (foi escolhido o valor $f_{final} = \exp(10^{-8}) \simeq 1,00000001$). Fica evidente que o fator de modificação f é o parâmetro de controle da precisão da densidade de estados durante a simulação, e como já dissemos anteriormente, ele determina a quantidade de MCs para toda a simulação. Como estamos tratando de simulações é natural de se esperar que a obtenção de um histograma completamente plano é impossível. Por isso fazemos médias de $h(E, M)$ para todos os pares de valores de E e M , obtendo $\langle h(E, M) \rangle$. Como critério para aceitar se o histograma pode ser considerado plano, verificamos se todos os valores de $h(E, M)$ são maiores que $0.8 * \langle h(E, M) \rangle$.

Um ponto importante a salientar é que durante a caminhada aleatória, ou mais especificamente nos seus estágios iniciais, o algoritmo não satisfaz o balanço detalhado, pois a densidade de estados é modificada constantemente durante a caminhada aleatória no plano energia versus magnetização. No entanto, após muitas iterações o fator de modificação vai se aproximando de 1 e a densidade de estados converge

para seu melhor valor. Portanto, a partir da equação (6.20) temos

$$\frac{1}{g(E_1, M_1)} \mathcal{P}[(E_1, M_1) \rightarrow (E_2, M_2)] = \frac{1}{g(E_2, M_2)} \mathcal{P}[(E_2, M_2) \rightarrow (E_1, M_1)], \quad (6.21)$$

onde $1/g(E_1, M_1)$ é a probabilidade do sistema estar no nível (E_1, M_1) e $\mathcal{P}[(E_1, M_1) \rightarrow (E_2, M_2)]$ é a probabilidade de transição do nível (E_1, M_1) para o nível (E_2, M_2) na caminhada aleatória. Assim podemos concluir que o balanço detalhado é satisfeito com uma precisão proporcional a $\ln(f)$.

Após determinarmos o valor da densidade de estados algumas informações podem ser extraídas. Em primeiro lugar podemos calcular a densidade de probabilidade canônica do sistema:

$$\rho(E, M) = \frac{g(E, M)e^{\beta(JE+HM)}}{Z}, \quad (6.22)$$

onde $Z = \sum_{E, M} g(E, M)e^{\beta(JE+HM)}$ é a função de partição do modelo e, conseqüentemente, podemos obter a energia livre do sistema,

$$F(\beta, J, H) = -\frac{1}{\beta} \ln(Z) = -\frac{1}{\beta} \ln \left(\sum_{E, M} g(E, M)e^{\beta(JE+HM)} \right). \quad (6.23)$$

Portanto, podemos fazer uma comparação da diferença de energia livre entre dois estados com a equação de Jarzynski (2.3). Outras grandezas podem ser obtidas, como por exemplo, $\langle E \rangle$ e $\langle M \rangle$, valores médios da energia e magnetização, respectivamente. Flutuações nessas grandezas também são frequentemente calculadas, como a suscetibilidade e o calor específico. Trabalhos recentes têm sido considerados com o objetivo de melhorar a eficiência computacional (LANDAU; WANG; TSAI, 2008; TSAI; WANG; LANDAU, 2006, 2007; CUNHA-NETTO et al., 2008) e a sua precisão (CUNHA-NETTO et al., 2008; CAPARICA; CUNHA-NETTO, 2012). Na figura 5 é possível observarmos um exemplo do cálculo de $g(E, M)$ para o modelo de Ising unidimensional de tamanho de rede $L = 128$.

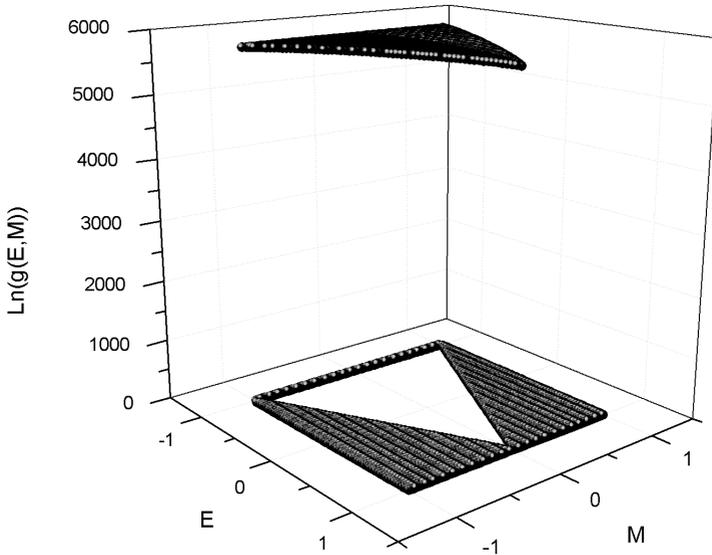


Figura 5 – Superfície de $\ln g(E, M)$ em função da magnetização M e da energia de troca E para o modelo de Ising unidimensional de tamanho de rede $L = 128$, para $f_{final} = \exp(10^{-8})$ e condição de planicidade do histograma de 80%. Pontos onde $\ln g(E, M) = 0,0$ são estados inacessíveis ao sistema, ou seja, os pontos fora do triângulo branco.

6.4 INTEGRAÇÃO TERMODINÂMICA

Quando tratamos do modelo de Ising em duas dimensões na presença de um campo magnético, a solução analítica para a energia livre do sistema não é possível. Por esta razão, temos de recorrer a outros métodos numéricos para calcular a energia livre aproximada a fim de compararmos com as dinâmicas de não equilíbrio, e uma destes métodos numéricos é o da integração termodinâmica (FRENKEL; SMITH, 2002).

Como sabemos que

$$Z_\lambda(\beta) = \int \exp[-\beta\mathcal{H}_\lambda(\mathbf{z})] d\mathbf{z}, \quad (6.24)$$

$$F_\lambda(\beta) = -\frac{1}{\beta} \ln Z_\lambda(\beta), \quad (6.25)$$

então, se derivarmos a energia livre com relação ao parâmetro de trabalho externo λ e manter as demais variáveis do sistema como constantes (temperatura β^{-1} e número de partículas N) temos que:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)_{\beta, N} &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_\lambda(\beta)}{\partial \lambda}, \\ \left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)_{\beta, N} &= -\frac{1}{\beta Z_\lambda(\beta)} \frac{\partial Z_\lambda(\beta)}{\partial \lambda}, \\ \left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)_{\beta, N} &= -\frac{1}{\beta} \frac{\int (-\beta \frac{\partial \mathcal{H}_\lambda}{\partial \lambda}) \exp[-\beta\mathcal{H}_\lambda(\mathbf{z})] d\mathbf{z}}{\int \exp[-\beta\mathcal{H}_\lambda(\mathbf{z})] d\mathbf{z}}, \\ \left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)_{\beta, N} &= \frac{\int (\frac{\partial \mathcal{H}_\lambda}{\partial \lambda}) \exp[-\beta\mathcal{H}_\lambda(\mathbf{z})] d\mathbf{z}}{\int \exp[-\beta\mathcal{H}_\lambda(\mathbf{z})] d\mathbf{z}}, \\ \left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)_{\beta, N} &= \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}_\lambda}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda, \end{aligned} \quad (6.26)$$

sendo que a média é para λ fixo, portanto, no equilíbrio.

Para encontrarmos o valor da diferença de energia livre para dois valores de λ , basta integrar ambos os lados da equação (6.26) em λ , sendo que os valores inicial e final são $\lambda_i = 0$ e $\lambda_f = 1$, respectivamente. Assim, temos que:

$$\Delta F = \int_0^1 \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}_\lambda}{\partial \lambda} \right\rangle_{eq} d\lambda, \quad (6.27)$$

onde \mathcal{H}_λ é a Hamiltoniana do sistema parametrizada por λ e $\langle \dots \rangle_{eq}$ representa a média no equilíbrio para um sistema correspondente a um λ fixo.

Para o modelo de Ising bidimensional a Hamiltoniana é dada por

$$\mathcal{H}_\lambda = - \sum_{i,j} J_{ij} s_i s_j - (H_0 + \lambda \Delta H) \sum_i s_i, \quad (6.28)$$

onde H_0 é o valor do campo magnético inicial. Substituindo a equação (6.28) na equação (6.27) e aplicando a regra do trapézio como método de integração numérica (SCHERER, 2010) obtemos a seguinte expressão:

$$\Delta F = -\Delta H \left[\frac{1}{2} \left(\langle M(H_0) \rangle_{eq} + \langle M(H_n) \rangle_{eq} \right) + \sum_{k=1}^{m-1} \langle M(H_k) \rangle_{eq} \right], \quad (6.29)$$

onde m é o número de passos intermediários usados para o cálculo da integral e H_k são os valores do campo magnético intermediário, ou seja, $H_k = H_0 + k\Delta H$, onde $\Delta H = (H_n - H_0)/m$, e $\langle M(H_k) \rangle_{eq}$ é a magnetização de equilíbrio com o campo magnético fixado em H_k .

As médias das magnetizações são calculadas pelo método de Monte Carlo via algoritmo de Metropolis. Entretanto, é mais conveniente utilizar o algoritmo de Wang-Landau no modelo de Ising unidimensional para o cálculo do atraso (At).

7 RESULTADOS

Neste capítulo apresentamos os resultados numéricos obtidos para os modelos apresentados no capítulo 5. Começamos nossa análise pelo modelo de Ising unidimensional, onde verificamos a consistência dos teoremas de Jarzynski e Crooks, e mostramos que o atraso cresce com o aumento da taxa de varredura do parâmetro λ . Em seguida, consideramos o modelo de Ising unidimensional, compressível, na presença de um campo magnético externo. Neste caso investigamos o teorema de Jarzynski, considerando dois parâmetros de trabalho independentes na evolução do sistema. Apresentamos também os resultados relativos aos teoremas de flutuação quando cruzamos uma transição de fase. Para isso, estudamos um modelo de Ising em duas dimensões com interações do tipo ferro- e antiferromagnéticas numa rede quadrada na presença de um campo magnético externo, o chamado modelo de Ising metamagnético.

7.1 TEOREMAS DE FLUTUAÇÃO E O MODELO DE ISING UNIDIMENSIONAL

A transição de fase ordem/desordem do modelo de Ising 1d ocorre na temperatura $T = 0,0$. Assim para qualquer temperatura acima de zero não teremos problema algum com uma transição de fase. Por isso, escolhemos alguns valores apropriados para os parâmetros do modelo, como por exemplo, o valor do acoplamento de troca $J = \pm 1,0$, a temperatura $T = 1$ ($\beta^{-1} = 1,0$) e o campo magnético (parâmetro externo λ) variando desde $H = 0,0$ até $H = 1,0$ para vários tamanhos de rede. Para tais valores é interessante observar a irreversibilidade do modelo através das curvas de magnetização por partícula (m) versus campo magnético (H), onde notamos o fenômeno de histerese, como vemos na figura 6.

Para se determinar a diferença de energia livre, via teorema da flutuação de Jarzynski, é necessário calcular o trabalho realizado sobre o sistema, sendo que o trabalho no i -ésimo intervalo de campo é calculado a partir da variação ΔH e do valor da magnetização correspondente ao campo no início deste i -ésimo passo. Para que este cálculo se aproxime do valor exato temos duas abordagens possíveis:

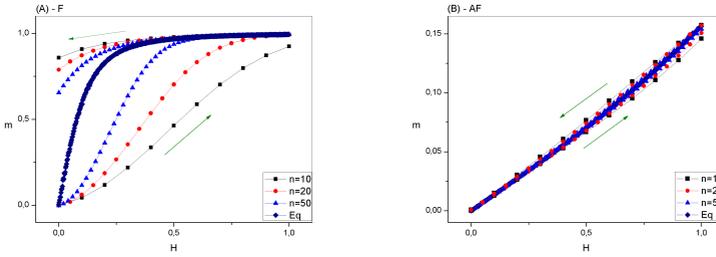


Figura 6 – Simulação de Monte Carlo para o modelo de Ising unidimensional ferromagnético (A) e antiferromagnético (B). Curvas de histerese da magnetização por partícula (m) \times campo magnético (H), com H variando desde 0,0 até 1,0. A variação do campo é $\Delta H = (H_{max} - H_{min})/n$, sendo $1/n$ a taxa de varredura do campo. Se n é muito grande obtemos a curva de equilíbrio do modelo representada pelo rótulo (Eq). Setas verdes indicam os sentidos de varredura do campo. Temos $|J| = 1, 0$, $\beta^{-1} = 1, 0$ e $L = 128$.

ou aumentamos o número de passos (consequentemente ΔH diminui), ou aumentamos o número de amostras para que possa realizar o cálculo com a melhor estatística possível. A variação escolhida para ΔH foi feita de forma linear. Os cálculos foram realizados para $n = \{1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000\}$ passos. Quanto maior for o número de intervalos menor será a variação entre os passos de campo. Portanto, se tivéssemos infinitos passos, apenas uma simples variação do campo magnético nos forneceria o valor exato da energia livre por tratar-se de um processo quase-estático.

Para este sistema realizamos simulações de Monte Carlo usando cadeias de spins de tamanhos $L = 32, 64, 128$ e 256 . Para a realização do cálculo do trabalho no sentido pra frente (*Forward*), variamos o parâmetro externo do modelo (campo magnético H) desde o valor inicial $H_i = 0,0$ até o valor final $H_f = 1,0$, e para o cálculo do trabalho no sentido reverso (*Reverse*) o parâmetro externo varia desde $H_i = 1,0$ até $H_f = 0,0$. Tais variações foram realizadas de forma rápida, por exemplo, para $n = 1$ ($\Delta H = 1$), e de forma lenta com $n = 1000$ ($\Delta H = 0,001$). Isto é utilizado para demonstrar que a igualdade de Jarzynski (equação 2.3) não depende da dinâmica imposta ao sistema em estudo. Nas simulações de Monte Carlo realizamos apenas um passo de Monte Carlo para cada variação de campo. A determinação do trabalho quando o campo é crescente (*Forward*) foi realizado da seguinte

maneira: (HÍJAR; QUINTANA-H; SUTMANN, 2007)

$$W^F = -\Delta H \sum_{i=0}^{n-1} M_i^F, \quad (7.1)$$

e para o processo reverso (*Reverse*), ou seja, quando o campo é invertido,

$$W^R = +\Delta H \sum_{i=0}^{n-1} M_i^R, \quad (7.2)$$

onde M_i é a magnetização total no i -ésimo passo, ou seja, a soma sobre todas as variáveis de spin na cadeia ($M_i = \sum_j s_j^i$). Realizamos os cálculos para sistemas ferromagnéticos (F) $J = 1, 0$ e antiferromagnéticos (AF) $J = -1, 0$. Pelo teorema de Jarzynski os pontos iniciais de qualquer dinâmica devem ser de equilíbrio e, por isso, utilizamos 2^{10} passos de Monte Carlo para termalizar o sistema. Em cada processo dinâmico utilizamos um total de 2^8 passos de Monte Carlo, além de considerarmos um número de 2^{25} amostras para $n = \{1, 2, 5, 10, 20\}$, de 2^{24} amostras para $n = \{50, 100, 200\}$ e de 2^{23} amostras para $n = \{500, 1000\}$ para se obter uma boa estatística no cálculo do trabalho. Tais valores foram escolhidos pois quanto mais rápido for o processo dinâmico é necessário um número maior de amostras. Utilizamos a prescrição de Metropolis para descrever a dinâmica estocástica dos spins na cadeia (METROPOLIS et al., 1953; NEWMAN; BARKEMA, 2001).

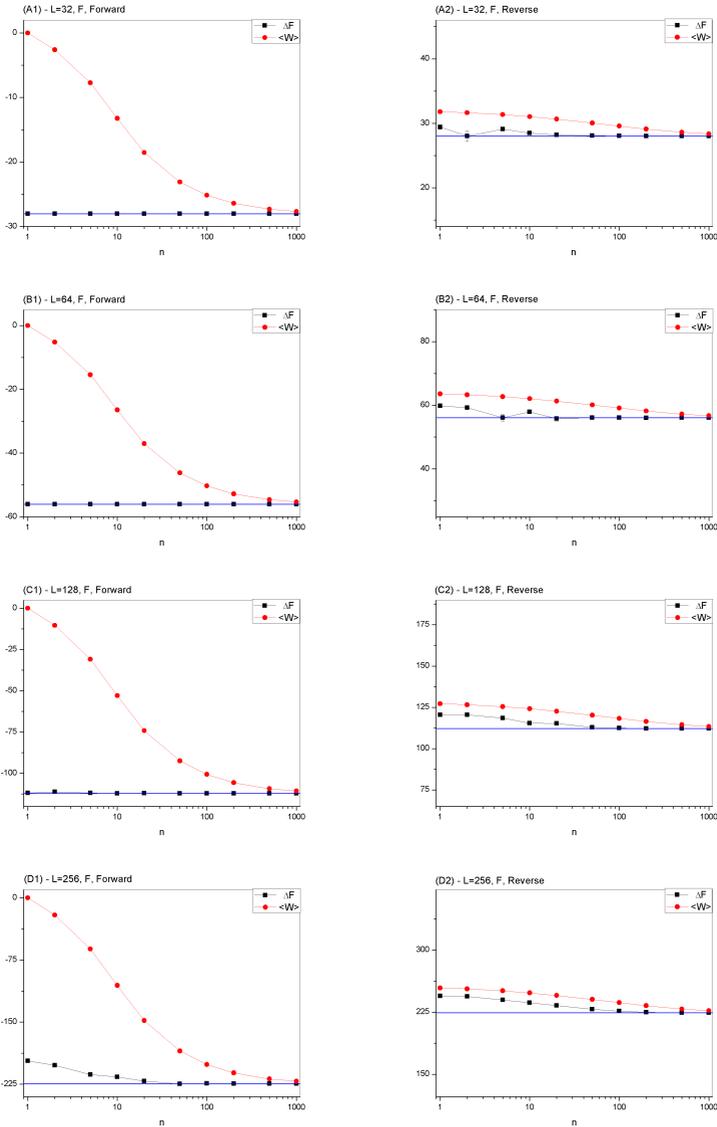


Figura 7 – Simulação de Monte Carlo para sistemas Ferromagnéticos (F) para calcular a diferença de energia livre (ΔF), e o valor médio do trabalho total realizado sobre o sistema ($\langle W \rangle$), para vários tamanhos de rede, com $|J| = 1, 0$ e $\beta^{-1} = 1, 0$. A linha em azul em cada gráfico representa o valor da diferença de energia livre calculada exatamente utilizando-se a equação (5.13). As barras de erro são menores que os pontos.

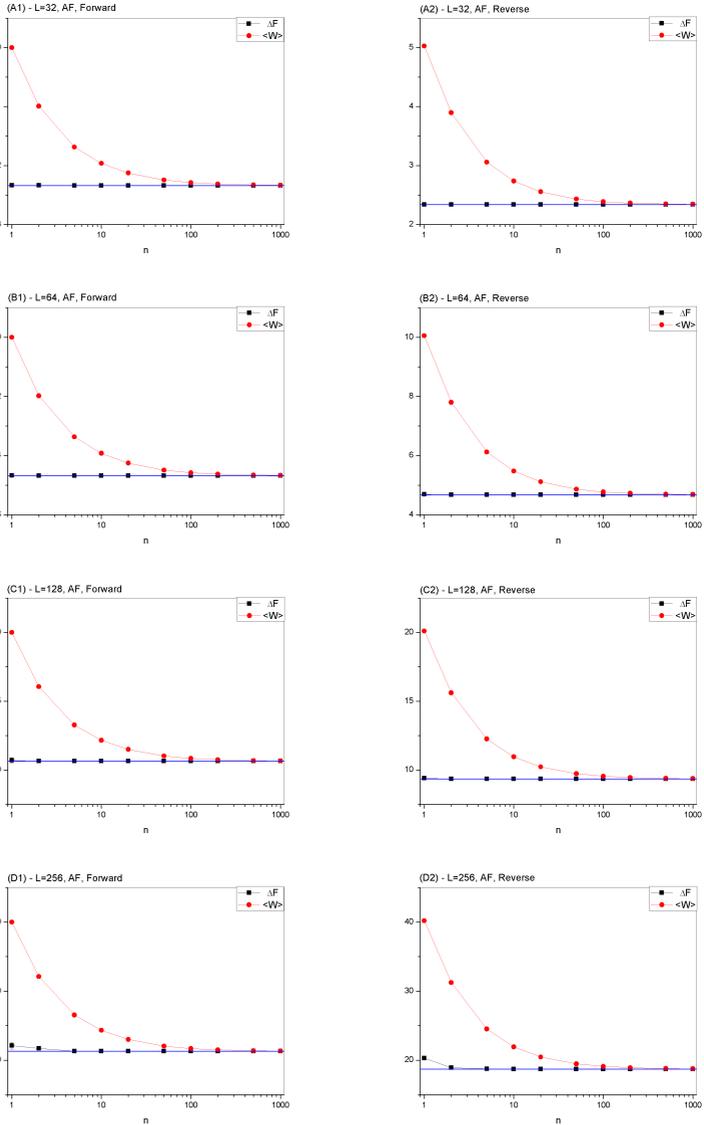


Figura 8 – Simulação de Monte Carlo para sistemas Antiferromagnéticos (AF) para calcular a diferença de energia livre (ΔF), e o valor médio do trabalho total realizado sobre o sistema ($\langle W \rangle$), para vários tamanhos de rede, com $|J| = 1, 0$ e $\beta^{-1} = 1, 0$. A linha em azul em cada gráfico representa o valor da diferença de energia livre calculada exatamente utilizando-se a equação (5.13). As barras de erro são menores que os pontos.

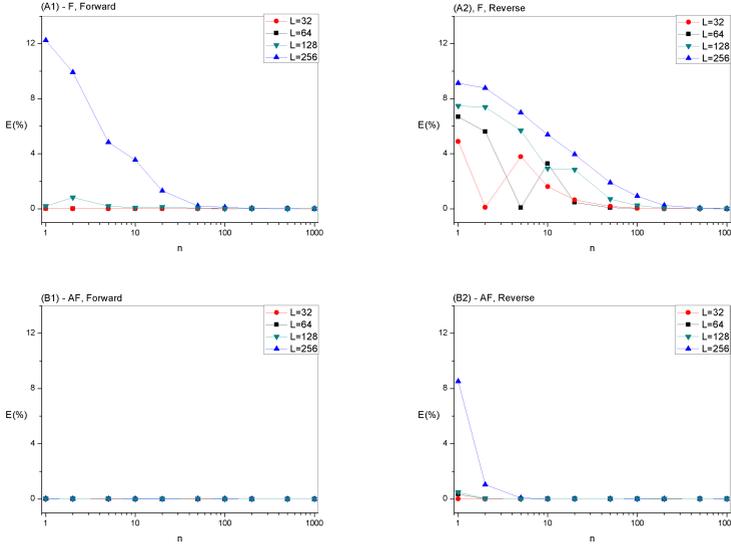


Figura 9 – Erro relativo da diferença de energia livre via igualdade de Jarzynski com relação à diferença de energia livre calculada exatamente utilizando-se a equação (5.13) para vários tamanhos de rede, com $|J| = 1, 0$ e $\beta^{-1} = 1, 0$.

Nas figuras 7 e 8 podemos observar os valores da energia livre calculados via igualdade de Jarzynski, a média do trabalho total, e o valor exato da energia livre do modelo de Ising unidimensional. As grandezas representadas no eixo vertical estão indicadas nas legendas das figuras, e as escalas utilizadas nos cálculos de *forward* e *reverse* são as mesmas para efeito de comparação. Para as mesmas figuras, observamos que a segunda lei da Termodinâmica é respeitada em ambos os casos, isto é $\langle W \rangle \geq \Delta F$. Para efeito de comparação entre os diferentes tamanhos de rede observemos a figura 9, no qual calculamos o erro relativo da seguinte forma:

$$E(\%) = \left| \frac{\Delta F_{\text{Jarzynski}} - \Delta F_{\text{exato}}}{\Delta F_{\text{exato}}} \right| 100\%. \quad (7.3)$$

É possível notar que para sistemas com tamanhos $L = \{32, 64, 128\}$ os valores da diferença de energia livre são muito próximas daquelas calculas exatamente, através do uso da equação (5.13), quando temos a variação do campo no sentido *forward*. No entanto, para o caso

L	ΔF (F)	Δf (F)	ΔF (AF)	Δf (AF)
8	-6,900176377	-0,8625220471	-0,511901435	-0,06398767931
16	-14,00207362	-0,8751296012	-1,157649265	-0,07235307907
32	-28,02944209	-0,8759200652	-2,338124126	-0,07306637893
64	-56,05921235	-0,8759251930	-4,676573377	-0,07307145904
128	-112,1184248	-0,8759251935	-9,353146807	-0,07307145943
256	-224,2368495	-0,8759251935	-18,70629361	-0,07307145943
∞	—	-0,8759251935	—	-0,07307145943

Tabela 1 – Valores da diferença de energia livre calculada exatamente utilizando-se a equação (5.13) e da energia livre por partícula para sistemas do tipo ferromagnético (F) e antiferromagnético (AF) de diferentes tamanhos de rede. $L = \infty$ representa o limite termodinâmico. Utilizamos $|J| = 1, 0$ e $\beta^{-1} = 1, 0$.

reverse esse erro aumenta com a diminuição de n , pois para este cálculo apenas alguns valores de trabalho são relevantes, ou seja, há uma maior probabilidade de ocorrência destes valores, como mostra a figura 10. Para redes grandes, como por exemplo, $L = 256$, este erro se acentua para os dois sentidos de variação do campo. Uma possível explicação para isto é que o número de estados do sistema é igual a 2^L e, por isso, o número de amostras utilizadas é pequeno frente ao número de estados acessíveis ao sistema. Outro ponto que vale a pena salientar é que o erro relativo para sistemas antiferromagnéticos é sempre menor que para o correspondente caso ferromagnético. Observando a figura 6 vemos que para o sistema ferromagnético a largura das curvas histerese é maior que para o caso antiferromagnético, mostrando que sistemas ferromagnéticos vão para fora do equilíbrio com mais facilidade; tal fato contribui para o aumento deste erro e, conseqüentemente, para o atraso (Δt), como veremos a seguir.

Um comportamento interessante se obtém a partir das curvas de distribuição de probabilidade do trabalho, como vemos na figura 10, na qual as densidades de probabilidade $\rho(W)$ são calculadas via método do histograma (NEWMAN; BARKEMA, 2001; FERRENBURG; SWENDSEN, 1988), e onde apresentamos resultados apenas para o tamanho de rede $L = 128$, para os casos ferromagnético e antiferromagnético, e curvas *forward* e *reverse*. Tal escolha foi feita, pois a partir de $L = 128$ a diferença entre os valores da energia livre por partícula, isto é, $\Delta f = \Delta F/L$, é muito próxima do limite termodinâmico para os sistemas do tipo ferromagnético (F) e antiferromagnético (AF) como mostra a tabela 1 e o erro $E(\%)$ é pequeno.

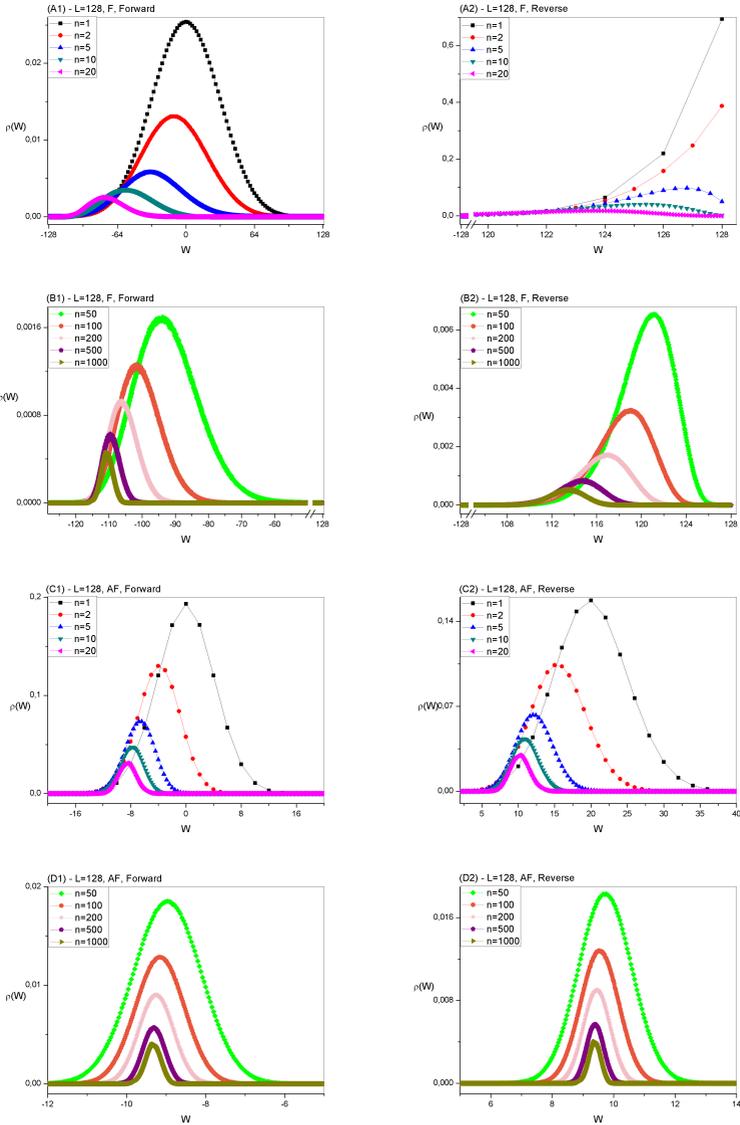


Figura 10 – Densidade de probabilidade do trabalho ($\rho(W)$) \times trabalho realizado sobre o sistema (W), para os sistemas ferromagnético (F) e antiferromagnético (AF), nos casos *Forward* e *Reverse*, com $L = 128$, $|J| = 1, 0$ e $\beta^{-1} = 1, 0$.

Para todas as curvas apresentadas na figura 10 temos um comportamento bem definido da densidade de probabilidade com exceção das curvas da figura 10(A2), onde para valores de n muito pequenos as curvas não são bem comportadas, dificultando a convergência para o valor exato da diferença de energia livre. Podemos aplicar o teorema de flutuação de Crooks, obtendo dessa forma informações acerca do trabalho dissipado e, conseqüentemente, da diferença de energia livre utilizando a equação (2.4).

Nas figuras 9(A1) e 9(A2), que representam o sistema ferromagnético, notamos que o caso *Reverse* apresenta um erro maior que no caso *Forward*. Para explicar este fato é necessário observar o comportamento do atraso com relação ao campo magnético (H) para tais sistemas. É possível observar uma tendência do atraso diminuir próximo de $H = 1,0$ para o caso *Forward* e uma tendência do seu valor aumentar perto de $H = 0,0$ para o caso *Reverse*, que são os respectivos pontos finais do parâmetro externo. Esta tendência implica em um maior erro relativo para o cálculo da diferença de energia livre no caso *Reverso*, como é observado na figura 11.

Para o sistema antiferromagnético observamos que o valor do atraso, visto na figura 12, é muito menor se comparado ao caso ferromagnético nos dois sentidos do campo, motivo pelo qual o erro relativo também é menor.

Para o cálculo do atraso foi utilizado o método do histograma (NEWMAN; BARKEMA, 2001; FERRENBURG; SWENDSEN, 1988) para se determinar as distribuições de probabilidade de não equilíbrio. Já as distribuições de equilíbrio foram obtidas através do emprego do algoritmo de Wang-Landau (WANG; LANDAU, 2001a, 2001b; LANDAU; WANG; TSAI, 2008). Outro ponto que deve ser mencionado é que para os valores de $n = \{1, 2, 5, 10, 20\}$ foram considerados todos os valores do campo magnético, porém, por razões computacionais, para os casos $n = \{50, 100, 200, 500, 1000\}$ tomamos valores de campo a cada $\Delta H = 0,05$, de forma que as curvas apresentam o mesmo número de pontos que para $n = \{20\}$.

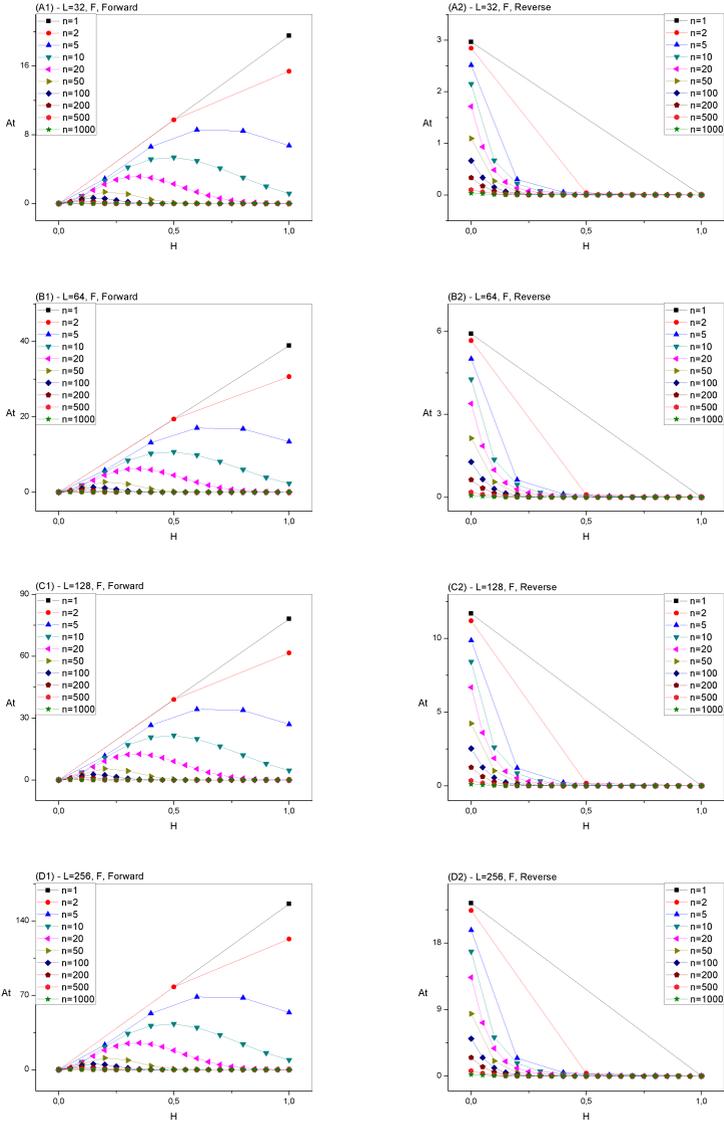


Figura 11 – Curvas do atraso para sistemas Ferromagnéticos (F), para diferentes tamanhos de rede, usando $|J| = 1, 0$ e $\beta^{-1} = 1, 0$.

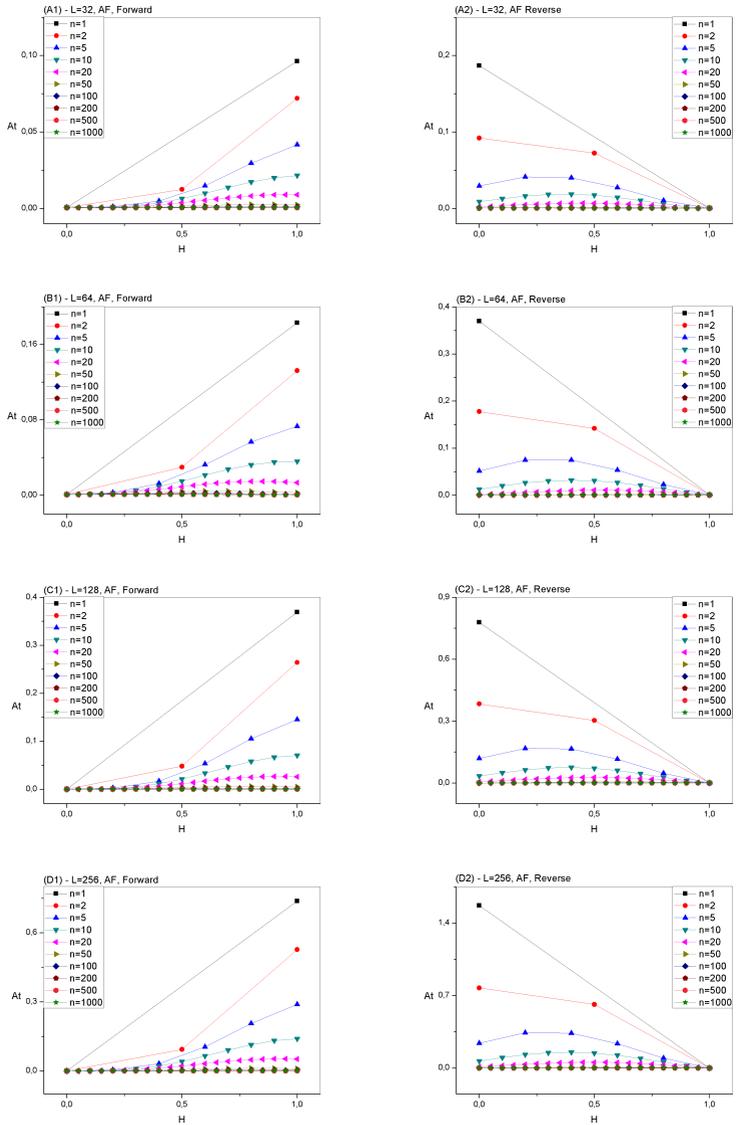


Figura 12 – Curvas do atraso para sistemas Antiferromagnéticos (AF), para diferentes tamanhos de rede, usando $|J| = 1, 0$ e $\beta^{-1} = 1, 0$.

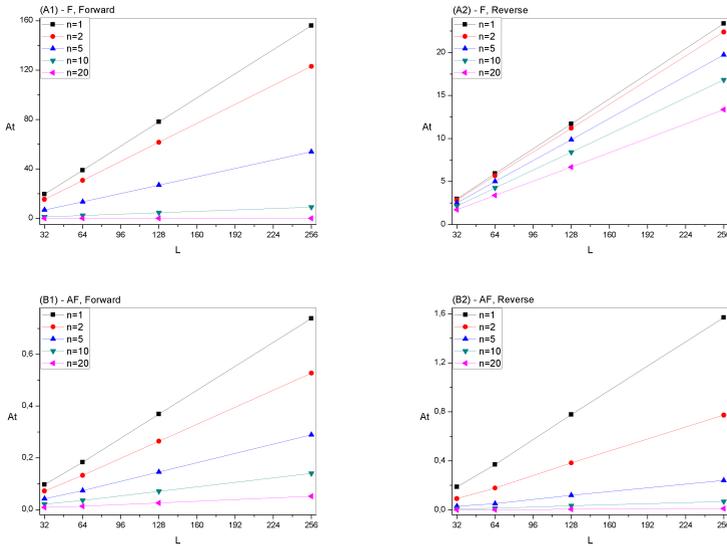


Figura 13 – Curvas de atraso (At) versus L para sistemas ferromagnéticos (F) e antiferromagnéticos (AF), para $H = 1, 0$ no caso *forward* e $H = 0, 0$ no caso *reverse*. Utilizamos $|J| = 1, 0$ e $\beta^{-1} = 1, 0$.

Para analisarmos o efeito do tamanho da rede nos valores obtidos para o atraso, consideramos os dados das figuras 11 e 12 para diferentes tamanhos de rede tomando os valores do atraso para os seus respectivos valores finais de campo para cada uma das dinâmicas, ou seja, $H = 1, 0$ para o caso *forward* e $H = 0, 0$ para o caso *reverse*. Notamos que o atraso (At) pode ser escrito na seguinte forma

$$At = L \times f(n), \quad (7.4)$$

e, que para cada valor de n fixo, temos um comportamento linear com relação a L . A inclinação $f(n)$ é determinada pela forma como se realiza o protocolo de variação do parâmetro externo (H). Utilizamos um protocolo linear em n para as variações do campo magnético. Como era de se esperar $f(n)$ é uma função decrescente de n . Nas figuras apresentadas mostramos apenas os resultados para $n = \{1, 2, 5, 10, 20\}$, porém esse comportamento continua válido para valores quaisquer de n .

Além do cálculo do atraso ser importante para uma melhor compreensão acerca dos teoremas de flutuação, é necessário observar se

o cálculo do atraso, a partir de variáveis macroscópicas, obedece as premissas iniciais, isto é $\langle W_{diss} \rangle \geq \beta^{-1}(At)$. Novamente, consideramos apenas uma rede de tamanho $L = 128$ para exemplificar esses resultados (Ver figuras 14 e 15). Notamos que, para todos os valores considerados de campo magnético, o valor médio do trabalho dissipado ($\langle \tilde{W}_{diss} \rangle = \langle W \rangle - \Delta F$) é sempre maior que o valor do atraso, já que $\beta^{-1} = 1,0$. Com o objetivo de diminuir o erro no cálculo da média do trabalho dissipado, utilizamos o valor da diferença de energia livre exata dada pela equação (5.13). Observamos que a desigualdade é respeitada sempre, o que confirma a consistência e validade dos teoremas de flutuação.

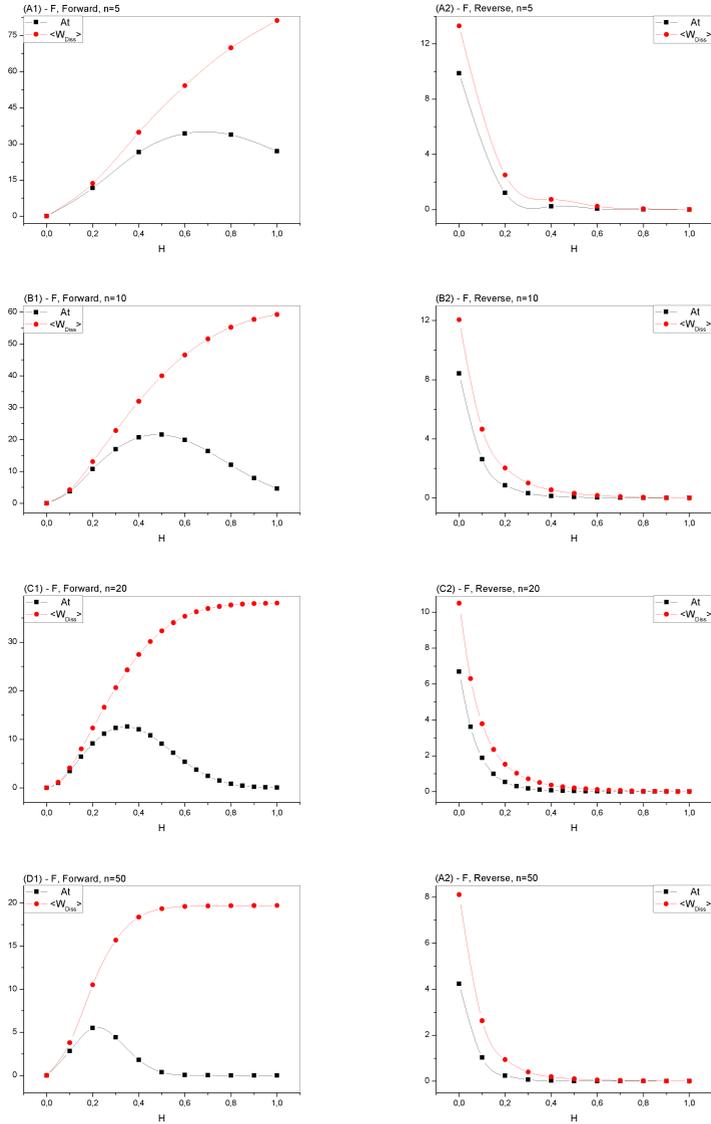


Figura 14 – Curvas de atraso e do valor médio do trabalho dissipado para os diferentes protocolos (n) utilizados para a variação do campo magnético (H) para sistemas ferromagnéticos (F), onde $L = 128$, $|J| = 1,0$ e $\beta^{-1} = 1,0$.

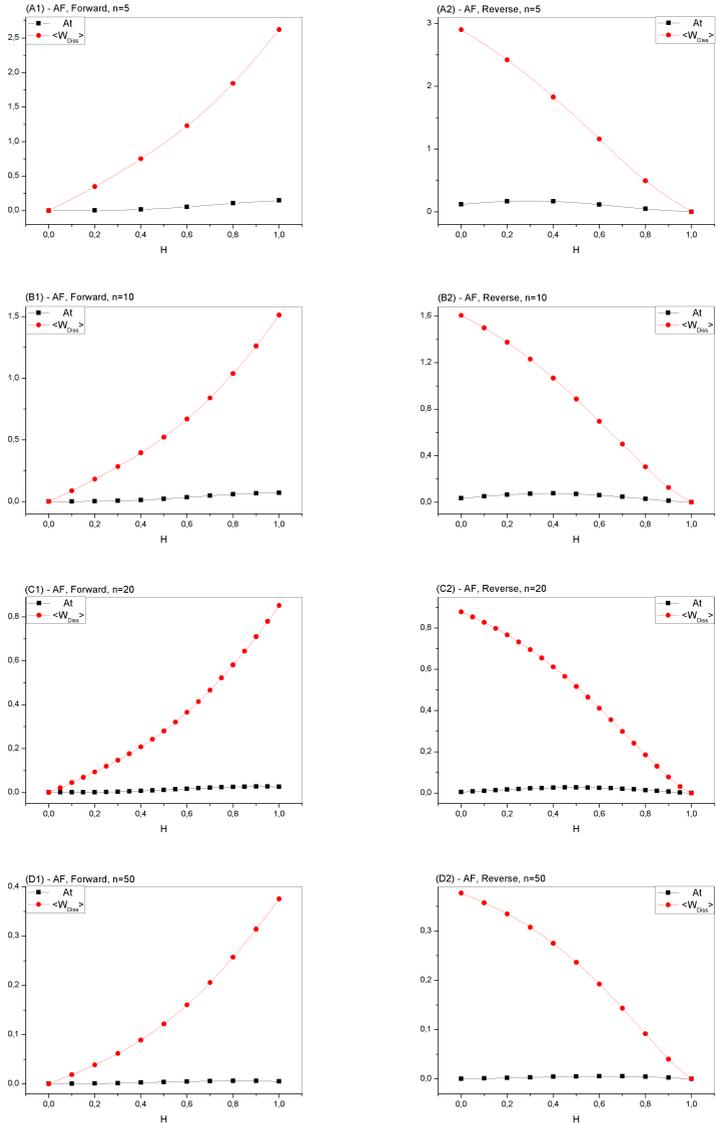


Figura 15 – Curvas de atraso e do valor médio do trabalho dissipado para os diferentes protocolos (n) utilizados para a variação do campo magnético (H) para sistemas antiferromagnéticos (AF), onde $L = 128$, $|J| = 1, 0$ e $\beta^{-1} = 1, 0$.

7.2 TEOREMAS DE FLUTUAÇÃO COM DOIS PARÂMETROS INDEPENDENTES

Como mostramos na seção 3.1 é possível generalizar a igualdade de Jarzynski para mais de um parâmetro externo de trabalho. Para confirmar numericamente nossa proposta de generalização do teorema, utilizamos o modelo descrito na seção 5.2.2 no qual a expressão da energia livre é dependente de uma série de variáveis como a massa das

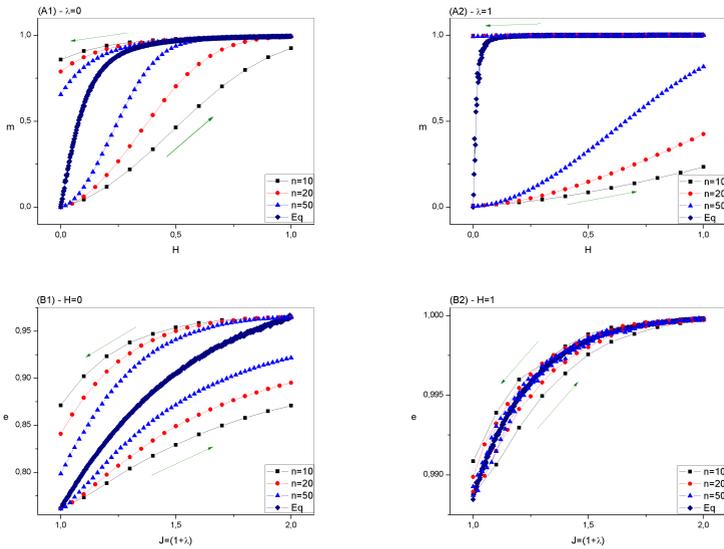


Figura 16 – Simulação de Monte Carlo para o modelo de Ising unidimensional ferromagnético e compressível. (A) Curvas de histerese da magnetização por partícula (m) \times campo magnético (H), no intervalo $H = 0,0 \rightarrow 1,0$, sendo que a variação do campo é dado por $\Delta H = (H_{max} - H_{min})/n_H$. Note que (A1) corresponde a $\lambda = 0,0$ e (A2) $\lambda = 1,0$. (B) Curvas de histerese da energia de troca por partícula (e) \times força externa (λ), no intervalo $\lambda = 0,0 \rightarrow 1,0$, sendo que a variação de λ é dada por $\Delta \lambda = (\lambda_{max} - \lambda_{min})/n_\lambda$ e $J = (1 + \lambda)$ é a interação de troca. Em (B1) $H = 0,0$ e em (B2) $H = 1,0$. Rede de tamanho $L = 128$, e temperatura $\beta^{-1} = 1,0$. Setas verdes indicam o sentido da variação do respectivo parâmetro externo.

partículas (m), de constantes elásticas (φ_0 e φ_2), das constantes de acoplamento (J_0 e J_1), da posição relativa média entre as partículas (a_0) e da função de partição efetiva (Z_{ef}), que tem a mesma forma funcional que aquela do modelo de Ising 1d. Como a dinâmica estocástica está associada exclusivamente às variáveis de spin, a única parte da hamiltoniana do modelo que realmente precisamos considerar é aquela relativa à hamiltoniana efetiva de spins, a partir da qual obtemos a função de partição efetiva, Z_{ef} , pois os demais termos da equação (5.25) são determinísticos. A hamiltoniana efetiva do modelo é dada pela equação (7.5), onde tomamos por simplicidade os valores $J_1 = -1, 0$ e $\varphi_2 = 1, 0$, ou seja,

$$\mathcal{H}_{ef} = -(J_0 + \lambda) \sum_{i=1}^N s_i s_{i-1} - H \sum_{i=1}^N s_i, \quad (7.5)$$

sendo que consideramos como sendo as variações dos parâmetros externos de trabalho $\Delta\lambda$ e ΔH . Com a escolha $J_0 = 1, 0$ e λ positivo o sistema terá sempre um acoplamento efetivo ferromagnético, e como antes, tomaremos apenas valores positivos para o campo magnético externo H . Vamos fixar a temperatura ($\beta^{-1} = 1, 0$) durante a evolução do sistema, e considerar apenas um tamanho de rede ($L = 128$) pelos mesmos motivos discutidos anteriormente.

Temos então um modelo de Ising unidimensional dependente de dois parâmetros externos: uma força λ e um campo magnético H que realizam trabalho mecânico e magnético, respectivamente. Inicialmente, apresentamos as curvas de histerese do modelo para as variações dos parâmetros externos, seja ele o campo magnético (H) ou a força externa (λ) aplicada sobre o sistema. Na figura 16 exibimos as curvas de histerese para o caso ferromagnético, no qual simulamos os casos com H e λ variando entre 0,0 e 1,0. Novamente, é interessante observar a irreversibilidade do modelo através das curvas de magnetização por partícula (m) versus campo magnético (H) e energia de troca por partícula (e) versus força externa (λ).

Para o cálculo da diferença de energia livre via teorema de flutuação de Jarzynski é necessário calcular o trabalho realizado sobre o sistema, sendo que agora temos o trabalho realizado pelo campo magnético (W_H) e o trabalho realizado pela força externa (W_λ). O trabalho realizado pelo campo no i -ésimo passo é determinado a partir da variação de ΔH e do valor da magnetização neste i -ésimo passo. Por outro lado, o trabalho realizado pela força externa no i -ésimo passo é dado pela variação de $\Delta\lambda$ e o valor da energia de troca neste i -ésimo

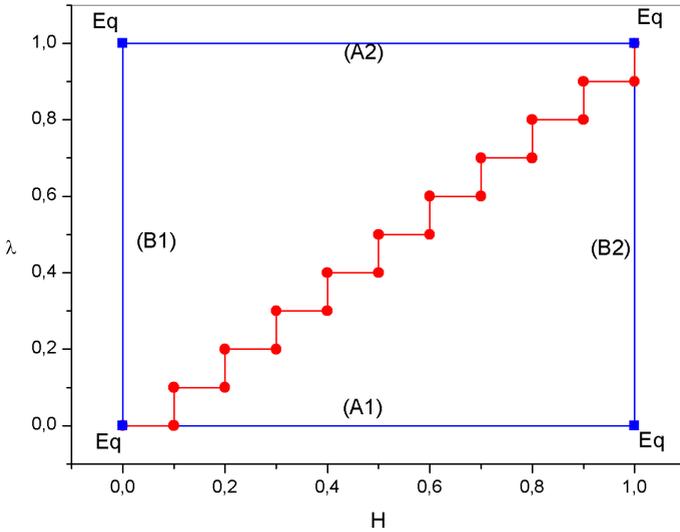


Figura 17 – (Linha Azul) – Evolução entre estados de equilíbrio, onde um dos parâmetros externos é fixado. (Linha Vermelha) – Evolução ao longo de uma trajetória onde os campos externos são alternados com relação aos dois campos relacionados com a realização de trabalho. Os pontos com a marcação (Eq) são estados de equilíbrio. As marcações das linhas azuis são as mesmas utilizadas na figura 16, pois esta figura representa os valores dos parâmetros utilizados na figura anterior.

passo. Como feito anteriormente na seção 7.1, as variações de ΔH e de $\Delta \lambda$ são escolhidas de forma linear. Os cálculos foram realizados tomando-se $n_H = n_\lambda = \{1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000\}$ passos para a variação de ambos os parâmetros externos de trabalho.

Realizamos simulações de Monte Carlo em ambos os sentidos de variação dos parâmetros externos de trabalho. Para o sentido *forward* variamos o parâmetro externo H desde o seu valor inicial $H_i = 0,0$ até o valor final $H_f = 1,0$, e para o parâmetro externo λ desde o seu valor inicial $\lambda_i = 0,0$ até o valor final $\lambda_f = 1,0$. Naturalmente, para o caso *reverse* o parâmetro externo varia desde $H_i = 1,0$ até $H_f = 0$, e para o parâmetro externo λ desde o seu valor inicial $\lambda_i = 1,0$ até o seu valor final $\lambda_f = 0,0$. Essas variações foram realizadas desde uma

forma muito rápida ($\Delta H = \Delta\lambda = 1, 0$) até de uma forma muito lenta ($\Delta H = \Delta\lambda = 0, 001$). Essas escolhas visam demonstrar que o teorema de Jarzynski (equação 2.3) não depende do tipo de dinâmica que é imposta ao sistema. O importante é que os parâmetros variem de forma independente, mesmo no caso que tenhamos variações intercaladas desses parâmetros, ou seja, suas variações são sempre descorrelacionadas. Como anteriormente, consideramos apenas um passo de Monte Carlo para cada variação do campo magnético ou da força externa. O cálculo do trabalho para valores dos parâmetros externos crescentes (*Forward*) foi realizado da seguinte maneira:

$$W_H^F = -\Delta H \sum_{i=0}^{n_H-1} M_i^F, \quad (7.6)$$

$$W_\lambda^F = -\Delta\lambda \sum_{i=0}^{n_\lambda-1} E_i^F, \quad (7.7)$$

e para o processo reverso (*Reverse*), ou seja, quando os valores dos parâmetros externos decrescem, temos que

$$W_H^R = +\Delta H \sum_{i=0}^{n_H-1} M_i^R, \quad (7.8)$$

$$W_\lambda^R = +\Delta\lambda \sum_{i=0}^{n_\lambda-1} E_i^R, \quad (7.9)$$

onde M_i é a magnetização total no i -ésimo passo, ou seja, a soma sobre todos os valores das variáveis de spin da rede ($M_i = \sum_j s_j^i$) e E_i é a energia de troca no i -ésimo passo, ou seja, a soma sobre todos os pares de spins vizinhos mais próximos ($E_i = \sum_j s_j^i s_{j-1}^i$). De acordo com o teorema de Jarzynski os pontos iniciais de qualquer dinâmica devem ser de equilíbrio, e por isso utilizamos 2^{13} passos de Monte Carlo para termalizar o sistema, e entre uma dinâmica e outra também utilizamos 2^{13} passos de Monte Carlo. O número de amostras utilizadas foi de 2^{25} para $n_H = n_\lambda = \{1, 2, 5, 10, 20\}$, de 2^{24} para $n_H = n_\lambda = \{50, 100, 200\}$, e de 2^{23} para $n_H = n_\lambda = \{500, 1000\}$ para a estatística dos cálculos dos trabalhos. Assim, como na seção 7.1, foi utilizada a prescrição de Metropolis para descrever a dinâmica estocástica da rede (NEWMAN; BARKEMA, 2001).

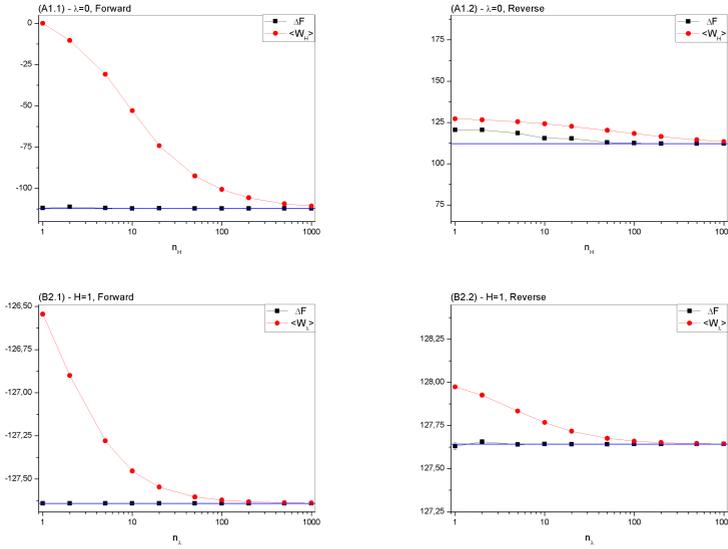


Figura 18 – Simulação de Monte Carlo para sistemas Ferromagnéticos (F) para o cálculo da diferença de energia livre (ΔF) e o valor médio do trabalho total realizado sobre o sistema ($\langle W \rangle$), para $L = 128$ e $\beta^{-1} = 1, 0$. Linhas em azul correspondem aos valores da diferença de energia livre calculados através da equação (5.13). (A1) representa a variação de H com $\lambda = 0, 0$, e (B2) a variação de λ com $H = 1, 0$. As barras de erro são menores que os pontos.

Como já mencionado no capítulo 3, o teorema de Jarzynski pode ser aplicado inúmeras vezes desde que o sistema esteja no início de cada processo dinâmico em equilíbrio térmico. Portanto, vamos analisar cada uma das situações, ora variando-se um parâmetro e fixando-se o outro. Consideramos as seguintes variações: na figura 18 fixamos $\lambda = 0, 0$, e variamos $H = 0, 0 \rightarrow 1, 0$; em seguida fixamos $H = 1, 0$ e variamos $\lambda = 0, 0 \rightarrow 1, 0$ que são os caminhos destacados na figura 17 e as curvas de histerese da figura 16 com os rótulos (A1) e (B2). Na figura 19 temos $H = 0, 0$ e variação de $\lambda = 0, 0 \rightarrow 1, 0$, bem como $\lambda = 1, 0$ e variação de $H = 0, 0 \rightarrow 1, 0$, que são os caminhos da figura 17 e as curvas de histerese da figura 16 com os rótulos (B1) e (A2). Utilizamos os mesmos rótulos nas figuras 18 e 19 para facilitar a leitura.

Observamos nas figuras 18 e 19 que $\langle W_H \rangle \geq \Delta F$ e $\langle W_\lambda \rangle \geq \Delta F$, ou seja, em ambos os casos o trabalho médio total é sempre maior ou

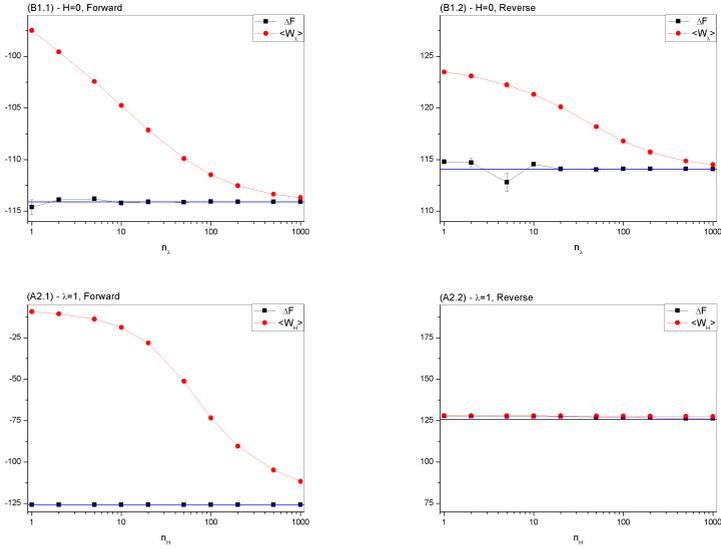


Figura 19 – Simulação de Monte Carlo para sistemas Ferromagnéticos (F) para o cálculo da diferença de energia livre (ΔF) e o valor médio do trabalho total realizado sobre o sistema ($\langle W \rangle$), para $L = 128$ e $\beta^{-1} = 1, 0$. Linhas em azul correspondem aos valores da diferença de energia livre calculado através da equação (5.13). (B1) representa a variação de λ com $H = 0, 0$, e (A2) a variação de H com $\lambda = 1, 0$. As barras de erro são menores que os pontos.

igual que a variação de energia livre, qualquer que seja a variação do parâmetro externo considerado. As grandezas do eixo y estão indicadas na legenda da figura e a escala dos pares *forward* e *reverse* são as mesmas para efeito de comparação.

Para compararmos as curvas referentes a um mesmo parâmetro, representamos na figura 20 o erro relativo em relação ao valor analítico calculado através da equação (7.3) no eixo horizontal, e no eixo vertical as variações dos parâmetros externos n_H e n_λ , que identificam as variações de H e λ , respectivamente.

Como observado na seção 7.1, os erros são maiores quando variamos H no modo reverse para n_H pequeno, ou seja, dinâmicas rápidas, pois se observamos as curvas de At vemos que em $H = 0, 0$ a tendência do atraso tende a aumentar. No caso da variação de λ , o sistema é bem mais comportado, assim os erros relativos tanto para o caso *forward*

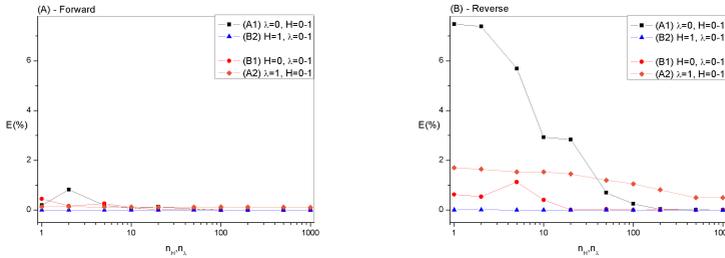


Figura 20 – Erro relativo da diferença de energia livre calculado via igualdade de Jarzynski com relação à diferença de energia livre calculada através da equação 5.13 para variações de H e λ , com $L = 128$ e $\beta^{-1} = 1, 0$.

quanto para o *reverse* são muito pequenos. Desta forma, as curvas da figura 20 nos mostram que quando variamos os parâmetros H ou λ de forma que um deles esteja fixo, o teorema de Jarzynski é satisfeito. Devido a este fato vamos testar a validade do teorema variando-se os parâmetros H e λ de forma intercalada e decorrelacionada.

Para este processo dinâmico também consideramos variações crescentes e decrescentes dos parâmetros externos. Para o sentido *forward* variamos o parâmetro externo H desde o seu valor inicial $H_i = 0, 0$ até o valor final $H_f = 1, 0$, e para o parâmetro externo λ variamos desde $\lambda_i = 0, 0$ até $\lambda_f = 1, 0$. Conseqüentemente, para o caso *reverse* o parâmetro externo H varia desde $H_i = 1, 0$ até $H_f = 0, 0$, e o parâmetro externo λ de $\lambda_i = 1, 0$ até $\lambda_f = 0, 0$. Contudo, a variação é realizada de forma intercalada, ou seja, fazemos uma variação em H enquanto λ é fixo, e vice-versa, percorrendo todo o intervalo de variação de ambos os parâmetros. As variações de ΔH e $\Delta \lambda$ são as mesmas que foram realizadas quando um dos parâmetros era fixo, com a finalidade de demonstrar que a equação (2.3) continua válida para a variação de mais de um parâmetro externo de trabalho. Note que ao variarmos ambos os parâmetros intercaladamente, eles apresentam a mesma variação dos parâmetros externos da que quando feito de forma independentes. Logo temos que $n = (n_H + n_\lambda)/2$. As equações para o cálculo do trabalho são as mesmas utilizadas anteriormente, ou seja, as equações (7.6) - (7.9).

Na figura 21 observamos que para todos os valores de n o valor médio do trabalho é sempre maior ou igual que a diferença de energia livre, ou seja, $\langle W \rangle \geq \Delta F$. Notamos que para o caso *forward* a

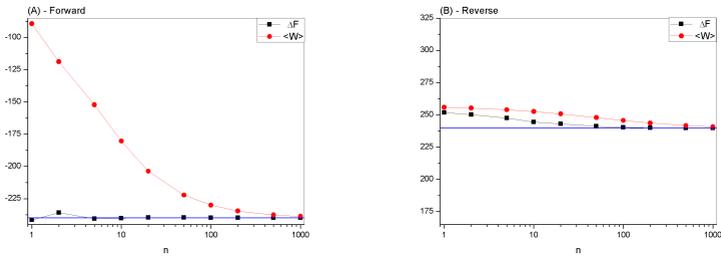


Figura 21 – Simulação de Monte Carlo para sistemas Ferromagnéticos (F) para o cálculo da diferença de energia livre (ΔF) e do valor médio do trabalho total realizado sobre o sistema ($\langle W \rangle$) variando-se os dois parâmetros externos de trabalho, para $L = 128$ e $\beta^{-1} = 1, 0$. Linhas em azul representam valores da energia livre calculados através da equação (5.13).

diferença de energia livre calculada via teorema de Jarzynski apresenta resultados satisfatórios. Para o caso *reverse* e dinâmicas rápidas, ou seja, para n pequeno, os resultados apresentam erros maiores. Este problema já ocorria anteriormente, pois para o caso no qual mantínhamos λ fixo e variávamos H , o caso *reverse* sempre apresentava um certo erro, fenômeno que se repete quando a variação é realizada de forma intercalada.

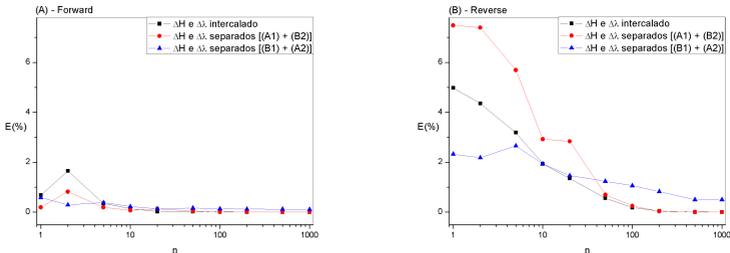


Figura 22 – Erro relativo da diferença de energia livre via igualdade de Jarzynski com relação à diferença de energia livre calculada através da equação (5.13) para variações de H e λ realizadas de forma intercalada ou quando suas variações são feitas de forma separada, para $L = 128$ e $\beta^{-1} = 1, 0$.

Para compararmos as dinâmicas variando-se os dois parâmetros externos de trabalho com as dinâmicas onde apenas um deles muda, temos que somar as diferenças de energia livre devido às variações do parâmetro H com λ fixo, com as variações do parâmetro λ com H fixo. Como F é uma função de estado, a diferença ΔF não depende do caminho considerado. Portanto, se somarmos ΔF descrito pelo rótulo (A1) com (B2) (figura 18) ou somarmos (B1) com (A2) (figura 19) e compararmos com a dinâmica onde variamos ambos os parâmetros de forma intercalada (figura 21), o resultado deve ser o mesmo. Para isso, comparamos os erros relativos dado pela equação (7.3) em relação ao seu valor analítico dado pela equação (5.13), como já feito na seção 7.1. Podemos então observar na figura 22 que as linhas vermelhas e azuis, nas quais as variações de H e λ são feitas de forma separadas, apresentam erros muito pequenos, semelhante a linha preta onde H e λ são variados de forma intercalada quando consideramos o caso *forward*. Por outro lado, o caso *reverse* apresenta erros relativos para os três modos de variação dos parâmetros similares e não desprezíveis para n pequeno. As razões para esse tipo de comportamento já foram apresentadas na seção 7.1, onde o comportamento do atraso é mais acentuado próximo de $H = 0$.

7.3 TEOREMAS DE FLUTUAÇÃO E O MODELO METAMAGNÉTICO EM DUAS DIMENSÕES

Nesta seção consideramos um modelo metamagnético com interações do tipo ferro- e antiferromagnéticas numa rede quadrada como mostra a figura 2(C). Este modelo apresenta transições de fase de primeira e segunda ordem, separadas por um ponto tricrítico no plano campo magnético (H) versus temperatura (T) como pode ser visto na figura 23. Utilizamos o campo magnético como sendo o parâmetro externo de trabalho, e então calculamos a diferença de livre de energia via igualdade de Jarzynski. Inicialmente, verificamos a validade do teorema de Jarzynski ao variarmos o campo magnético sem que ocorra uma mudança de fase no sistema. Posteriormente, investigamos o teorema quando atravessamos uma fronteira de fase, como por exemplo, quando partimos de uma fase antiferromagnética, onde colunas de spins se alinham antiparalelamente, para uma fase paramagnética onde os spins alinham-se paralelamente ao campo magnético. Apesar de termos apresentado anteriormente um estudo do modelo metamagnético baseado

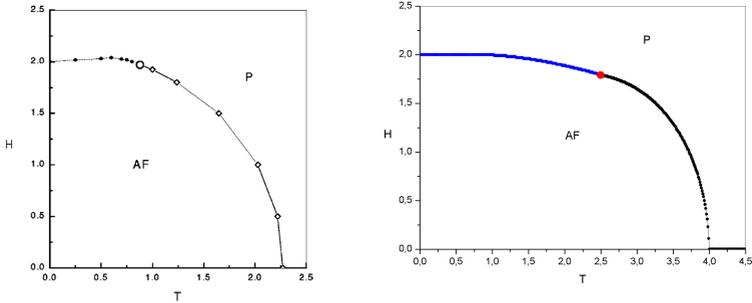


Figura 23 – Diagrama de fases no plano campo magnético (H) versus temperatura (T). A transição de fase contínua é representada no gráfico pelos quadrados abertos (esquerda) e pelos pontos pretos (direita), enquanto que a transição de fase descontínua é representada pelos círculos fechados (esquerda) e pelos pontos azuis (direita). O círculo aberto (esquerda) e o ponto vermelho (direita) indicam o ponto tricrítico. AF e P são as fases antiferromagnética e paramagnética, respectivamente. Figura da esquerda obtida através de simulações de Monte Carlo (SANTOS; FIGUEIREDO, 2000), e a figura da direita obtida via aproximação de campo médio, com $J = 1, 0$.

na teoria de campo médio, nesta seção empregamos o método de Monte Carlo. Os valores que utilizamos em nosso estudo estão baseados no diagrama de fases retirado da referência (SANTOS; FIGUEIREDO, 2000), conforme vemos à esquerda da figura 23.

A hamiltoniana do modelo é descrita pela equação (5.26), na qual os módulos das interações de troca nas direções x e y são iguais, $|J_x| = |J_y| = J = 1, 0$. Neste estudo escolhemos uma rede com dimensão linear $L = 32$. Para se determinar a diferença de energia livre do modelo, via teorema da flutuação de Jarzynski, utilizamos a mesma metodologia empregada na seção 7.1, onde a variação ΔH é realizada de forma linear. O intervalo de variação do campo magnético e o valor da temperatura dependem da região do diagrama de fases que estamos investigando. Entretanto, vamos assumir sempre que $H_f - H_i = 1, 0$, ou seja, a diferença entre o campo magnético máximo e o campo magnético mínimo é fixa. As definições de trabalho são dadas pelas equações (7.1) e (7.2), onde M_i representa a soma sobre todos os spins da rede quadrada.

Pelo teorema de Jarzynski o ponto inicial de qualquer processo

dinâmico deve ser de equilíbrio e, por isso, utilizamos 2^{10} passos de Monte Carlo para termalizar o sistema, além de considerarmos um nú-

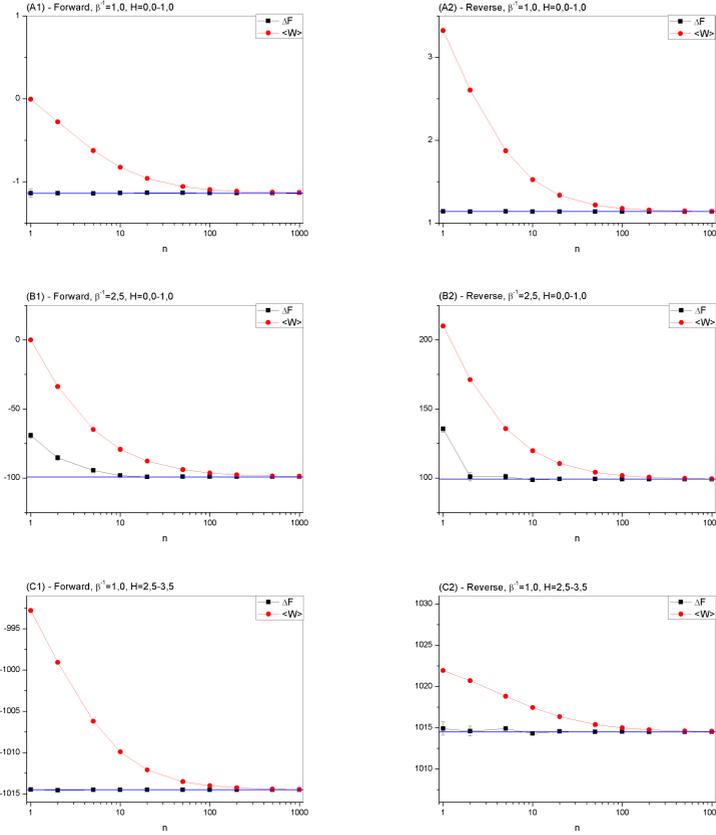


Figura 24 – Simulação de Monte Carlo para um sistema metamagnético para se calcular a diferença de energia livre (ΔF), e o valor médio do trabalho total realizado sobre o sistema ($\langle W \rangle$), para um tamanho linear da rede $L = 32$ e $J = 1,0$. Linhas em azul representam o valor da diferença de energia livre aproximada, calculado via método da integração termodinâmica utilizando a equação (6.29). Em (A) variação do campo dentro da região antiferromagnética e, em (B) e (C) variações do campo dentro da região paramagnética. (A) $\beta^{-1} = 1,0$ e $H = 0,0 \rightarrow 1,0$; (B) $\beta^{-1} = 2,5$ e $H = 0,0 \rightarrow 1,0$; (C) $\beta^{-1} = 1,0$ e $H = 2,5 \rightarrow 3,5$.

mero de 2^{19} amostras para $n = \{1, 2, 5, 10, 20\}$, de 2^{18} amostras para $n = \{50, 100, 200\}$ e de 2^{17} amostras para $n = \{500, 1000\}$ para se obter uma boa estatística no cálculo do trabalho. Tais valores foram escolhidos pois quanto mais rápido for o processo dinâmico, um número maior de amostras se faz necessário. Utilizamos a prescrição de Metropolis (METROPOLIS et al., 1953; NEWMAN; BARKEMA, 2001) para descrever a dinâmica estocástica dos spins do sistema.

Nas seções 7.1 e 7.2 comparamos o valor da energia livre via igualdade de Jarzynski com a energia livre calculada exatamente. No entanto, como o modelo de Ising bidimensional na presença de campo magnético não apresenta uma solução analítica, utilizamos a aproximação chamada de Integração Termodinâmica, descrita na seção 6.4. Neste caso, o valor aproximado da energia livre é dado pela equação (6.29), no qual utilizamos o número de passos $m = 200$, além de considerarmos 2^{15} e 2^{13} passos de Monte Carlo para a termalização e cálculo do valor médio da magnetização, respectivamente, para cada valor fixo de k .

Na figura 24 observamos que a diferença de energia livre via igualdade de Jarzynski é respeitada. No entanto, ainda encontramos alguns problemas nas regiões paramagnética ((B) e (C)), que é o mesmo tipo de fase descrita nas seções 7.1 e 7.2, e onde existe um certo erro com relação ao valor aproximado para as dinâmicas rápidas. Para a fase antiferromagnética, a diferença de energia livre calculada é muito próxima do valor determinado da energia livre calculada pela equação (6.29).

Nossa maior motivação para usar este modelo metamagnético é que ele apresenta transições de fase tanto de primeira ordem, quando as funções energia livre de cada fase se cruzam no ponto de transição, quanto de segunda ordem, quando as funções energia livre de cada fase convergem para o mesmo valor (CALLEN, 2006). Escolhemos a variação do campo magnético no intervalo $H = 1,5 \rightarrow 2,5$, e temperaturas $\beta^{-1} = 0,5$ e $\beta^{-1} = 1,0$, onde as transições de fase são de primeira e segunda ordem, respectivamente. Nestas regiões o valor do campo magnético na transição de fase é próximo de $H = 2,0$, assim, os pontos iniciais e finais da dinâmica estão suficientemente longe da transição, ou seja, é possível atingir os estados de equilíbrio com uma certa facilidade. O número de amostras, tempo de termalização, e número de passos utilizados para a variação do campo magnético são os mesmos empregados nos processos dinâmicos que ocorrem dentro de uma mesma fase.

Na figura 25 mostramos os valores obtidos para a diferença de

energia livre e da média do trabalho total realizado para os casos *forward* e *reverse*, e observamos que a desigualdade $\langle W \rangle \geq \Delta F$ é respeitada para todos os valores de variação do campo. Realizamos também os cálculos da diferença de energia livre, através do método de integração termodinâmica utilizando a equação (6.29). Devemos tomar um certo cuidado com esse cálculo, pois nas vizinhanças da transição de fase o tempo necessário para a termalização é grande, e por isso utilizamos mais passos de Monte Carlo para o sistema atingir o equilíbrio. Mas, independentemente da aproximação utilizada, é evidente que ΔF deveria apresentar um valor constante para qualquer valor de n , que

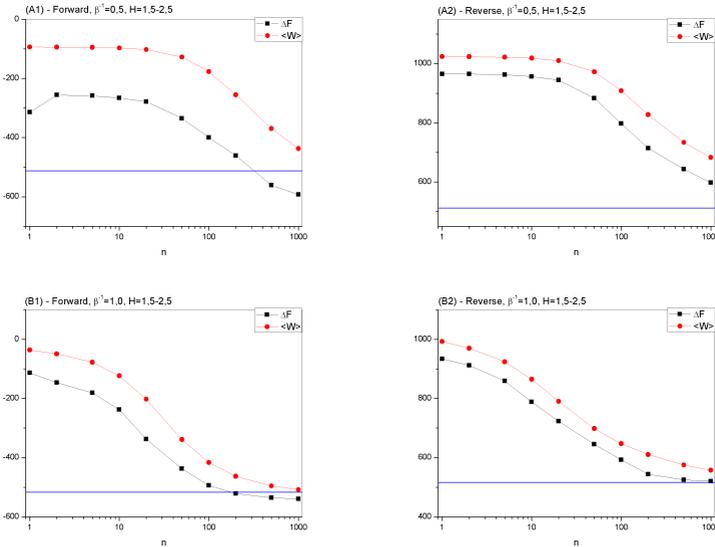


Figura 25 – Simulação de Monte Carlo de um sistema metamagnético para se calcular a diferença de energia livre (ΔF) e o valor médio do trabalho total realizado sobre o sistema ($\langle W \rangle$), para uma rede quadrada de tamanho linear $L = 32$, $J = 1, 0$ e variação do campo no intervalo $H = 1, 5 \rightarrow 2, 5$. Linhas em azul representam o valor da diferença de energia livre aproximada calculado via método da integração termodinâmica utilizando a equação (6.29). (A) Sistema cruzando a linha de transição de fase antiferromagnética/paramagnética na região de primeira ordem ($\beta^{-1} = 0, 5$) e (B) sistema cruzando a linha de transição de fase contínua antiferromagnética/paramagnética, com ($\beta^{-1} = 1, 0$).

não é o caso dos pontos pretos da figura 25, que acompanham a tendência do valor de $\langle W \rangle$. Uma possível explicação para isso se deve ao fato que ao cruzarmos a linha de transição de fase, as expressões para as energias livres são diferentes para cada uma das fases, ou seja, F_{pm} e F_{af} na figura 26 apresentam diferentes formas funcionais.

Tomemos como base as dinâmicas do caso *forward* ao aplicarmos a equação (2.3). Primeiramente observemos o sistema na transição de primeira ordem (figura 25(A)). Temos que o ponto inicial de partida da dinâmica em equilíbrio está na fase antiferromagnética, ou seja, dado pela função $F_{af}(\beta, H_i)$. Quando o sistema cruza a fronteira de fase, e se esta mudança for muito rápida, ele não consegue acompanhar a mudança de fase, no qual deveria passar para a fase paramagnética. Assim, quando for atingido o valor final do campo, ele ainda continua seguindo o mesmo funcional da energia livre, $F_{af}(\beta, H_f)$. Este comportamento pode ser observado na figura 25(A), pois para valores até aproximadamente $n = 20$, $\Delta F = F_{af}(\beta, H_f) - F_{af}(\beta, H_i)$ apresenta um valor constante. Por outro lado, para dinâmicas mais lentas, o sistema consegue acompanhar a mudança, e passa a seguir o funcional correto da outra fase, $F_{pm}(\beta, H_f)$. Se n é bastante grande, obtemos um novo valor constante para a diferença de energia livre $\Delta F = F_{pm}(\beta, H_f) - F_{af}(\beta, H_i)$. Para os casos intermediários, o comportamento segue um valor intermediário entre ambos os funcionais,

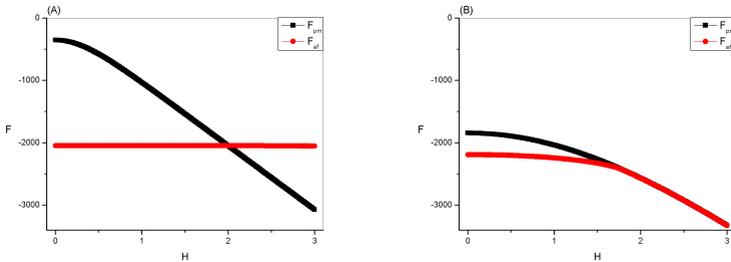


Figura 26 – Aproximação de campo médio para o modelo de Ising bidimensional metamagnético, na qual em (A) temos temperaturas mais baixas que a do ponto tricrítico onde a transição é de primeira ordem e em (B) para temperaturas mais altas que a do ponto tricrítico onde a transição é de segunda ordem. As funções F_{pm} e F_{af} são dadas pelas equações (5.56) e (5.59), respectivamente. Curvas retiradas da figura 4.

onde $F_{pm}(\beta, H_f) < F'(\beta, H_f) < F_{af}(\beta, H_f)$ e, portanto, a diferença de energia livre ficará entre os dois valores da diferença de energia livre das dinâmicas rápidas e lentas. Tal argumento também se aplica para o caso *reverse*.

Finalmente, para o caso da transição de segunda ordem (figura 25(B)), observamos que esta não apresenta dois valores constantes, pois como mostra a figura 26, os valores da diferença de energia livre convergem para os mesmos valores após cruzarmos a fronteira de fase. Portanto, os valores de ΔF tendem ao valor correto no caso de dinâmicas cada vez mais lentas.

Por esta análise podemos concluir que a igualdade de Jarzynski é satisfeita para sistemas que se encontram numa fase bem definida. Ela deixa de ser satisfeita quando cruzamos fronteiras de fase, nas quais os funcionais energia livre são diferentes para cada uma das fases.

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

Nesta tese estudamos alguns teoremas de flutuação, entre eles os teoremas de flutuação de Jarzynski e o de Crooks. Ambos relacionam o trabalho realizado sobre um sistema num tempo finito com a diferença de energia livre entre os estados inicial e final do processo. Apresentamos uma breve demonstração do teorema de Jarzynski e sua validade em sistemas simulados computacionalmente. Generalizamos o teorema para mais de um parâmetro externo de trabalho. Estudamos também o atraso nas distribuições de probabilidade de não equilíbrio a partir de suas variáveis microscópicas, e mostramos como calcular essa propriedade a partir de variáveis macroscópicas dos sistemas físicos.

Aplicamos esses teoremas a alguns sistemas magnéticos a fim de justificar a consistência e o alcance desses teoremas. Estudamos o modelo de Ising unidimensional na presença de um campo magnético externo e de uma força aplicada. Neste caso como podemos calcular exatamente a energia livre do modelo, mostramos que os teoremas de flutuação descrevem corretamente o valor médio do trabalho realizado em situações fora do equilíbrio termodinâmico. Também calculamos o atraso a partir de algumas variáveis macroscópicas do sistema e mostramos como os estados fora do equilíbrio se distanciam do estado de equilíbrio.

Finalmente, aplicamos estes mesmos teoremas para o modelo de Ising metamagnético em duas dimensões. Muito embora este sistema não tenha uma solução analítica exata, empregamos o teorema de flutuação na transição de fase entre as fases antiferromagnética e paramagnética. Mostramos que o teorema deixa de ser válido quando cruzamos a fronteira de fase de primeira ordem, pois diferentes funcionais da energia livre estão envolvidos nesse fenômeno. Os teoremas de flutuação podem ainda ser aplicados a outros modelos magnéticos, em especial para partículas segregadas do tipo Núcleo/Casca que já estudamos anteriormente (LEMOS; FIGUEIREDO; SANTOS, 2015). Também podemos estudar o papel desempenhado por esses teoremas para se calcular alguns expoentes críticos de modelos magnéticos. Nesta tese apenas processos isotérmicos foram considerados. Um avanço interessante na formulação destes teoremas seria levar em conta processos nos quais a temperatura não é constante.

REFERÊNCIAS

- BAXTER, R. J. *Exactly Solved Models in Statistical Mechanics*. [S.l.]: Academic Press INC., 1989.
- BLICKLE, V. et al. *Phys. Rev. Letters*, v. 96, p. 070603, 2006.
- BOCHKOV, G. N.; KUZOVLEV, Y. E. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, v. 72, p. 238, 1977.
- CALLEN, H. B. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, INC., 2006.
- CAPARICA, A. A.; CUNHA-NETTO, A. G. *Phys. Rev. E*, v. 85, p. 046702, 2012.
- CHATELAIN, C.; KAREVSKI, D. *J. Stat. Mech.*, P06005, 2006.
- CHELLI, R. et al. *Phys. Rev. E*, v. 75, p. 050101(R), 2007.
- COLLIN, D. et al. *Nature*, v. 437, p. 231, 2005.
- COVER, T. M.; THOMAS, J. A. *Elements of Information Theory*. 2nd ed.. ed. [S.l.]: A. John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- CROOKS, G. E. *J. Stat. Phys.*, v. 90, n. 5/6, p. 1481, 1998.
- CROOKS, G. E. *Phys. Rev. E*, v. 60, n. 3, p. 2721, 1999.
- CROOKS, G. E. *Phys. Rev. E*, v. 61, n. 3, p. 2361, 2000.
- CUNHA-NETTO, A. G. et al. *Phys. Rev. E*, v. 78, p. 055701, 2008.
- DOUARCHE, F.; CILIBERTO, S.; PETROSYAN, A. *J. Stat. Mech.*, P09011, 2005.
- DOUARCHE, F. et al. *Europhys. Letters*, 2005.
- EVANS, D. J. *Advances in Phys.*, v. 51, n. 7, p. 1529, 2002.
- EVANS, D. J.; COHEN, E. G. D.; MORRIS, G. P. *Phys. Rev. Letters*, v. 71, n. 15, p. 2401, 1993.
- EVANS, D. J.; SEARLES, D. J. *Phys. Rev. E*, v. 50, n. 2, p. 1645, 1994.

FERRENBURG, A. M.; SWENDSEN, R. H. *Phys. Rev. Letters*, v. 61, n. 23, p. 2635, 1988.

FIGUEIREDO, W.; MENEZES, L. C.; SALINAS, S. R. *Z. Physik B*, v. 31, p. 321, 1978.

FRENKEL, D.; SMITH, B. *Understanding Molecular Simulations: from Algorithms to Applications*. [S.l.]: Academic Press INC., 2002.

GONNELLA, G. et al. *Physica A*, v. 388, p. 2815, 2009.

HÍJAR, H.; QUINTANA-H, J.; SUTMANN, G. *J. Stat. Mech.*, P04010, 2007.

HOROWITZ, J.; JARZYNSKI, C. *Phys. Rev. E*, v. 79, p. 021106, 2009.

HUANG, K. *Statistical Mechanics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, INC., 1987.

JARZYNSKI, C. *Phys. Rev. Letters*, v. 78, n. 14, p. 2690, 1997.

JARZYNSKI, C. *Phys. Rev. E*, v. 56, n. 5, p. 5018, 1997.

JARZYNSKI, C. *J. Stat. Phys.*, v. 98, p. 77, 2000.

JARZYNSKI, C. *J. Stat. Mech.*, P09005, 2004.

JARZYNSKI, C. *Eur. Phys. J. B*, v. 64, p. 331, 2008.

JARZYNSKI, C. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, v. 2, p. 329, 2011.

KAMPEN, N. G. V. *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*. [S.l.]: Elsevier Science B. V., 2003.

KAWAI, R.; PARRONDO, J. M. R.; BROECK, V. den. *Phys. Rev. Letters*, v. 98, p. 080602, 2007.

LANDAU, D. P.; WANG, F.; TSAI, S.-H. *Comp. Phys. Commun.*, v. 179, p. 8, 2008.

LEMONS, C.; FIGUEIREDO, W.; SANTOS, M. *Physica A*, v. 433, p. 148, 2015.

LIPHARDT, J. et al. *Science*, v. 296, p. 1832, 2002.

MARAGAKIS, P. et al. *J. of Chem. Phys.*, v. 129, n. 024102, 2008.

- METROPOLIS, N. et al. *J. Chem. Phys.*, v. 21, p. 1087, 1953.
- MORGADO, W. A. M.; SOARES-PINTO, D. O. *Phys. Rev. E*, v. 82, p. 021112, 2010.
- NEWMAN, M. E. J.; BARKEMA, G. T. *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*. [S.l.]: Oxford University Press Inc., 2001.
- O'HANDLEY, R. C. *Modern Magnetic Materials*. [S.l.]: John Wiley e sons, INC., 2000.
- PATHRIA, R. K. *Statistical Mechanics*. [S.l.]: BH, 2000.
- SALINAS, S. R. *J. Phys. A*, v. 6, p. 1527, 1973.
- SALINAS, S. R. *J. Phys. C*, v. 7, p. 241, 1974.
- SANTOS, M.; FIGUEIREDO, W. *Phys. Rev. B*, v. 58, n. 14, p. 9321, 1998.
- SANTOS, M.; FIGUEIREDO, W. *Phys. Rev. E*, v. 62, n. 2, p. 1799, 2000.
- SCHERER, C. *Métodos Computacionais da Física. 2ª*. [S.l.]: Livraria da Física, 2010.
- SEIFERT, U. *Phys. Rev. Letters*, v. 95, p. 040602, 2005.
- SWENDSEN, R. H.; WANG, J.-S. *Phys. Rev. Letters*, v. 58, n. 2, p. 86, 1987.
- TOMÉ, T.; OLIVEIRA, M. J. *Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade*. [S.l.]: EDUSP, 2001.
- TSAI, S.-H.; WANG, F.; LANDAU, D. P. *Braz. J. Phys.*, v. 36, p. 635, 2006.
- TSAI, S.-H.; WANG, F.; LANDAU, D. P. *Phys. Rev. E*, v. 75, p. 061108, 2007.
- VAIKUNTANATHAN, S.; JARZYNSKI, C. *Europhysics Letters*, v. 87, p. 60005, 2009.
- WANG, F.; LANDAU, D. P. *Phys. Rev. Letters*, v. 86, n. 10, p. 2050, 2001.
- WANG, F.; LANDAU, D. P. *Phys. Rev. E*, v. 64, p. 056101, 2001.

WOLFF, U. *Phys. Rev. Letters*, v. 76, n. 4, p. 86, 1989.

YEOMANS, J. M. *Statistical Mechanics of Phase Transitions*. [S.l.]: Oxford University Press Inc., 1992.

YOKOI, C. S. O. 1980. Comunicação privada.

YOSIDA, K. *Theory of Magnetism*. [S.l.]: Springer, 1998.