



Pedro Ventura Paraguassú

**Explorando o calor na termodinâmica
estocástica**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Física pelo Programa de Pós-graduação em Física, do Departamento de Física da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Welles Antonio Martinez Morgado

Rio de Janeiro,
julho de 2023



Pedro Ventura Paraguassú

**Explorando o calor na termodinâmica
estocástica**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Física pelo Programa de Pós-graduação em Física da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo:

Prof. Welles Antonio Martinez Morgado

Orientador

Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. Thiago Barbosa dos Santos Guerreiro

Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. Daniel Gustavo Barci

UERJ

Prof. Daniel Adrian Stariolo

UFF

Prof. Luca Moriconi

UFRJ

Rio de Janeiro, 14 de julho de 2023

Todos os direitos reservados. A reprodução, total ou parcial do trabalho, é proibida sem a autorização da universidade, do autor e do orientador.

Pedro Ventura Paraguassú

Bacharel em física pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Ficha Catalográfica

Paraguassú, Pedro Ventura

Explorando o calor na termodinâmica estocástica / Pedro Ventura Paraguassú; orientador: Welles Antonio Martinez Morgado. – 2023.

124 f: il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física, 2023.

Inclui bibliografia

1. Física – Teses. 2. Sistemas Estocásticos. 3. Termodinâmica. 4. Calor. 5. Termodinâmica Estocástica. 6. Distribuição de Probabilidade. I. Morgado, Welles. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. III. Título.

CDD: 530

Dedico a todos que caminharam ao meu lado durante o período do doutorado. Ninguém faz nada sozinho.

Agradecimentos

Agradeço formalmente as agências que financiaram CAPES, CNPQ e FAPERJ. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoa de Nível Superior-Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Agradeço meu orientador Welles Morgado, ele me forneceu a oportunidade de trabalhar, enquanto muitas portas se fecharam.

Agradeço a pesquisadora, C. Bolognani, que me acompanhou durante a metade do meu doutorado e esteve presente na maioria dos resultados obtidos.

Agradeço aos colegas e colaboradores, Dr.Tahir, Lucas Falcão, Lucianno De-faveri, Victor Valadão, Victor Alencar e em especial a Rui Aquino que topou trabalhar comigo mesmo estando fora de sua área de pesquisa.

Agradeço aos colegas que leram as versões prévias da tese, Luiz Menon, Pedro Barreto entre outros já mencionados. Seus inputs ajudaram na melhoria do texto.

Agradeço aos meus anfitriões em São Paulo, que me acolheram enquanto eu escrevia trechos da tese. Pedro Fernandes e Marcela Bellei

Por último, mas não menos importante, agradeço a Cosmo Daher pelo apoio e afeto nesses últimos meses conturbados do meu doutorado.

Resumo

Paraguassú, Pedro Ventura; Morgado, Welles. **Explorando o calor na termodinâmica estocástica**. Rio de Janeiro, 2023. 124p. Tese de Doutorado – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Na Termodinâmica estocástica, o calor é uma variável aleatória que flutua estatisticamente e, portanto, precisa ser investigada por meio de métodos estatísticos. Para compreender essa quantidade, a investigamos em diversos sistemas, como superamortecidos, subamortecidos, não-lineares, isotérmicos e não-isotérmicos. Os resultados aqui obtidos podem ser divididos em duas contribuições: a caracterização das distribuições de calor e dos momentos para diferentes sistemas, e a correção da fórmula do calor para sistemas superamortecidos, onde descobrimos a necessidade de incluir a energia cinética, que era previamente ignorada na literatura. Esta tese tem como foco a compreensão do calor, quantidade fundamental na termodinâmica estocástica.

Palavras-chave

Sistemas Estocásticos; Termodinâmica; Calor; Termodinâmica Estocástica; Distribuição de Probabilidade.

Abstract

Paraguassú, Pedro Ventura; Morgado, Welles (Advisor). **Exploring the heat in stochastic thermodynamics**. Rio de Janeiro, 2023. 124p. Tese de Doutorado – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In Stochastic Thermodynamics, heat is a random variable that statistically fluctuates and therefore needs to be investigated using statistical methods. To understand this quantity, we investigated it for various systems, overdamped, underdamped, nonlinear, isothermal, and non-isothermal. The results obtained here can be divided into two contributions, the characterization of the distributions of heat and the moments in these different systems, and the correction of the formula of heat for overdamped systems, where we discovered the need to include the kinetic energy that was previously ignored in the literature. This thesis focuses on understanding heat, a quantity that is fundamental in stochastic thermodynamics.

Keywords

Stochastic Systems; Thermodynamics; Heat; Stochastic Thermodynamics; Probability distribution.

Sumário

1	Introdução	13
2	Noções de Probabilidade e Estatística	16
2.1	Modelo Probabilístico	16
2.2	Variáveis Aleatórias	19
2.3	Momentos Centrais	23
3	Métodos Estocásticos	28
3.1	Processo estocástico	28
3.2	Equação de Langevin	28
3.3	Simulação Numérica	32
3.4	Equação de Fokker-Planck	34
3.5	Integral de Caminho	35
4	Termodinâmica Estocástica	44
4.1	Limites e Escopo da termodinâmica estocástica	44
4.2	Quantidades Termodinâmicas	45
4.3	Leis da Termodinâmica estocástica	48
5	Calor depende da energia cinética	52
5.1	O problema	52
5.2	Solução	53
5.3	Correspondência	54
6	Estatística e Distribuições do Calor	56
6.1	Calor nos casos fundamentais	56
6.2	Calor no sistema Logarítmico	69
6.3	Calor no sistema Logarítmico + Harmônico	73
6.4	Efeito da Energia cinética no calor para sistemas superamortecidos	78
6.5	Caso não-isotérmico	85
6.6	Considerações Gerais	95
7	Conclusão	98
A	Simulação Numérica	100
B	Derivação das probabilidades condicionais	103
B.1	Considerações gerais caso subamortecido	103
B.2	Subamortecido Harmônico	104
B.3	Subamortecido Linear	106
B.4	Sistema logarítmico	108
B.5	Logarítmico Harmônico	111
B.6	Caso Não-Isotérmico	113
	Referências	114

Lista de figuras

- Figura 6.1 Esquerda) Variância para o caso harmônico variando a constante do potencial k . Direita) Excesso de curtose para o caso harmônico variando a constante do potencial k . Todas as constantes restantes foram tomadas como 1. 59
- Figura 6.2 Distribuição do calor para 1D, 2D e 3D. Todas as constantes foram tomadas como 1. Note que comparamos com simulações apenas o caso 1D, uma vez que os casos com dimensões maiores são apenas generalizações. 64
- Figura 6.3 Esquerda: Skewness para o caso linear ao longo do tempo para diferentes dimensões. Os parâmetros são $T = \gamma = m = C = 1$. Direita: Skewness para diferentes valores de C e com tempos diferentes. Os outros parâmetros são $T = \gamma = m = 1$. Note que a skewness independe do sinal de C . 66
- Figura 6.4 Distribuição do calor para o caso linear em 1, 2 e 3 dimensões. Os parâmetros são $T = \gamma = m = C = 1$. O comportamento da distribuição do calor não muda consideravelmente à medida que aumentamos as dimensões. No entanto, a distribuição é mais ampla no caso 3D do que nos casos 1D e 2D. Optamos por comparar com a simulação apenas o caso 1D, pois os gráficos de dimensões maiores são apenas generalizações. Os pontos no primeiro gráfico são os pontos de simulação. 67
- Figura 6.5 Esquerda: distribuição de probabilidade de $Q - \langle Q \rangle$ ao longo do tempo. Os parâmetros são $T = \gamma = m = C = 1$. Direita: Distribuição do calor para o caso unidirecional. Os parâmetros são $T = \gamma = m = C = 1$. Observe que o comportamento da distribuição não muda ao mudarmos a direção da força, devido à isotropia do espaço. 68
- Figura 6.6 A distribuição do calor no sistema logarítmico para condição inicial delta $k = 1, T = 1, x_i = 1$ com três diferentes tempos $t = 1, t = 2, t = 5$. Conforme o tempo passa, a distribuição caminha para o lado direito, correspondendo a um aumento na chance de valores positivos do calor. 71
- Figura 6.7 (a) Distribuição do calor na primeira passagem Q_{first} para $k = 1, T = 1, x_i = 1$. (b) Representação pictórica de uma partícula carregada (ponto roxo) e um polieletrólito carregado (linha azul). 72
- Figura 6.8 Razão log entre probabilidade no limite assintótico (linha tracejada) com valores finitos de tempo $t = 1, 3, 5, 10$ (linhas diversas) para $k = 3, T = 6$ satisfazendo $k = \frac{T}{-1+T/2}$. 73
- Figura 6.9 a) Distribuição canônica inicial normalizada $g, T, k = 1$. Inserção: O potencial assimétrico $V(x_0) = \frac{k}{2}x_0^2 - g \log x_0$ b) Distribuição de transição com $x_0 = 10, T, k = 1, g = 0.1$ e simulação numérica nos círculos de linha sólida. 74

- Figura 6.10 a) Distribuição do calor na escala logarítmica (linha sólida) com valores de simulação (círculos pretos). b) Gráfico da variância e da curtose. Variância (linha sólida) com o eixo vertical na esquerda (eixo preto) e curtose (linha tracejada) com eixo vertical na direita (eixo avermelhado). Os valores dos parâmetros são $g = 0.1, k = 1, T = 1, t = 1$. 78
- Figura 6.11 Distribuição do calor com e sem energia cinética. A linha tracejada rosa é o caso sem a energia cinética, enquanto a linha verde sólida é a distribuição do calor corrigida com a energia cinética. Todas as constantes são definidas como um. Podemos ver que a correta distribuição do calor permite mais flutuações para o calor devido às velocidades. Apesar de termos considerado $m = \gamma = 1$, vale ressaltar que a contribuição devida à energia cinética é independente de m , uma vez que deriva da estatística de equilíbrio, e não afeta o resultado. 81
- Figura 6.12 a) Distribuição do calor para o caso logaritmo, com e sem a energia cinética. A linha tracejada rosa é o caso sem a energia cinética, enquanto a linha verde sólida é a distribuição do calor com a energia cinética. Todas as constantes do sistema são dada como um. Observe que o caso onde temos a energia cinética tem uma distribuição mais ampla, como esperado, pois a variância aumenta devido à energia cinética. (b) Variância com e sem energia cinética para o caso do potencial logarítmico. Todas as constantes restantes foram tomadas como um. 83
- Figura 6.13 (a) Média e skewness para o caso logaritmo com e sem energia cinética. Observe que a média está sempre aumentando, enquanto a skewness se torna constante. (b) Curtose para o caso logaritmo, com e sem energia cinética. Todas as constantes são dadas como 1. 84
- Figura 6.14 a) Curtose ao longo do tempo para o caso de não equilíbrio com o protocolo de Heaviside. b) Skewness ao longo do tempo para o caso de não-equilíbrio. Todas as constantes restantes são definidas como um. E temos $T_0 = 2T_f$ para $T_0 > T_f$ e $T_f = 2T_0$ para $T_f > T_0$. 91
- Figura 6.15 a) Skewness para o potencial harmônico. b) Excesso de curtose para o caso harmônico. Observe que a curtose é sempre positiva, o que significa que a distribuição é Leptocúrtica em todos os momentos. Os parâmetros são $\gamma = k = 1$ e $T_0 = 2T_f$ com $T_f = 1$ na linha roxa sólida, enquanto $T_f = 2T_0$ com $T_0 = 1$ na linha verde pontilhada. Os marcadores x são simulações numéricas. 93
- Figura 6.16 a) Distribuição do calor para o potencial harmônico com protocolo de temperatura Heaviside com diferentes tempos. Temos $T_f > T_0$, com $T_f = 2$ e $T_0 = 1$. b) Distribuição do calor para o potencial harmônico com protocolo de temperatura Heaviside com diferentes tempos. Temos $T_0 > T_f$, com $T_0 = 2$ e $T_f = 1$. Todos os parâmetros restantes são definidos como um 93

Figura 6.17 a) Calor médio para o potencial quártico. Os pontos são para $T_f > T_0$, com $T_f = 2$ e $T_0 = 1$, enquanto as estrelas são para $T_0 > T_f$, com $T_f = 1$ e $T_0 = 2$. A linha azul tracejada é o valor assintótico de 0,75. b) Variância do calor para o potencial quártico. Os pontos são para $T_f > T_0$, com $T_f = 2$ e $T_0 = 1$, enquanto as estrelas são para $T_0 > T_f$, com $T_f = 1$ e $T_0 = 2$. A linha azul tracejada é o valor assintótico de 3,75. Todos os parâmetros restantes são um. 95

Figura 6.18 a) Skewness para o potencial quártico. Os pontos são para $T_f > T_0$, com $T_f = 2$ e $T_0 = 1$, enquanto as estrelas são para $T_0 > T_f$, com $T_f = 1$ e $T_0 = 2$. A linha azul tracejada é o valor assintótico de 10,5. b) Curtose para o potencial quártico. Os pontos são para $T_f > T_0$, com $T_f = 2$ e $T_0 = 1$, enquanto as estrelas são para $T_0 > T_f$, com $T_f = 1$ e $T_0 = 2$. A linha azul tracejada é o valor assintótico de 8,44. Todos os parâmetros restantes são um. 96

Figura 6.19 a) Distribuição do calor para o potencial quártico com protocolo de temperatura Heaviside com diferentes tempos. Temos $T_f > T_0$, com $T_f = 2$ e $T_0 = 1$. b) Distribuição do calor para o potencial quártico com protocolo de temperatura de Heaviside com diferentes tempos. Temos $T_0 > T_f$, com $T_0 = 2$ e $T_f = 1$. Todos os parâmetros restantes são definidos como um. 96

Tipo coisas da sétima arte. Aconteceu sem que eu imaginasse ...

Chorão, *Charlie Brown Jr - Meu Mundo Novo.*

1

Introdução

No século XVIII, a descoberta das máquinas térmicas levou a transformações profundas na sociedade humana [1]. Para entender as máquinas térmicas, foi feito um excelente esforço científico, levando à formulação da termodinâmica [2]. Desenvolvida para explicar as máquinas térmicas, a termodinâmica é aplicável a qualquer sistema que troque energia.

Atualmente, a tecnologia atual está ficando cada vez mais miniaturizada, possibilitando a investigação de sistemas na escala mesoscópica [3–6], tais como partículas em armadilhas ópticas [7,8], e até mesmo sistemas biológicos como proteínas e células [9]. Esses sistemas são interessantes porque exibem flutuações significativas em suas propriedades termodinâmicas devido ao tamanho e natureza estocástica de suas interações [4, 10]. Para então compreendermos tais sistemas, acabamos desenvolvendo os conceitos da termodinâmica estocástica, que levou a uma compreensão mais profunda da termodinâmica de sistemas mesoscópicos, com aplicações que vão desde a física até a química e a biologia [9, 11, 12]. Essa abordagem permite entender esses sistemas que estão fora do equilíbrio termodinâmico, compreendendo as flutuações de quantidades como trabalho, entropia e calor. Esta última quantidade é o tema central da tese.

Desde os estágios iniciais do desenvolvimento social humano, os seres humanos têm tentado entender o calor. Ao longo dos séculos, foram dadas várias interpretações e conotações ao termo calor [13]. Inicialmente, os gregos pensavam que o calor estava associado ao fogo, mas foi somente na era moderna que o calor foi associado ao movimento das moléculas [14]. Atualmente, entendemos o calor como apenas uma forma de transferência de energia entre muitas outras [6, 15]. Sua característica distintiva é ser uma transferência de energia desordenada, que está quase sempre presente em qualquer processo termodinâmico.

Na termodinâmica estocástica, o calor, assim como outras grandezas termodinâmicas, é uma variável aleatória devido a natureza estocástica dos sistemas. Portanto, para compreender essa quantidade, é necessário investigar seu comportamento estatístico. Muitas investigações foram realizadas nessa direção, tanto teóricas [16–31] quanto experimentais [3, 32–34]. A presente

tese apresenta resultados que expandem a lista de sistemas estudados na termodinâmica estocástica, contribuindo para uma melhor compreensão do calor nos sistemas em que a termodinâmica estocástica se ocupa em investigar. Foram investigadas a estatística do calor em diferentes sistemas, incluindo partículas subamortecidas com potenciais linear, harmônico e livre, sistemas com potencial logarítmico e logarítmico harmônico, sistemas superamortecidos, com contribuição da energia cinética, e sistemas não-isotérmicos com potenciais harmônicos, livre e quárticos.

A caracterização e investigação da estatística do calor para diferentes sistemas não foi o único resultado obtido nesta tese. O principal resultado foi a descoberta da necessidade de incluir a energia cinética na fórmula do calor para sistemas superamortecidos [35]. Enquanto a maioria dos trabalhos na literatura que lidam com sistemas superamortecidos ignoram a energia cinética [20, 36–39], mostramos que sem a sua contribuição não é possível ter uma teoria consistente.

Conseguimos obter uma ampla variedade de resultados analíticos, semi-analíticos e numéricos para as grandezas associadas à estatística do calor, tais como distribuições e momentos. Para tal, utilizamos métodos como integrais de caminho [40–44], equações de Fokker-Planck [45] e simulações numéricas estocásticas [46]. Em particular, o uso de integrais de caminho foi extensivamente aplicado, contribuindo para mostrar também o seu papel relevante na literatura de sistemas estocásticos. Demonstramos como novas integrais de caminho, previamente usadas apenas em outros contextos, podem ser utilizadas de maneira eficaz para resolver determinados problemas estocásticos. A equação de Fokker-Planck foi utilizada como método auxiliar em um dos casos investigados na tese, o potencial logarítmico harmônico. Os métodos numéricos de simulação, além de servirem para validar os resultados analíticos, auxiliaram na obtenção de resultados para casos complexos, como o potencial quártico no sistema não-isotérmico.

A estrutura da tese foi organizada de maneira clara para facilitar a compreensão dos resultados. No capítulo dois, apresentamos as noções básicas de estatística, como variável aleatória, distribuição de probabilidade e momentos, que são importantes para interpretar o calor em diferentes sistemas. Em seguida, no capítulo três, apresentamos os métodos estocásticos utilizados para obter os resultados principais da tese. Definimos o que é um processo estocástico, a equação de Langevin e explicamos os métodos de integrais de caminho, equação de Fokker-Planck e algoritmos numéricos utilizados. No capítulo quatro, fornecemos os conceitos básicos da termodinâmica estocástica, incluindo as leis da teoria e as definições das quantidades, como o calor. No capítulo

cinco, apresentamos o resultado principal da tese, que é a inclusão da energia cinética em sistemas superamortecidos, explicando o problema e sua solução. No capítulo seis, apresentamos os resultados obtidos sobre as investigações do calor para os diversos sistemas já mencionados. Os resultados apresentados nos capítulos cinco e seis foram publicados em [16, 17, 35, 47, 48]¹. Finalizamos com uma conclusão e incluímos no apêndice todas as derivações via integral de caminho e Fokker-Planck utilizadas para se obter os resultados.

¹Além disso, até o momento de conclusão desta tese, foram publicados outros dois trabalhos durante o curso do doutorado [18, 49], juntamente com um pre-print [50]. No entanto, é importante destacar que tais trabalhos fogem do escopo e da proposta desta tese.

2

Noções de Probabilidade e Estatística

Para investigar a estatística do calor na termodinâmica estocástica, é necessário primeiro compreender noções básicas de probabilidade e estatística. Neste capítulo introdutório, exploraremos os conceitos fundamentais, fornecendo as ferramentas necessárias para investigar a estatística do calor. Ao compreendermos esses conceitos de estatística e probabilidade, estaremos preparados para examinar o comportamento estocástico do calor em sistemas termodinâmicos com maior profundidade e precisão.

2.1

Modelo Probabilístico

Um modelo probabilístico é uma representação matemática de um fenômeno ou processo incerto. Esse tipo de construção é usado para descrever e prever resultados aleatórios, como a probabilidade de um evento ocorrer ou de um valor ser observado em uma amostra de dados [51, 52]. Na termodinâmica estocástica, lidamos com processos aleatórios e, portanto, é necessário compreender a natureza desses fenômenos de maneira probabilística.

Um modelo probabilístico é construído a partir de três elementos: o espaço amostral, uma álgebra e uma medida. A seguir, definiremos esses elementos.

2.1.1

Espaço amostral

O espaço amostral é o primeiro elemento que precisamos definir ao construir um modelo probabilístico. Para isso, consideremos algum fenômeno físico associado a um experimento, como medir a posição de uma partícula Browniana em um fluido.

Abstraindo para construir o modelo matemático, fazemos as seguintes premissas: (1) O experimento, ou seja, a medição, pode ser repetido de maneira idêntica, mesmo que o resultado da medição seja diferente; e (2) conhecemos todos os possíveis resultados da medição.

Cada resultado possível, individualmente, é chamado de ponto amostral, que denotaremos abstratamente como ω . E o conjunto de todos os pontos

amostrais, ω , é chamado de espaço amostral, que denotamos como Ω .

Com essas premissas, criamos então um modelo matemático que associa cada possível resultado do experimento a um ponto no espaço amostral. Como exemplo, podemos pensar na posição de uma partícula em um fluido, que é medida através de observação. Cada medição de posição é associada a um ponto no espaço amostral, que é o arcabouço matemático e teórico por trás do resultado.

2.1.2

Álgebra- σ

Agora vamos definir o segundo elemento do modelo probabilístico. Não é qualquer conjunto de pontos que nos ajudará a criar um modelo que faça sentido físico. Por isso, precisamos definir uma álgebra que satisfaça certas condições que façam sentido com a realidade e permitam a construção do modelo.

Seja \mathcal{A} um conjunto de subconjuntos do espaço amostral, que chamaremos de classe. E seja A um subconjunto do espaço amostral. Temos uma álgebra- σ , se essa classe satisfaz: (1) O espaço amostral pertence a classe, e o espaço nulo também, isto é $\Omega, \emptyset \in \mathcal{A}$, (2) $A \in \mathcal{A}$ tal que $\bar{A} \in \mathcal{A}$, onde \bar{A} é o complemento de A , (3) Para todos os subconjuntos A_i 's, a união destes pertence a classe, isto é $\cup_{i=1}^n A_i \in \mathcal{A}$. Essa união pode ser finita ou infinita para união de conjuntos contáveis [53].

Estamos interessados em um tipo específico de álgebra que suas propriedades estão de acordo com a natureza probabilística dos sistemas que queremos descrever, essa é a álgebra- σ [52]. A álgebra- σ é importante porque é a classe mínima de subconjuntos que contém todas as informações necessárias para definir uma medida de probabilidade.

Como estamos interessados em sistemas estocásticos, o caso de interesse é a álgebra de Borel [53, 54], que é um caso particular de uma álgebra- σ , simplesmente quando o espaço amostral é a própria reta real $\Omega = \mathbb{R}$ e a classe é formada por todos os intervalos abertos da reta, $]a, b[\in \mathbb{R}$, tal que $a < b$. Nesse caso, temos um número infinito contável de subconjuntos, ou seja, $n \rightarrow \infty$ na terceira premissa da álgebra- σ . Quando temos essa configuração, a álgebra- σ gerada por essa classe é chamada de álgebra de Borel. Esse caso é de nosso interesse, uma vez que lidaremos com variáveis aleatórias definidas na reta real, como posição, velocidade, calor, etc.

2.1.3

Espaço de Medida e Medida

Para definirmos o terceiro elemento do modelo probabilístico, é necessário primeiro definir o espaço da medida e o conceito de função mensurável. Seja um par (Ω, \mathcal{A}) , formado por um espaço amostral Ω e uma álgebra- σ \mathcal{A} , este par constitui o espaço de medida. Dessa forma, conjuntos em \mathcal{A} são ditos conjuntos medíveis.

Já a função medível, é definida da seguinte forma. Seja $f : \Omega \rightarrow \mathbb{R}$, esta função é medível em respeito a álgebra- σ de Ω se sua imagem inversa, isto é f^{-1} , do intervalo $] - \infty, \alpha]$ sobre f é um conjunto medível, i.e. $f^{-1}(] - \infty, \alpha]) \in \mathcal{A}$. Isto para todo $\alpha \in \mathbb{R}$. Em outras palavras, o conjunto formado com os valores da função no espaço amostral formam uma álgebra- σ , já que a função é medível.

Podemos agora definir o que é uma medida. Seja (Ω, \mathcal{A}) um espaço de medida e seja a função medível $\mu : \mathcal{A} \rightarrow \mathbb{R}$. A quantidade μ é uma medida se satisfazer os seguintes axiomas: (1) $\mu(\emptyset) = 0$, isto é, a medida do conjunto vazio é nula; (2) A medida é sempre não negativa para qualquer elemento $A \in \mathcal{A}$, ou seja, $\mu(A) \geq 0$; (3) A medida sobre a união de diferentes elementos $A_i \in \mathcal{A}$, com interseção igual à $A_i \cap A_j = \emptyset$, é a soma das medidas individuais de cada elemento, ou seja, $\mu(\bigcup_{i=1}^{\infty} A_i) = \sum_{i=1}^{\infty} \mu(A_i)$. Essas definições estão de acordo com o que entendemos como uma probabilidade [54].

Agora, se tivermos $\mu(\Omega) = 1$, ou seja, a medida sobre todo o espaço amostral é igual a um, dizemos que essa medida é uma probabilidade. E, portanto, temos o triplete $(\Omega, \mathcal{A}, \mu)$ que é o espaço de probabilidade [52]. Deste modo, o modelo probabilístico está completo.

2.1.4

Propriedades

A natureza matemática de uma probabilidade é dada pela medida, que por sua vez é definida sobre a álgebra- σ , que por última é definida sobre o espaço amostral Ω . Vamos agora analisar as propriedades da probabilidade e ver como elas se ajustam com nossa intuição.

Vamos agora chamar a medida μ de P para deixar claro que estamos lidando com uma medida de probabilidade. A primeira propriedade é a aditiva, que é o terceiro axioma na definição da medida. Além disso, se dois eventos são disjuntos, a probabilidade da união desses eventos será igual à soma das probabilidades individuais. Porém, se tivermos $A \cap B \neq \emptyset$, onde $A, B \in \mathcal{A}$, a probabilidade da união desses eventos será menor que a soma das probabilidades individuais, já que a interseção $A \cap B$ foi contada duas vezes. Isto é, a probabilidade da união de dois eventos pode ser calculada pela

fórmula

$$P(A \cup B) = P(A) + P(B) - P(A \cap B). \quad (2-1)$$

Agora se tivermos um subconjunto $A \subset B$, temos que $P(A) \leq P(B)$.

Adicionalmente, temos que a soma da probabilidade de um conjunto e o complemento desse conjunto tem que ser igual a 1, isto é

$$P(A) + P(\bar{A}) = 1. \quad (2-2)$$

Uma vez que o conjunto e seu complemento (todo o resto) formam o espaço amostral, a soma da probabilidade de um conjunto e seu complemento tem que ser igual a 1, para todo $A \in \Omega$. O valor máximo da medida de probabilidade é atingido quando consideramos a medida sobre todo o conjunto, ou seja, $P(\Omega) = 1$, indicando que a probabilidade de todo espaço amostral é o valor máximo que a probabilidade pode assumir. Por outro lado, a medida nula ocorre quando o conjunto vazio \emptyset tem probabilidade nula $P(\emptyset) = 0$, o que implica que é impossível ocorrer um evento que esteja fora do espaço amostral.

Com essa base matemática, fica mais fácil lidar e entender como funcionam as probabilidades e, conseqüentemente, como os sistemas aleatórios funcionam. A seguir, definiremos as variáveis aleatórias, nas quais os conceitos de probabilidade são aplicados.

2.2

Variáveis Aleatórias

Uma variável aleatória é uma função que associa um valor numérico a cada possível resultado de um experimento aleatório [51, 52]. Elas são usadas para modelar eventos aleatórios em um experimento ou processo, como por exemplo, a posição de uma partícula Browniana.

Seja o espaço probabilístico (Ω, \mathcal{A}, P) . Uma variável aleatória x é uma função (ou mapa) que leva Ω na reta real \mathbb{R} , $x : \Omega \rightarrow \mathbb{R}$, que satisfaz formalmente

$$x^{-1}([-\infty, \alpha]) = \{\omega \in \Omega : x(\omega) \leq \alpha\} \in \mathcal{A},$$

isto é, x é uma função medível com álgebra- σ \mathcal{A} sobre o espaço amostral Ω . Isso implica que o conjunto $\{\omega \in \Omega : x(\omega) \leq \alpha\}$ é um evento que pertence a \mathcal{A} e logo tem uma probabilidade associada $P(\{\omega \in \Omega : x(\omega) \leq \alpha\})$.

Os eventos divergentes, $\omega \in \Omega : x(\omega) = \pm\infty$, têm probabilidade nula, isto é, $P(\omega \in \Omega : x(\omega) = \pm\infty) = 0$, garantindo convergência. Enquanto a probabilidade de termos qualquer valor dentro de um intervalo $I = (a, b) \subset \mathbb{R}$, $P(\omega \in \Omega : a < x(\omega) < b)$, sempre será maior ou igual a 0 e menor ou igual a 1, sendo que o máximo é alcançado quando I cobre todo o espaço amostral Ω .

Não podemos deixar de mencionar que existem dois tipos de variáveis aleatórias: discretas e contínuas. As variáveis aleatórias discretas assumem apenas um conjunto finito ou enumerável de valores possíveis, enquanto as variáveis aleatórias contínuas podem assumir qualquer valor em um intervalo contínuo. Nesta tese, estaremos trabalhando apenas com variáveis aleatórias contínuas, como posição, velocidade, calor, de sistemas Brownianos.

Entender as variáveis aleatórias e sua relação com probabilidades nos permite definir as distribuições de probabilidade. Essa quantidade será de grande interesse para a compreensão dos resultados descritos nesta tese. A seguir, iremos definir esta quantidade.

2.2.1

Distribuição Cumulativa

A distribuição cumulativa de uma variável aleatória, x , associa a cada valor de x a probabilidade de que a variável aleatória assuma valores menores ou iguais a x . Em outras palavras, a distribuição cumulativa é uma função que fornece a probabilidade acumulada da variável aleatória até um determinado valor X , i.e. $x \leq X$. Temos

$$F_x(X) = P(\{x \leq X\}), \quad (2-3)$$

e que leva $F_x : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$. Note que $F_x(\infty) = 1$ e $F_x(-\infty) = 0$. Essa distribuição é monotonicamente crescente, ou seja, a probabilidade acumulada só aumenta conforme o valor de x cresce. O motivo de definirmos a distribuição cumulativa é que ela nos permite definir a distribuição de probabilidade.

2.2.2

Distribuição de Probabilidade

Seja uma distribuição cumulativa $F_x(X)$ da variável x . A distribuição de probabilidade de x , $p(x)$, pode ser definida como a derivada da distribuição cumulativa, isto é:

$$\begin{aligned} p(x) &= \lim_{\Delta} \frac{P(X < x \leq X + \Delta)}{\Delta} \\ &= \lim_{\Delta \rightarrow} \frac{F_x(X + \Delta) - F_x(X)}{\Delta} = \frac{d}{dx} F_x(X). \end{aligned} \quad (2-4)$$

Diferentemente da probabilidade, a distribuição de probabilidade é uma função matemática que descreve a probabilidade de cada valor possível de uma variável aleatória, enquanto a probabilidade é uma medida numérica que expressa a chance de que um evento específico ocorra [51,52]. Essa quantidade será objeto de estudo na maioria dos resultados discutidos nesta tese. Em particular, temos

como um dos resultados diferentes distribuições de probabilidade para o calor em diferentes sistemas.

A distribuição de probabilidade é uma forma de representar todas as possíveis probabilidades associadas a uma variável aleatória, permitindo que possamos calcular a probabilidade de qualquer evento ou conjunto de eventos [55]. Por exemplo, se quisermos saber a chance da variável aleatória x assumir valores dentro de um intervalo $[X_1, X_2]$, basta calcular

$$P(\{X_1 < x < X_2\}) = \int_{X_1}^{X_2} p(x)dx.$$

Ou de maneira mais geral, se queremos saber a probabilidade de um evento A tal que $x \in A$, temos

$$P(\{x \in A \subset \mathbb{R}\}) = \int_{x \in A} p(x)dx.$$

A distribuição de probabilidade é normalizada, o que é um dos axiomas da probabilidade. Isso significa que a integral da distribuição de probabilidade em todo o espaço amostral é igual a 1, ou seja,

$$P(\Omega) = \int_{-\infty}^{\infty} p(x)dx = 1,$$

onde Ω , o espaço amostral, é a reta real, $\Omega = \mathbb{R}$. Além disso, a distribuição de probabilidade também é sempre não negativa, ou seja, $p(x) \geq 0$, assim como a probabilidade.

Note que, ao integrar a distribuição para obter a probabilidade, estamos aplicando uma medida. A medida em questão é a medida de Lebesgue [52, 56], uma vez que estamos integrando sobre a reta real. Dessa forma, este é um exemplo de medida de probabilidade, evidenciando a conexão com a discussão na seção 2.1.3.

Essas são algumas propriedades que caracterizam o comportamento da distribuição. Agora vamos considerar o caso em que a probabilidade e a distribuição dependem de alguma condição imposta pelo sistema.

2.2.3 Probabilidade e Distribuição Condicional

Se temos dois eventos, digamos A e B , e queremos saber qual é a chance de ocorrer o evento B dado que ocorreu o evento A , precisamos da probabilidade condicional desses eventos, que é $P(B|A)$. Essa probabilidade nos informa a chance de ocorrer B dado que já ocorreu o evento A e é dada pela seguinte fórmula [51]:

$$P(B|A) = \frac{P(B \cap A)}{P(A)}, \quad (2-5)$$

onde $P(B \cap A)$ é a probabilidade da interseção entre B e A . Caso $B \cap A = \emptyset$, temos que $P(B \cap A) = 0$. Agora, se tivermos que $B \subset A$, temos $P(B|A) = P(B \cap A)/P(A) = P(B)/P(A)$, já que B está contido em A e a interseção é o próprio evento B . Enquanto no caso contrário, $A \subset B$, temos $P(B|A) = P(B \cap A)/P(A) = P(A)/P(A) = 1$, uma vez que A está contido em B , então se ocorreu um evento A , automaticamente já aconteceu um evento B .

Podemos fazer a pergunta contrária: qual é a chance de ocorrer um evento A dado que ocorreu um evento B ? E, portanto, temos de maneira análoga:

$$P(A|B) = \frac{P(A \cap B)}{P(B)}.$$

Agora, note que, como a interseção é uma operação comutativa, podemos relacionar as duas probabilidades condicionais, uma vez que $P(A \cap B) = P(B \cap A) = P(A|B)P(B)$. E portanto

$$P(B|A) = \frac{P(A|B)P(B)}{P(A)}. \quad (2-6)$$

A equação acima é chamada de regra de Bayes [57]. Ela relaciona as duas probabilidades condicionais.

O mesmo conceito se aplica à distribuição de probabilidades. Seja $p[x|x_0]$ a distribuição de probabilidade condicional, podemos relacioná-la com outras probabilidades da seguinte maneira:

$$p[x|x_0] = \frac{p(x, x_0)}{p(x_0)}. \quad (2-7)$$

Mas agora, em vez da interseção de dois eventos, temos a distribuição de probabilidade conjunta $p(x, x_0)$ que descreve o comportamento probabilístico de duas variáveis aleatórias x e x_0 . Da mesma forma, a regra de Bayes também se aplica, de modo que temos

$$p[x|x_0] = \frac{p[x_0|x]p(x)}{p(x_0)}.$$

A distribuição condicional, fornece o comportamento probabilístico de x uma vez que foi obtido x_0 . No contexto de processos estocásticos. Muitas vezes x vai representar a posição da partícula, enquanto x_0 a posição inicial. Nesse caso, a distribuição fornece a informação sobre a posição final, dado que a partícula começou em x_0 .

Se x e x_0 não tiverem nenhuma correlação, não faz sentido existir uma condição entre as variáveis. Ou seja, o valor de x é independente do valor de x_0 , e nesse caso, a distribuição acaba se reduzindo a $p[x|x_0] = p(x)$. E isso só pode ser satisfeito se $p(x, x_0) = p(x)p(x_0)$, que é quando as variáveis são ditas independentes.

A distribuição condicional vai ser bastante utilizada nesta tese. Em particular, no capítulo seguinte, veremos como calcula-la através do método de integral de caminho para sistemas descritos pela equação de Langevin [40].

2.3

Momentos Centrais

Às vezes, não é possível obter uma expressão analítica para a distribuição, ou a expressão é suficientemente complicada que não pode ser obtida através de métodos numéricos. No entanto, podemos obter informações sobre o comportamento da distribuição através de quantidades chamadas momentos.

Os momentos fornecem informações importantes sobre a forma da distribuição, como a simetria e o achatamento, e podem ser usados para comparar diferentes distribuições. A partir dos momentos, podemos construir quantidades que fornecem informações detalhadas sobre a estatística da probabilidade. Essas quantidades que estamos interessados são a média, a variância, a skewness e a curtose [52, 58–60].

2.3.1

Valor esperado

Antes de definirmos os momentos, precisamos definir o que é o valor esperado de uma distribuição. O valor esperado é uma das medidas mais importantes na estatística, pois é uma forma de resumir as informações contidas em uma distribuição de probabilidade em um único número.

Seja a integral sobre a reta real

$$\int_{-\infty}^{\infty} x p_x(x) dx < \infty,$$

que é finita, com x sendo nossa variável aleatória. O valor esperado da variável x é exatamente a equação acima, isto é

$$E[x] = \int_{-\infty}^{\infty} x p_x(x) dx. \quad (2-8)$$

Agora, se tivermos uma função real $g(x)$, e definirmos a variável $y = g(x)$, o valor esperado dessa função vai ser dado de mesma maneira por

$$E[g(x)] = E[y] = \int_{-\infty}^{\infty} g(x) p_x(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} y p_y(y) dy. \quad (2-9)$$

A expressão acima é denotada como teorema fundamental do valor esperado [52]. É bastante útil para calcularmos os momentos.

Algumas propriedades importantes do valor esperado são: a linearidade, o valor esperado da soma de variáveis aleatórias é a soma dos valores esperados, e o valor esperado de uma constante é igual a constante.

2.3.2

Função Característica e Momento

Uma das formas de calcularmos os momentos é através de sucessivas derivadas de uma quantidade chamada de função característica, $F(\lambda)$. Essa quantidade pode ser definida como a transformada de Fourier da distribuição de probabilidade [61], ou como o valor esperado da exponencial $e^{i\lambda x}$, isto é

$$F(\lambda) = E[e^{-i\lambda x}] = \int d\lambda e^{-i\lambda x} p(x) dx. \quad (2-10)$$

Em muitos casos, a função característica é mais fácil de calcular do que a distribuição de probabilidade, e pode ser usada para resolver problemas complicados de probabilidade. Sua vantagem está na obtenção dos valores esperados de potências da variável aleatória, os momentos. Uma vez que, através da derivação, obtemos

$$\left. \frac{d^n}{d\lambda^n} F(\lambda) \right|_{\lambda=0} = (-i)^n E[x^n]. \quad (2-11)$$

Portanto, calcular os momentos utilizando a função característica é muito mais simples. A partir dos momentos, podemos calcular os momentos centrais, que são combinações dos momentos e representam o valor esperado da potência da diferença entre a variável aleatória e sua média, i.e. $E[(x - E[x])^n]$.

Em seguida, analisamos as quantidades estatísticas, como a média, a variância, a skewness e a curtose. Vale ressaltar que, além da função característica, outra função capaz de fornecer essas quantidades de forma direta é a função geradora de momentos [51]. No entanto, os três primeiros momentos centrais são fáceis de construir, portanto, optamos por trabalhar apenas com a função característica.

2.3.3

Média

A média é uma medida de tendência central da distribuição [51]. É o valor com maior chance de ocorrer num determinado evento. É definida como o valor esperado, isto é, seja x com distribuição $p(x)$, a média de x vai ser

$$\langle x \rangle = i \left. \frac{d}{d\lambda} F(\lambda) \right|_{\lambda=0} = E[x]. \quad (2-12)$$

A média acaba por fornecer qual a tendência de uma variável aleatória. O valor que a variável aleatória vai mais se aproximar conforme repetidas medidas é a média.

2.3.4

Variância

A variância mede o quão distantes os valores da distribuição estão da média [58]. Quanto maior a variância, maior a dispersão da variável aleatória em torno da média, indicando que é mais comum encontrarmos valores fora da média. É definida da seguinte maneira

$$\sigma^2 = E[(x^2 - \langle x \rangle)^2] = E[x^2] - \langle x \rangle^2, \quad (2-13)$$

onde o momento quadrado por ser calculado usando

$$E[x^2] = (i)^2 \frac{d^2}{d\lambda^2} F(\lambda) \Big|_{\lambda=0}.$$

Como exemplo, se tivermos uma distribuição com variância crescente ao longo do tempo, isso significa que, à medida que o tempo passa, os valores se tornam mais propensos a diferir da média. Esse caso é bastante comum nas distribuições de calor presentes nesta tese, uma vez que, quanto maior o tempo do processo, maior é a chance de ocorrerem valores diferentes da média.

2.3.5

Skewness

Skewness¹ é uma medida estatística que descreve a assimetria de uma distribuição de dados em relação à média. Em outras palavras, a skewness indica se a distribuição dos dados é simétrica ou assimétrica em relação à média [59].

Se a distribuição dos dados for simétrica, a skewness é igual a zero. Se a distribuição dos dados for assimétrica à direita (isto é, com uma cauda longa e fina para a direita da média), a skewness é positiva. Por outro lado, se a distribuição dos dados for assimétrica à esquerda (com uma cauda longa e fina para a esquerda da média), a skewness é negativa.

Essa quantidade é definida da seguinte maneira

$$\mu_3 = E[(x - \langle x \rangle)^3]. \quad (2-14)$$

Aqui estamos ignorando a normalização que é dividir sobre $\sigma^{3/2}$. Como muitas vezes só estamos interessados em saber o sinal da skewness, e não quantifica-

¹Em tradução direta, “skewness” significa assimetria. No entanto, optamos por manter o termo anglo-saxão “skewnes” para facilitar o entendimento do texto.

la, pouco importa a normalização. Para entender melhor essa quantidade, podemos imaginar uma probabilidade com média zero, isto é, centrada na origem. Se temos uma skewness positiva, isso vai indicar que temos maior probabilidade de obter valores positivos da variável aleatória em questão (pode ser o calor ou a posição por exemplo), e conseqüentemente, se a skewness é negativa, valores negativos irão ser mais frequentes. Agora se a skewness for zero, não haverá nenhuma tendência, ou viés.

2.3.6

Curtose

Curtose é uma medida estatística que descreve a forma da distribuição de dados em relação à sua concentração em torno da média e a ocorrência de valores extremos [60]. Seguindo a literatura comum, definimos a curtose como o quarto momento central normalizado [62–64]

$$\kappa = \frac{E[(x - \langle x \rangle)^4]}{\sigma^4}. \quad (2-15)$$

A curtose indica o comportamento das caudas da distribuição que podem refletir o grau de achatamento ou afinamento da distribuição em relação à curva normal ou gaussiana. São os valores raros, que estão contidos no final da cauda da distribuição.

Aqui, adotaremos a seguinte interpretação para a curtose: se a distribuição de probabilidade for semelhante à curva normal, a curtose será igual a 3 (curtose mesocúrtica). Se a distribuição da probabilidade tiver caudas finas em comparação a curva normal, a curtose será menor que 3 (curtose platicúrtica). Por outro lado, se a distribuição de probabilidade tiver caudas mais grossas do que a curva normal, a curtose será maior que 3 (curtose leptocúrtica).

Muitas vezes se é mais conveniente definir o excesso de curtose, que é $\kappa' = \kappa - 3$. Dessa maneira usamos o valor zero como referência, ao invés do valor 3. Curiosamente, veremos que para todos os casos discutidos na tese obtemos uma distribuição leptocúrtica para o calor, significando que é comum que esta quantidade tenha a cauda da distribuição mais grossa.

É importante mencionar que há referências onde a curtose é definida como o quarto cumulante [65, 66], porém o consenso atual é que a curtose seja definida como o quarto momento central [62–64]. E existe bastante discussão sobre sua real interpretação. O consenso é que diz respeito aos valores raros, atípicos que estão contidos na cauda da distribuição, e que sua definição é dada pelo quarto momento central [62–64]. Nessa tese usamos essa interpretação.

Em conclusão, a estatística é uma ferramenta essencial para compreensão e análise de dados que aparecem na termodinâmica estocástica. As noções

básicas de estatística, que incluem conceitos como probabilidades, distribuições e momentos são fundamentais para entendermos a natureza dos sistemas estocásticos. Portanto, é importante termos uma compreensão sólida das noções básicas de estatística para que possamos aplicá-las de forma eficaz nos sistemas investigados nesta tese.

3

Métodos Estocásticos

Lidar com processos estocásticos, devido à natureza estatística dos sistemas, não é trivial. Além disso, a complexidade das equações que modelam esses sistemas pode dificultar sua análise e interpretação. Dessa maneira, compreender as principais dificuldades associadas aos processos estocásticos a fim de obter resultados precisos é fundamental. Neste capítulo veremos como trabalhar com tais tipos de sistemas.

3.1

Processo estocástico

Seguindo as definições de variável aleatória, podemos enxergar um processo estocástico como uma generalização. Uma variável aleatória, não evolui no tempo. Enquanto um processo estocástico é uma sucessão de variáveis aleatórias em um dado intervalo de tempo [52, 67, 68]. Para cada instante de tempo de um conjunto de realizações de um processo estocástico, temos uma única variável aleatória.

De maneira mais formal, seja um espaço probabilístico (Ω, \mathcal{A}, P) , um processo estocástico é uma função que leva do espaço amostral a reta real,

$$x(\omega, t) : \Omega \rightarrow \mathbb{R}, \quad (3-1)$$

onde $\omega \in \Omega$ e $t \in \mathcal{D} \subset \mathbb{R}$ que é o domínio do processo estocástico.

Se $\omega = \omega_0$ está fixo, temos uma realização do processo estocástico, $x(\omega_0, t)$. Enquanto se $t = t_0$ é fixo, temos uma variável aleatória $x(\omega, t_0)$. Se ambos parâmetros estão fixos, temos apenas um número. A seguir veremos como obter processos estocásticos através de leis físicas, no caso estamos apenas interessados em processos descritos pela equação de Langevin.

3.2

Equação de Langevin

Nosso ponto de partida matemático, é a equação de Langevin, que descreve o movimento Browniano de uma partícula que está em contato com um banho térmico [69]. Aqui vamos estudar os conceitos matemáticos básicos por trás da equação de Langevin. De maneira geral, a equação de Langevin

é [70]

$$m\ddot{x}(t) - F(x(t), t) = \eta(t) - \gamma\dot{x}(t), \quad (3-2)$$

onde $x(t)$ é a posição da partícula, $F(x, t)$ é uma força que atua na partícula, que pode ter sua origem em um potencial, ou ser uma força externa aplicada a partícula. Os dois termos do lado direito da Eq. (3-2), são as forças que tem sua origem no banho térmico. O atrito $-\gamma\dot{x}$, e o ruído $\eta(t)$. De maior importância nesse capítulo é o ruído $\eta(t)$ que é o responsável pela estocasticidade da posição da partícula. A origem microscópica do ruído vem das inúmeras colisões entre as moléculas do fluido e a partícula. Como estamos numa escala de tempo diferente do tempo de colisão das moléculas, apenas enxergamos um ruído. É importante citar que existe uma derivação do ruído, via operadores de projeção, onde se considera as moléculas do fluido [71, 72]. Essa quantidade $\eta(t)$ não é exatamente uma função, e vamos analisar suas propriedades.

3.2.1

Limite superamortecido

A equação de Langevin acima Eq. (3-2) descreve o caso subamortecido, no qual a inércia da partícula está presente. No entanto, em muitos sistemas e na maioria dos trabalhos da literatura [3, 35, 36], prevalece o limite superamortecido, no qual o número de Reynolds é baixo e o atrito domina [73]. Esse limite é formalmente expresso como $m/\gamma \rightarrow 0$, mas comumente é ingenuamente tratado como $m \rightarrow 0$. Após tomar esse limite, a equação de Langevin se torna

$$\dot{x}(t) = \frac{1}{\gamma} (F(x(t), t) + \eta(t)). \quad (3-3)$$

Essa equação é mais fácil de trabalhar, uma vez que só temos uma única derivada no tempo. As Eqs. (3-2) e (3-3) são equações diferenciais estocásticas. Diferente das equações diferenciais ordinárias, aqui temos o ruído fornecendo o caráter estocástico.

3.2.2

Processo de Wiener

O ruído em questão, $\eta(t)$, é chamado de ruído Gaussiano branco [67, 74]. Ele que representa o processo de Wiener que vamos definir de maneira mais rigorosa.

O processo de Wiener, W_t , se associa com nosso ruído da seguinte forma

$$\int_0^t \eta(s) ds = \sqrt{2\gamma T} W(t), \quad (3-4)$$

Queremos saber quais são as propriedades estatísticas de $\eta(t)$ através do processo de Wiener, $W(t)$. O problema todo é que $\eta(t)$ não é uma função do tempo, e sim uma distribuição [4, 55]. Porém, $W_t = W(t)$ pode ser tratado

como uma função do tempo t , permitindo então derivarmos as propriedades do ruído.

Vamos ver as propriedades do processo de Wiener. Seu incremento tem média nula, isto é

$$\langle W_t \rangle = 0, \quad (3-5)$$

e portanto a média de $\eta(t)$ também será nula. Portanto $\langle \eta(t) \rangle = 0$. Isso significa que o ruído não tem nenhum viés. Fisicamente, não há nenhuma tendência do banho em direcionar a partícula; as colisões não levam a nenhum lugar preferencial.

A próxima quantidade é a correlação, que é dada por

$$\langle W_t W_{t'} \rangle = \min(t, t'), \quad (3-6)$$

podemos relacionar ingenuamente o ruído como $\eta(t) = \sqrt{2\gamma T} \frac{dW_t}{dt}$, de tal forma que, se derivarmos a equação acima, temos

$$\left\langle \frac{dW_t}{dt} W_{t'} \right\rangle = H(t - t') \quad (3-7)$$

onde $H(t)$ é a função de Heaviside. Se derivarmos novamente, teremos

$$\left\langle \frac{dW_t}{dt} \frac{dW_{t'}}{dt'} \right\rangle = \delta(t - t'). \quad (3-8)$$

Dessa forma, fica fácil ver que a correlação de $\eta(t)$ vai ser

$$\langle \eta(t) \eta(t') \rangle = 2\gamma T \delta(t - t'). \quad (3-9)$$

Outra propriedade do processo de Wiener é que seu incremento, isto é $W_t - W_{t'}$ obedece uma distribuição Gaussiana

$$P(W_t - W_{t'}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(t - t')}} \exp\left(-\frac{(W_t - W_{t'})^2}{2(t - t')}\right). \quad (3-10)$$

A distribuição acima também é a distribuição de probabilidade condicional, $P[W_t, t | W_{t'}, t']$. E como $\eta(t)$ se relaciona linearmente com W_t , o ruído acaba sendo também Gaussiano.

Em resumo, a partir das propriedades do processo de Wiener, nosso ruído Gaussiano branco, vai obedecer as seguinte leis estatísticas,

$$\langle \eta(t) \rangle = 0, \quad \langle \eta(t) \eta(t') \rangle = 2\gamma T \delta(t - t'). \quad (3-11)$$

3.2.2.1

Ito vs Stratonovich

A prescrição de Stratonovich e de Ito são duas maneiras diferentes de se trabalhar com equações diferenciais estocásticas que surgem devido a uma

liberdade de escolha na hora de definir integrais de processos estocásticos [42]. Essas prescrições diferem em se define o produto de um diferencial estocástico e um diferencial ordinário.

Mas antes, é importante destacar a distinção entre ruído multiplicativo e aditivo. Aqui estamos focando exclusivamente em ruídos aditivos, nos quais não há nenhum produto entre alguma função do processo estocástico e o ruído, ou seja, não há termos como $\sim f(x(t))\eta(t)$. No caso do ruído multiplicativo, essa multiplicação está presente, o que introduz complexidades adicionais na análise dos problemas, e o papel da prescrição se torna crucial.

Ambas as prescrições têm suas vantagens e desvantagens, dependendo do problema específico que está sendo considerado. Em geral, a prescrição de Ito é mais simples de usar e mais conveniente para simulações numéricas, além de ser matematicamente rigorosa enquanto a prescrição de Stratonovich é mais fácil e intuitiva de lidar em sistemas físicos, em particular na termodinâmica estocástica [4]. Além disso, há diferentes prescrições na literatura [75], porém nos restringimos a discutir apenas essas duas.

Tudo começa pelo fato de que o ruído $\eta(t)$ não é uma função do tempo, mas sim depende do tempo em ordem \sqrt{dt} . Isso ocorre porque $dW^2 \sim dt$, conforme Eq. (3-6). Essa característica introduz uma ambiguidade na hora de calcular integrais de processos estocásticos.

Por exemplo, considere a integral $\int f(s)dW_s$, que é uma integral de Stieltjes. Existem duas abordagens para calculá-la: a prescrição de Ito e a prescrição de Stratonovich. A prescrição de Ito é dada por

$$f(s)[W_{s+\Delta s} - W_s] \rightarrow f(s) \cdot dW_s, \quad (3-12)$$

e a do tipo Stratonovich

$$\frac{f(s + \Delta s/2)}{2}[W_{s+\Delta s} - W_s] \rightarrow f(s) \odot dW_s. \quad (3-13)$$

Note que estamos usando dois símbolos diferentes para distinguir cada prescrição. Os resultados vão variar de acordo com a prescrição, por exemplo [4]

$$\begin{aligned} \int_{s=0}^{s=t} (W_s - W_0) \odot dW_s &= \frac{(W_t - W_0)^2}{2} - \frac{t}{2}, \\ \int_{s=0}^{s=t} (W_s - W_0) \cdot dW_s &= \frac{(W_t - W_0)^2}{2}. \end{aligned} \quad (3-14)$$

Cada prescrição tem sua vantagem e desvantagem. Por exemplo o cálculo do tipo Ito, tem a propriedade "não-antecipante" na hora de calcular valores esperados. Isto é, se estamos usando a prescrição de Ito, temos que

$$\langle f(t)dW_t \rangle = \langle f(t) \rangle \langle dW_t \rangle = 0. \quad (3-15)$$

Essa é a propriedade não-antecipante pois por definição dW_t está associado com o instante posterior a t , de tal forma que se descorrelaciona com a função $f(t)$ que está definida no instante anterior t . Essa propriedade facilita no cálculo de valores esperados. E é usada para cálculos numéricos. Porém, já o cálculo do tipo Stratonovich, se mostra mais apropriado para lidar com os problemas da termodinâmica estocástica. E é a escolha natural feita na literatura, pelos seguintes motivos: (1) O cálculo de Stratonovich, o elemento $f(t)\eta(t)dt$ tem resolução temporal finita, o que condiz com nossa intuição física, (2) A termodinâmica de processos estocásticos ficam com expressões similares aquelas encontradas em outras áreas da física. Por esses motivos, o cálculo do tipo Stratonovich acaba sendo a escolha na maioria dos trabalhos [4, 76].

3.3

Simulação Numérica

Um dos métodos de resolver a equação de Langevin, e obter a estatística das variáveis estocásticas é através da simulação numérica [46]. Aqui veremos os algoritmos utilizados para simular os sistemas estocásticos lidados na tese.

O primeiro método, é o algoritmo de Euler-Maryuama [77]. Considere a equação de Langevin genérica

$$\dot{x} = F(x) + \sigma\zeta(t), \quad (3-16)$$

onde σ é uma constante, e $\zeta(t)$ é um ruído branco Gaussiano branco, que satisfaz $\langle\zeta(t)\rangle = 0$ e $\langle\zeta(t)\zeta(t')\rangle = \delta(t - t')$. O algoritmo consiste em fornecer um valor inicial $x(0)$, fornecer a variável aleatória $\zeta(t)$ e calcular o incremento

$$\Delta x(0) = F(x(0)) + \sigma\zeta(0), \quad (3-17)$$

de tal forma que, o próximo instante de tempo, h , vai ser dado por

$$x(h) = x(0) + \Delta x(0). \quad (3-18)$$

Fazendo isso de forma iterativa, podemos evoluir a equação para qualquer instante de tempo. A ideia é repetir o processo várias vezes e armazenar os valores de $x(\tau)$, onde τ é o tempo escolhido. Com isso, somos capazes de construir um histograma e, conseqüentemente, uma distribuição de probabilidade para os valores de $x(\tau)$. Esse procedimento pode ser aplicado a qualquer quantidade estocástica, seja calor, trabalho ou entropia, como veremos mais adiante.

Esse algoritmo consiste em uma discretização de primeira ordem da equação estocástica. Dependendo do problema, a precisão desse algoritmo pode não ser suficiente para obter um resultado adequado, dado que sua ordem de convergência forte é 0.5.

A convergência forte refere-se à taxa de convergência na média quadrática. Isso significa que, em média, o erro entre a solução numérica e a solução verdadeira diminui com a raiz quadrada do tamanho do passo, h , à medida que o tamanho de h tende a zero.

Caso seja necessário aumentar a precisão da trajetória estocástica, sem que isso acarrete longos tempos de simulação, utilizamos um outro algoritmo chamado de método de Runge-Kutta de quarta ordem [78, 79]. Nesse método, utilizamos amostras da função extraídas de passos intermediários, obtendo assim uma maior precisão. A versão estocástica desse algoritmo possui uma ordem de convergência forte de 2.0.

Considere agora o incremento inicial como r_1 , que seria o análogo do $\Delta x(0)$. Dessa vez, calculamos três novos incrementos r_2, r_3, r_4 da seguinte maneira

$$\begin{aligned} r_1 &= F(x(0)) + \sigma\zeta(0), \\ r_2 &= F(x(0) + r_1/2) + \sigma\zeta(0), \\ r_3 &= F(x(0) + r_2/2) + \sigma\zeta(0), \\ r_4 &= F(x(0) + r_3/2) + \sigma\zeta(0), \end{aligned} \tag{3-19}$$

com esses quatro incrementos, definimos o passo seguinte $\Delta x(0)$ como

$$\Delta x(0) = \frac{(r_1 + 2r_2 + 2r_3 + r_4)}{6}. \tag{3-20}$$

E agora, como anteriormente, fazemos $x(h) = x(0) + \Delta x(0)$. A diferença é que o incremento $\Delta x(0)$ é mais preciso devido as quantidades r_i 's. Fazendo isso, podemos repetir o processo inúmeras vezes e salvar os diversos valores de $x(t)$ em diferentes instantes. Para cada instante, teremos um conjunto de valores que formam um histograma e, conseqüentemente, uma aproximação da distribuição de probabilidade da quantidade $x(t)$ com t fixo.

Em certos casos, o método de Runge-Kutta é mais adequado, especialmente quando se trata de calcular funcionais termodinâmicos, onde é necessário obter uma precisão maior. Isso é especialmente importante no cálculo de momentos de ordem alta, como a skewness e a curtose. Na prática, utilizamos essas simulações para validar nossos cálculos analíticos ou mesmo numéricos. No apêndice A fornecemos um dos códigos utilizados para se obter os resultados da presente tese.

3.4

Equação de Fokker-Planck

Além da Langevin, outro método para estudar processos estocásticos e obter distribuições de probabilidade é a equação de Fokker-Planck. A equação de Fokker-Planck é uma equação diferencial parcial que descreve a evolução da distribuição $P(x, t)$ de um processo estocástico $x(t)$ sujeito a um ruído Gaussiano branco [45]¹.

Para se obter a Fokker-Planck podemos ter como ponto de partida a equação de Langevin Eq. (3-3) superamortecida, que pode ser escrita como

$$x(t + \Delta t) - x(t) = \Delta x = \frac{F(x, t)}{\gamma} \Delta t + \frac{1}{\gamma} \int_t^{t+\Delta t} \eta(t') dt'. \quad (3-21)$$

Como adianto, podemos já calcular as médias, até ordem Δt

$$\langle \Delta x \rangle = \left\langle \frac{F(x, t)}{\gamma} \right\rangle \Delta t, \quad (3-22)$$

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \frac{2T}{\gamma} \Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^2). \quad (3-23)$$

Para construir a Fokker-Planck, vamos começar com a distribuição de probabilidade condicional $P(x, t + \Delta t | x_0, t)$, que é definida como

$$P(x, t + \Delta t | x_0, t) = \langle \delta(x - x(t + \Delta t)) \rangle. \quad (3-24)$$

Aqui vamos expandir em série de Taylor o delta, ao redor do ponto x_0 , isto é

$$\delta(x - x(t + \Delta t)) = \delta(x - x_0) + \Delta x \frac{\partial}{\partial x} \delta(x - x_0) + (\Delta x)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \delta(x - x_0). \quad (3-25)$$

Note que, agora $\Delta x = x(t + \Delta t) - x_0$, e portanto, na média temos

$$\begin{aligned} \langle \delta(x - x(t + \Delta t)) \rangle &= \delta(x - x_0) + \\ &\frac{F(x_0, t)}{\gamma} \Delta t \frac{\partial}{\partial x} \delta(x - x_0) + \frac{2T}{\gamma} \Delta t \frac{\partial^2}{\partial x^2} \delta(x - x_0). \end{aligned} \quad (3-26)$$

Agora para obter uma equação para $P(x, t)$, note que

$$P(x, t + \Delta t) = \int dx_0 P(x, t + \Delta t | x_0, t) P(x_0, t), \quad (3-27)$$

usando as Eqs. (3-25) e (3-24), e aplicando a integração nos deltas, ficamos

¹A equação de Fokker-Planck apenas serve para descrever distribuições que dependam de um ruído Gaussiano branco, para ruídos mais gerais outros métodos são utilizados.

com

$$P(x, t + \Delta t) = P(x, t) - \Delta t \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{F(x, t)}{\gamma} P(x, t) \right) + \Delta t \frac{2T}{\gamma} \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x, t). \quad (3-28)$$

Tomando o limite $\Delta t \rightarrow 0$ obtemos a equação de Fokker-Planck

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{F(x, t)}{\gamma} P(x, t) \right) + \frac{2T}{\gamma} \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x, t). \quad (3-29)$$

Na derivação, apenas lidamos com o caso superamortecido, porém, ressaltamos que a equação pode ser generalizada para o caso subamortecido, porém a distribuição em questão se torna a distribuição de probabilidade conjunta $P(x, v, t)$. Ao resolver esta equação diferencial parcial obtemos a distribuição de probabilidade para x . A seguir veremos outro método de calcular a distribuição, o de integral de caminho.

3.5

Integral de Caminho

A distribuição de probabilidade condicional de uma trajetória estocástica pode ser escrita em termos de integral de caminho. Essa é a essência do método de integral de caminho para processos estocásticos. Aqui vamos fornecer uma construção heurística da distribuição de probabilidade condicional como uma soma sobre todas as possíveis trajetórias.

As trajetórias da equação de Langevin são estocásticas devido ao ruído branco $\eta(t)$. Ele que fornece o caráter aleatório do movimento da partícula. E portanto, é a partir dele que podemos construir o formalismo de integral de caminho. Com isso, matematicamente, esse ruído é um processo de Wiener [74]. Esse processo contempla trajetórias contínuas mas não-diferenciáveis. Isso nos permite definir uma medida no espaço de probabilidade [44] para o nosso sistema.

3.5.1

Construção

Vamos seguir um caminho simples para construir. Partimos do fato de que o ruído branco é Gaussiano, devido as propriedades do processo de Wiener, e sabendo sua correlação, sabemos que a distribuição de probabilidade para um intervalo $t \in [0, \tau]$ será

$$p[\eta(t)] = \exp \left(- \frac{1}{4\gamma T} \int_0^\tau \eta(t)^2 dt \right), \quad (3-30)$$

já que

$$\langle \eta(t)\eta(t') \rangle = \int D\eta \eta(t)\eta(t') \exp\left(-\frac{1}{4\gamma T} \int_0^\tau \eta(t)^2 dt\right) = 2\gamma T \delta(t-t'), \quad (3-31)$$

onde a medida de Wiener é dada por

$$D\eta = \lim_{N \rightarrow \infty} \prod_{i=1}^N \frac{d\eta_i}{(4\pi\gamma T dt)^{N/2}}, \quad (3-32)$$

onde $\eta_i = \eta(t_i)$ que pode ser entendido como a discretização do tempo, t_i , do processo. Note que a normalização de $p[\eta(t)]$ está embutida na definição da medida. Dessa maneira estamos somando sobre todos os caminhos possíveis durante o intervalo de tempo $t \in [0, \tau]$.

A distribuição $p[\eta(t)]$ pode ser vista como a distribuição de probabilidade conjunta de todos os valores de $\eta(t)$ no intervalo de tempo $t \in [0, \tau]$. Para entendermos como ela surge, podemos discretizar o intervalo $[0, \tau]$ em N segmentos de tamanho igual, o que resulta em pontos espaçados em intervalos de $\epsilon = \tau/N$. Com isso, podemos escrever $p[\eta(t)] = p(\eta_1, \eta_2, \dots)$, onde cada η_i segue uma distribuição gaussiana $p(\eta_i) \sim \exp\left(-\frac{1}{4\gamma T \epsilon} (\epsilon \eta_i)^2\right)$ conforme a Eq. (3-10), lembrando que $\eta(t)dt \sim dW$. Ainda, valores em diferentes instantes são variáveis aleatórias independentes, de tal forma que a distribuição conjunta é o produto das distribuições individuais, isso fornece

$$p(\eta_1, \eta_2, \dots) = \exp\left(-\frac{1}{4\gamma T} \sum_i^N \eta_i^2 \epsilon\right),$$

de tal forma que no limite do tempo contínuo, $\epsilon \rightarrow 0$ e $N \rightarrow \infty$ obtemos a distribuição na Eq. (3-30). Uma derivação mais rigorosa pode ser encontrar em [44].

Para construir a distribuição de probabilidade condicional da posição e velocidade, basta reconhecer o ruído η como um funcional da trajetória, ou seja, $\eta(t) \rightarrow \eta[x(t)]$, onde a dependência em $x(t)$ é dada pela Eq. de Langevin (3-2). Assim, a distribuição de probabilidade da trajetória $x(t)$ será a transformação da distribuição de probabilidade de η . Isto é

$$p[x(t)] = p[\eta[x(t)]] \det\left(\frac{\delta\eta(t)}{\delta x(t')}\right). \quad (3-33)$$

Isso fornecerá a distribuição de probabilidade condicional, uma vez que estamos tomando a medida de Wiener para o intervalo $t \in [0, \tau]$, onde $x(\tau) = x_\tau$ e

$x(0) = x_0$, tal que

$$P[v_\tau, x_\tau, \tau | v_0, x_0, 0] = \int \mathcal{D}x \det \left(\frac{\delta \eta(t)}{\delta x(0)} \right) \exp \left[-\frac{1}{4\gamma T} \int_0^\tau (m\ddot{x} + \gamma\dot{x} - F(x, t))^2 dt \right], \quad (3-34)$$

onde usamos a Eq. (3-2) para definir a “ação estocástica”², isto é, $\sim \eta[x(t)]^2$, tal que [40, 80]

$$\mathcal{A}[x(t)] = \int_0^\tau (m\ddot{x} + \gamma\dot{x} - F(x, t))^2 dt. \quad (3-35)$$

A medida de Wiener é aplicada à distribuição de probabilidade do processo estocástico e integra todas as possíveis trajetórias estocásticas entre x_τ e x_0 . Como resultado, obtemos a distribuição de probabilidade condicional para a variável aleatória x_τ . É comum na literatura escrever as condições de contorno da evolução estocástica, $x(\tau) = x_\tau$ e $x(0) = x_0$, como argumento em $\int \mathcal{D}x$. No entanto, para simplificar a notação, vamos omitir esse detalhe aqui, subentendendo as condições de contorno na integral de caminho.

Para avançar, precisamos lidar com o termo jacobiano $\det \left(\frac{\delta \eta(t)}{\delta x(t')} \right)$ que aparece devido ao transformação de variáveis. Este termo é um pouco complicado e muda de acordo com a prescrição do processo estocástico.

3.5.1.1

O termo Jacobiano

A primeira coisa que se pode ver é que o Jacobiano é um determinante de um operador diferencial definido pela Eq. de Langevin. (3-2). Temos

$$\frac{\delta \eta[x(t)]}{\delta x(0)} = \left(m \frac{d^2}{dt^2} + \gamma \frac{d}{dt} - F'(x, t) \right) \delta(t) = \hat{A}, \quad (3-36)$$

onde chamamos \hat{A} o operador diferencial e $F' = \partial_x F$. O determinante de um operador pode ser reescrito como uma integral de caminho sobre variáveis de Grassmann [81], isto é

$$\det \hat{A} = \int D\xi D\bar{\xi} e^{\int dt \bar{\xi}(t) \hat{A}(t) \xi(t)}. \quad (3-37)$$

As variáveis de Grassmann são quantidades anticomutativas [82], e a integral de caminho pode ser vista como uma representação simbólica do determinante. Aqui, vamos apenas usar tais quantidades, sem maiores explicações. Para uma revisão mais detalhada das propriedades do determinante e sua relação com variáveis de Grassmann, sugerimos o apêndice em [81].

A integral de caminho na Eq. (3-37) pode ser resolvida seguindo os passos em [81]. Primeiro decomponemos o operador na forma

²O termo em questão não é uma ação propriamente dita, que é um conceito bem definido na física. No entanto, é similar e desempenha um papel semelhante.

$$\hat{A} = \hat{a} - F'(x, t), \quad (3-38)$$

onde

$$\hat{a} = m \frac{d^2}{dt^2} + \gamma \frac{d}{dt}.$$

Essa decomposição nos permite reescrever a integral de caminho de Grassmann Eq. (3-37) como

$$\det \hat{A} = \int D\xi D\bar{\xi} \exp \left(\int dt \bar{\xi}(t) \hat{a} \xi(t) \right) \left(1 - \int F' \bar{\xi}(t) \xi(t) dt + \dots \right), \quad (3-39)$$

onde expandimos o termo exponencial com a dependência em F' . Para simplificar a apresentação, vamos apenas até a primeira ordem. É fácil verificar que a equação acima fornecerá

$$\det \hat{A} = \det \hat{a} \left(1 - \int F' \langle \bar{\xi}(t) \xi(t) \rangle dt + \dots \right) \quad (3-40)$$

onde a média sobre as variáveis de Grassmann são dadas pela fórmula

$$\langle \bar{\xi}(t) \xi(t) \rangle = \frac{1}{\det \hat{a}} \int D\xi D\bar{\xi} \bar{\xi}(t) \xi(t) e^{\int dt \xi(t) \hat{a} \bar{\xi}(t)} = G(t-t) = G(0). \quad (3-41)$$

onde $G(t)$ é a função de Green do operador \hat{a} [82, 83]. A solução para a função de Green retardada pode ser resolvida diretamente da equação diferencial $\hat{a}(t)G(t) = \delta(t)$. O resultado é

$$G(t) = H(t) \left(1 - e^{-\frac{\gamma}{2m}t} \right), \quad (3-42)$$

onde $H(t)$ é a função de Heaviside. Em $t = 0$ o resultado acima dá $G(0) = 0$. Observe que o desaparecimento da função de Green em $t = 0$ independe da convenção usada em $H(0)$. Assim, substituindo na Eq. (3-39) o determinante de \hat{A} fica

$$\begin{aligned} \det \hat{A} &= \det \hat{a} \left(1 - G(0) \int F' dt + \dots \right) = (\det \hat{a}) e^{-G(0) \int F' dt} \\ &= \det \left(m \frac{d^2}{dt^2} + \gamma \frac{d}{dt} \right) e^{-G(0) \int F' dt}. \end{aligned} \quad (3-43)$$

Uma derivação mais rigorosa exigiria o cálculo de termos de ordem superior na expansão sobre F' , porém o resultado será o mesmo.

Ainda precisamos resolver o determinante do operador acima. Para isso reescrevemos o determinante como [84]

$$\det \left(m \frac{d^2}{dt^2} + \gamma \frac{d}{dt} \right) = \exp \left(\text{Tr} \log \left(m \frac{d^2}{dt^2} + \gamma \frac{d}{dt} \right) \right), \quad (3-44)$$

onde Tr é o traço. Aqui vamos resolver este determinante seguindo os passos do livro de Kleinert [84]. Começamos decompondo o operador para poder usar

a formula do traço acima, isto é

$$\begin{aligned} \det \left(m \frac{d^2}{dt^2} + \gamma \frac{d}{dt} \right) &= \det \left(\sqrt{m} \frac{d}{dt} \right) \det \left(\sqrt{m} \frac{d}{dt} + \frac{\gamma}{\sqrt{m}} \right) \\ &= \exp \left(\text{Tr} \log \left(\sqrt{m} \frac{d}{dt} \right) + \text{Tr} \log \left(\sqrt{m} \frac{d}{dt} + \frac{\gamma}{\sqrt{m}} \right) \right) \\ &= \exp \left(t \int \frac{dk}{2\pi} \left[\log(-i\sqrt{m}k) + \log(-i\sqrt{m}k + \gamma/\sqrt{m}) \right] \right). \end{aligned} \quad (3-45)$$

A integral em log é divergente, porém pode ser resolvida por regularização analítica. Primeiro, reescrevemos a soma dos logs como

$$\log(-i\sqrt{m}k) + \log(-i\sqrt{m}k + \gamma/\sqrt{m}) = \log k + \log(k + i\gamma/m), \quad (3-46)$$

e observe que a integral do segundo termo, tem solução, conforme [84], temos

$$\int \frac{dk}{2\pi} \log \left(k + i\frac{\gamma}{m} - i\zeta \right) = \frac{\gamma}{2m}, \quad (3-47)$$

onde ζ é uma prescrição de regularização, que nos permite integrar na região inferior do plano complexo [84]. Pode-se notar que usando a fórmula acima, temos para $\gamma = 0$

$$\int dk \log(k) = 0,$$

e portanto, podemos inferir que o resultado do determinante será

$$\det \left(m \frac{d^2}{dt^2} + \gamma \frac{d}{dt} \right) = e^{\frac{\gamma t}{2m}}. \quad (3-48)$$

Dessa forma, a distribuição de probabilidade condicional será

$$P[v_\tau, x_\tau, \tau | v_0, x_0, 0] = e^{\frac{\gamma}{2m}\tau} \int \mathcal{D}x \exp \left[-\frac{1}{4\gamma T} \int_0^\tau (m\ddot{x} + \gamma\dot{x} - F(x, t))^2 dt \right]. \quad (3-49)$$

À primeira vista, toda a derivação do termo Jacobiano parece irrelevante. Como ele fornece apenas um termo constante que pode ser removido da integral de caminho, esse termo pode ser absorvido em uma constante de normalização. Como $P[v_\tau, x_\tau, \tau | v_0, x_0, 0]$ é uma distribuição de probabilidade, ela deve satisfazer

$$\int P[v_\tau, x_\tau, \tau | v_0, x_0, 0] dx_\tau dv_\tau = 1. \quad (3-50)$$

De forma mais geral, essa regra nos permite ignorar qualquer termo multiplicativo na distribuição. Uma vez que esses termos podem ser fixados no final pela condição de normalização. Porém, veremos que para o caso superamortecido, a derivação feita aqui nos ajuda e portanto é importante para obter as próximas

expressões.

3.5.1.2

Caso superamortecido e prescrição

Como dito anteriormente, o limite superamortecido é quando a constante de atrito tem um valor muito maior que a inércia da partícula, ou seja, $m/\gamma \ll 1$. Se tomarmos o limite $m/\gamma \rightarrow 0$ para o determinante de \hat{a} , a ação $\mathcal{A}[x(t)]$, e a função de Green $G(0)$, teremos

$$\lim_{m/\gamma \rightarrow 0} \det \hat{a} = \det \left(\gamma \frac{d}{dt} \right), \quad (3-51)$$

$$\lim_{m/\gamma \rightarrow 0} \mathcal{A}[x(t)] = \int_0^\tau (\gamma \dot{x} - F(x, t))^2 dt, \quad (3-52)$$

$$\lim_{m/\gamma \rightarrow 0} G(t) = H(t). \quad (3-53)$$

Então, podemos ver que $G(0) = H(0)$. Agora, o valor da função de Heaviside em zero precisa ser definido. Aqui escolhemos $H(0) = \frac{1}{2}$, que corresponde à prescrição de Stratonovich do cálculo estocástico [55] e é a escolha correta para a termodinâmica estocástica [76], uma vez que leva a resultados fisicamente consistentes.

Agora o determinante de \hat{a} é apenas 1, pois usando a formula anterior, Eq. (3-47), temos

$$\det \left(\frac{d}{dt} \right) = \exp \left(t \int \frac{dk}{2\pi} \log(-ik) \right) = e^0 = 1, \quad (3-54)$$

onde γ pode ser absorvido na medida. A função de Green fornecerá um novo fator exponencial na Eq. (3-43). Levando em conta essas simplificações teremos para a distribuição de probabilidade condicional superamortecida:

$$P[x_t, t | x_0, 0] = \int \mathcal{D}x \exp \left[-\frac{1}{4\gamma T} \int_0^\tau (\gamma \dot{x} - F(x, t))^2 dt - \frac{1}{2} \int_0^\tau F'(x, t) dt \right]. \quad (3-55)$$

Neste ponto, não podemos ignorar o termo que vem do jacobiano, pois este fornece uma nova contribuição para a integral de caminho, conforme mostra a equação acima. Para vários casos, esse termo extra pode ser absorvido na normalização. Porém, como exemplo, na seção 6.2 temos a situação onde tal termo tem de ser tratado devido a natureza não linear da força, que aparece em um sistema de potencial logarítmico (veja o apêndice B.4).

Ao lidar com processos estocásticos, observamos algumas diferenças em relação às variáveis aleatórias convencionais. Por exemplo, a distribuição de probabilidade para a posição é exponencialmente dependente da ação

estocástica, já que $p[x(t)] = \exp(-\mathcal{A}[x]/(4\gamma T))$, e contém informações sobre as trajetórias $x(t)$, através de integral no intervalo de tempo $t \in [0, \tau]$. Enquanto a distribuição de uma variável aleatória, como x_τ , fornece apenas informações probabilísticas sobre um ponto específico e depende de uma função da variável aleatória, e não de um funcional de um processo estocástico. Vale ressaltar que processo estocástico é uma generalização do conceito de variável aleatória.

Já as integrais de caminho nas Eqs. (3-49) e (3-55) são medidas de Wiener aplicadas a essas distribuições de probabilidade estocásticas e resultam na distribuição de probabilidade de uma variável aleatória, no caso, a distribuição condicional de x_τ . Por outro lado, na seção 2.2.2, usamos a medida de Lebesgue sobre distribuições de variáveis aleatórias, fornecendo a probabilidade de um evento ocorrer, como a probabilidade de $x_\tau \geq 0$, por exemplo. Assim, enquanto a medida de Wiener fornece a distribuição de uma variável aleatória para processos estocásticos, a medida de Lebesgue fornece a probabilidade de um evento ocorrer para variáveis aleatórias. Além disso, é importante observar que a normalização da distribuição de um processo estocástico está incorporada na definição de $\mathcal{D}x$ (veja Eq. (3-32)), uma vez que $\int_{\Omega} \mathcal{D}xp[x(t)] = 1$ quando tomamos a medida sobre todo o espaço amostral das trajetórias [44].

3.5.1.3

Calculando distribuição de funcionais estocásticos

Na termodinâmica estocástica, quantidades termodinâmicas como trabalho, calor e entropia são funcionais da trajetória da partícula. E portanto, afim de caracterizar um sistema, é importante entender como essas grandezas termodinâmicas se comportam estatisticamente.

O comportamento estatístico pode ser caracterizado pela distribuição de probabilidade desses funcionais ou pela função característica [10]. Vamos então mostrar como calcular a distribuição de probabilidade destes funcionais usando integral de caminho.

Considere um funcional genérico da trajetória estocástica, $F[x(t)]$. Queremos a distribuição deste funcional. O que sabemos com toda certeza é que a distribuição de probabilidade condicional dos valores possíveis de F dado que são iguais ao funcional $F[x(t)]$ é dada por

$$P[F|F = F[x(t)]] = \delta(F - F[x(t)]), \quad (3-56)$$

representando um comportamento estatístico determinístico: dado F , F é igual a $F[x(t)]$ sempre. Agora, para encontrar a distribuição $P(F)$ precisamos

integrar sobre toda a dependência de $x(t)$ que o funcional provê, ou seja

$$P(F) = \langle \delta(F - F[x(t)]) \rangle \\ = \int dv_t dx_t \int dx_0 dv_0 P_0(v_0, x_0) \int \mathcal{D}x e^{-\frac{1}{4\gamma T} \mathcal{A}[x(t)]} \delta(F - F[x]). \quad (3-57)$$

A equação acima pode ser considerada apenas uma versão mais complicada da propriedade $P[A] = \sum_B P[A|B]P[B]$ [55]. É mais complicado devido à necessidade de integrar sobre todos os pontos da trajetória no intervalo $t \in [0, \tau]$, incluindo os pontos de fronteira v_0, v_τ, x_0, x_τ .

Para o caso superamortecido, não há necessidade de integrar sobre as variáveis v_0, v_τ já que a equação diferencial estocástica é de ordem inferior. Então temos

$$\lim_{m/\gamma \rightarrow 0} P(F) = \int dx_\tau \int dx_0 P_0(x_0) \int \mathcal{D}x e^{-\frac{1}{4\gamma T} \mathcal{A}[x(t)]} \delta(F - F[x]). \quad (3-58)$$

Em ambos os casos, superamortecido e subamortecido, temos uma integral de caminho que se assemelha à integral de caminho da distribuição de probabilidade condicional Eq. (3-49). O que muda é que agora temos uma restrição imposta pelo Delta de Dirac que tem de ser levada em conta. Em alguns casos, essa restrição mudará drasticamente a integral de caminho, enquanto em outros podemos apenas remover da integral de caminho.

A forma que a delta afeta a integral de caminho pode ser vista de maneira mais simples escrevendo sua definição por transformada de Fourier. Isto é, olhando apenas a integral de caminho na Eq. (3-58) temos

$$\int \mathcal{D}x e^{-\frac{1}{4\gamma T} \mathcal{A}[x(t)]} \delta(F - F[x]) = \int \frac{d\lambda}{2\pi} e^{i\lambda F} \int \mathcal{D}x e^{-\frac{1}{4\gamma T} \mathcal{A}[x(t)] - i\lambda F[x(t)]}. \quad (3-59)$$

Dessa maneira, temos uma nova “ação”,

$$-\frac{1}{4\gamma T} \mathcal{A}[x(t)] - i\lambda F[x(t)],$$

deslocada por $-i\lambda F[x]$. Esse termo pode ser tratado da mesma maneira, uma vez que a integral em $F[x]$ está no mesmo intervalo da integral da ação, $t \in [0, \tau]$. Olhando a integral em λ vemos que temos a transformada de Fourier da distribuição, que como já vimos (capítulo 2) é a função característica. Ou seja, temos a função característica do funcional dada por

$$Z(\lambda) = \int dx_\tau \int dx_0 P_0(x_0) \int \mathcal{D}x e^{-\frac{1}{4\gamma T} \mathcal{A}[x(t)] - i\lambda F[x(t)]} \quad (3-60)$$

Essa integral de caminho é bem mais direta que a integral de caminho em termos da delta. Com a função característica, podemos calcular todos os momentos do funcional termodinâmico. É importante notar que o mesmo

argumento serve para definir a função característica de funcionais no caso subamortecido. Mesmo assim, em alguns casos, $F[x]$ pode depender apenas das condições iniciais e finais. Nessas situações, a integral de caminho é feita com a ação original, e a dependência das posições e velocidades é integrada apenas nas integrais ordinárias. Todos os casos estudados no capítulo 6 satisfazem essa condição.

4

Termodinâmica Estocástica

A Termodinâmica Estocástica surge da necessidade de compreender as trocas de energia que ocorrem em sistemas estocásticos, como é o caso do sistema estocástico da partícula Browniana. Atualmente, existem numerosos experimentos [3] envolvendo esse tipo de sistemas, incluindo a realização de máquinas térmicas em nível estocástico, que funcionam de maneira análoga às máquinas da termodinâmica clássica [7, 85].

De forma geral, a termodinâmica estuda as trocas de energia entre sistemas físicos. Portanto, para explicar e compreender esses experimentos e sistemas, é necessário uma teoria termodinâmica que seja consistente com as características estocásticas desses sistemas. Assim surge a termodinâmica estocástica.

Como vamos abordar conceitos da física, é importante destacar que, a partir deste ponto, adotaremos a convenção de que $k_B = 1$ ao longo de toda a tese.

4.1

Limites e Escopo da termodinâmica estocástica

Antes de adentrar nos conceitos da teoria, é essencial ressaltar os limites e o escopo da termodinâmica estocástica, bem como suas diferenças em relação à mecânica estatística e à termodinâmica de equilíbrio, e como ela se conecta com as outras áreas.

A termodinâmica clássica é aplicável a sistemas macroscópicos, onde não há flutuações significativas. Essa teoria foi desenvolvida para compreender as máquinas térmicas durante a revolução industrial. Por outro lado, a mecânica estatística considera um número infinito de graus de liberdade por meio do conceito de ensemble, permitindo, através do teorema do limite central, descrever a termodinâmica desses sistemas.

A termodinâmica estocástica, por sua vez, é relevante em situações em que temos apenas alguns graus de liberdade e o estado do sistema varia consideravelmente. Entretanto, sempre é considerada uma tríade de componentes: o sistema (objeto de estudo), o banho (onde ocorre a troca de calor) e um sistema externo (onde se aplica ou extrai trabalho). As

quantidades termodinâmicas nesse domínio flutuam estocasticamente, mas suas médias estatísticas recuperam as quantidades da termodinâmica clássica. Diferentemente da mecânica estatística, na termodinâmica estocástica não temos um ensemble do sistema; muitas vezes, lidamos apenas com uma única partícula, sendo o ensemble aplicado às possíveis trajetórias dessa partícula, que descrevem seu estado.

4.2

Quantidades Termodinâmicas

As quantidades termodinâmicas são grandezas físicas que descrevem o comportamento relacionado à troca de energia nos sistemas e são utilizadas para caracterizar e prever o comportamento desses sistemas. Cada quantidade termodinâmica possui um significado específico e pode ser definida em termos de outras quantidades termodinâmicas, tais como calor, trabalho e entropia.

Neste contexto, iremos adotar a abordagem apresentada no livro de Sekimoto sobre energética estocástica [4], e o artigo de revisão feito por Seifert em [10], para definir as quantidades de calor, trabalho e entropia.

4.2.1

Calor

Vamos primeiro definir o calor, seguindo [4, 86]. O calor é a energia trocada entre o banho térmico e a partícula. Então, em certo sentido, sua definição matemática é semelhante à definição do trabalho na mecânica clássica [87]: força vezes deslocamento. No entanto, aqui, temos às forças do banho (ruído e atrito), isto é $F_b = \eta - \gamma\dot{x}$. Em outras palavras, o calor total trocado em uma trajetória estocástica será

$$Q[x(t)] = \int_{x_0}^{x_\tau} (\eta(t) - \gamma\dot{x})dx = \frac{m}{2} (v_\tau^2 - v_0^2) - \int_0^\tau F(x, t)\dot{x}dt. \quad (4-1)$$

onde $v_0 = \dot{x}(0)$, e $v_\tau = \dot{x}(\tau)$, são as velocidades no início e no final da trajetória. E usamos a Eq. de Langevin (3-2) na segunda igualdade da fórmula acima. O primeiro termo do lado direito da Eq. (4-1) é a energia cinética da partícula. As relações energéticas entre o banho térmico e a partícula são diretas: quando o ruído domina sobre o atrito temos $Q > 0$, e a partícula está ganhando energia do banho térmico. Enquanto para $Q < 0$, o termo de fricção domina, e a partícula está perdendo energia para o banho térmico.

A energia cinética que aparece na Eq. (4-1) é ponto de discussão em alguns trabalhos, uma vez que no limite superamortecido, muitas vezes ela é ignorada na fórmula do calor. Discutiremos esse problema nos próximos capítulos. Além disso, outros termos de energia dependerão da forma de $F(x, t)$.

Usar essa fórmula ingenuamente, pode levar a erros se estivermos no caso superamortecido. Veremos no decorrer da tese como evitar esses erros ou corrigi-los conforme necessidade.

4.2.2

Trabalho

Vamos agora decompor $F(x, t)$ de forma que nos permita fazer uma distinção explícita entre uma contribuição não conservativa $\phi_{nc}(x, t)$ e uma contribuição conservativa provinda da energia potencial interna $-\partial_x V(x, t)$, isto é [76]

$$F(x, t) = -\partial_x V(x, t) + \phi_{nc}(x, t). \quad (4-2)$$

Curiosamente, as funções ϕ_{nc} e $\partial_x V$ podem ter a mesma forma funcional. O que as distingue é a interpretação física escolhida para sua origem [76, 88]. Por exemplo, considere uma força $F(x) = C$, onde C é uma constante. Essa força pode ser originada de um potencial interno $V(x) = -Cx$ ou ser proveniente de um sistema externo que não contribui para a energia interna do sistema, $\phi_{nc}(x, t) = C$. Um exemplo de potencial interno é a força gravitacional terrestre, em que o potencial associado é $V(x) = -mgx$. No entanto, é importante observar que a partícula deve estar restrita à região $x \in [0, \infty[$ para que se tenha uma distribuição de equilíbrio para a posição.

Com a decomposição acima, reescrevemos a integral em $F(x, t)$, que aparece em Eq. (4-1), como

$$-\int_0^\tau F(x, t)\dot{x}dt = \Delta V - \int_0^\tau \left(\frac{\partial V(x, t)}{\partial t} + \phi_{nc}(x, t)\dot{x} \right) dt \quad (4-3)$$

onde $x_\tau = x(\tau)$ e $x_0 = x(0)$. Reconhecemos o termo dentro da integral como o trabalho termodinâmico realizado na partícula devido ao protocolo (a dependência explícita do tempo no potencial e na interação externa). Note que, diferente da contribuição da interação externa, o primeiro termo na integral vem de variarmos algum parâmetro do potencial interno. Seguindo, temos a definição do trabalho [4, 10, 76]

$$W[x(t)] = \int_0^\tau \left(\frac{\partial V(x, t)}{\partial t} + \phi_{nc}(x, t)\dot{x} \right) dt. \quad (4-4)$$

4.2.3

Entropia

A entropia mede a falta de informação que temos em um sistema. Como já vimos, a posição da partícula é uma variável estocástica, e conseqüentemente tem uma distribuição de probabilidade associada. Essa distribuição de proba-

bilidade contém informações sobre o sistema, que pode ser usada para estender a noção de entropia. Vejamos como essa quantidade surge na Termodinâmica Estocástica.

Relembramos que na termodinâmica clássica temos duas contribuições para a entropia, a entropia de informação de Shannon [89]

$$H_S = - \int p(x) \ln p(x) dx, \quad (4-5)$$

onde $p(x)$ é uma distribuição de probabilidade, e a entropia de Clausius [90]

$$H_C = \int \frac{dQ}{T}. \quad (4-6)$$

É importante destacar que na termodinâmica clássica, temos a entropia de Gibbs [66] que está relacionada com a contagem dos microestados de um sistema estatístico. No entanto, a entropia de Shannon surge como uma interpretação adicional, e ambas quantidades estão interligadas. A conexão entre a termodinâmica estocástica e a entropia de Shannon é estabelecida de forma natural por meio do viés de informação proposto por Shannon.

Na termodinâmica estocástica, introduzimos um análogo para essas entropias em termos de trajetórias [91]. Primeiramente, definimos a entropia estocástica como

$$s[x(t)] = - \ln p(x). \quad (4-7)$$

A entropia estocástica é uma medida que leva em consideração as flutuações probabilísticas de um sistema, sendo análoga à entropia de Shannon. Uma vez que a média da entropia estocástica corresponde à entropia de Shannon, i.e. $\langle s[x(t)] \rangle = H_S$. Essa medida é especialmente relevante em sistemas estocásticos, nos quais as flutuações desempenham um papel significativo. Trata-se da informação contida nas trajetórias. A relevância física dessa quantidade reside no fato de termos uma distribuição para a posição (uma quantidade física) da partícula Browniana.

Uma forma proposta na literatura para interpretar a entropia estocástica é defini-la como uma medida da surpresa de se obter um resultado [92]. Se tivermos $p(x) = 1$, ou seja, o evento x sempre ocorre, então $s[x(t)] = 0$ e, portanto, não há nenhuma surpresa. Por outro lado, se $p(x) = 0$, temos certeza de que o evento é impossível de ocorrer, e então $s[x(t)] \rightarrow \infty$. Em outras palavras, ficamos infinitamente surpresos se obtivermos esse resultado.

Note que, a entropia estocástica é definida em termos da distribuição de probabilidade dos estados do sistema e é uma quantidade flutuante, uma vez que depende dos valores de x .

Já a produção de entropia no meio é o análogo da entropia de Clausius. Ela representa a quantidade de entropia gerada no ambiente ou no sistema ao

longo de um processo termodinâmico, dada por

$$S[x(t)] = \int \frac{dQ}{T} = \frac{Q[x]}{T}, \quad (4-8)$$

onde aqui estamos assumindo que a temperatura é constante, e o calor é o dado pela Eq. (4-1). A entropia acima é chamada de produção de entropia no meio, sua origem vem da energia trocada entre a partícula e o banho térmico. Portanto, vemos que o calor dissipado no banho térmico devido à difusão da partícula aumenta a entropia [91]. Com essas definições, temos a variação total de entropia

$$\Delta S_{tot} = \Delta s[x(t)] + S[x(t)]. \quad (4-9)$$

4.3

Leis da Termodinâmica estocástica

Ao contrário das leis da termodinâmica clássica, na termodinâmica estocástica, temos quantidades fora do equilíbrio, o que leva à formulação de leis físicas para essas grandezas. No entanto, essas leis estão conectadas com a termodinâmica macroscópica (clássica) por meio de seus valores médios.

As leis da termodinâmica estocástica servem para descrever e prever o comportamento energético de sistemas estocásticos. Elas são importantes porque nos fornecem um conjunto de princípios fundamentais que governam a transferência de energia e as transformações de energia nesses sistemas [4, 6].

4.3.1

Primeira Lei

Combinando a Eq. (6-54) e (4-4), podemos derivar a primeira lei da termodinâmica estocástica, ou seja

$$\Delta U = W[x(t)] + Q[x(t)], \quad (4-10)$$

onde ΔU é a energia interna do sistema, explicitamente

$$\Delta U = \frac{m}{2} (v_\tau^2 - v_0^2) + \Delta V.$$

Observe que a Primeira Lei decorre das definições de calor e trabalho na escala da partícula. Adicionalmente, essas grandezas termodinâmicas são funcionais da posição da partícula $x(t)$, que é uma variável estocástica. Então, é importante mencionar que todos esses funcionais precisam ser definidos na prescrição de processos estocásticos de Stratonovich [76] para se ter uma teoria termodinâmica adequada (como vimos, a prescrição de Stratonovich é a que fornece resultados físicos). Além disso, devido à dependência funcional (veja seção 3.5.1.3), essas grandezas termodinâmicas são estocásticas e, portanto,

também possuem um comportamento estatístico. E mesmo sendo quantidade aleatórias, a Primeira Lei é uma relação exata.

4.3.2

Segunda Lei e Teorema de Flutuação

Uma importante descoberta da Termodinâmica Estocástica é existência dos Teoremas de Flutuação (FT). FTs são, a grosso modo, simplesmente restrições entre distribuições de funcionais termodinâmicos [91, 93, 94]. No entanto, essas restrições podem fornecer uma nova formulação para a Segunda Lei da Termodinâmica à nível estocástico [95]. Aqui vamos derivá-las usando apenas a entropia.

Seja $p[x_\tau, t|x_0, 0]$ a distribuição de probabilidade condicional de x_τ dado x_0 . Note que, não precisaremos saber a forma dessa distribuição. O que é importante saber é que podemos escrever a produção de entropia Eq (4-8) em termos desta distribuição

$$S[x(t)] = \ln \left(\frac{p[x_\tau, \tau|x_0, 0]}{p^\dagger[x_0, 0|x_\tau, \tau]} \right), \quad (4-11)$$

onde assumimos uma distribuição reversa, $p^\dagger[x_0, 0|x_\tau, \tau]$, que é a distribuição de probabilidade condicional para a trajetória reversa entre x_τ e x_0 , ou seja $x^\dagger(\tau) = x(\tau - t)$.

Para derivar o FT, notamos que a entropia total se relaciona com as distribuições na forma

$$p^\dagger[x_0, 0|x_\tau, \tau]p(x_\tau) = p[x_\tau, \tau|x_0, 0]p(x_0) e^{-S_{tot}}, \quad (4-12)$$

onde a equação acima vem da definição da entropia estocástica Eq. (4-7) e da produção de entropia em termos da distribuição Eq. (4-11). Se integrarmos sobre x_0 e x_τ encontramos

$$\langle e^{-S_{tot}} \rangle = \int dx_\tau dx_0 p[x_\tau, \tau|x_0, 0]p(x_0) e^{-S_{tot}} = 1. \quad (4-13)$$

Para encontrar a Eq. (4-13) usamos apenas a restrição Eq. (4-12) e a condição de normalização, ou seja, $\int p(x)dx = 1$.

A relação

$$\langle e^{-S_{tot}} \rangle = 1$$

é uma FT integral. Na literatura existe um número notável de FTs, para diferentes configurações e definições [96–101]. Além disso, a desigualdade de Jensen [93], fornece para a Eq (4-13)

$$\langle S_{tot} \rangle \geq 0, \quad (4-14)$$

que é a Segunda Lei da Termodinâmica. Observe agora que a Segunda Lei é uma consequência do FT. Assim, o FT pode ser considerado como uma generalização da Segunda Lei [95], pois é uma equação exata e de onde podemos derivar a segunda lei em sua forma canônica. Além disso, o FT nos dá mais informações sobre o sistema, uma vez que lida com as distribuições.

A importância do FT pode ficar mais clara para um caso particular: Se tivermos a distribuição inicial e final em distribuição de equilíbrio termalizada, a entropia total pode ser reescrita como $S_{tot} = (W - \Delta F)/T$, que fornece

$$\langle e^{-\frac{W}{T}} \rangle = e^{-\frac{\Delta F}{T}}, \quad (4-15)$$

onde ΔF é a energia livre de equilíbrio e a média do lado esquerdo é dada pela distribuição do trabalho, $P(W)$ que é uma distribuição não-estacionária e logo de não-equilíbrio. A equação acima é conhecida na literatura como a igualdade de Jarzynski [93]. Outra forma de visualizar a igualdade de Jarzynski é através da função característica do trabalho. Note que a Eq. (4-15) pode ser também enunciada por $Z(\lambda = i/T) = 1$.

É importante mencionar que a igualdade de Jarzynski não depende do sistema estar no equilíbrio no final do processo, a igualdade também é válida para casos onde o sistema não se equilibra, porém aqui usamos o equilíbrio caso para facilitar a derivação. No geral, a maioria dos sistemas vão estar fora do equilíbrio ao fim do processo.

A igualdade de Jarzynski é um dos primeiros FTs derivados e pode ser considerado como uma equação que deu um pontapé inicial no campo da termodinâmica estocástica. A importância da igualdade de Jarzynski é que ela conecta a física de não-equilíbrio (lado esquerdo da Eq. (4-15)) com a física de equilíbrio (lado direito da Eq. (4-15)). Essa conexão abre possibilidades para obter informações de equilíbrio de sistemas fora do equilíbrio. Experimentalmente, existem sistemas onde só conseguimos medir o trabalho fora do equilíbrio, assim, com a igualdade de Jarzynski pode-se usar os dados do trabalho fora do equilíbrio para inferir a energia livre de equilíbrio [12, 102]. Adicionalmente, um FT notável relacionado com a igualdade de Jarzynski, é o teorema de Crooks [103]. O teorema nos informa que

$$\frac{P(W)}{P(-W)} = \exp\left(-\frac{W - \Delta F}{T}\right), \quad (4-16)$$

onde $P(-W)$ é o trabalho feito revertendo a evolução dos parâmetros. Esse é um FT detalhada, em contrapartida a igualdade de Jarzynski que chamamos de FT integral. A partir do teorema de Crooks, a igualdade de Jarzynski pode ser facilmente derivada usando a condição de normalização. Porém a derivação inversa não é satisfeita, uma vez que a igualdade de Jarzynski tem

uma aplicabilidade muito maior [10]. Existem diferentes tipos de FTs [10], e encontraremos alguns deles no capítulo 6.

Ao incorporar a incerteza e a aleatoriedade dos processos termodinâmicos, a termodinâmica estocástica pode fornecer uma compreensão mais completa e realista do comportamento dos sistemas termodinâmicos em condições não-equilibradas. Isso é particularmente relevante para sistemas em nanoescala, onde as flutuações térmicas são mais significativas e a incerteza nas medidas é maior [4, 6, 10].

Em resumo, a termodinâmica estocástica é uma extensão significativa da termodinâmica clássica, que leva em conta a natureza probabilística dos processos termodinâmicos. Essa abordagem tem aplicações importantes em várias áreas da ciência e é uma área de pesquisa em constante evolução e desenvolvimento. Por meio da termodinâmica estocástica, somos capazes de explorar as propriedades estatísticas do calor em diferentes sistemas estocásticos.

5

Calor depende da energia cinética

A maioria dos trabalhos em termodinâmica estocástica faz uso de modelos superamortecidos, nos quais a inércia da partícula pode ser desprezada devido à intensa dissipação no contato com um banho de calor. No entanto, o uso ingênuo desse limite pode levar a erros na termodinâmica de sistemas superamortecidos, como desconsiderar a energia cinética na fórmula do calor.

5.1

O problema

A fórmula do calor proposta por Sekimoto [4], tem de ser analisada com maior cautela, e veremos o porquê logo abaixo. O calor trocado instantaneamente é dado por

$$\frac{dQ[x]}{dt} = \left(-\gamma \frac{dx(t)}{dt} + \eta(t) \right) \odot \frac{dx(t)}{dt}, \quad (5-1)$$

onde o \odot é para especificar que estamos na prescrição de Stratonovich (veja capítulo 3). Essa fórmula funciona muito bem para o caso subamortecido, e foi usada para calcular a distribuição do calor nos casos subamortecidos fundamentais em [48]. Porém, ela quebra no caso superamortecido, e isso fica claro se considerarmos a partícula livre, que obedece a equação de Langevin

$$-\gamma \frac{dx(t)}{dt} + \eta(t) = 0, \quad (5-2)$$

Que acaba implicando em $\frac{dQ[x]}{dt} = 0$. A expressão $dQ = 0$ não tem sentido físico, e vamos explicar o porquê. O calor nesse sistema é definido como a energia trocada entre o banho e a partícula, ou seja, é a interação da partícula com o banho. Notemos, então, que o movimento Browniano que a partícula realiza (neste caso, livre, sem nenhum potencial) é devido a essa troca de calor constante. A fórmula acima está indicando que não há troca de energia entre a partícula e o banho em nenhum instante de tempo. Isso não faz sentido físico, pois não haveria nenhuma fonte de energia para o observado movimento da partícula. Ao contrário da taxa do calor, o calor total, $Q[x]$, que pode ser nulo, pois representa o calor acumulado durante todo o processo, no caso livre, por exemplo, sua média será zero.

5.2

Solução

A solução para esse problema é simples, basta não desconsiderarmos a energia cinética da partícula. Mas antes discutiremos o porquê desse erro ser comumente reproduzido.

Podemos nos perguntar como essa conclusão não foi notada anteriormente. Primeiro, é comum encontrar na literatura uma interpretação ingênua do limite superamortecido, onde se toma $m = 0$ na equação de Langevin. E portanto a energia cinética, $K = \frac{1}{2}mv^2$, se torna nula. Porém, $m = 0$ não é o limite correto. Por mais que, se apenas considerarmos a dinâmica (equação de Langevin) o limite forneça o resultado correto para equação superamortecida, o limite correto é $\frac{m}{\gamma} \rightarrow 0$ [55, 73]. E como não aparece a constante de atrito na fórmula da energia cinética que aparece no calor (Eq. (4-1)), não há motivo para desconsiderar.

Na mesma linha de investigação, o artigo em [36] demonstrou que, para sistemas superamortecidos em um processo não isotérmico, a energia cinética não pode ser ignorada para obter corretamente a média do calor. Os autores mostraram que, no caso do movimento Browniano superamortecido com um protocolo de temperatura, a fórmula de Sekimoto [4] não possui correspondência direta com o caso subamortecido se for utilizada de forma ingênua. No entanto, eles também descobriram que, na ausência de um protocolo de temperatura, ou seja um processo isotérmico, a correspondência entre as médias é satisfeita. Isso é esperado, uma vez que mesmo considerando o limite correto, ou seja, incluindo a energia cinética (no caso livre, $Q = \Delta K$), as velocidades da partícula seguem a mesma distribuição de probabilidade do equilíbrio, resultando em uma média de $\langle Q \rangle = \frac{1}{2}m (\langle v_f^2 \rangle - \langle v_0^2 \rangle) = 0$. No entanto, a conclusão do trabalho em [36] é considerada incompleta, pois os autores afirmam que apenas nos casos não isotérmicos é necessário incluir a energia cinética, o que é incompleto, uma vez que, ao considerar as flutuações do calor, a energia também deve estar presente nos casos isotérmicos para termos uma teoria consistente.

Mesmo se tomarmos $m/\gamma \rightarrow 0$, podemos cair no problema de tomar o limite, na dinâmica do sistema, antes do cálculo de sua termodinâmica. Caindo no mesmo problema de obtermos o calor incompleto. Enquanto podemos ignorar a velocidade na dinâmica e na termodinâmica média para processos isotérmicos, no nível de descrição probabilístico a energia cinética precisa estar presente. Esse é o único jeito de termos uma correspondência entre as distribuições do calor no subamortecido e no superamortecido.

5.3

Correspondência

Vamos mostrar como a correspondência é quebrada. Para partícula livre superamortecida, seguindo ingenuamente, temos que o calor trocado durante a trajetória da partícula é $Q[x] = 0$, fornecendo uma distribuição de probabilidade

$$P_o(Q) = \delta(Q), \quad (5-3)$$

enquanto no subamortecido, a distribuição da partícula é dada por [48]

$$P_u(Q) = \frac{\sqrt{\coth\left(\frac{\gamma\tau}{m}\right) + 1}}{\pi\sqrt{2}T} K_0\left(\frac{|Q|\sqrt{\coth\left(\frac{\gamma\tau}{m}\right) + 1}}{\sqrt{2}T}\right), \quad (5-4)$$

O problema é que a Eq. (5-4) não corresponde à Eq. (5-3) no limite superamortecido $m/\gamma \rightarrow 0$. Se tomarmos este limite, obtemos

$$P_u(Q) \xrightarrow{m/\gamma \rightarrow 0} \frac{1}{\pi T} K_0\left(\frac{|Q|}{T}\right), \quad (5-5)$$

não havendo correspondência entre as duas expressões, $\lim_{m/\gamma \rightarrow 0} P_u \neq P_o$. Note que usamos o subíndice *o* para denotar o sistema superamortecido (do inglês “overdamped”) e o subíndice *u* para denotar o sistema subamortecido (do inglês “underdamped”).

Vamos mostrar então, que ao calcularmos a distribuição do calor para a partícula livre, com a energia cinética presente, obtemos a distribuição acima, restaurando a correspondência. Mostrando que apenas quando temos a energia cinética incluída que a correspondência entre superamortecido e subamortecido é satisfeita na distribuição do calor.

O calor no caso livre superamortecido, então vai ser dado por

$$Q[x] = \Delta K = \frac{1}{2}m(v_f^2 - v_0^2), \quad (5-6)$$

para calcular a distribuição, precisamos da distribuição de probabilidade conjunta de v_f e v_0 , que como ambas quantidades são estacionárias, temos

$$P(v_f, v_0) = \frac{m}{2\pi T} e^{-\frac{m}{2T}(v_f^2 + v_0^2)}. \quad (5-7)$$

A função característica, $Z(\lambda) = \langle e^{-i\lambda Q[x]} \rangle$, vai ser dada por (veja capítulos 2 e 3)

$$\begin{aligned} Z(\lambda) &= \int dv_0 \int dv_f \frac{m}{2\pi T} e^{-\frac{m}{2T}(v_f^2 + v_0^2)} e^{-i\lambda \frac{m}{2}(v_f^2 - v_0^2)} \\ &= \frac{1}{\sqrt{1 + \lambda^2 T^2}}. \end{aligned} \quad (5-8)$$

Aplicando a transformada de Fourier para obter a distribuição do calor

desejada, temos

$$P_o(Q) = \int \frac{d\lambda}{2\pi} \frac{e^{i\lambda Q}}{\sqrt{1 + \lambda^2 T^2}} = \frac{1}{\pi T} K_0 \left(\frac{|Q|}{T} \right). \quad (5-9)$$

O resultado acima é a distribuição do calor exata que se obtém se calcularmos a distribuição do calor subamortecida e tomarmos o limite superamortecido. Isto é, Eq. (5-5). Observe também que a distribuição do calor é estacionária, devido a sua independência no tempo. Portanto, vemos que a definição de calor dada pela Eq. (5-1) de Sekimoto tem que ser tratada com cautela na termodinâmica estocástica de sistemas superamortecidos. O limite superamortecido tem de ser feito de maneira correta e lado a lado entre dinâmica e termodinâmica.

Muitos trabalhos em sistemas superamortecidos têm utilizado a fórmula incompleta para o cálculo do calor [3, 16, 17, 19, 20]. No entanto, é importante ressaltar que essa correção não diminui o valor desses estudos. Apesar da expressão para o calor ser modificada, o comportamento qualitativo é o mesmo. Além disso, experimentalmente, ao considerarmos uma trajetória isotérmica, as flutuações da energia cinética não são dominadas pelo protocolo termodinâmico, mas sim pela precisão do aparato experimental. Como a velocidade relaxa em uma escala de tempo inferior a microssegundos, ela não tem uma relevância significativa nos processos que ocorrem em uma escala de tempo mais lenta, como milissegundos [3, 35].

Concluindo, a inclusão da energia cinética permite manter a consistência teórica da termodinâmica estocástica, uma vez que valida a correspondência entre a distribuição de calor subamortecida e superamortecida. Nos próximos capítulos, veremos quais os efeitos ao não se ignorar a energia cinética na distribuição do calor para sistemas logarítmicos e harmônicos.

6

Estatística e Distribuições do Calor

Na termodinâmica estocástica, o calor é definido como a troca de energia entre o banho térmico e a partícula. Essa troca possui uma essência probabilística, isto é, ocorre de maneira aleatória, e portanto, é responsável pelo movimento aleatório da partícula. [4, 6, 10].

Devido à essa natureza aleatória, o calor precisa ser estudado de maneira estatística. Isso significa que, para entender e caracterizar essa quantidade em sistemas estocásticos, é necessário investigar suas propriedades estatísticas, como a distribuição de probabilidade e os momentos. Neste capítulo, investigaremos o calor e seu comportamento estatístico em diferentes sistemas da termodinâmica estocástica. Os resultados apresentados e comentados aqui foram publicados em [16, 17, 35, 47, 48].

6.1

Calor nos casos fundamentais

Ao descrever o movimento Browniano, Langevin utilizou a segunda lei de Newton, $F = ma$. Assim, ele descreveu um processo estocástico subamortecido e foi o primeiro a descrever o movimento Browniano por uma equação diferencial [70].

Podemos afirmar que o caso descrito por Langevin é o mais fundamental, uma vez que se baseia apenas na segunda lei de Newton, sem nenhum limite empregado. É curioso notar que, apesar de essa equação ter sido a primeira a descrever o movimento Browniano¹, ainda é possível extrair novos resultados desse sistema, como, por exemplo, a distribuição de probabilidade do calor trocado entre a partícula e o banho.

Vamos investigar três casos fundamentais do movimento Browniano subamortecido: partícula livre, potencial linear e potencial harmônico [48]. Esses casos são simples, e faremos os cálculos para N dimensões arbitrárias, sem adicionar complexidade adicional às derivações dos resultados. Essas situações são fundamentais por várias razões: o movimento Browniano descrito por Langevin corresponde ao caso livre que estamos estudando aqui; o potencial harmônico é paradigmático nos dias de hoje devido aos experimentos com

¹O artigo original de Langevin foi publicado em 1908.

pinças ópticas [3] e é caracterizado por uma força linear na posição da partícula; enquanto o caso linear envolve uma força constante, sendo o passo seguinte no aumento de complexidade para equação de Langevin.

A equação geral de Langevin que descreve esses três casos em N dimensões pode ser escrita como [4, 76]

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = -\gamma \frac{d\vec{r}}{dt} - \nabla V(\vec{r}, t) + \vec{\eta}(t), \quad (6-1)$$

onde \vec{r} é um vetor N dimensional que representa a posição da partícula. O vetor do ruído branco que atua sobre a partícula é descorrelacionado entre suas componentes, e obedece as seguintes propriedades estatísticas

$$\langle \eta_i(t) \eta_j(t') \rangle = 2\gamma T \delta_{ij} \delta(t - t'), \quad \langle \vec{\eta} \rangle = \vec{0}, \quad (6-2)$$

onde T é a temperatura do banho, γ o atrito, δ_{ij} é o delta de Kronecker, e $\nabla V(\vec{r}, t)$ é o força derivada do potencial V que vai mudar para cada caso estudado.

Como vamos apenas investigar os casos fundamentais, sem nenhuma aplicação de protocolo, a formula do calor [4] associada a equação de Langevin, Eq. (6-1) pode ser escrita da seguinte forma

$$Q[\vec{r}] = \frac{1}{2} m (v_\tau^2 - v_0^2) + V(\vec{r}_\tau) - V(\vec{r}_0). \quad (6-3)$$

Note que essa fórmula representa a diferença na energia total da partícula. Temos a contribuição cinética $\frac{1}{2} m v^2$ e a contribuição proveniente do potencial. Essa expressão representa o funcional do calor na termodinâmica estocástica para o caso subamortecido, onde nenhum protocolo é aplicado ao sistema, ou seja, não há dependência temporal nos parâmetros do potencial.

6.1.1

Caso Harmônico e Livre

Como o caso livre pode ser considerado uma redução do caso harmônico, onde o potencial é desligado ($V(x) \rightarrow 0$), vamos analisar o calor nesses dois casos lado a lado, usando os índices h e f para denotar, respectivamente, quantidades relacionadas ao potencial harmônico e ao caso livre. Embora o caso linear também possa ser reduzido ao caso livre, ele não possui as mesmas similaridades que o caso harmônico e livre compartilham, apresentando certas particularidades que justificam seu estudo separadamente.

Partindo da formula do calor Eq. (6-3), temos para o caso harmônico

$$Q[\vec{r}] = \frac{1}{2} m (v_\tau^2 - v_0^2) + \frac{1}{2} k (r_\tau^2 - r_0^2), \quad (6-4)$$

onde para $k = 0$ reduzimos ao caso livre, onde apenas a energia cinética

contribui para o calor.

Para obter a distribuição do calor, o primeiro passo é obter a função característica; essa permite calcular também os momentos estatísticos, e portanto fornece toda descrição estatística do sistema (veja capítulo 2). Já que o calor depende apenas dos termos de borda, as posições e velocidades iniciais e finais, e como estamos em n dimensões, a função característica vai ser dada por

$$Z(\lambda) = \langle e^{-i\lambda Q[r]} \rangle^n, \quad (6-5)$$

após calcular todas as médias, obtemos a função característica do caso harmônico

$$Z_h(\lambda) = \alpha^{n/2} e^{\frac{\gamma n \tau}{2m}} \left(\alpha e^{\frac{\gamma \tau}{m}} + 2\lambda^2 T^2 \left(\alpha \sinh\left(\frac{\gamma \tau}{m}\right) + \lambda^2 T^2 + 1 \right) \right)^{-n/2}, \quad (6-6)$$

onde α é uma constante que depende dos parâmetros do sistema, dada por

$$\alpha = \frac{4km - \gamma^2}{\left(\gamma^2 \cosh\left(\frac{\tau \sqrt{\gamma^2 - 4km}}{m}\right) + (4km - \gamma^2) \cosh\left(\frac{\gamma \tau}{m}\right) - 4km \right)}. \quad (6-7)$$

Essas contas foram calculadas analiticamente e estão feitas de maneira explícita no apêndice B.1.

O caso da partícula livre pode ser obtido fazendo $k \rightarrow 0$, e fornece

$$Z_f(\lambda) = \left(\frac{2\lambda^2 T^2}{\coth\frac{\gamma \tau}{m} + 1} + 1 \right)^{-n/2}. \quad (6-8)$$

Note que, podemos testar o limite superamortecido no caso clássico e descobrir a expressão para o calor na partícula livre superamortecido, expressão essa que foi discutida no capítulo 5. É o mesmo resultado para $\gamma/m \rightarrow \infty$ com $n = 1$.

Como as funções características para o caso harmônico e livre são funções pares em λ . Todos os momentos ímpares serão nulos. Isso significa que a média $\mu = \langle Q \rangle$ e a skewness $\mu_3 = \langle (Q - \langle Q \rangle)^3 \rangle$ são nulas. O que já nos informa que a probabilidade está centrada no zero, e é simétrica devido a skewness nula. Isso tem sentido físico, uma vez que a partícula não sofre nenhuma tendência para ganhar ou perder energia já que o potencial é simétrico e não há nenhum agente externo.

Agora os momentos centrais pares, variância σ^2 e o excesso de curtose κ não são nulos, e para o caso harmônico temos

$$\sigma_h^2 = \alpha^{-1} 2nT^2 e^{-\frac{\gamma \tau}{m}} \left(\alpha \sinh\left(\frac{\gamma \tau}{m}\right) + 1 \right), \quad (6-9)$$

$$\kappa_h = n^{-1} 6 \left(1 - \frac{\alpha e^{\frac{\gamma \tau}{m}}}{\left(\alpha \sinh\left(\frac{\gamma \tau}{m}\right) + 1 \right)^2} \right). \quad (6-10)$$

Podemos observar que a variância é positiva e crescente no tempo, o que

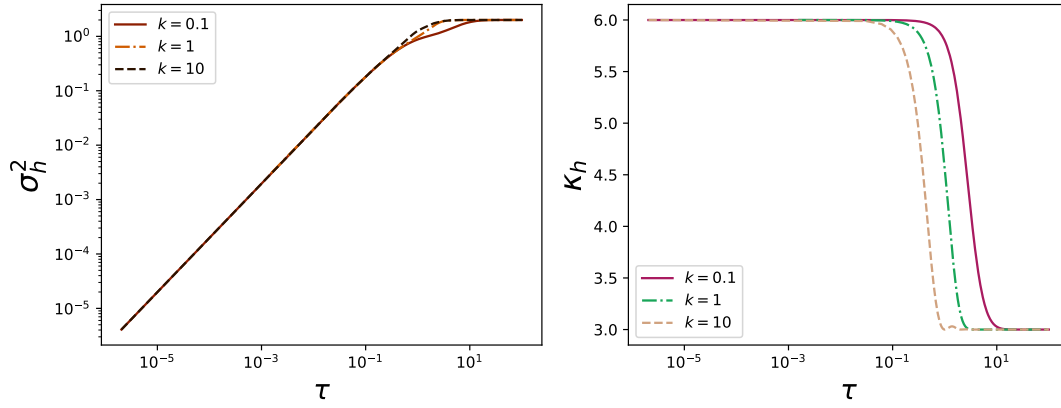


Figura 6.1: Esquerda) Variância para o caso harmônico variando a constante do potencial k . Direita) Excesso de curtose para o caso harmônico variando a constante do potencial k . Todas as constantes restantes foram tomadas como 1.

significa que a distribuição se torna mais ampla à medida que o tempo passa. E também aumenta conforme a dimensão aumenta. Ao contrário disso, o excesso de curtose é compactado pela dimensão, mas é sempre positiva, o que significa que a distribuição é Leptocúrtica, implicando que a distribuição tem uma cauda grossa. Na figura 6.1, plotamos a variância e a curtose para uma dimensão, onde podemos ver que o comportamento qualitativo é o mesmo para diferentes valores de k . A única diferença é que, à medida que aumentamos k , as médias se tornam estacionárias de maneira mais rápida, mas os valores assintóticos são os mesmos.

Já o caso livre, basta tomarmos novamente o limite $k \rightarrow 0$, assim obtemos a variância e a curtose

$$\sigma_f^2 = \frac{2nT^2}{\coth\left(\frac{\gamma\tau}{m}\right) + 1}, \quad (6-11)$$

$$\kappa_f = \frac{6}{n}. \quad (6-12)$$

Assim como no caso harmônico, a variância é sempre positiva e cresce no tempo. É interessante observar que o excesso de curtose tem o mesmo valor durante toda os instantes. Apesar disso, o excesso de curtose compartilha do mesmo comportamento do caso harmônico, sendo positiva e, portanto, também Leptocúrtica para todos valores de $n \geq 1$.

6.1.1.1 Distribuições de Probabilidade

Para calcular as distribuições basta tomarmos a transformada de Fourier inversa sobre a função característica,

$$P(Q) = \int \frac{d\lambda}{2\pi} Z(\lambda) e^{i\lambda Q}. \quad (6-13)$$

A distribuição de probabilidade, só pode ser obtida analiticamente para o caso livre e no caso harmônico para dimensões pares, isto é, para $n = 2N$ onde N é um numero positivo inteiro.

Para o caso livre, podemos resolver a Eq. (6-13) para n -dimensões. Portanto, a distribuição do calor para o caso livre será

$$P_f(Q) = \frac{2^{\frac{1}{4} - \frac{3n}{4}} T^{\frac{1}{2}(-n-1)}}{\sqrt{\pi} \Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} |Q|^{\frac{n-1}{2}} \left(\coth\left(\frac{\gamma\tau}{m}\right) + 1\right)^{\frac{n+1}{4}} K_{\frac{n-1}{2}} \left(\frac{|Q| \sqrt{\coth\left(\frac{\gamma\tau}{m}\right) + 1}}{\sqrt{2T}}\right). \quad (6-14)$$

Os casos interessantes são $n = 1, 2$ e 3 , porque são fisicamente plausíveis. Para $n = 1$ temos

$$P_f(Q)^{1D} = \frac{\sqrt{\coth\left(\frac{\gamma\tau}{m}\right) + 1}}{\pi \sqrt{2T}} K_0 \left(\frac{|Q| \sqrt{\coth\left(\frac{\gamma\tau}{m}\right) + 1}}{\sqrt{2T}}\right). \quad (6-15)$$

Note que temos uma divergência em $Q = 0$, assim como teríamos se tivéssemos $P(Q) = \delta(Q)$, o caso que obteríamos para o superamortecido livre sem energia cinética. Mesmo assim a distribuição é normalizável, basta usar a propriedade da função de Bessel [20]. O resultado acima é a distribuição do calor para uma partícula livre subamortecida em contato com um banho térmico de temperatura T . Curiosamente, essa distribuição é matematicamente equivalente a distribuição do calor de uma partícula superamortecida difundindo num potencial harmônico, que já foi calculado em [20]. Porém, essa correspondência só se dá pelo fato das formulas serem matematicamente equivalentes, tanto no calor como na dinâmica, devido a não inclusão do termo cinético no caso superamortecido. Ao incluirmos o termo cinético, essa coincidência é desfeita.

Já os casos em 2 e 3 dimensões são

$$P_f(Q)^{2D} = \frac{e^{-\frac{|Q| \sqrt{\coth\left(\frac{\gamma\tau}{m}\right) + 1}}{\sqrt{2T}}} \sqrt{\coth\left(\frac{\gamma\tau}{m}\right) + 1}}{2\sqrt{2T}}, \quad (6-16)$$

$$P_f(Q)^{3D} = \frac{\left(\coth\left(\frac{\gamma\tau}{m}\right) + 1\right)}{2\pi T^2} |Q| K_1 \left(\frac{|Q| \sqrt{\coth\left(\frac{\gamma\tau}{m}\right) + 1}}{\sqrt{2T}}\right). \quad (6-17)$$

Note que o caso em duas dimensões se reduz a uma distribuição de probabilidade Laplaciana, enquanto que o caso em três dimensões mantém o comportamento Besseliano [20, 104], porém com uma ordem maior. Apesar das diferentes formulas em cada dimensão, o comportamento do calor é qualitativamente semelhante, como pode ser observado pelos momentos. No caso da partícula livre, em todas as dimensões, temos uma distribuição simétrica em

relação ao argumento Q . Isso significa que a partícula não tende a perder ou ganhar energia do banho térmico, o que é esperado, uma vez que a partícula não sofre ação de nenhum potencial.

Podemos analisar o caso assintótico da distribuição, onde $\tau \rightarrow \infty$. Obtemos

$$\lim_{\gamma/m \rightarrow \infty} P_f(Q) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} P_f(Q) = \frac{2^{\frac{1}{2}-\frac{n}{2}} T^{\frac{1}{2}(-n-1)}}{\sqrt{\pi} \Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} |Q|^{\frac{n-1}{2}} K_{\frac{n-1}{2}}\left(\frac{|Q|}{T}\right). \quad (6-18)$$

Note que o limite assintótico é igual ao limite superamortecido, onde $\gamma/m \rightarrow \infty$. Isso não é mera coincidência. No limite assintótico, a velocidade da partícula vai para o equilíbrio térmico. Enquanto no limite superamortecido, temos que as velocidades se tornam estacionárias devido ao atrito grande. Portanto, é de se esperar que obtivéssemos a mesma distribuição. Além disso, essa distribuição tomada no limite superamortecido é a correta, como discutido anteriormente (veja capítulo 5), uma vez que partimos do caso subamortecido.

Agora vamos analisar o caso harmônico, onde só podemos obter a distribuição de maneira analítica para casos onde a dimensão é par. Isto é, temos $n = 2N$ com N sendo um número inteiro positivo. Dessa forma, a raiz que aparece no denominador da Eq (6-6) some, e ficamos com a seguinte integral para resolver

$$P_h(Q) = \int \frac{d\lambda}{2\pi} e^{i\lambda Q} \alpha^N e^{\frac{\gamma N \tau}{m}} \left(\alpha e^{\frac{\gamma \tau}{m}} + 2\lambda^2 T^2 \left(\alpha \sinh\left(\frac{\gamma \tau}{m}\right) + \lambda^2 T^2 + 1 \right) \right)^{-N}, \quad (6-19)$$

que pode ser calculada analiticamente pelo teorema dos resíduos. Temos um polinômio de quarta ordem no denominador. Para ilustrar, vamos calcular ao caso em que $N = 1$ e portanto temos $n = 2$ dimensões espaciais. A integral se torna

$$P_h(Q)^{2D} = \frac{\alpha T^2}{2km} e^{\frac{\gamma \tau}{m}} \int \frac{d\lambda}{2\pi} \frac{e^{i\lambda Q}}{\frac{1}{2} \alpha e^{\frac{\gamma \tau}{m}} + \lambda^2 T^2 \left(\alpha \sinh\left(\frac{\gamma \tau}{m}\right) + 1 \right) + \lambda^4 T^4}. \quad (6-20)$$

Chamando $b = \alpha \sinh\left(\frac{\gamma \tau}{m}\right) + 1$ e $c = \frac{1}{2} \alpha e^{\frac{\gamma \tau}{m}}$, podemos mostrar que $c > b$ e b, c são constantes reais e positivas, já que $\gamma, \tau, m > 0$. Fazemos ainda $\lambda \rightarrow T\lambda$ e portanto ficamos com uma integral que pode ser resolvida sobre o plano complexo

$$\frac{1}{T} \int \frac{d\lambda}{2\pi} \frac{e^{i\lambda Q/T}}{\lambda^4 + b\lambda^2 + c} = \frac{1}{T} \prod_{i=1}^4 \oint \frac{e^{i\lambda Q/T}}{(\lambda - \lambda_i)} \frac{d\lambda}{2\pi} = i \sum_j R_j, \quad (6-21)$$

onde R_j são os resíduos associados aos polos λ_i , que são

$$\lambda_1 = -\frac{i}{\sqrt{2}} \sqrt{b + i\sqrt{4c - b^2}}, \quad \lambda_4 = \frac{i}{\sqrt{2}} \sqrt{b - i\sqrt{4c - b^2}}, \quad \lambda_2 = -\lambda_1, \quad \lambda_3 = -\lambda_2. \quad (6-22)$$

Como $b, c > 0$ com $c > b$, podemos ver que λ_1 e λ_4 estão na metade superior do plano complexo enquanto λ_2 e λ_3 estão na metade inferior do plano complexo. Então, pelo teorema dos resíduos a integral se torna

$$i \sum_j R_j = \frac{i}{2T(\lambda_4^2 - \lambda_1^2)} \left[\left(\frac{e^{i\lambda_4 Q/T}}{\lambda_4} - \frac{e^{i\lambda_1 Q/T}}{\lambda_1} \right) \Theta(Q) + \left(\frac{e^{-i\lambda_1 Q/T}}{\lambda_1} - \frac{e^{-i\lambda_4 Q/T}}{\lambda_4} \right) \Theta(-Q) \right]. \quad (6-23)$$

Dessa forma a distribuição do calor será dada por

$$P_h(Q)^{2D} = \frac{\alpha T}{4km} \frac{ie^{\frac{\gamma\tau}{m}}}{(\lambda_4^2 - \lambda_1^2)} \left[\left(\frac{e^{i\lambda_4 Q/T}}{\lambda_4} - \frac{e^{i\lambda_1 Q/T}}{\lambda_1} \right) \Theta(Q) + \left(\frac{e^{-i\lambda_1 Q/T}}{\lambda_1} - \frac{e^{-i\lambda_4 Q/T}}{\lambda_4} \right) \Theta(-Q) \right], \quad (6-24)$$

com λ_i fornecidos pela Eq. (6-22). Apesar de termos números imaginários na formula acima. Essa distribuição é real, como podemos ver na figura 6.2. Analisamos também dois casos de interesse, que são o $n = 1, 3$, isto é, 1D e 3D. Resolvemos numericamente a transformada de Fourier inversa, e fornecemos os gráficos na figura 6.2. Note que comparamos o caso 1D com uma simulação estocástica da equação de Langevin (veja apêndice A) validando nossos cálculos.

Curiosamente, a distribuição obtida tem um comportamento similar à distribuição do calor de duas partículas subamortecidas acopladas e em contato com dois banhos térmicos [21]. Essa correspondência vem da forma funcional similar do calor trocado, onde temos 4 condições de contorno, as velocidades final e inicial e as posições inicial e final. No caso das duas partículas temos também 4 condições de contorno, que são o conjunto das posições de cada partícula. Vale ressaltar que essa correspondência não vale se incluirmos a energia cinética no calor de sistemas superamortecidos.

Podemos também analisar o caso assintótico, onde a distribuição pode ser resolvida analiticamente,

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} P_h(Q) = \frac{2^{\frac{1}{2}-n} T^{-n-\frac{1}{2}}}{\sqrt{\pi} \Gamma(n)} |Q|^{n-\frac{1}{2}} K_{n-\frac{1}{2}} \left(\frac{|Q|}{T} \right), \quad (6-25)$$

que é quase idêntica ao caso livre assintótico. A única diferença está no parâmetro que aparece na função de Bessel, $n - \frac{1}{2}$, enquanto no caso livre temos $\frac{1}{2}(n - 1)$. Portanto, para $n = 2N$, a distribuição assintótica do caso livre é igual à distribuição assintótica do caso harmônico para $n = N$. Ou seja, o caso harmônico assintótico n -dim é igual ao caso de partícula livre

assintótica $2n$ -dim. Isso vem do fato de termos a mesma quantidade de graus de liberdade, devido ao potencial. Enquanto no caso harmônico unidimensional temos apenas uma velocidade e uma posição, no caso livre bidimensional temos duas velocidades, uma componente em x e outra em y . Além disso, para ilustrar, as distribuições assintóticas do calor no caso harmônico em 2D e 3D são dadas por

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} P_h(Q)^{1D} = \frac{1}{4\pi T^2} (T + |Q|) e^{-\frac{|Q|}{T}}, \quad (6-26)$$

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} P_h(Q)^{3D} = \frac{1}{16T} \left(\frac{Q^2}{T^2} + 3 + 3\frac{|Q|}{T} \right) \exp\left(-\frac{|Q|}{T}\right). \quad (6-27)$$

Assim como no caso livre, os limites $\gamma/m \rightarrow \infty$ e $\tau \rightarrow \infty$ são equivalentes. Portanto, nessas condições, a distribuição obtida aqui difere daquela obtida no caso superamortecido sem considerar a energia cinética em [20].

Vemos então que, para o caso subamortecido com potencial harmônico, encontramos uma distribuição similar ao caso livre. Mesmo não conseguindo obter uma expressão analítica para dimensões ímpares, em geral, a transformada de Fourier da função característica Eq.(6-6) apresenta um comportamento similar à Eq.(6-8): ambas são simétricas em relação a λ e possuem uma dependência polinomial dentro da raiz quadrada no denominador. A grande diferença está na ordem do polinômio: no caso livre, temos um polinômio quadrático, enquanto no caso harmônico temos um polinômio de quarta ordem que impede a obtenção de uma expressão geral para qualquer dimensão.

Ao observarmos as distribuições na figura 6.2, notamos que as distribuições vão se suavizando conforme a dimensão aumenta. Isso mostra que a distribuição se torna mais ampla devido ao maior número de variáveis contribuindo para o calor. Além disso, é possível obter analiticamente o caso assintótico harmônico para qualquer dimensão, o qual se reduz a um comportamento exponencial em relação a Q , conforme já previsto na literatura em [31]. Também é importante destacar que o caso assintótico unidimensional foi obtido na literatura por diferentes métodos e pode ser encontrado em [23].

6.1.2

Caso Linear

No caso linear, existem mais peculiaridades do que no caso harmônico. Começando pelo fato de que o potencial não é necessariamente conservativo, e se considerarmos a posição definida em todo o eixo real, então não temos uma distribuição de equilíbrio do tipo Boltzmann-Gibbs [66]. Isso pode parecer errado, mas basta notar que as forças lineares ocorrem normalmente em situações onde existe alguma limitação da posição da partícula. Por exemplo, a força gravitacional terrestre $F = -mg$ só permite uma distribuição de

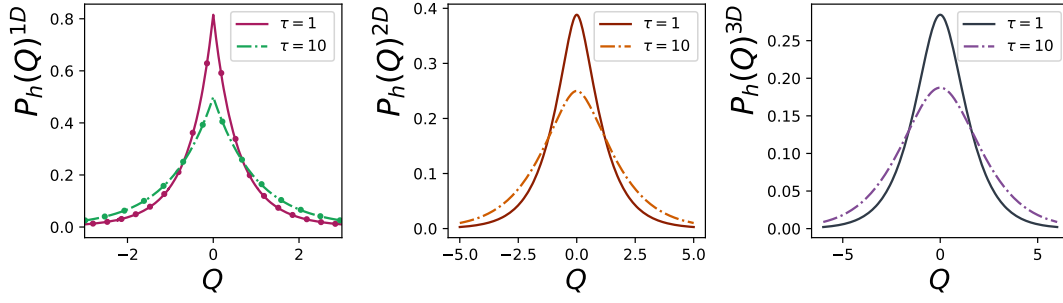


Figura 6.2: Distribuição do calor para 1D, 2D e 3D. Todas as constantes foram tomadas como 1. Note que comparamos com simulações apenas o caso 1D, uma vez que os casos com dimensões maiores são apenas generalizações.

equilíbrio na posição se esta for definida apenas na parte positiva do eixo real.

Aqui vamos interpretar a força com o caso de uma partícula Browniana carregada, dentro de um capacitor, onde assumimos que o capacitor é infinito [105]. Dessa forma a partícula em n dimensões sofre uma força constante derivada de um potencial linear do tipo $V(\vec{r}) = -\vec{C} \cdot \vec{r}$, onde \vec{C} é um vetor n dimensional onde suas entradas são constantes C .

O calor seção 4 vai ser dado por

$$Q[\vec{r}] = \Delta K - \vec{C} \cdot (\vec{r}_\tau - \vec{r}_0). \quad (6-28)$$

Seguindo os passos anteriores, temos a função característica que é

$$Z_l(\lambda) = \frac{\exp\left(\frac{n\gamma\tau}{2m} + n f_2(\lambda, \kappa)\right)}{\left(\cosh\left(\frac{\gamma\tau}{m}\right) + (2\lambda^2 T^2 + 1) \sinh\left(\frac{\gamma\tau}{m}\right)\right)^{\frac{n}{2}}}, \quad (6-29)$$

onde $f_2(\lambda, C)$ é uma função dada por

$$\begin{aligned} f_2(\lambda, C) = & \frac{1}{\gamma^2 \left(\cosh\left(\frac{\gamma\tau}{m}\right) + (2\lambda^2 T^2 + 1) \sinh\left(\frac{\gamma\tau}{m}\right) \right)} \times \\ & \left[2C^2 \lambda^4 T^3 \left(2m \left(\cosh\left(\frac{\gamma\tau}{m}\right) - 1 \right) - \right. \right. \\ & \left. \left. \gamma\tau \sinh\left(\frac{\gamma\tau}{m}\right) \right) + 2iC^2 \lambda^3 T^2 \left(\gamma\tau \sinh\left(\frac{\gamma\tau}{m}\right) - 2m \cosh\left(\frac{\gamma\tau}{m}\right) + 2m \right) + \right. \\ & \left. -iC^2 \lambda \left((m - \gamma\tau) \sinh\left(\frac{\gamma\tau}{m}\right) + (2m - \gamma\tau) \cosh\left(\frac{\gamma\tau}{m}\right) - 2m \right) + \right. \\ & \left. + C^2 \lambda^2 T \left((m - \gamma\tau) \sinh\left(\frac{\gamma\tau}{m}\right) + (2m - \gamma\tau) \cosh\left(\frac{\gamma\tau}{m}\right) - 2m \right) \right]. \quad (6-30) \end{aligned}$$

A derivação da função característica e da distribuição de transição via integral de caminho deta esse sistema consta no apêndice B.3. Diferente dos casos anteriores, não existe nenhum limite ou dimensão n onde possamos obter um

resultado analítico para distribuição de probabilidade. Além disso, o potencial linear causa uma assimetria no sistema, fazendo com que a média e a skewness não sejam nulas.

A média será dada por

$$\mu_l = \frac{C^2 n}{2\gamma^2} \left(m \left(e^{-\frac{2\gamma\tau}{m}} - 4e^{-\frac{\gamma\tau}{m}} + 3 \right) - 2\gamma\tau \right), \quad (6-31)$$

que decresce conforme o tempo passa, e seu limite assintótico $t \rightarrow \infty$ fornece $\mu_l \rightarrow -\infty$, mostrando uma tendência para o sistema perder energia. Já a variância será dada por

$$\sigma_l^2 = \frac{n}{\gamma^2} T e^{-\frac{2\gamma\tau}{m}} \left(C^2 \left(4m e^{\frac{\gamma\tau}{m}} + e^{\frac{2\gamma\tau}{m}} (2\gamma\tau - 3m) - m \right) + \gamma^2 T \left(e^{\frac{2\gamma\tau}{m}} - 1 \right) \right). \quad (6-32)$$

No limite assintótico a variância também diverge, mas positivamente, isto é $\sigma_l^2 \rightarrow \infty$. Essa divergência junto com a divergência da média, nos informa que a distribuição é plana assintoticamente. Além disso, observe que a média e a variância dependem apenas de C^2 , ou seja, o comportamento estatístico do calor não depende do sinal da força, o que é de se esperar, uma vez que o calor não pode depender da direção da força aplicada..

Tendo a média não nula, e devido ao comportamento divergente, podemos analisar o índice de dispersão, ou fator de Fano $\sigma_l^2/|\mu_l|$ [106], que informa o quão dispersa está a distribuição. Assintoticamente, a média e a variância divergem, mas o índice de dispersão torna-se constante, ou seja

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{\sigma_l^2}{|\mu_l|} = 2nT. \quad (6-33)$$

Isso significa que a distribuição tende a se espalhar, e para maiores valores de dimensão e temperatura, mais espalhada será a distribuição. Observe que, devido a variância e a média divergirem no limite assintótico, a razão torna-se constante. Veremos posteriormente que esse comportamento está em acordo com a distribuição assintótica do calor.

A skewness, s_l , pode ser obtida analiticamente e tem uma fórmula longa e complicada, por isso optamos por investigá-la graficamente. A skewness nos fala sobre a assimetria da distribuição do calor. E novamente investigamos para três dimensões diferentes. Na figura 6.3 a) pode-se ver que para as três dimensões, a skewness sempre começa em zero (significando que a distribuição do calor é simétrica) e se torna negativa com o passar do tempo, de acordo com o comportamento assintótico da média, ou seja, a skewness diverge negativamente para $\tau \rightarrow \infty$. Além disso, para dimensões maiores, a skewness diminui mais rapidamente com o tempo. Ao alterar a constante de força C , pode-se ver na figura 6.3 b) que a skewness também é independente do sinal de

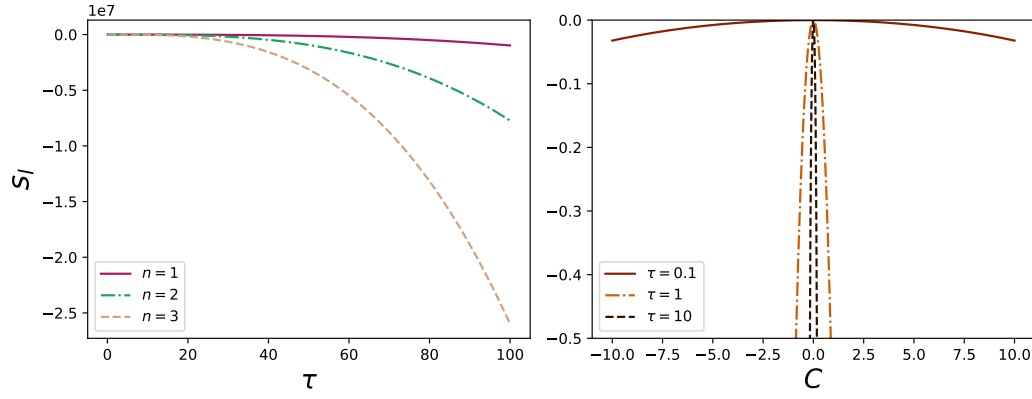


Figura 6.3: Esquerda: Skewness para o caso linear ao longo do tempo para diferentes dimensões. Os parâmetros são $T = \gamma = m = C = 1$. Direita: Skewness para diferentes valores de C e com tempos diferentes. Os outros parâmetros são $T = \gamma = m = 1$. Note que que a skewness independe do sinal de C .

C . E diminui à medida que aumentamos o módulo de C , pois ao reduzir a força, estamos nos aproximando do caso livre, no qual a distribuição é simétrica.

Outra forma de analisar a curtose, é pelo excesso de curtose, conforme vimos no capítulo 2. Aqui, o excesso de curtose tem uma fórmula mais simples e é dado por

$$\kappa_l = \frac{48\gamma^2 T e^{\frac{2\gamma\tau}{m}} \sinh^2\left(\frac{\gamma\tau}{2m}\right) \left(-2C^2 m + \cosh\left(\frac{\gamma\tau}{m}\right) (2C^2 m + \gamma^2 T) + \gamma^2 T\right)}{n \left(-4C^2 m e^{\frac{\gamma\tau}{m}} + C^2 m - e^{\frac{2\gamma\tau}{m}} (C^2(2\gamma\tau - 3m) + \gamma^2 T) + \gamma^2 T\right)^2}. \quad (6-34)$$

Observe que a curtose do potencial linear também diminui à medida que aumentamos as dimensões. Além disso, assim como a skewness, a variância e a média, a curtose, κ_l , é independente do sinal da constante de força C . Adicionalmente, o excesso de curtose é sempre positivo, significando que a distribuição também é Leptocúrtica. Já o limite assintótico do excesso da curtose, diferentemente das demais grandezas, é igual a zero. Portanto o calor torna-se mesocúrtico, com a mesma cauda de uma distribuição normal. O limite assintótico nulo ocorre devido à razão entre o quarto momento central e a variância na formula da curtose.

6.1.2.1

Distribuição de Probabilidade

O caso linear, para qualquer dimensão, precisa ser resolvido numericamente, e os resultados para 1D, 2D e 3D são plotados na figura 6.4. Também comparamos o caso 1D com a simulação numérica da equação de Langevin, encontrando concordância entre os resultados provindo da integração numérica

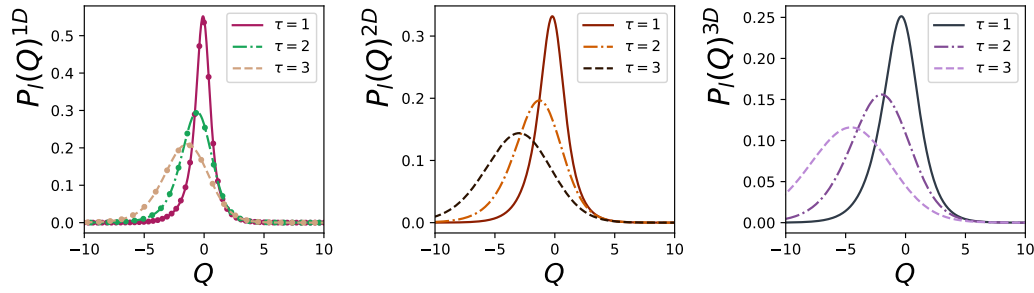


Figura 6.4: Distribuição do calor para o caso linear em 1, 2 e 3 dimensões. Os parâmetros são $T = \gamma = m = C = 1$. O comportamento da distribuição do calor não muda consideravelmente à medida que aumentamos as dimensões. No entanto, a distribuição é mais ampla no caso 3D do que nos casos 1D e 2D. Optamos por comparar com a simulação apenas o caso 1D, pois os gráficos de dimensões maiores são apenas generalizações. Os pontos no primeiro gráfico são os pontos de simulação.

da função característica e a simulação. Não simulamos para dimensões superiores, pois os resultados das dimensões superiores são generalizações do caso 1D. Dessa forma, os resultados analíticos via integral de caminho são válidos.

Algumas considerações gerais podem ser feitas sobre a distribuição do calor para potenciais lineares. Com um potencial linear, quebramos a simetria encontrada anteriormente para o caso da partícula livre e harmônica. Qualitativamente, podemos ver na figura 6.4 o comportamento da distribuição. A distribuição $P(Q)$ começa com um pico localizado em zero, porém, com o passar do tempo, a distribuição começa a se espalhar em direção aos valores negativos de Q . Isso significa que será mais provável que a partícula perca energia do banho com o passar do tempo.

Uma interpretação razoável do potencial linear é que a partícula browniana tem carga e se encontra dentro de um banho térmico contido entre as placas de um capacitor, e a força é aquela gerada pelo campo elétrico uniforme [105]. É fácil observar que a partícula perde energia para o banho devido à ação de arrasto do campo elétrico. O campo elétrico cria um viés no movimento, uma vez que $\langle \dots \rangle \neq 0$ devido ao campo.

Novamente, existe um caso superamortecido sem energia cinética correspondente. O caso linear tratado aqui tem a mesma estrutura do "sistema deslizante de parábola" [25] superamortecido. As distribuições derivadas para ambos os sistemas são escritas em termos de integrais em λ que têm forma semelhante. Ao comparar os casos livres e lineares com os respectivos sistemas superamortecidos semelhantes, podemos evidenciar uma analogia entre o caso subamortecido e o superamortecido para esses sistemas. O termo de arrasto nos casos subamortecidos desempenha o papel da força harmônica para o caso

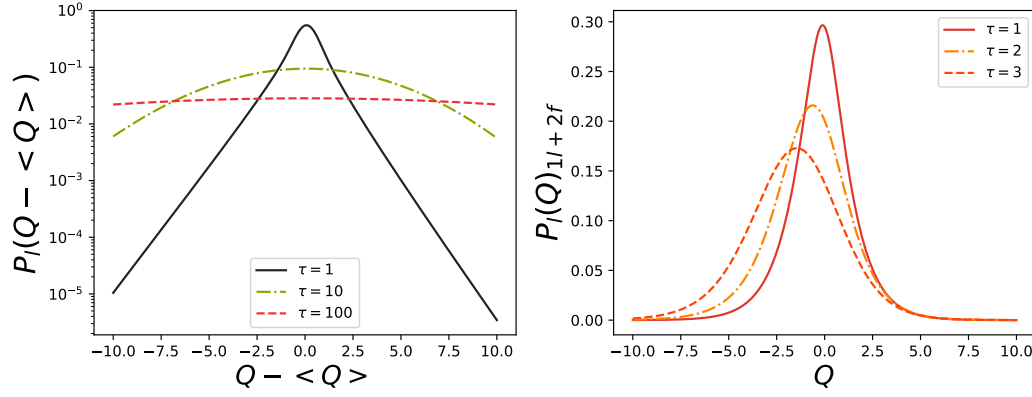


Figura 6.5: Esquerda: distribuição de probabilidade de $Q - \langle Q \rangle$ ao longo do tempo. Os parâmetros são $T = \gamma = m = C = 1$. Direita: Distribuição do calor para o caso unidirecional. Os parâmetros são $T = \gamma = m = C = 1$. Observe que o comportamento da distribuição não muda ao mudarmos a direção da força, devido à isotropia do espaço.

superamortecido, produzindo resultados matematicamente análogos.

A distribuição do calor torna-se plana no tempo assintótico, como já previsto pelos momentos. Agora, vamos verificar se a distribuição de probabilidade para o calor deslocado, ou seja, a quantidade $Q - \langle Q \rangle$, também se torna plana. Isso seria esperado, pois temos valores grandes de σ . A única alteração no cálculo é um fator exponencial extra fora da função característica, ou seja

$$P_l(Q - \langle Q \rangle) = \int \frac{d\lambda}{2\pi} e^{i\lambda(Q - \langle Q \rangle)} Z_l(\lambda), \quad (6-35)$$

e restringimos nossa análise para o caso $n = 1$, pois estamos interessados no comportamento qualitativo. O resultado é plotado à esquerda da figura 6.5. Pode-se ver que a distribuição ainda é plana no tempo assintótico. No entanto, agora a distribuição é simétrica em relação à sua média devido à quantidade ser o calor deslocado.

Devido à isotropia do espaço, o resultado de $P_l(Q)$ não pode depender da direção em que a força é definida. É por isso que, na seção anterior, todos os momentos do calor no potencial linear são simétricos em relação a C . Para investigar melhor essa questão, analisamos o caso 3D em que o potencial linear tem apenas um componente. Isso pode corresponder a uma mudança de referencial em que os componentes de força nos eixos x e y são nulos. Ou seja, duas componentes obedecem ao movimento livre, enquanto uma é afetada pelo potencial linear. A função característica para este caso será reduzida a

$$Z_l(\lambda)_{1l+2f} = Z_l(\lambda) Z_f(\lambda)^2. \quad (6-36)$$

Integrando numericamente, encontramos a distribuição do calor $P_l(Q)_{1l+2f}$,

que é plotada à direita da figura 6.5. Observa-se que a distribuição do calor tem o mesmo comportamento da distribuição da figura 6.4. Isso serve como uma verificação de consistência, pois, devido à isotropia do espaço, o calor não pode depender da direção da força do potencial linear.

6.2

Calor no sistema Logarítmico

O caso logarítmico é interessante por vários motivos, um deles é que é um sistema não linear onde a distribuição condicional pode ser obtida analiticamente. Esse potencial, aparece em diversos sistemas [107–114]. Por exemplo, podemos ter uma partícula Browniana carregada interagindo com um fio carregado [115, 116] (veja figura 6.7 b)), isso equivaleria a uma aproximação para um polieletrólito interagindo com um íon em um meio aquoso [115]. Mesmo sendo uma aproximação de um caso real, é interessante estudarmos o calor nesse caso uma vez que o resultado pode ser obtido analiticamente [16].

Começamos com a equação de Langevin de uma partícula Browniana superamortecida sofrendo uma força $-k/x$ derivada do potencial logaritmo $V(x) = k \ln(x)$, isto é

$$\dot{x}(\tau) = -\frac{k}{x(\tau)} + \zeta(\tau). \quad (6-37)$$

Note que aqui estamos trabalhando com uma notação levemente diferente, tomamos $\gamma = 1$, para focar somente na relação entre o ruído e a força provinda do potencial. O ruído é Gaussiano branco de média zero, dado por

$$\langle \zeta(\tau)\zeta(\tau') \rangle = 2T \delta(\tau - \tau'). \quad (6-38)$$

Temos apenas dois parâmetros de força com essa notação k , a intensidade do potencial, e T a temperatura e logo representa a intensidade do ruído. Diferente dos outros casos, a posição da partícula é definida apenas na parte positiva do eixo real, isto é $x(\tau) > 0$ sempre. Essa restrição pode ser interpretada da seguinte maneira; temos que $x(t)$ pode representar a distancia entre a partícula Browniana e o fio carregado que gera uma força de Coulomb $\sim 1/x$, distinto da força eletrostática que vem de uma carga pontual, que é $\sim 1/x^2$. Dessa forma, podemos pensar em x como sendo um raio. Apesar de estarmos trabalhando em apenas uma dimensão, nosso “toy model” nos ajuda a entender o calor no regime de um potencial não linear.

Devido a natureza do sistema, temos que impor uma condição de contorno em $x(\tau) = 0$. Aqui vamos apenas lidar com a condição em que $P(x = 0, t) = 0$. Isto é, temos uma absorção perfeita da partícula ao tocar a origem. Podemos então pensar que a partícula se junta ao fio se chegar na origem, cessando o movimento Browniano.

Tendo a equação de Langevin, e na ausência de trabalho, e ignorando a contribuição cinética², seguindo capítulo 4 o calor vai ser dado pela energia potencial

$$Q[x] = - \int_0^t (\dot{x}(\tau) - \zeta(\tau)) \frac{dx}{d\tau} d\tau = \int_0^t \frac{k}{x} \frac{dx}{d\tau} d\tau = k \ln \left(\frac{x_t}{x_0} \right). \quad (6-39)$$

Para calcular o calor, basta calcularmos

$$P(Q, t) = \int dx_t \delta \left(Q - k \ln \frac{x_t}{x_0} \right) \int dx_0 P_0(x_0) P[x_t, t | x_0, 0], \quad (6-40)$$

onde $P[x_t, t | x_0, 0]$ resolvemos por integral de caminho e consta no apêndice B.4 a derivação completa. Sua expressão é dada por

$$P[x_t, t | x_0, 0] = \frac{x_t^{\kappa+1}}{x_0^\kappa} \frac{1}{2Tt} I_\kappa \left(\frac{x_0 x_t}{2Tt} \right) e^{-\frac{1}{4Tt}(x_t^2 + x_0^2)}. \quad (6-41)$$

Como o calor só depende das condições de contorno, podemos aplicar a propriedade do delta de uma função na integral [117], isto é

$$\delta \left(Q - k \ln \frac{x_t}{x_0} \right) = \frac{x_0 e^{Q/k}}{k} \delta \left(x_0 e^{Q/k} - x_t \right). \quad (6-42)$$

Assumindo que a partícula começa com uma posição determinada em $x_0 = x_i$, ou seja $P(x_0) = \delta(x_0 - x_i)$, e aplicando as duas deltas para resolver as integrais, ficamos com

$$P(Q, t) = \frac{x_i e^{Q/k}}{k} P \left(x_i e^{Q/k}, t | x_i, 0 \right). \quad (6-43)$$

Levando em conta a distribuição de transição Eq.(6-41), temos

$$P(Q, t) = \frac{1}{4Tkt} I_\kappa \left(\frac{e^{Q/k} x_i^2}{2Tt} \right) \left(e^{Q/k} x_i \right)^{\kappa+2} x_i^\kappa \exp \left(-\frac{1}{4Tt} \left(e^{2Q/k} + 1 \right) x_i^2 \right), \quad (6-44)$$

Essa expressão é válida para qualquer tempo, e temos $x_i > 0$. Enquanto I_κ é a função de Bessel modificada do primeiro tipo, e $\kappa = \frac{1}{2}(k/T - 1)$ é um parâmetro definido durante a derivação da integral de caminho feita no apêndice B.4. Podemos visualizar a distribuição na figura 6.6. Vemos que o calor tem tendência a ser positivo, o que significa que a partícula esta predominantemente ganhando energia do meio devido ao potencial. Vamos analisar diferentes fenômenos devido ao potencial logarítmico.

Podemos analisar também o comportamento assintótico da distribuição. Quando $t \rightarrow \infty$, o argumento dentro da função de Bessel na Eq. (6-44) se torna pequeno, e portanto a expansão nos valores pequenos fornece o comportamento

$$I_\kappa(z) \propto \frac{z^\kappa}{2^\kappa \Gamma(\kappa + 1)},$$

mostrando uma cauda exponencial crescente em Q . Além disso, ressaltamos

²Estudaremos nas seções seguintes a contribuição cinética para o calor desse sistema.

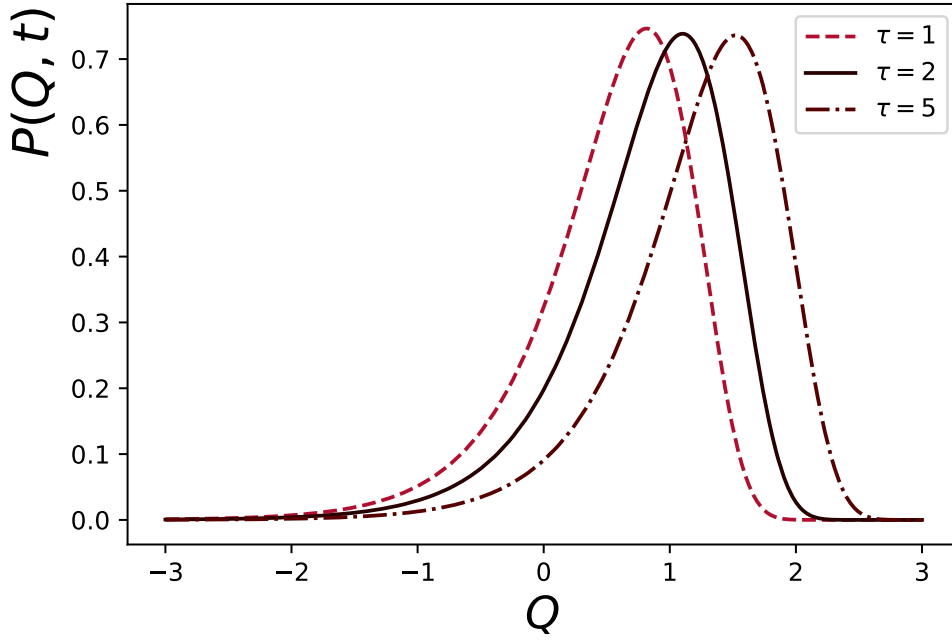


Figura 6.6: A distribuição do calor no sistema logarítmico para condição inicial delta $k = 1, T = 1, x_i = 1$ com três diferentes tempos $t = 1, t = 2, t = 5$. Conforme o tempo passa, a distribuição caminha para o lado direito, correspondendo a um aumento na chance de valores positivos do calor.

que a distribuição é normalizada e a normalização pode ser checada numericamente. Diferente do caso anterior, não vamos analisar os momentos dessa distribuição nesse instante. Deixaremos a análise do momento para quando compararmos os resultados com e sem energia cinética na seção 6.4.

6.2.1

Primeiro Tempo de passagem

A partícula eventualmente será atraída para o fio carregado e o processo se encerrará. Saber em quanto tempo isso acontece é o que chamamos de problema de primeira passagem. Como o movimento é aleatório, o tempo de primeira passagem também será aleatório. Para o sistema estudado, a distribuição do primeiro tempo de passagem já foi calculada na literatura [114].

$$P_1(t_1^*) = \frac{1}{\Gamma(\kappa + 1)} \frac{4T}{x_i^2} \left(\frac{x_i^2}{4Tt_1^*} \right)^{\kappa+2} \exp\left(\frac{-x_i^2}{4Tt_1^*} \right), \quad (6-45)$$

onde t_1^* é o tempo de primeira passagem, e Γ é a função gamma. Essa distribuição fornece o tempo médio em que a partícula irá atingir o fio, isto é $\langle t_1^* \rangle_{P_1} = \int_0^\infty t_1^* P_1(t_1^*) dt_1^*$.

E se o intervalo do processo for o tempo de primeira passagem? Uma vez que promovemos o tempo como uma variável aleatória, podemos investigar essa ideia e calcular a média da distribuição do calor com o tempo de primeira

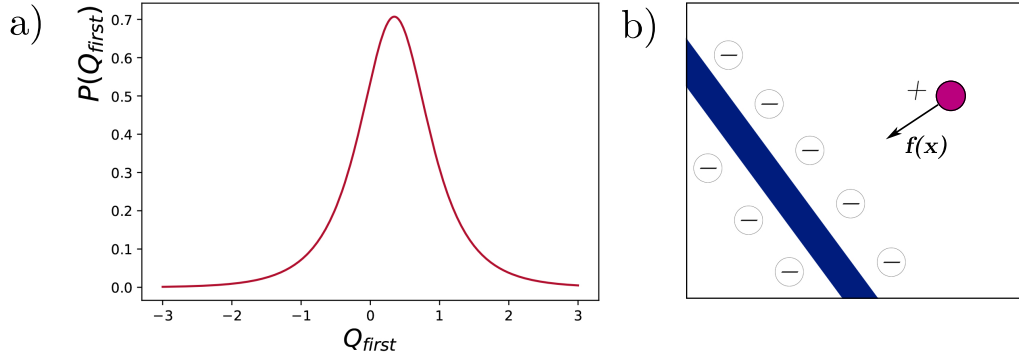


Figura 6.7: (a) Distribuição do calor na primeira passagem Q_{first} para $k = 1, T = 1, x_i = 1$. (b) Representação pictórica de uma partícula carregada (ponto roxo) e um polieletrólito carregado (linha azul).

passagem. Isso forneceria o comportamento médio da distribuição do calor quando ocorre a primeira passagem. Fazemos portanto

$$P_{first}(Q) = \langle P(Q, t_1^*) \rangle_{P_1} = \int_0^\infty P_1(t_1^*) P(Q, t_1^*) dt, \quad (6-46)$$

que fornece o calor na primeira passagem em média. Podemos tirar diferentes médias com essa distribuição. Porém a integral não pode ser calculada analiticamente. Resolvendo numericamente, plotamos o resultado na figura 6.7 a). Vemos que o comportamento continua parecido, a partícula tem sempre mais chance de ganhar energia do meio. Esse calor é o calor típico de quando acontece o fenômeno da primeira passagem. Diferente do potencial linear analisado na seção anterior, onde a tendência era perder energia para o meio

6.2.2

Teorema de Flutuação

Já que obtemos explicitamente a distribuição do calor, e essa distribuição não é simétrica, ou seja a skewness é não-nula. É interessante então investigarmos se existe alguma relação não trivial entre a probabilidade $P(Q, t)$ e $P(-Q, t)$. A razão entre essas duas distribuições fornece

$$\frac{P(Q)}{P(-Q)} = \frac{I_\kappa \left(\frac{e^{Q/k} x_i^2}{2Tt} \right)}{I_\kappa \left(\frac{e^{-Q/k} x_i^2}{2Tt} \right)} \exp \left(-\frac{x_i^2 \sinh \left(\frac{2Q}{k} \right)}{2Tt} + \frac{Q(T+k)}{Tk} + \frac{2Q}{k} \right). \quad (6-47)$$

Vemos que não temos um teorema de flutuação ou algo parecido com um. Porém, se tomarmos o limite assintótico, obtemos uma regra de reversibilidade

$$\ln \left(\frac{P(Q, t)}{P(-Q, t)} \right) \asymp \frac{4}{k} (1 + \kappa) Q, \quad \kappa = \frac{1}{2} \left(\frac{k}{T} - 1 \right), \quad (6-48)$$

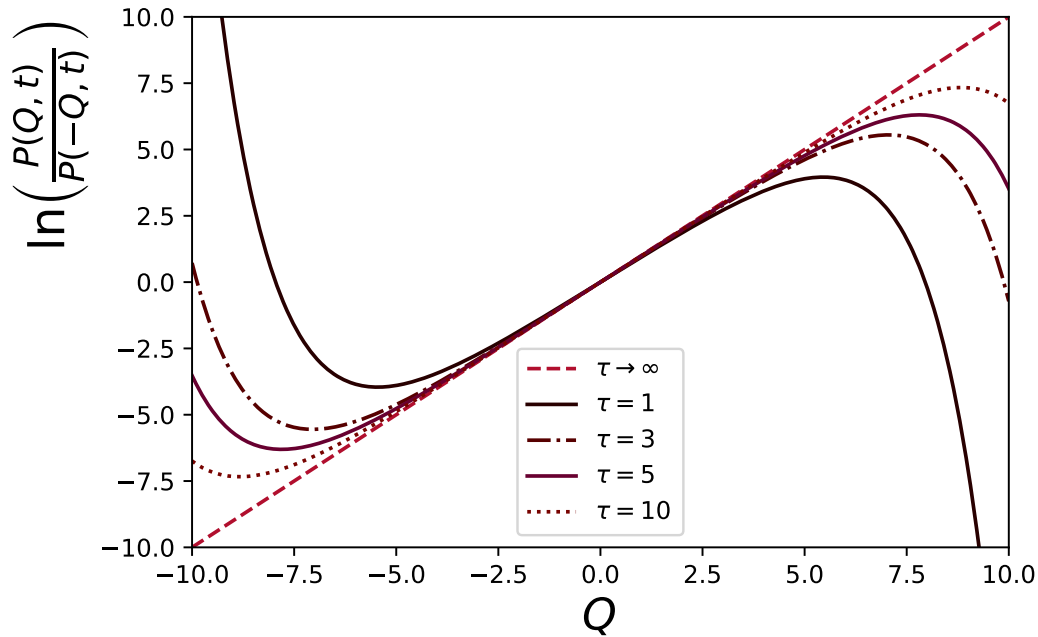


Figura 6.8: Razão log entre probabilidade no limite assintótico (linha tracejada) com valores finitos de tempo $t = 1, 3, 5, 10$ (linhas diversas) para $k = 3, T = 6$ satisfazendo $k = \frac{T}{-1+T/2}$.

uma vez que é linearmente proporcional a Q . Onde \asymp significa que a igualdade só vale para $t \rightarrow \infty$. Não temos um teorema de flutuação propriamente dito, porém, podemos assumir uma combinação entre os parâmetros k e T , do tipo

$$k = \frac{T}{-1 + T/2} \Rightarrow \ln\left(\frac{P(Q,t)}{P(-Q,t)}\right) \asymp Q, \quad (6-49)$$

Simplificando a expressão e ficando similar a um teorema de flutuação detalhado (veja seção 4.3.2). Porém, a combinação entre as constantes é algo artificial e carece de significado físico. Até onde sabemos, temos portanto apenas uma igualdade matemática, sem significados maiores. Na figura 6.8 temos o gráfico da razão logarítmica entre as probabilidades, onde podemos ver a evolução do pseudo-teorema de flutuação conforme aumentamos o tempo. Independente da validade geral do teorema, vemos que existe uma região finita, onde a razão logarítmica é linear e portanto o pseudo-teorema de flutuação é satisfeito nessa região.

6.3

Calor no sistema Logarítmico + Harmônico

Podemos estender a complexidade do sistema logarítmico ao adicionarmos um potencial harmônico. Esse tipo de configuração já foi bastante estudada na literatura [5, 118, 119]. E aqui investigaremos o calor para tal sistema. O resultado para distribuição de probabilidade da posição da partícula, como

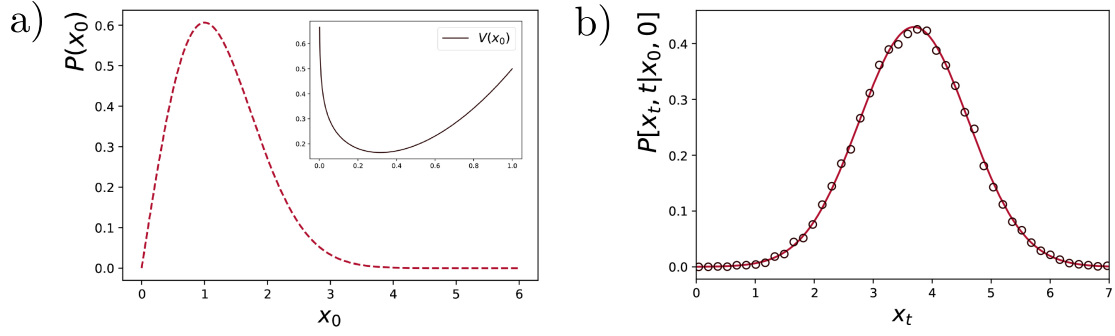


Figura 6.9: a) Distribuição canônica inicial normalizada $g, T, k = 1$. Inserção: O potencial assimétrico $V(x_0) = \frac{k}{2}x_0^2 - g \log x_0$ b) Distribuição de transição com $x_0 = 10, T, k = 1, g = 0.1$ e simulação numérica nos círculos de linha sólida.

no caso logarítmico puro, não pode ser obtido analiticamente. É diferente do caso anterior, agora a partícula pode se equilibrar devido ao potencial harmônico.

Novamente começamos com a equação de Langevin, que será dada por

$$\dot{x}(t) - \frac{g}{x(t)} + kx(t) = \eta(t), \quad (6-50)$$

onde

$$\langle \eta(t) \rangle = 0, \quad \langle \eta(t)\eta(t') \rangle = 2T\delta(t - t'). \quad (6-51)$$

Note que estamos usando a mesma notação do caso logarítmico, onde $\gamma = 1$ e temos somente a temperatura do banho T .

Diferente do caso anterior, onde só estudamos o potencial logarítmico atrativo, aqui optaremos por estudar o caso repulsivo. Dessa forma podemos ter uma distribuição de equilíbrio para a posição inicial,

$$P_0(x_0) = \frac{2^{\frac{1}{2}(1-\frac{g}{T})} \left(\frac{k}{T}\right)^{\frac{g+T}{2T}}}{\Gamma\left(\frac{g+T}{2T}\right)} \exp\left(\frac{g \log(x_0)}{T} - \frac{kx_0^2}{2T}\right), \quad (6-52)$$

onde a relação

$$g/T \geq -1,$$

é assumida para garantir a convergência da distribuição inicial. Com essa restrição, o potencial $V(x) = \frac{k}{2}x^2 - g \log x$ se torna um poço assimétrico, como podemos ver na inserção da figura 6.9 a). Enquanto a distribuição inicial está plotada na figura 6.9 a).

Uma quantidade importante na derivação da distribuição do calor, é a distribuição de probabilidade condicional definida no capítulo 2. Como vimos nas seções anteriores, quando o calor só depende do começo e do final da trajetória, mas não da trajetória em si, basta resolvermos a distribuição

condicional (seja por qual método for) e depois integrar $\delta(Q - Q[x])$. A distribuição de transição para esse sistema será

$$P[x_t, t|x_0, 0] = \frac{kx_0 e^{(\nu+1)kt}}{2T \sinh kt} \left(\frac{x_t}{x_0}\right)^{\nu+1} \exp\left(-k \frac{x_t^2 e^{kt} + x_0^2 e^{-kt}}{4T \sinh kt}\right) I_\nu\left(\frac{x_t x_0 k}{2T \sinh kt}\right), \quad (6-53)$$

onde $\nu = \frac{g}{2T} - \frac{1}{2}$. Plotamos essa distribuição na figura 6.9 b) e comparamos com simulações numéricas, afim de testar nosso código. Para variar, derivamos essa distribuição pelo método de Fokker-Planck revisando os passos feitos em [5]. A derivação se encontra no apêndice B.5. Mesmo assim, mencionamos que a derivação por integral de caminho pode ser encontrada em [120]. Uma coisa a se notar é que essa distribuição de transição fornece a distribuição inicial de equilíbrio no limite $t \rightarrow \infty$.

Já o calor, conforme capítulo 4 vai ser dado por

$$Q[x(t)] = \frac{k}{2}(x_t^2 - x_0^2) - g \log\left(\frac{x_t}{x_0}\right). \quad (6-54)$$

Note que, mais uma vez, estamos ignorando a contribuição cinética, que só foi considerada importante posteriormente. De qualquer maneira, ignorar esse termo tem pouco efeito na análise qualitativa, como discutido no capítulo 5.

Vamos analisar a distribuição de probabilidade do calor, mas primeiro vamos derivar a função característica associada e seus momentos. A função característica vai ser dada por

$$Z(\lambda) = \int dx_t \int dx_0 P_0(x_0) P[x_t, t|x_0, 0] \exp(-i\lambda Q[x(t)]). \quad (6-55)$$

As integrais em x_t e x_0 não são triviais, mas podem ser obtidas analiticamente usando as seguintes formulas,

$$\int_0^\infty I_\nu(ax) x^b e^{-cx^2} dx = 2^{-\nu-1} a^\nu c^{\frac{1}{2}(-b-\nu-1)} \Gamma\left(\frac{1}{2}(b+\nu+1)\right) {}_1\tilde{F}_1\left(\frac{1}{2}(b+\nu+1); \nu+1; \frac{a^2}{4c}\right), \quad (6-56)$$

onde ${}_1\tilde{F}_1$ é a função hipergeométrica confluyente de Kummer regularizada [104], e as condições $a > 0, b > -1, c > 0$ são satisfeitas para nosso sistema conforme Eq. (6-52) e (6-53). A outra formula é

$$\int_0^\infty {}_1\tilde{F}_1\left(a; b; cx^2\right) x^d e^{-fx^2} = \frac{1}{2} f^{-\frac{d}{2}-\frac{1}{2}} \Gamma\left(\frac{d+1}{2}\right) {}_2\tilde{F}_1\left(a, \frac{d+1}{2}; b; \frac{c}{f}\right), \quad (6-57)$$

onde ${}_2\tilde{F}_1$ é a função hipergeométrica Gaussiana [104], com $d > -1$. Essas são as identidades usadas para integrar em x_t e x_0 . Usamos Eq. (6-56) para integrar x_t e Eq. (6-57) para integrar sobre x_0 . Após as integrações obtemos a função

característica

$$\begin{aligned}
 Z(\lambda) &= \\
 &= \frac{(2k)^{\frac{g+T}{2T}}}{\Gamma\left(\frac{g+T}{2T}\right)^2} e^{\frac{kt(g+T)}{T}} (e^{2kt} - 1)^{-\frac{g+T}{2T}} \frac{f(-\lambda)^{-z_\lambda - ig\lambda}}{f(\lambda)^{z_\lambda}} \Gamma(z_\lambda + ig\lambda) \Gamma(z_\lambda) \times \\
 &\quad {}_2F_1\left(z_\lambda, z_\lambda + ig\lambda; \frac{g+T}{2T}; \frac{k^2 \operatorname{csch}^2(kt)}{\coth(kt)(\coth(kt) + 2)k^2 + k^2 + 4T^2\lambda^2}\right), \quad (6-58)
 \end{aligned}$$

onde definimos as funções

$$f(\lambda) = (k - 2iT\lambda + k \coth kt), \quad (6-59)$$

$$z_\lambda = \frac{g + T - igT\lambda}{2T}, \quad (6-60)$$

para encurtar a notação. A função ${}_2F_1(\dots)$ é a Gaussiana hipergeométrica [104]. Podemos checar facilmente a normalização da distribuição através de

$$Z(0) = 1, \quad (6-61)$$

como esperado devido a complexidade de $Z(\lambda)$. A distribuição do calor não pode ser calculada analiticamente. Porém basta integrarmos numericamente para obter a figura 6.10 a). Vemos que apesar do potencial não ser simétrico, ele forma um poço (conforme a inserção na figura 6.9 a)) não afetando simetria da distribuição. A distribuição é simétrica ao redor de zero. Além disso, comparamos com simulação numérica da equação de Langevin, validando nossos cálculos.

6.3.1

Momentos Centrais

Tendo a função característica, podemos calcular os momentos apenas derivando-a. Vamos começar com a média que será nula

$$\langle Q \rangle = -i \frac{\partial Z}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=0} = 0, \quad (6-62)$$

mesmo o potencial sendo assimétrico, em média a partícula não ganha nem perde energia para o meio, afinal ela começa a partir de uma distribuição de equilíbrio, e nenhum trabalho é feito sobre ela. O próximo momento central é a variância, dada por

$$\begin{aligned}
 \langle Q^2 \rangle &= \frac{1}{4} \left(g^2 \mathcal{J}(t) \sqrt{1 - e^{-2kt}} e^{-\frac{gkt}{T}} (e^{2kt} - 1)^{\frac{g}{2T}} + 2g^2 \psi^{(1)}\left(\frac{g+T}{2T}\right) + \right. \\
 &\quad \left. \frac{8Te^{-kt}(-2gk + g + T) \sinh(kt)}{k^2} \right), \quad (6-63)
 \end{aligned}$$

onde $\mathcal{J}(t)$ está escrito em termos de funções hipergeométricas Gaussianas

$$\begin{aligned} \mathcal{J}(t) = & {}_2F_1^{(0,2,0,0)} \left(\frac{g+T}{2T}, \frac{g+T}{2T}, \frac{g+T}{2T}, e^{-2kt} \right) + \\ & -2 {}_2F_1^{(1,1,0,0)} \left(\frac{g+T}{2T}, \frac{g+T}{2T}, \frac{g+T}{2T}, e^{-2kt} \right) \\ & + {}_2F_1^{(2,0,0,0)} \left(\frac{g+T}{2T}, \frac{g+T}{2T}, \frac{g+T}{2T}, e^{-2kt} \right), \end{aligned} \quad (6-64)$$

com ${}_2F_1^{(n,m,l,0)} = \partial_{n,m,l}^3 ({}_2F_1(n,m,l))$, sendo as derivadas sobre os argumentos da função hipergeométrica Gaussiana. Como a média é nula, o segundo momento $\langle Q^2 \rangle$ é exatamente a variância, isto é $\sigma_Q^2 = \langle Q^2 \rangle$. Independente da dependência complicada dos parâmetros na variância Eq. (6-63) o comportamento estacionário é mais simples, que pode ser visto na Eq. (6.10). Para $t \rightarrow \infty$ a variância simplifica para

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \sigma_Q^2 = \frac{1}{4} \left(2g^2 \psi^{(1)} \left(\frac{g+T}{2T} \right) + \frac{4T(-2gk + g+T)}{k^2} \right), \quad (6-65)$$

onde $\psi^{(1)}$ é a função Poly-Gamma [104]. Seguindo em frente, percebemos que a skewness, assim como a média, também é nula, o que indica que a distribuição é simétrica. Além disso, como a média é zero, a distribuição é simétrica em relação à origem.

Vamos analisar o excesso de curtose, que nesse sistema sem momentos ímpar é dado por

$$\kappa_Q = \frac{\langle Q^4 \rangle}{\langle Q^2 \rangle^2} - 3.$$

Como a expressão para o excesso de curtose é bastante longa e não nos fornece muita informação, é melhor comportamento dessa quantidade graficamente. Fazemos isso na figura 6.10 b), onde podemos ver que $\kappa_Q > 0$, o que significa que a distribuição é leptocúrtica [62], ou seja, a distribuição na figura 6.10 a) tem caudas mais espessas do que uma distribuição normal. Observando o comportamento dos momentos, a variância e a curtose atingem um valor estacionário, e a função característica, nesse limite, assume uma fórmula mais simples, isto é

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow \infty} Z(\lambda) = & \Gamma \left(\frac{g+T}{2T} \right)^{-2} (1 - i\lambda T)^{-\frac{-ig\lambda T + g+T}{2T}} (1 + i\lambda T)^{-\frac{ig\lambda T + g+T}{2T}} \\ & \Gamma \left(\frac{-iT\lambda g + g+T}{2T} \right) \Gamma \left(\frac{iT\lambda g + g+T}{2T} \right). \end{aligned} \quad (6-66)$$

Por mais que a fórmula tenha simplificado, ainda temos funções gammas que, até onde sabemos, não possuem uma transformada inversa de Fourier, e, portanto, não temos a distribuição do calor no limite assintótico. Diferente

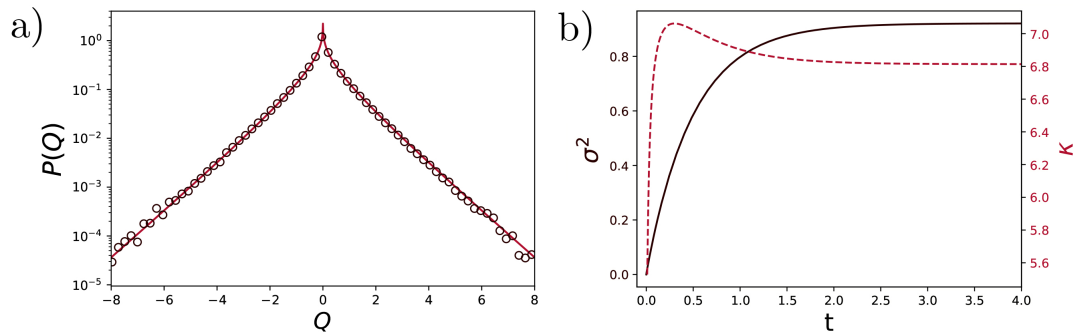


Figura 6.10: a) Distribuição do calor na escala logarítmica (linha sólida) com valores de simulação (círculos pretos). b) Gráfico da variância e da curtose. Variância (linha sólida) com o eixo vertical na esquerda (eixo preto) e curtose (linha tracejada) com eixo vertical na direita (eixo avermelhado). Os valores dos parâmetros são $g = 0.1, k = 1, T = 1, t = 1$.

do caso logarítmico na seção 6.2, aqui temos uma interação repulsiva junto com um potencial harmônico, e o calor não apresenta nenhum viés, como podemos ver pela skewness e média nulas. Isso significa que perdemos a tendência que havíamos observado no caso anterior sem o potencial harmônico.

6.4

Efeito da Energia cinética no calor para sistemas superamortecidos

No capítulo 5 mostramos a necessidade de incluir, ou simplesmente não ignorar a energia cinética em sistemas superamortecidos. Vimos como a energia cinética reconstrói a correspondência nas distribuições do calor dos casos super e sub amortecidos para partícula livre. Agora vamos observar como a inclusão da energia cinética em sistemas superamortecidos afeta a distribuição de probabilidade do calor. Vamos analisar dois casos: o potencial harmônico, que já foi estudado na literatura [20], e o potencial logarítmico, que foi abordado na seção 6.2. Veremos que ao adicionar mais um grau de liberdade à fórmula do calor, as flutuações aumentam, resultando em distribuições de probabilidade mais amplas.

Já vimos que o fato da maioria dos trabalhos na literatura ignorarem a contribuição cinética (veja capítulo 5), vem muitas vezes de uma interpretação errada do limite superamortecido. Frequentemente, se toma ingenuamente o limite $m \rightarrow 0$, enquanto o correto é $m/\gamma \rightarrow 0$. E como não aparece a constante de atrito γ na definição da energia cinética que aparece na fórmula do calor, Eq. (4-1), não há motivo para desconsiderarmos essa contribuição.

Vamos agora examinar como essa contribuição afeta a distribuição em dois casos diferentes. No limite de superamortecido, a velocidade não está acoplada à posição, e ao calcularmos a função característica do calor, sempre

teremos a seguinte fórmula

$$Z(\lambda) = \int dv_\tau dv_0 P_0(v_\tau) P_0(v_0) e^{-i\lambda\Delta K} z(\lambda), \quad (6-67)$$

onde P_0 é a distribuição de equilíbrio, uma vez que as velocidades inicial e final obedecem a uma distribuição de equilíbrio devido ao limite superamortecido. Definimos $z(\lambda)$ como a função característica do calor quando ignoramos a energia cinética. Essa fórmula é válida para casos isotérmicos em que a dependência do calor nas velocidades vem apenas da energia cinética.

Se tivermos um processo isotérmico superamortecido fica fácil integrar as velocidades na Eq. (6-67), uma vez que P_0 é a distribuição de equilíbrio, que é a mesma para v_τ e v_0 , e $z(\lambda)$ sai da integral. Podemos então realizar as integrais e obter

$$Z(\lambda) = \frac{z(\lambda)}{\sqrt{1 + \lambda^2 T^2}}. \quad (6-68)$$

Portanto basta sabermos a função característica no caso em que a energia cinética é ignorada e já teremos o caso correto ao usarmos a formula acima. Note que esse resultado é independente do valor da massa da partícula, mesmo quando $m \gg \gamma$. O valor numérico não afeta a distribuição, devido às distribuições das velocidades estarem em equilíbrio.

Com essa formula já conseguimos extrair algumas relações gerais, por exemplo a nova variância se relaciona com a variância antiga (ignorando a energia cinética)

$$\sigma_{Q(\text{kin})}^2 - \sigma_Q^2 = T^2, \quad (6-69)$$

onde σ_Q^2 é a variância ignorando a energia cinética enquanto $\sigma_{Q(\text{kin})}^2$ é a considerando-a. Vemos então que a energia cinética desloca a variância pelo quadrado da temperatura. Os outros momentos centrais, média e skewness, não são afetados, uma vez que a contribuição que a energia cinética gera na função característica é uma dependência par em λ . Já para curtose, podemos calcula-la, apesar de não possuir uma formula simplificada relacionando os casos com energia cinética e sem energia cinética.

6.4.1

Caso Harmônico

No caso harmônico superamortecido, a equação de Langevin vai ser dada por

$$\gamma \dot{x}(t) = -kx(t) + \eta(t). \quad (6-70)$$

E dessa vez não ignorando a energia cinética, o calor para o sistema superamortecido vai ser dado por

$$Q[x] = \frac{1}{2}m(v_\tau^2 - v_0^2) + \frac{1}{2}k(x_\tau^2 - x_0^2). \quad (6-71)$$

A função característica do calor na ausência do termo cinético já foi obtida na literatura [20, 48] e é dada por (essa função pode ser obtida seguindo os mesmos passos das seções anteriores)

$$z(\lambda) = \frac{\sqrt{\left(\coth\left(\frac{k\tau}{\gamma}\right) + 1\right)}}{\sqrt{\coth\left(\frac{k\tau}{\gamma}\right) + 2\lambda^2 T^2 + 1}}. \quad (6-72)$$

E portanto, usando Eq. (6-68) temos a função característica completa

$$Z(\lambda) = \frac{1}{\sqrt{1 + \lambda^2 T^2}} \frac{\sqrt{\left(\coth\left(\frac{k\tau}{\gamma}\right) + 1\right)}}{\sqrt{\coth\left(\frac{k\tau}{\gamma}\right) + 2\lambda^2 T^2 + 1}}, \quad (6-73)$$

que infelizmente, não nos permite obter analiticamente a distribuição do calor $P(Q)$. No entanto, podemos integrá-la numericamente, e o resultado é mostrado na figura 6.11, em comparação com a distribuição do calor obtida sem a correção da energia cinética. O que descobrimos é que a distribuição do calor corrigida tem caudas de flutuação maiores do que a distribuição ingênua, i.e. sem a contribuição da energia cinética. Isso ocorre devido às flutuações de equilíbrio das velocidades. As velocidades continuam sendo variáveis aleatórias, mas obedecem uma distribuição de equilíbrio. Tendo uma maior probabilidade de ocorrência de valores de calor distantes da média, ela pode ser explorada no projeto de máquinas térmicas [121], onde se deseja utilizar as flutuações para melhorar a eficiência dessas máquinas.

Vamos agora calcular a variância e a curtose, através da função característica uma vez que a média e a skewness não é afetada e no caso harmônico são nulas. Pela Eq. (6-69), vemos que quando a energia cinética é mantida, temos

$$\sigma_{Q(\text{kin})}^2 = T^2 \left(2 - e^{-\frac{2k\tau}{\gamma}}\right). \quad (6-74)$$

Enquanto a curtose com e sem energia cinética serão

$$\kappa = \frac{\langle(Q - \langle Q \rangle)^4\rangle}{\sigma_Q^2} = 9, \quad \kappa^{\text{kin}} = \frac{3}{\left(1 - 2e^{-\frac{2k\tau}{\gamma}}\right)^2} + 6, \quad (6-75)$$

onde o valor constante da curtose sem energia cinética vem do fato da variância ter a mesma forma funcional e dependência nas constantes do quarto momento, i.e. $\kappa \sim \sigma^4$. Ambos os casos são sempre leptocúrticos [64], pois a curtose é maior que 3 para todos os tempos $\langle(Q - \langle Q \rangle)^4\rangle$. Porém, a curtose no caso com energia cinética, ou seja a cauda é mais espessa e valores atípicos são mais prováveis.

Não conseguimos obter analiticamente a distribuição do calor, porém para o caso assintótico isso é possível, uma vez que a função característica no limite assintótico, $\tau \rightarrow \infty$, se torna

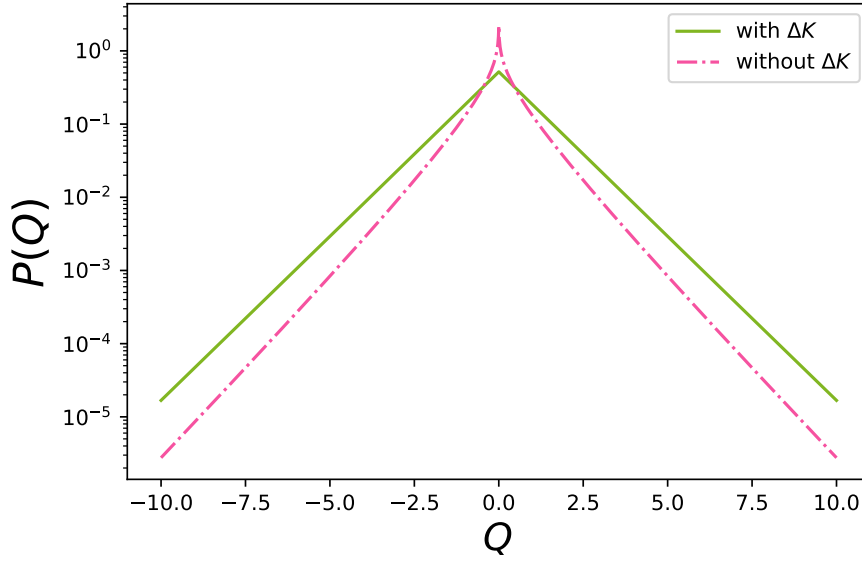


Figura 6.11: Distribuição do calor com e sem energia cinética. A linha tracejada rosa é o caso sem a energia cinética, enquanto a linha verde sólida é a distribuição do calor corrigida com a energia cinética. Todas as constantes são definidas como um. Podemos ver que a correta distribuição do calor permite mais flutuações para o calor devido às velocidades. Apesar de termos considerado $m = \gamma = 1$, vale ressaltar que a contribuição devida à energia cinética é independente de m , uma vez que deriva da estatística de equilíbrio, e não afeta o resultado.

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} Z(\lambda) = \frac{1}{(\lambda^2 T^2 + 1)}, \quad (6-76)$$

fazendo a transformada de Fourier, obtemos

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} P_o(Q) = \frac{e^{-\frac{|Q|}{T}}}{2T}. \quad (6-77)$$

Um resultado diferente da função de Bessel obtida em [34], $P_{\text{Imparato}}(Q) \sim K_0(T^{-1}|Q|)$. Além disso, esta distribuição assintótica do calor é a mesma distribuição assintótica que no caso harmônico no regime subamortecido [48]. Portanto, no limite assintótico, a distribuição do calor é a mesma para sistemas subamortecidos e superamortecidos em um potencial harmônico. O que faz sentido, já que as velocidades se equilibram e portanto temos a mesma distribuição e mesma expressão para Q .

6.4.2

Caso Logarítmico

Aqui mostraremos a modificação na estatística do calor para o caso do potencial logarítmico. Esse caso foi calculado ignorando a energia cinética em [16]. Que já discutimos no início deste capítulo. Relembrando, a equação

de Langevin é (tomamos $\gamma = 1$ para simplificar, e estamos usando a mesma notação da seção 6.2.)

$$\dot{x}(t) = -\frac{k}{x(t)} + \eta(t), \quad (6-78)$$

onde agora k é a força do potencial logarítmico e agora $x(t)$ é definido apenas no eixo real positivo [5], e agora a distribuição inicial da posição é um delta de Dirac [16]. Agora vamos mostrar explicitamente as modificações que devem ser consideradas ao calcular a distribuição do calor. Desta vez, vamos seguir a mesma abordagem que utilizamos para o caso logarítmico (ver seção 6.2), sem utilizar o método da função característica, e trabalhar com as propriedades da delta de Dirac.

A partir das seções 6.2 e 4, o calor, agora considerando a energia cinética vai ser dado por

$$Q[x] = \Delta K + k \ln \frac{x_\tau}{x_0}, \quad (6-79)$$

de forma que, a expressão da distribuição do calor se torna

$$P(Q) = \left\langle \delta \left(Q - \Delta K - k \ln \frac{x_\tau}{x_0} \right) \right\rangle. \quad (6-80)$$

Se definirmos $\tilde{Q} = Q - \Delta K$, o cálculo pode ser feito seguindo os mesmos passos da seção 6.2 que também está no artigo [16]. No entanto, ainda precisaremos integrar as velocidades. Assim, chegamos às integrais

$$P(Q) = \int dv_0 dv_\tau \frac{m}{2\pi T} e^{-\frac{m}{2T}(v_\tau^2 + v_0^2)} p(Q - \Delta K), \quad (6-81)$$

onde $p(Q)$ é a expressão da distribuição do calor obtida em [16] sem a energia cinética, isto é

$$p(Q) = \frac{1}{4Tkt} I_\kappa \left(\frac{e^{Q/k} x_i^2}{2Tt} \right) \left(e^{Q/k} x_i \right)^{\kappa+2} x_i^\kappa \exp \left(-\frac{1}{4Tt} \left(e^{2Q/k} + 1 \right) x_i^2 \right),$$

onde $\kappa = \frac{1}{2}(k/T - 1)$, e x_i é a posição inicial da partícula devido à distribuição delta de Dirac inicial (veja [16]). Ao incluir a energia cinética, não somos capazes de obter um resultado analítico para o calor, mas podemos resolver por integração numérica. O resultado está plotado na figura 6.12 a), onde se pode ver que a distribuição com energia cinética tem uma probabilidade mais ampla, porém qualitativamente o resultado é bastante similar. Como não somos capazes de obter uma solução analítica, vemos que a distribuição do calor de sistemas superamortecidos é mais complexa quando a energia cinética é levada em conta.

Vamos agora investigar os momentos centrais do calor no caso logarítmico com energia cinética. Diferentemente do caso harmônico, o potencial logarítmico não possui uma distribuição inicial de equilíbrio ou momentos centrais

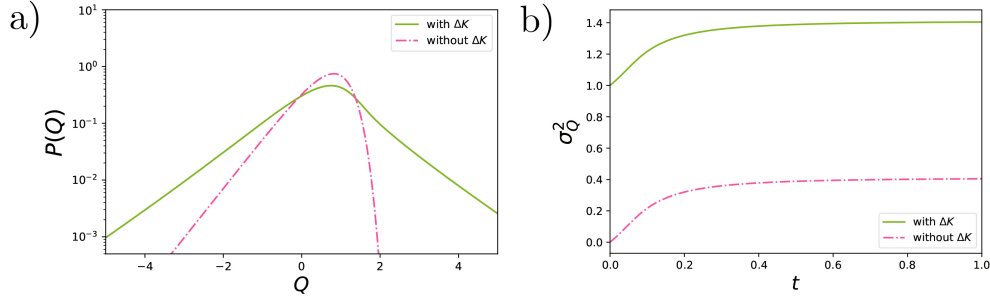


Figura 6.12: a) Distribuição do calor para o caso logaritmo, com e sem a energia cinética. A linha tracejada rosa é o caso sem a energia cinética, enquanto a linha verde sólida é a distribuição do calor com a energia cinética. Todas as constantes do sistema são dadas como um. Observe que o caso onde temos a energia cinética tem uma distribuição mais ampla, como esperado, pois a variância aumenta devido à energia cinética. (b) Variância com e sem energia cinética para o caso do potencial logarítmico. Todas as constantes restantes foram tomadas como um.

ímpares nulos. Aqui comparamos os momentos centrais do calor entre o caso com e sem energia cinética.

A função característica do caso do logaritmo sem a energia cinética é [16, 17],

$$z(\lambda) = 2^{ik\lambda} x_0^{-ik\lambda} (tT)^{\frac{ik\lambda}{2}} \Gamma\left(\frac{iT\lambda k + k + T}{2T}\right) {}_1\tilde{F}_1\left(-\frac{1}{2}ik\lambda; \frac{k+T}{2T}; -\frac{x_0^2}{4tT}\right), \quad (6-82)$$

onde, ${}_1\tilde{F}_1$ é a função regularizada hipergeométrica [104], enquanto a função característica com a energia cinética é apenas $Z(\lambda) = z(\lambda)(1 + \lambda^2 T^2)^{-1/2}$. Portanto, os momentos podem ser calculados analiticamente.

Os momentos centrais ímpares, como a média e a skewness, são exatamente os mesmos, pois o novo termo devido à energia cinética tem uma dependência quadrática em λ , conforme discutido anteriormente. A média é dada por

$$\langle Q \rangle = \langle Q \rangle^{\text{kin}} = \frac{1}{2}k \left(-\Gamma\left(\frac{k+T}{2T}\right) {}_1\tilde{F}_1^{(1,0,0)}\left(0, \frac{k+T}{2T}, -\frac{x_0^2}{4tT}\right) + \psi^{(0)}\left(\frac{k+T}{2T}\right) + \log\left(\frac{4tT}{x_0^2}\right) \right), \quad (6-83)$$

onde ψ é a função Polygamma. A média aumenta com o passar do tempo, conforme já visto pela distribuição do calor na seção 6.2. A variância é dada

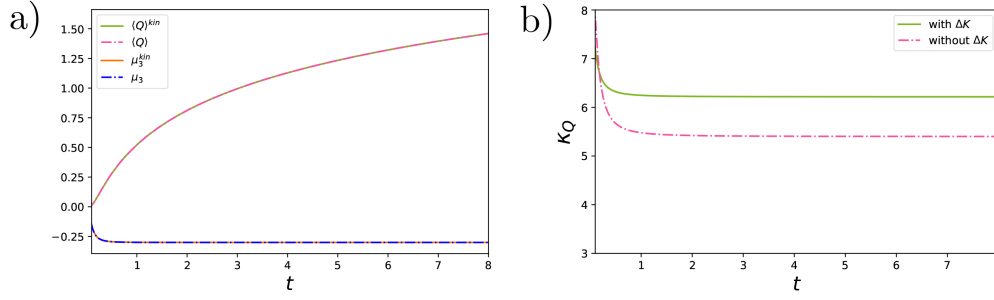


Figura 6.13: (a) Média e skewness para o caso logaritmo com e sem energia cinética. Observe que a média está sempre aumentando, enquanto a skewness se torna constante. (b) Curtose para o caso logaritmo, com e sem energia cinética. Todas as constantes são dadas como 1.

por

$$\begin{aligned}
 & \sigma_{Q(\text{kin})}^2 = \sigma_Q^2 + T^2 \\
 = & \frac{1}{4} \left(4T^2 + k^2 \left(\log(tT) \log \left(\frac{16tT}{x_0^4} \right) - \left(\log \left(\frac{16tT}{x_0^2} \right) - 2 \log(x_0) \right) \right. \right. \\
 & \left. \left. \left(\log \left(\frac{tT}{x_0^2} \right) + 2 \log(x_0) \right) \right) \right) - \\
 & + k^2 \psi^{(1)} \left(\frac{k+T}{2T} \right) - k^2 \Gamma \left(\frac{k+T}{2T} \right)_1^2 \tilde{F}_1^{(1,0,0)} \left(0, \frac{k+T}{2T}, -\frac{x_0^2}{4tT} \right)^2 + \\
 & k^2 \Gamma \left(\frac{k+T}{2T} \right)_1 \tilde{F}_1^{(2,0,0)} \left(0, \frac{k+T}{2T}, -\frac{x_0^2}{4tT} \right) \Big). \quad (6-84)
 \end{aligned}$$

Apesar desta fórmula complicada, a variância tem um comportamento simples como mostra a figura 6.12 b). A variância também aumenta com o passar do tempo até atingir um comportamento estacionário. Note que devido a energia cinética, em $t = 0$, o valor da variância é não nulo.

Os próximos momentos centrais são expressões muito longas, e por isso uma análise gráfica é mais recomendada. Os gráficos dos momentos centrais se encontram nas figuras 6.12 b) e 6.13 a) e b). Para a skewness, pode-se ver que é negativa, o que significa que a cauda esquerda da distribuição é mais longa que a cauda direita. Além disso, sua dinâmica é simples, a skewness satura rapidamente em seu valor estacionário.

O comportamento da curtose é mais complexo. Para o caso sem energia cinética, a curtose satura muito rapidamente em um valor fixo maior que 3, significando que a distribuição sem energia cinética é leptocúrtica. Enquanto para o caso com energia cinética, a cauda também se torna leptocúrtica, porém com um valor menor. Portanto, como esperado, as caudas com energia cinética são mais grossas.

6.4.3

Discussão

Considerando a energia cinética, pode ser necessário revisar alguns trabalhos teóricos. Em particular, os estudos sobre as flutuações do calor no processo isotérmico superamortecido [16, 19–21, 27, 122] podem precisar de ajustes para incluir a energia cinética. Isso significa que esses cálculos devem ser refeitos utilizando as equações (6-68) e (6-81). Além disso, alguns resultados relacionados a máquinas térmicas superamortecidas podem precisar ser reexaminados para calcular corretamente as flutuações da eficiência dessas máquinas [123, 124].

Demonstramos que a inclusão da energia cinética na distribuição do calor permite maior variação na quantidade de calor trocado, um resultado que pode ser explorado no desenvolvimento de máquinas térmicas. Além disso, ao considerar a energia cinética, o cálculo da distribuição do calor se torna mais complexo. Portanto, os resultados analíticos anteriores, obtidos sem considerar a energia cinética, não são mais aplicáveis, como vimos nos exemplos apresentados aqui para os potenciais harmônicos e logarítmicos.

6.5

Caso não-isotérmico

Do ponto de vista teórico, vimos que levar em conta a energia cinética preserva a consistência da termodinâmica estocástica. Do ponto de vista prático, porém, as flutuações da energia cinética estão numa escala de tempo diferente e portanto são difíceis de medir devido a precisão do aparelho (veja capítulo 5). O caso isotérmico é simples e não tem consequências substanciais em medidas experimentais. Porém, para o processo não isotérmico, o efeito da inclusão da energia cinética é mais aparente, como já mostrado em [36]. Afeta os momentos centrais ímpares, como a média. Seguindo a investigação sobre o efeito da inclusão cinética, vamos analisar agora o caso para um processo não-isotérmico, isto é, a temperatura varia com o tempo.

Até o momento, apenas investigamos o calor em processos isotérmicos, onde não há variação de temperatura. Vamos investigar o caso não isotérmico no superamortecido considerando a contribuição cinética. Em particular, para o caso livre (na ausência de potencial) [35], caso fora do equilíbrio nas velocidades, e os casos dos potenciais harmônico e quártico [48].

6.5.1

Caso livre

A posição de uma partícula livre superamortecida em contato com um banho de calor obedece à seguinte equação de Langevin

$$\gamma \dot{x}(t) = \eta(t), \quad (6-85)$$

mas agora, temos um protocolo de temperatura $T(t)$ que aparece na lei do ruído. Aqui, estamos considerando um protocolo de temperatura do tipo

$$T(t) = T_0 + (T_f - T_0)f(t), \quad (6-86)$$

onde estamos assumindo $f(t) \rightarrow 1$ no final do processo para obter $\langle v_\tau^2 \rangle \sim T_f$. Ou seja, a velocidade final está em equilíbrio com o estado final do banho térmico com temperatura T_f . A discussão sobre a possibilidade desse equilíbrio acontecer será feita posteriormente.

Novamente, como estamos no caso livre, o calor trocado pela partícula será apenas a energia cinética

$$Q = \Delta K = \frac{1}{2}m(v_\tau^2 - v_0^2), \quad (6-87)$$

Observe que, se a energia cinética não fosse considerada, não haveria sentido em discutir o calor para este sistema, uma vez que teríamos $Q = 0$. Mesmo havendo mudança de temperatura.

Podemos calcular a função característica do calor da mesma maneira que fizemos no capítulo 5, porém, devido ao processo ser não-isotérmico, temos uma temperatura diferente no começo e no final do processo, de tal forma que as velocidades obdeçam distribuições de equilíbrio diferente, assim teremos

$$\begin{aligned} Z(\lambda) &= \int dv_0 \int dv_\tau \frac{m}{2\pi\sqrt{T_0 T_f}} e^{-\frac{mv_\tau^2}{2T_f} - \frac{mv_0^2}{2T_0}} e^{-i\lambda \frac{m}{2}(v_\tau^2 - v_0^2)} \\ &= \frac{1}{\sqrt{1 + i\lambda T_f}} \frac{1}{\sqrt{1 - i\lambda T_0}}, \end{aligned} \quad (6-88)$$

onde, para $T_0 = T_f$ temos o caso livre e a transformada de Fourier da função característica fornece a função de Bessel na distribuição de probabilidade para o calor conforme mostrado no capítulo 5. Podemos reescrever a função característica Eq. (6-88) como

$$Z(\lambda) = \frac{1}{\sqrt{\alpha(T_f, T_0)}} \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\lambda + i\frac{\Delta T}{2T_0 T_f}\right)^2 \alpha(T_f, T_0)^{-1}}}, \quad (6-89)$$

onde $\Delta T = T_f - T_0$ e $\alpha(T_f, T_0) = \left(1 + \frac{\Delta T^2}{4T_0 T_f}\right)$. Com essa expressão, podemos

realizar a transformada de Fourier e, assim, obter a distribuição do calor. Para isso, é necessário conhecermos a fórmula

$$\int d\mu \frac{e^{i\mu x}}{\sqrt{1+\mu^2}} = 2K_0(|x|). \quad (6-90)$$

Assim, por transformações nas integrais pode-se obter a distribuição de probabilidade

$$P(Q) = \frac{1}{\pi} e^{\frac{\Delta T}{2T_0 T_f}} K_0 \left(|Q| \sqrt{\frac{\Delta T^2 + 4T_0 T_f}{2T_0 T_f}} \right). \quad (6-91)$$

Note que temos um fator exponencial fora da função de Bessel, que depende da diferença entre as temperaturas. Essa distribuição é estacionária, veremos as propriedades estatísticas a seguir.

Surpreendentemente, a função característica obedece um teorema de flutuação de troca para o calor [125]

$$Z \left(i \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_0} \right) \right) = 1, \quad (6-92)$$

É surpreendente porque no [125] a configuração estudada é diferente do nosso sistema. Este resultado é inesperado, uma vez que em [125] a configuração é de dois corpos em contato com dois reservatórios diferentes, aqui temos um corpo (a partícula livre) em contato com um banho térmico que muda de temperatura. Para nosso sistema, quem faz o papel dos dois corpos, são as velocidades obedecendo diferentes distribuições de equilíbrio, com diferentes temperaturas.

Vamos agora analisar os momentos centrais do calor para o sistema em questão. Tendo a função característica fica fácil deriva-las. Uma questão importante é saber se o modelo estudado é capaz de fornecer resultados termodinamicamente consistentes. Começando pela média, temos

$$\langle Q \rangle = \frac{T_f - T_0}{2}. \quad (6-93)$$

Este resultado é termodinamicamente consistente porque quando assumimos $T_f > T_0$, ou seja, a temperatura do banho é aumentada após o processo, temos $\langle Q \rangle > 0$, significando que a partícula ganha energia se aumentarmos a temperatura. Portanto, o calor flui de um corpo mais quente (o banho) para um corpo mais frio (a partícula). Se invertemos o sinal, o resultado continua consistente e é análogo.

A variância será

$$\sigma_Q^2 = \frac{1}{2} (T_f^2 + T_0^2). \quad (6-94)$$

Sendo uma medida de dispersão, a variação do calor é maior para temperaturas maiores e não é afetada pela diferença de sinal entre T_0 e T_f .

A próxima quantidade é a skewness que mede a assimetria da distribui-

ção. Por simplicidade, usamos a skewness não normalizada, que é calculada apenas por $\mu_3 = \langle (Q - \langle Q \rangle)^3 \rangle$. Assim, usando a função característica temos

$$\mu_3 = T_f^3 - T_0^3 \quad (6-95)$$

Obtemos uma assimetria negativa para $T_0 > T_f$, significando que valores negativos do calor são mais prováveis, enquanto para $T_0 < T_f$ o comportamento é o oposto. Satisfazendo a consistência termodinâmica.

A última quantidade é a curtose, que informa sobre a extremidade da cauda da distribuição [64]. A curtose vai ser dada por

$$\kappa_Q = \frac{\langle (Q - \langle Q \rangle)^4 \rangle}{(\sigma_Q^2)^2} \quad (6-96)$$

$$= \frac{3(5T_0^4 + 2T_0^2T_f^2 + 5T_f^4)}{(T_0^2 + T_f^2)^2}, \quad (6-97)$$

que é sempre maior que 3 para valores positivos de T_0 e T_f , significando que a distribuição é Leptocúrtica, ou seja, a distribuição tem caudas mais grossas em comparação com uma distribuição normal, semelhante à todos os casos estudados aqui. Ter caudas mais grossas significa que temos mais chance de ocorrer eventos atípicos, bem distantes da média. Dessa forma, para um processo não isotérmico, descobrimos que, ao incluir a energia cinética, a distribuição do calor encontrada leva a resultados consistentes com a termodinâmica. Mas uma vez, ressaltando a importância da energia cinética.

6.5.2

Velocidade fora do equilíbrio

Agora vamos abordar a questão de como a velocidade final pode chegar ao estado estacionário, isto é, obedecer a uma distribuição de equilíbrio, mesmo na presença de um protocolo de temperatura. Para tratar como a velocidade, inicialmente fora de equilíbrio, se aproxima de uma distribuição de probabilidade estacionária, vamos novamente considerar o caso livre, mas precisamos considerar o sistema no limite subamortecido. A expressão para o calor é a mesma, mesmo fora do limite superamortecido, porque não temos potencial para o caso livre subamortecido. No entanto, a distribuição condicional nas velocidades agora é dada por [40, 43]

$$P[v_\tau, \tau|v_0] \sim \exp\left(-\frac{m^2}{4\gamma\mathcal{T}(\tau)}\left(v_0 - v_\tau e^{\frac{\gamma\tau}{m}}\right)^2\right), \quad (6-98)$$

onde

$$\mathcal{T}(t) = \int_0^t T(s) e^{\frac{2\gamma s}{m}} ds, \quad (6-99)$$

A derivação dessa distribuição condicional via integral de caminho está dada no apêndice B.6.

A Eq. (6-98) pode ser colocada de forma mais natural dividindo tanto o numerador quanto o denominador do argumento do lado direito por $e^{\frac{2\gamma\tau}{m}}$. O efeito imediato no numerador é mostrar que o termo de memória $v_0 e^{-\frac{\gamma\tau}{m}}$ desaparece no limite $t = \tau \rightarrow \infty$, como esperado. É simples mostrar que a integral de temperatura do tipo transformada de Laplace $\mathcal{T}(t = \tau)$ se torna

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \mathcal{T}(\tau) e^{-\frac{2\gamma\tau}{m}} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{m}{2\gamma} \int_0^{2\gamma\tau/m} ds T(\tau - ms/2\gamma) e^{-s}, \quad (6-100)$$

onde é claro que para $T(s)$ limitados e não periódicos, a integral acima produz T_f , já que $T(t) = T_0 + \Delta T f(t)$. Como podemos ver, $\mathcal{T}(s)$ representa uma temperatura média que tende ao seu valor final de equilíbrio à medida que o tempo aumenta.

Para encontrar a função característica no caso livre anterior da Eq. (6-88), assumimos que a velocidade final está em equilíbrio com a temperatura final T_f . Vamos ver como esse equilíbrio pode ser alcançado observando a distribuição condicional de não-equilíbrio Eq. (6-98). Ao expandir o argumento da exponencial em uma série, podemos ver o seguinte; para ter uma distribuição de equilíbrio para a velocidade no limite assintótico, precisamos das seguintes restrições:

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\mathcal{T}(\tau)} = 0, \quad \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{e^{\frac{\gamma\tau}{m}}}{\mathcal{T}(\tau)} = 0, \quad (6-101)$$

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} g_{\mathcal{T}}(\tau) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{e^{\frac{2\gamma\tau}{m}} m}{\mathcal{T}(\tau) 2\gamma} = \frac{1}{T_f}. \quad (6-102)$$

onde $g_{\mathcal{T}}(t)$ é definido para simplificar a notação. Como podemos ver, desde que $T(s)$ se comporte bem, isto é, seja uma função sem muita complexidade, a Eq. (6-100) garante que as Eqs. (6-101) e (6-102) serão satisfeitas. Observe que essas novas restrições são muito mais restritivas do que $f(\infty) \rightarrow 1$. Alguns exemplos de funções que obedecem a todas as restrições são; o Heaviside $f(t) = \Theta(t - \tau/2)$, e o exponencial decrescente $f(t) = 1 - e^{-t/\tau}$. Veja que agora temos uma restrição matemática no protocolo de temperatura $T(t)$. Em resumo, para que a velocidade alcance uma distribuição de equilíbrio ao final do processo, as restrições da Eq. (6-101) e (6-102) devem ser satisfeitas. E ainda, note que $\mathcal{T}(t)$ não é uma função polinomial, mas exponencial e, portanto, a Eq. (6-101) é satisfeita diretamente devido à definição de $\mathcal{T}(t)$.

Além disso, vale ressaltar que estamos focados exclusivamente nas distribuições de equilíbrio para a velocidade. No contexto da nossa investigação, buscamos manter a posição em um estado não equilibrado, uma vez que estamos interessados em analisar o comportamento do calor em seu regime transiente.

Curiosamente, os limites $\tau \rightarrow \infty$ e $\gamma/m \rightarrow \infty$ são equivalentes nas primeiras restrições da Eq. (6-101). No entanto, dependendo do protocolo utilizado, o limite superamortecido, no qual as velocidades são estacionárias, pode não ser alcançado. Portanto, é necessário ter um conjunto específico de protocolos de temperatura para obter o caso superamortecido. Isso faz sentido, pois ao alterar a temperatura, estamos efetivamente trocando o banho térmico. Se o banho está em constante mudança, não podemos satisfazer a aproximação de atrito forte, que é a base do caso superamortecido. Nem todo protocolo de temperatura permitirá essa correspondência, uma vez que nem sempre a velocidade atingirá um regime estacionário. Fica claro que a correspondência entre os casos subamortecido e superamortecido, na presença de um protocolo de temperatura, não é trivial na termodinâmica estocástica.

6.5.2.1 Estatística do calor

Com a distribuição condicional da velocidade, podemos calcular a função característica do calor neste regime não estacionário. A fórmula do calor é a mesma, $Q[x] = \Delta K$, pois não temos nenhum potencial. Assim, a função característica do calor será agora dada por

$$Z_{\text{out}}(\lambda) = \frac{\sqrt{g(\tau)}}{\sqrt{g(\tau) + i\lambda}} \frac{1}{\sqrt{1 - i\lambda T_0 \left(1 - \frac{g(\tau)e^{-\frac{2\gamma\tau}{m}}}{g(\tau) + i\lambda}\right)}}. \quad (6-103)$$

Como verificação de consistência, observe que se as restrições das Eqs. (6-101) e (6-102) forem válidas, a função característica se reduz ao caso Eq. (6-88) para $\tau \rightarrow \infty$.

Para ver o comportamento estatístico, calculamos os momentos centrais do calor. A média e a variância são

$$\langle Q \rangle = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{g(\tau)} + T_0 \left(e^{-\frac{2\gamma\tau}{m}} - 1 \right) \right), \quad (6-104)$$

$$\sigma_Q^2 = \frac{1}{2} \left(-\frac{2T_0(T_0 g(\tau) - 1)e^{-\frac{2\gamma\tau}{m}}}{g(\tau)} + \frac{1}{g(\tau)^2} + T_0^2 e^{-\frac{4\gamma\tau}{m}} + T_0^2 \right). \quad (6-105)$$

Observe que devido à não estacionariedade da velocidade, a média e a variância estão evoluindo no tempo em oposição ao caso superamortecido dado pela Eq. 6-88. Vemos que $g(\tau)$ é uma função positiva, e portanto a consistência termodinâmica é satisfeita, tendo $\langle Q \rangle > 0$ para $T_f > T_0$ e $\langle Q \rangle < 0$ para $T_0 > T_f$. Assim, a partícula ganha energia em média se a temperatura do banho for aumentada e vice-versa.

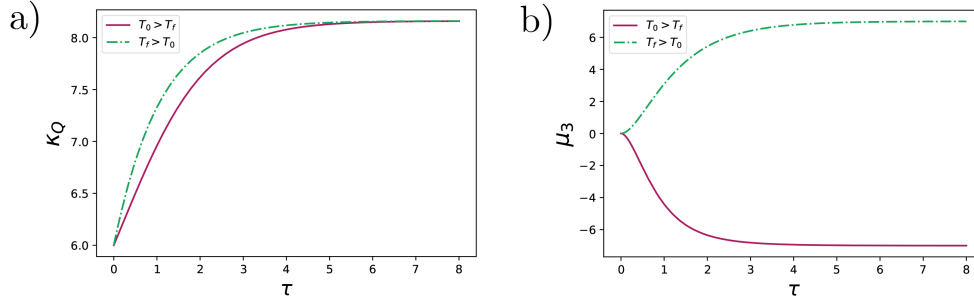


Figura 6.14: a) Curtose ao longo do tempo para o caso de não equilíbrio com o protocolo de Heaviside. b) Skewness ao longo do tempo para o caso de não-equilíbrio. Todas as constantes restantes são definidas como um. E temos $T_0 = 2T_f$ para $T_0 > T_f$ e $T_f = 2T_0$ para $T_f > T_0$.

Os dois últimos momentos centrais que investigaremos são a skewness e a curtose. A skewness é dada por

$$\mu_3 = \frac{T_0 g(\tau) e^{-\frac{3\gamma\tau}{m}} \left(3e^{\frac{\gamma\tau}{m}} - 2T_0 g(\tau) \sinh\left(\frac{\gamma\tau}{m}\right) \left(4T_0 g(\tau) \sinh^2\left(\frac{\gamma\tau}{m}\right) + 3 \right) \right) + 1}{g(\tau)^3}, \quad (6-106)$$

que é uma expressão muito complicada. Para curtose, a expressão é ainda maior. Portanto, para ilustrar o comportamento estatístico do calor, escolhemos um protocolo específico para a temperatura. O protocolo escolhido é o de Heaviside, onde há uma mudança instantânea de temperatura em $t = \tau/2$, ou seja, $f(t) = \Theta(t - \tau/2)$ na Eq. (6-86). Este protocolo satisfaz as restrições exigidas e, portanto, permite que a velocidade final se equilibre com o banho com temperatura T_f no limite de tempo longo assintótico.

A skewness é mostrada na Fig. 6.14 a) e podemos ver que temos $\mu_3 > 0$ para $T_f > T_0$ e $\mu_3 < 0$ para $T_f < T_0$, este resultado está de acordo com a termodinâmica. Além disso, para $\tau = 0$ a skewness é nula, o que significa que a distribuição começa simétrica.

A curtose mede o comportamento da cauda da distribuição. Na Fig. 6.14 b) vemos que o comportamento das caudas é novamente Leptocúrtico [64] em todos os instantes, pois $\kappa > 3$. Assim, a distribuição tem uma cauda espessa. Além disso, esse comportamento independe da diferença de sinal nas temperaturas. Porém, para $T_f > T_0$ a curtose satura em seu valor de equilíbrio mais rapidamente, o que significa que quando a temperatura do banho aumenta, as flutuações das caudas são maiores.

Portanto, não apenas determinamos os requisitos para o protocolo de temperatura, mas também caracterizamos o calor no caso em que a velocidade

final é não estacionária. Descobrimos que isso leva a resultados termodinamicamente consistentes.

6.5.3

Caso Harmônico

Considerando o potencial $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$, a distribuição condicional para a posição no superamortecido com um protocolo de temperatura é [40] (ver Apêndice B.6)

$$P[x_\tau, \tau|x_0] \sim \exp\left(-\frac{\gamma}{4\mathcal{T}_k(\tau)}\left(x_0 - x_\tau e^{\frac{k\tau}{\gamma}}\right)^2\right), \quad (6-107)$$

onde agora a dependência da massa na Eq. (6-99) é trocada por uma dependência de constante de mola, como podemos ver

$$\mathcal{T}_k(\tau) = \int_0^\tau T(t)e^{\frac{2kt}{\gamma}} dt. \quad (6-108)$$

Desta maneira, a função característica será

$$Z(\lambda) = \frac{(\sqrt{1 - i\lambda T_0})^{-1}}{\sqrt{1 + i\lambda T_f}} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{2ik\lambda\mathcal{T}_k(\tau)}{\gamma e^{\frac{2k\tau}{\gamma}}}} \sqrt{1 - i\lambda T_0 \left(1 - \frac{\gamma}{\gamma e^{\frac{2k\tau}{\gamma}} + 2ik\lambda\mathcal{T}_k(\tau)}\right)}}. \quad (6-109)$$

Agora podemos analisar as propriedades estatísticas do calor por meio da função característica. Isso nos permitirá mostrar que, mesmo na presença de um potencial, o comportamento do calor continua bem definido.

A média e a variância agora são

$$\langle Q \rangle = \frac{1}{2} \left(\frac{e^{-\frac{2k\tau}{\gamma}} (2k\mathcal{T}_k(\tau) + \gamma T_0)}{\gamma} - 2T_0 + T_f \right) \quad (6-110)$$

$$\sigma_Q^2 = \frac{1}{2} \left(-2T_0^2 e^{-\frac{2k\tau}{\gamma}} + \frac{e^{-\frac{4k\tau}{\gamma}} (2k\mathcal{T}_k(\tau) + \gamma T_0)^2}{\gamma^2} + 2T_0^2 + T_f^2 \right). \quad (6-111)$$

Evidentemente, temos uma nova contribuição associada a k na média; como a posição é afetada pelo perfil do protocolo, temos um comportamento diferente para média e variância. Note que o primeiro termo da soma é positivo, contribuindo para a temperatura final. Assim, qualitativamente, o calor médio tem o mesmo comportamento do caso anterior e portanto é termodinamicamente consistente. Enquanto a variância também é positiva para todos os intervalos de tempo, igual ao caso anterior.

Assim como nos casos anteriores, os próximos momentos são novamente

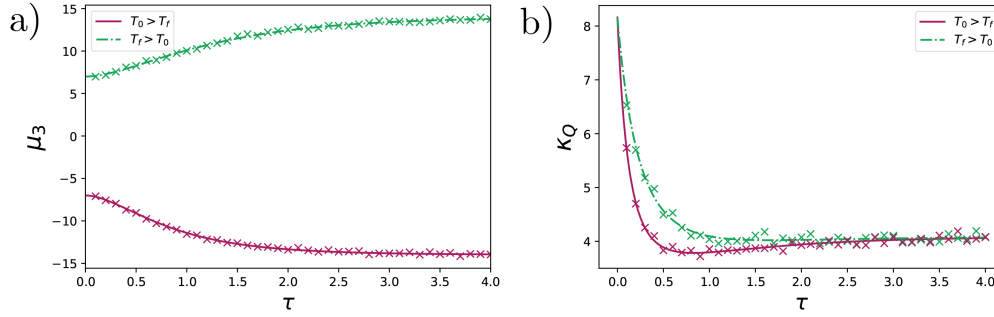


Figura 6.15: a) Skewness para o potencial harmônico. b) Excesso de curtose para o caso harmônico. Observe que a curtose é sempre positiva, o que significa que a distribuição é Leptocúrtica em todos os momentos. Os parâmetros são $\gamma = k = 1$ e $T_0 = 2T_f$ com $T_f = 1$ na linha roxa sólida, enquanto $T_f = 2T_0$ com $T_0 = 1$ na linha verde pontilhada. Os marcadores x são simulações numéricas.

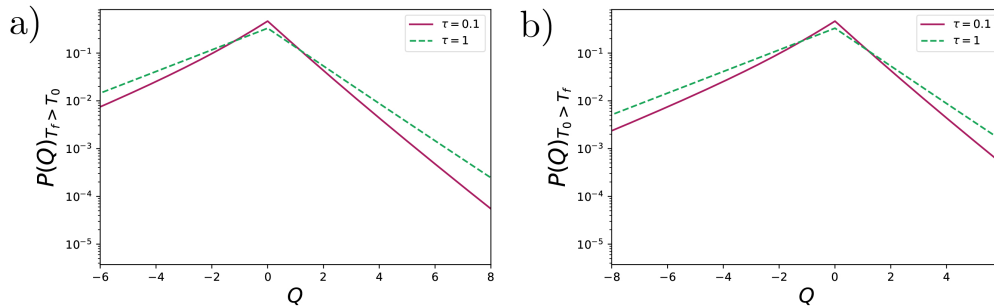


Figura 6.16: a) Distribuição do calor para o potencial harmônico com protocolo de temperatura Heaviside com diferentes tempos. Temos $T_f > T_0$, com $T_f = 2$ e $T_0 = 1$. b) Distribuição do calor para o potencial harmônico com protocolo de temperatura Heaviside com diferentes tempos. Temos $T_0 > T_f$, com $T_0 = 2$ e $T_f = 1$. Todos os parâmetros restantes são definidos como um

mais elaborados, sendo mais adequado investigar com um protocolo específico. Escolhendo novamente o protocolo de Heaviside, plotamos a curtose e a skewness ao longo do tempo na figura 6.15 b) e a) respectivamente. A primeira coisa a notar é que a skewness é termodinamicamente consistente. Temos que a skewness é positiva para $T_f > T_0$ e negativa para $T_0 > T_f$, como esperado. Além disso, diferente do caso em que a velocidade final está fora de equilíbrio, a skewness não é nula para todos os instantes. Com a curtose, podemos ver que temos uma distribuição Leptocúrtica, o que significa que eventos raros são mais prováveis do que uma distribuição normal (Mesocúrtica). A curtose encontrada é consistente com outros casos onde o comportamento leptocúrtico é prevalente [17, 20]. Porém, devido ao potencial, temos maior curtose para pequenos intervalos de tempo em comparação com o caso livre.

Calculada a função característica, basta fazer uma transformada de Fourier sobre ela. Fazemos isso por integração numérica. Plotamos a distribuição

do calor para $T_f > T_0$ e $T_0 > T_f$ nas figuras 6.16 a) e b) respectivamente. Observe a semelhança entre as distribuições, ambas são assimétricas, mas para $T_f > T_0$ a distribuição é inclinada ao eixo positivo, enquanto para $T_0 > T_f$ temos o comportamento oposto. Vemos então, uma parece ser o reflexo da outra, pois quando mudamos a desigualdade entre as temperaturas, temos o processo inverso.

6.5.4 Caso Quártico

O próximo passo é analisar as estatísticas para o caso onde o potencial é não harmônico. Escolhemos o potencial quártico para investigar este caso, que também pode aparecer em uma configuração de pinça óptica [3]. Queremos ver a consistência de trabalhar com duas temperaturas em um regime não linear. Vamos resolver numericamente a equação de Langevin para o potencial

$$V(x) = \frac{\alpha}{4}x^4, \quad (6-112)$$

com o protocolo de Heaviside. Em nossas simulações, integramos a equação de Langevin pelo método Runge-Kutta de quarta ordem (adaptado para um sistema estocástico, como na seção 3.3) [46].

Afim de compararmos a simulação com algum resultado analítico, notamos que para $\tau \rightarrow \infty$, é possível obter a função característica de maneira analítica. Assumindo uma distribuição de equilíbrio inicial para x_0 , temos o seguinte.

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} Z(\lambda) = \frac{1}{((\lambda T_0 + i)(\lambda T_f - i))^{3/4}}. \quad (6-113)$$

Com a equação acima, podemos verificar os resultados numéricos do potencial quártico. O valor assintótico da média será $\langle Q \rangle = (T_f - T_0)3/4$ e a variância assintótica será $\sigma_Q^2 = (T_f^2 + T_0^2)3/4$, que são os mesmos que no caso da partícula livre, exceto por um fator numérico. O que acontece é que todos os momentos são redimensionados em relação ao caso livre por um fator de multiplicação de 3/2.

Assim, a skewness é $\mu_3 = 3/2 (T_f - T_0)$. Enquanto a curtose é dado por

$$\kappa_Q = \frac{8(T_0^4 + T_f^4)}{(T_0^2 + T_f^2)^2}.$$

A média, variância, skewness e excesso de curtose são plotados nas figuras 6.17 a) e b), 6.18 a) e b) respectivamente.

Destacamos que os resultados numéricos estão de acordo com os valores

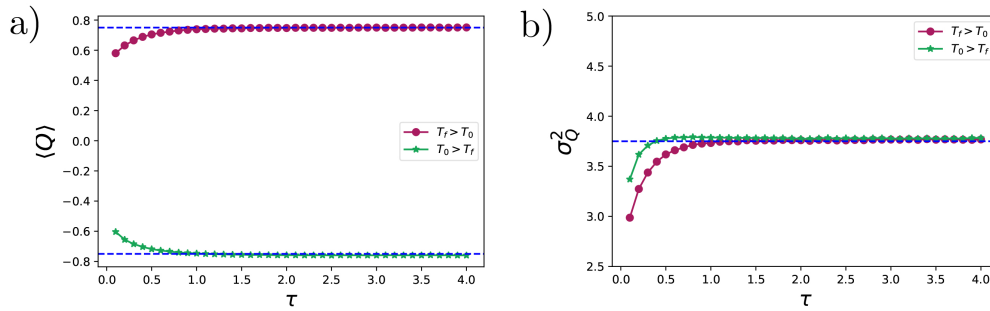


Figura 6.17: a) Calor médio para o potencial quártico. Os pontos são para $T_f > T_0$, com $T_f = 2$ e $T_0 = 1$, enquanto as estrelas são para $T_0 > T_f$, com $T_f = 1$ e $T_0 = 2$. A linha azul tracejada é o valor assintótico de 0,75. b) Variância do calor para o potencial quártico. Os pontos são para $T_f > T_0$, com $T_f = 2$ e $T_0 = 1$, enquanto as estrelas são para $T_0 > T_f$, com $T_f = 1$ e $T_0 = 2$. A linha azul tracejada é o valor assintótico de 3,75. Todos os parâmetros restantes são um.

assintóticos. Todos os momentos centrais têm qualitativamente o mesmo comportamento que o potencial harmônico, significando que as definições são termodinamicamente consistentes para o caso de um potencial de alta ordem. Além disso, a curtose também é Leptocúrtica, característica muito presente nas estatísticas de calor em termodinâmica estocástica [17]. Por essa razão, um potencial quártico também satisfaz os resultados esperados de consistência.

Como no caso harmônico, também obtemos a distribuição do calor. No entanto, agora a distribuição vem da simulação da equação de Langevin. O comportamento é semelhante ao caso harmônico anterior e pode ser observado nas figuras 6.19 a) e b) para $T_f > T_0$ e $T_0 > T_f$.

Estes resultados permitem-nos verificar a consistência termodinâmica do nosso modelo, que está de acordo com as leis termodinâmicas. Aprendemos que, considerando a energia cinética, e o protocolos de temperatura que permitem o equilíbrio da velocidade final, o comportamento do calor fica consistente com as leis termodinâmicas. Destacando mais uma vez a importância da presença da energia cinética em sistemas superamortecidos.

6.6 Considerações Gerais

O calor é apenas uma das quantidades definidas pela termodinâmica, mas desempenha um papel fundamental na termodinâmica estocástica, pois está intrinsecamente relacionado à natureza aleatória do sistema. O calor representa a transferência de energia entre o sistema e o ambiente, e está sempre presente nos sistemas em que a termodinâmica estocástica é aplicada.

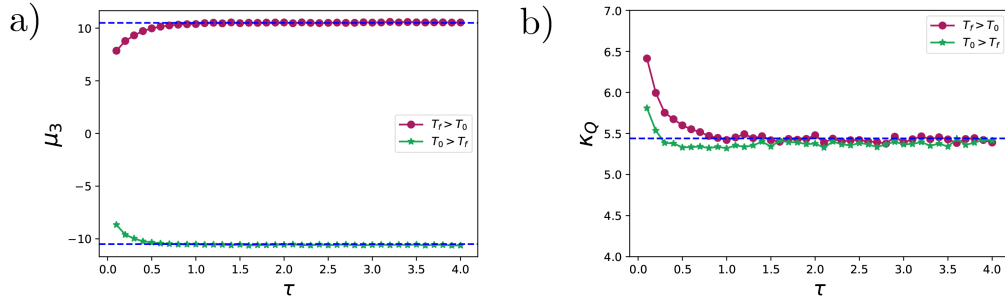


Figura 6.18: a) Skewness para o potencial quártico. Os pontos são para $T_f > T_0$, com $T_f = 2$ e $T_0 = 1$, enquanto as estrelas são para $T_0 > T_f$, com $T_f = 1$ e $T_0 = 2$. A linha azul tracejada é o valor assintótico de 10,5. b) Curtose para o potencial quártico. Os pontos são para $T_f > T_0$, com $T_f = 2$ e $T_0 = 1$, enquanto as estrelas são para $T_0 > T_f$, com $T_f = 1$ e $T_0 = 2$. A linha azul tracejada é o valor assintótico de 8,44. Todos os parâmetros restantes são um.

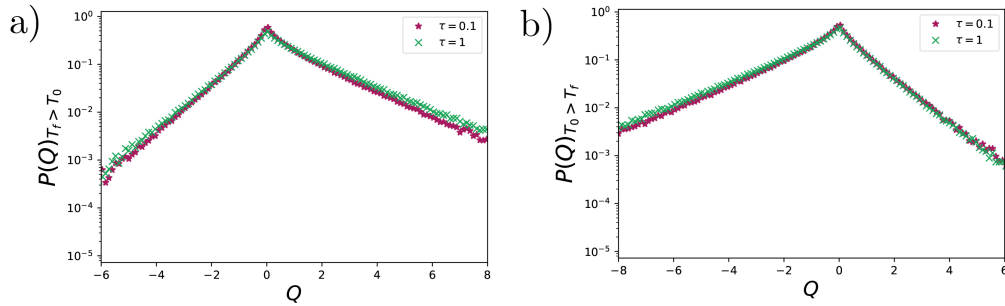


Figura 6.19: a) Distribuição do calor para o potencial quártico com protocolo de temperatura Heaviside com diferentes tempos. Temos $T_f > T_0$, com $T_f = 2$ e $T_0 = 1$. b) Distribuição do calor para o potencial quártico com protocolo de temperatura de Heaviside com diferentes tempos. Temos $T_0 > T_f$, com $T_0 = 2$ e $T_f = 1$. Todos os parâmetros restantes são definidos como um.

Caracterizar o calor em sistemas estocásticos, por meio de distribuições e momentos, permite-nos entender como esses sistemas funcionam. Aqui, investigamos o calor em diferentes sistemas, incluindo aqueles que são superamortecidos, subamortecidos, lineares, não-lineares, isotérmicos e não-isotérmicos. Mesmo para diferentes sistemas, sempre temos a variância monotonicamente crescente no tempo, e todas as distribuições investigadas aqui obedecem um comportamento leptocúrtico na curtose. Essa recorrência do comportamento leptocúrtico sugere que sua origem está nas similaridades entre os sistemas investigados. O banho térmico é sempre o mesmo, e todas as expressões do calor dependem apenas das posições e velocidades iniciais e finais. No entanto, são necessárias investigações adicionais nessa direção, o que pode ser explorado como um tema para pesquisas futuras.

Ao explorarmos e investigarmos o comportamento do calor nesses siste-

mas, estamos aprimorando nossa compreensão das trocas de energia na termodinâmica estocástica. Esses sistemas exibem uma variedade de fenômenos que têm aplicações em diferentes áreas. Um campo de aplicação direta para essas investigações é o estudo de máquinas térmicas estocásticas, onde o entendimento do comportamento do calor nos aproxima da previsão e desenvolvimento desses dispositivos.

Do ponto de vista teórico, estamos ampliando o conjunto de resultados analíticos e o uso de integrais de caminho na literatura da termodinâmica estocástica. Em particular, algumas integrais de caminho foram derivadas de forma didática e própria, como demonstrado no apêndice. Essas contribuições adicionam novas ferramentas e técnicas ao campo, enriquecendo a compreensão teórica e fornecendo bases sólidas para futuras investigações.

7

Conclusão

A Termodinâmica Estocástica é um campo de pesquisa relativamente recente, mas que já pode ser considerado consolidado, devido à vasta gama de resultados e aplicações já estabelecidas. Como evidenciado em nossa pesquisa, a caracterização do calor em sistemas estocásticos é fundamental para entender como tais sistemas funcionam e para abrir caminho para novas tecnologias e experimentos. Esperamos que essa tese contribua para o avanço da Termodinâmica Estocástica e inspire novas pesquisas nessa área promissora.

O objetivo central desta tese foi ampliar nossa compreensão sobre os sistemas da termodinâmica estocástica, com foco exclusivo no estudo do calor. Essa quantidade é fundamental, uma vez que está intimamente ligada à estocasticidade do sistema. Como principal contribuição, destacamos a necessidade de considerar a energia cinética na fórmula do calor em sistemas superamortecidos, uma vez que diferentes resultados ignoram essa contribuição, levando a inconsistências na correspondência entre o limite subamortecido e superamortecido na distribuição do calor. Assim, investigamos como a inclusão da energia cinética afeta a estatística do calor.

O calor na termodinâmica estocástica é uma variável aleatória e, portanto, é caracterizado por meio da distribuição e de seus momentos. Com o objetivo de compreender o comportamento do calor em diferentes sistemas com diversas configurações, investigamos o seu comportamento em sistemas subamortecidos, considerando os casos harmônico, linear e livre, comparando suas similaridades e diferenças. Além disso, focamos nos sistemas logarítmicos e logarítmicos harmônicos no regime superamortecido, onde o potencial é não linear, mas ainda assim é possível obter resultados analíticos. Por fim, analisamos o efeito da energia cinética, revisitando os casos harmônico e logarítmico e investigando as consequências da energia cinética para a estatística do calor. Como consequência, observamos o efeito da energia cinética em um caso superamortecido não-isotérmico, onde os efeitos são mais evidentes devido à mudança de temperatura.

Nossos resultados consistiram, basicamente, em calcular diferentes distribuições de calor juntamente com seus momentos centrais em alguns casos. Através dos conceitos básicos de estatística, fomos capazes de interpretar e

discutir tais resultados. O uso de diferentes ferramentas resultou em distintas análises, destacando-se o uso das integrais de caminho, que podem ser consideradas uma contribuição indireta ao descobrir novas aplicações para as integrais de caminho dentro da termodinâmica estocástica. Além disso, utilizamos a equação de Fokker-Planck e métodos numéricos de simulação estocástica. Este último método nos auxilia a validar os resultados analíticos e semi-analíticos.

Embora os resultados obtidos aumentem nossa compreensão do calor na termodinâmica estocástica, é importante destacar as limitações da tese. Como primeiro passo, nosso foco foi investigar sistemas mais fundamentais e, conseqüentemente, mais idealizados, já que a idealização muitas vezes permite obter resultados analíticos. No entanto, em alguns casos, uma abordagem mais complexa pode ser necessária para obter resultados que correspondam melhor aos experimentos. Além disso, ao caracterizar as distribuições, podemos fazer diferentes afirmações sobre as probabilidades, como, por exemplo, a quantificação das violações da segunda lei [49]. Essa questão pode ser objeto de futuros estudos. Outra questão em aberto é a compreensão da estatística de máquinas térmicas estocásticas, onde não só o calor, mas também o trabalho desempenha um papel importante na obtenção da eficiência, além da potência dessas máquinas.

Em conclusão, nesta tese, investigamos o comportamento do calor em diferentes sistemas estocásticos, contribuindo para a literatura da termodinâmica estocástica. Em destaque, propomos a inclusão da energia cinética no cálculo do calor para sistemas superamortecidos, um resultado que mostra a consistência da teoria quando os limites são tomados corretamente. Os resultados obtidos aqui servem como base para futuros estudos e investigações, contribuindo para a evolução contínua da termodinâmica estocástica.

A

Simulação Numérica

Aqui vamos mostrar um exemplo de implementação do algoritmo de Runge-Kutta de quarta ordem. Exemplificamos o código na linguagem C++ [126], para o cálculo da distribuição de probabilidade do calor no sistema subamortecido com potencial harmônico. Nesse sistema, temos que lidar com a velocidade e a posição da partícula, nos obrigando a fazer duas evoluções.

Vamos exemplificar o código, fazendo os comentários necessários para seu entendimento. Começamos chamando as bibliotecas que vão ser utilizadas

```
#include <math.h>
#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <string.h>
#include <gsl/gsl_rng.h>
#include <gsl/gsl_randist.h>
#include <gsl/gsl_histogram.h>
#include <time.h>
```

Após a importação das bibliotecas necessárias, procedemos à definição dos parâmetros que serão utilizados, tais como as velocidades, representadas pela variável "p", e as posições. Também são definidas todas as quantidades necessárias para a implementação do método de Runge-Kutta, como o tempo, o tamanho do intervalo de tempo "dt" e outras variáveis relevantes.

```
int main(int argc, char const *argv[]){
    double eta, x, x0, dx, y, t, dt=0.001;
    double p, p0, dp, y2;
    double rk4,rk1,rk2,rk3;
    double ry4,ry1,ry2,ry3;
    double Q;
    double T=1, g=1, k=1;

    int ns = int(1.0/dt);
    int N = 10*ns;
    int l, i, j, nt=1000000;
```

Definimos também a alocação de um espaço no computador para podermos salvar os dados, isso é feito através do FILE. Aqui criamos uma lista, que vai acomodar com valores de Q no instante $\tau = 10$.

```
FILE *output;
output = fopen("heat_harmonic_t=10.dat", "w+");
```

Como queremos fazer uma simulação estocástica, precisamos de elementos aleatório, isso é feito através da biblioteca “gsl”.

```
gsl_rng * r;
gsl_rng_env_setup();
r = gsl_rng_alloc (gsl_rng_default);
int seed = time(NULL)%100;
gsl_rng_set (r, seed);
```

Após a definição das variáveis, estamos prontos para iniciar a evolução do sistema. No entanto, é importante mencionar que essa evolução será realizada nt vezes. Para cada trajetória, é necessário estabelecer um valor inicial por meio de uma distribuição que corresponde ao estado de equilíbrio do sistema.

```
for(j=0; j<nt; j++){
    p0 = gsl_ran_gaussian(r,1);
    x0 = gsl_ran_gaussian(r,1);

    p=p0;
    x=x0;
```

Agora procedemos com a evolução do processo repetidas vezes, um total de nt vezes. Utilizamos o método de Runge-Kutta para atualizar a posição e a velocidade da partícula. Após cada iteração, registramos o valor final do calor em um arquivo de saída especificado. Neste ponto, removemos a maioria das constantes do problema, como T , γ , k_B , e m , de forma que a equação de Langevin a ser evoluída é expressa por:

$$dx(t) = p(t)dt, \quad (\text{A-1})$$

$$dp(t) = -p(t)dt - kx(t)dt + dW. \quad (\text{A-2})$$

Com base nisso, prosseguimos com a evolução até o tempo final e registramos os valores do calor utilizando a expressão $Q = (p^2 - p_0^2)/2 + (x^2 - x_0^2)/2$.

```
for(i=0; i<N; i++){
    eta = sqrt(2.0*dt)*gsl_ran_gaussian(r,1);
```

```

    rk1 = p*dt;
    ry1 = dt*(-p-k*x)+eta;

    rk2 = (p+ry1/2)*dt;
    ry2 = dt*(-(p+ry1/2)-k*(x+rk1/2))+eta;

    rk3 = (p+ry2/2)*dt;
    ry3 = dt*(-(p+ry2/2)-k*(x+rk2/2))+eta;

    rk4 = (p+ry3)*dt;
    ry4 = dt*(-(p+ry3)-k*(x+rk3))+eta;

    dx = (rk1+2*rk2+2*rk3+rk4)/6.0;
    dp = (ry1+2*ry2+2*ry3+ry4)/6.0;
    x += dx;
    p += dp;
}
Q = p*p*0.5-p0*p0*0.5-x0*x0*0.5+x*x*0.5;
fprintf(output, "%.17g \n", Q);
}
return 0;
}

```

Feito isso, obtemos um arquivo ".dat" com nt valores de calor no instante $\tau = 10$. Esses valores são utilizados para construir um histograma que nos permite fazer comparações com os valores obtidos de forma analítica ou semi-analítica. É importante ressaltar que neste ponto apenas discutimos a heurística do algoritmo, sem entrar em detalhes sobre sua implementação ou o significado das linhas de comando. Além disso, este código é bastante simples, pois fornece apenas um único resultado para um único tempo. No entanto, a partir dele, podemos aprimorar e desenvolver códigos mais sofisticados.

B

Derivação das probabilidades condicionais

No seguinte apêndice, serão fornecidas as derivações das probabilidades condicionais utilizadas para obter-se os resultados da tese. Foram empregados dois métodos diferentes, que variam de acordo com o caso: o método de Fokker-Planck e o método de integral de caminho. As derivações serão apresentadas a seguir.

B.1

Considerações gerais caso subamortecido

Neste apêndice, mostraremos os passos do formalismo integral de caminho para processos estocásticos [40, 41, 44], com as devidas simplificações, para os casos subamortecidos estudados na tese.

A distribuição de probabilidade condicional entre x_0, v_0 e x_τ, v_τ , do movimento browniano subamortecido é dada pela integral de caminho [44, 80]

$$P[v_\tau, x_\tau, \tau | v_0, x_0] = \int Dx \exp\left(-\frac{1}{4\gamma T} \mathcal{A}[v, x]\right). \quad (\text{B-1})$$

Nos casos que investigamos, a ação estocástica terá a estrutura

$$\mathcal{A}[\eta] = \int_0^\tau \eta(t)^2 dt, \quad (\text{B-2})$$

onde agora, a força do banho η pode ser vista como um “funcional da posição e da velocidade”, já que, $\eta \rightarrow \eta[x] = m\ddot{x} + \gamma\dot{x} + \partial_x V(x, t)$.

Começamos dividindo a posição da partícula em um caminho flutuante e um caminho determinístico, isto é, $x(t) = x_c(t) + y(t)$, onde $x_c(t)$ tem as mesmas condições de contorno de $x(t)$, e é a solução da extremização $\delta\mathcal{A} = 0$. Fazendo essa transformação na ação, encontramos

$$P[v_\tau, x_\tau, \tau | v_0, x_0] = \exp\left(-\frac{1}{4\gamma T} \mathcal{A}[v_c, x_c]\right) \int Dy e^{\mathcal{A}[y]}. \quad (\text{B-3})$$

Em vez de resolver a integral de caminho em y , podemos apenas usar a propriedade de normalização da distribuição de probabilidade condicional, isto é

$$\int dv_\tau dx_\tau P[v_\tau, x_\tau, \tau | v_0, x_0, 0] = 1. \quad (\text{B-4})$$

Fornecendo a restrição

$$\int Dy e^{\mathcal{A}_y} = \left(\int dv_\tau dx_\tau \exp \left(-\frac{1}{4\gamma T} \mathcal{A}[v_c, x_c] \right) \right)^{-1}. \quad (\text{B-5})$$

Isso acontece porque $y(t)$ não depende das constantes de borda v_τ, x_τ, v_0, x_0 . A distribuição de probabilidade condicional será

$$P[v_\tau, x_\tau, \tau | v_0, x_0, 0] = \frac{\exp \left(-\frac{1}{4\gamma T} \mathcal{A}[v_c, x_c] \right)}{\int dv_\tau dx_\tau \exp \left(-\frac{1}{4\gamma T} \mathcal{A}[v_c, x_c] \right)}. \quad (\text{B-6})$$

Para três ou duas dimensões, a generalização é direta. Como o ruído não é correlacionado em seus componentes, a distribuição de probabilidade condicional conjunta será apenas

$$P[\vec{v}_\tau, \vec{r}_\tau, \tau | \vec{v}_0, \vec{r}_0, 0] = \frac{\exp \left(-\frac{1}{4\gamma T} \mathcal{A}[\vec{v}_c, \vec{r}_c] \right)}{\int d^3\vec{v}_\tau d^3\vec{r}_\tau \exp \left(-\frac{1}{4\gamma T} \mathcal{A}[\vec{v}_c, \vec{r}_c] \right)} \quad (\text{B-7})$$

agora integramos sobre $d^3\vec{v}_\tau d^3\vec{r}_\tau$, já que a ação estocástica depende somente das componentes. Além disso, para os casos em que o potencial pode ser escrito como uma soma dos componentes, ou seja, é separável por adição, a distribuição de probabilidade condicional conjunta será o produto das condicionais individuais para os componentes x, y, z . Logo, para 3D temos

$$P[\vec{v}_\tau, \vec{r}_\tau, \tau | \vec{v}_0, \vec{r}_0] = P[v_{x,\tau}, x_\tau, \tau | v_{x,0}, x_0] P[v_{y,\tau}, y_\tau, \tau | v_{y,0}, y_0] P[v_{z,\tau}, z_\tau, \tau | v_{z,0}, z_0]. \quad (\text{B-8})$$

Nesse caso, a contribuição de cada componente é a mesma. Como nesse caso a contribuição de cada componente é a mesma, só precisamos calcular uma das contribuições e usá-la para encontrar as outras.

B.2

Subamortecido Harmônico

A ação estocástica do caso harmônico será

$$\mathcal{A}[x] = -\frac{1}{4\gamma T} \int_0^\tau (m\ddot{x} + \gamma\dot{x} + kx)^2 dt. \quad (\text{B-9})$$

Precisamos extremar a ação estocástica, obtendo,

$$m^2 x^{(4)}(t) + (2km - \gamma^2) \ddot{x}(t) + k^2 x(t) = 0, \quad (\text{B-10})$$

onde esta equação, tem quatro condições de contorno v_0, x_0, v_τ, x_τ . A solução extrema é

$$x_c(t) = d_1 \exp \left(\frac{-\Psi^+ t}{2m} \right) + d_2 \exp \left(\frac{-\Psi^- t}{2m} \right) + d_3 \exp \left(\frac{\Psi^- t}{2m} \right) + d_4 \exp \left(\frac{\Psi^+ t}{2m} \right), \quad (\text{B-11})$$

com $\Psi^+ = \gamma + \sqrt{\gamma^2 - 4km}$ e $\Psi^- = \gamma - \sqrt{\gamma^2 - 4km}$. Agora vamos usar as condições de contorno $x_c(0) = x_0, x_c(\tau) = x_\tau, \dot{x}_c(0) = v_0$ e $\dot{x}_c(\tau) = v_\tau$ para

calcular as constantes d 's. A ação extrema fica

$$\mathcal{A}[x_c] = \frac{1}{4mT} \left[\gamma d_3^2 \Psi^- \left(e^{\frac{\Psi^- \tau}{m}} - 1 \right) + 8d_3 d_4 k m \left(e^{\frac{\gamma \tau}{m}} - 1 \right) + \gamma d_4^2 \Psi^+ \left(e^{\frac{\Psi^+ \tau}{m}} - 1 \right) \right] \quad (\text{B-12})$$

com

$$\begin{aligned} d_3 = & \frac{e^{-\frac{\Psi^+ \tau}{2m}}}{4\Delta} \left(\gamma e^{\frac{(3\Psi^+ - 2\gamma)\tau}{2m}} \left(x_0 \Psi^+ + 2mv_0 \right) + \right. \\ & - 2me^{\frac{\sqrt{\gamma^2 - 4km}\tau}{m}} \left(v_\tau \Psi^+ + 2kx_\tau \right) - 2me^{\frac{\Psi^+ \tau}{2m}} \left(v_0 \Psi^+ + 2kx_0 \right) + \\ & + e^{-\frac{\Psi^- \tau}{2m}} \left(2mv_0 \sqrt{\gamma^2 - 4km} - \gamma x_0 \Psi^+ + 4kmx_0 \right) + \\ & \left. + e^{\frac{\Psi^+ \tau}{m}} \left(2mv_\tau \sqrt{\gamma^2 - 4km} - \gamma x_\tau \Psi^+ + 4kmx_\tau \right) + \right. \\ & \left. \gamma \left(x_\tau \Psi^+ + 2mv_\tau \right) \right), \quad (\text{B-13}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} d_4 = & \frac{e^{-\frac{\tau\sqrt{\gamma^2 - 4km}}{m}}}{4\Delta} \left(\gamma e^{-\frac{(3\Psi^- - 2\gamma)\tau}{2m}} \left(x_\tau \Psi^- + 2mv_\tau \right) + \right. \\ & \gamma \left(x_0 \Psi^- + 2mv_0 \right) - 2me^{-\frac{\Psi^- \tau}{2m}} \left(v_\tau \Psi^- + 2kx_\tau \right) + \\ & + e^{-\frac{\Psi^- \tau}{m}} \left(4kmx_0 - 2mv_0 \sqrt{\gamma^2 - 4km} - \gamma x_0 \Psi^- \right) + \\ & e^{\frac{\Psi^+ \tau}{m}} \left(4kmx_\tau - 2mv_\tau \sqrt{\gamma^2 - 4km} - \gamma x_\tau \Psi^- \right) + \\ & \left. - 2me^{\frac{\tau\sqrt{\gamma^2 - 4km}}{m}} \left(v_0 \Psi^- + 2kx_0 \right) \right). \quad (\text{B-14}) \end{aligned}$$

E, em ambas as constantes, o fator Δ é,

$$\Delta = -4km + (4km - \gamma^2) \cosh \left(\frac{\gamma \tau}{m} \right) + \gamma^2 \cosh \left(\frac{\tau \sqrt{\gamma^2 - 4km}}{m} \right). \quad (\text{B-15})$$

Embora na ação extrema tenhamos termos constantes longos, devido ao grande conjunto de parâmetros envolvidos em nosso modelo específico, podemos reescrever $\mathcal{A}[x_c]$ de forma bilinear em termos do vetor $\vec{b} = (v_\tau, v_0, x_\tau, x_0)$. Então, de acordo com a eq. (B-6), a integral do caminho normalizada é,

$$\frac{\exp \left(-\frac{1}{4\gamma T} \mathcal{A}[v_c, x_c] \right)}{\int dv_\tau dx_\tau \exp \left(-\frac{1}{4\gamma T} \mathcal{A}[v_c, x_c] \right)} = N' \exp \left(-\frac{1}{T} \vec{b} \mathcal{M} \vec{b}^T \right) \quad (\text{B-16})$$

onde

$$N' = \frac{\sqrt{km(4km - \gamma^2)}e^{\frac{\gamma\tau}{2m}}}{2\sqrt{2\pi}T\sqrt{\gamma^2 \cosh\left(\frac{\tau\sqrt{\gamma^2-4km}}{m}\right) + (4km - \gamma^2) \cosh\left(\frac{\gamma\tau}{m}\right) - 4km}} \quad (\text{B-17})$$

e

$$\mathcal{M} = \begin{pmatrix} A_1 & A_3 & A_4 & A_5 \\ 0 & A_1 + \frac{m}{2T} & -A_5 & -A_4 \\ 0 & 0 & A_2 & A_6 \\ 0 & 0 & 0 & A_2 + \frac{k}{2T} \end{pmatrix} \quad (\text{B-18})$$

Os termos A_i 's na matriz \mathcal{M} contêm a dependência das constantes do problema. Esses termos são

$$A_1 = \frac{m}{4T\Delta} \left(-\gamma\sqrt{\gamma^2 - 4km} \sinh\left(\frac{\tau\sqrt{\gamma^2 - 4km}}{m}\right) + \gamma^2 \left(-\cosh\left(\frac{\tau\sqrt{\gamma^2 - 4km}}{m}\right) \right) + (\gamma^2 - 4km) \left(\cosh\left(\frac{\gamma\tau}{m}\right) + \sinh\left(\frac{\gamma\tau}{m}\right) \right) + 4km \right), \quad (\text{B-19})$$

$$A_2 = \frac{k}{m}A_1 + \frac{k\gamma\sqrt{\gamma^2 - 4km} \sinh\left(\frac{\tau\sqrt{\gamma^2 - 4km}}{m}\right)}{2T\Delta}, \quad (\text{B-20})$$

$$A_3 = \frac{m}{T\Delta} \left((4km - \gamma^2) \sinh\left(\frac{\gamma\tau}{2m}\right) \cosh\left(\frac{\tau\sqrt{\gamma^2 - 4km}}{2m}\right) + \gamma\sqrt{\gamma^2 - 4km} \cosh\left(\frac{\gamma\tau}{2m}\right) \sinh\left(\frac{\tau\sqrt{\gamma^2 - 4km}}{2m}\right) \right), \quad (\text{B-21})$$

$$A_4 = -\frac{2\gamma km \sinh^2\left(\frac{\tau\sqrt{\gamma^2 - 4km}}{2m}\right)}{T\Delta}, \quad (\text{B-22})$$

$$A_5 = \frac{2km\sqrt{\gamma^2 - 4km} \sinh\left(\frac{\gamma\tau}{2m}\right) \sinh\left(\frac{\tau\sqrt{\gamma^2 - 4km}}{2m}\right)}{T\Delta}, \quad (\text{B-23})$$

$$A_6 = \frac{k}{m}A_3 - \frac{2k\gamma\sqrt{\gamma^2 - 4km} \cosh\left(\frac{\gamma\tau}{2m}\right) \sinh\left(\frac{\tau\sqrt{\gamma^2 - 4km}}{2m}\right)}{T\Delta}. \quad (\text{B-24})$$

Assim, a equação B-16 é a distribuição de probabilidade condicional para o caso harmônico. Tendo a distribuição de probabilidade condicional podemos calcular a função característica e conseqüentemente a distribuição de calor.

B.3

Subamortecido Linear

A ação estocástica para o caso linear é

$$\mathcal{A}[x(t)] = \int_0^\tau (m\ddot{x} + \gamma\dot{x} - C)^2 dt \quad (\text{B-25})$$

A extremização desta ação dará a solução $x_c(t)$,

$$\delta\mathcal{A} = 0 \rightarrow m^2 x_c^{(4)}(t) = \gamma^2 \ddot{x}_c(t), \quad (\text{B-26})$$

onde o sobrescrito (4) denota derivadas temporais de 4^a ordem. Resolvendo a equação diferencial acima, encontramos

$$x_c(t) = \frac{c_1 m^2 e^{\frac{\gamma t}{m}}}{\gamma^2} + \frac{c_2 m^2 e^{-\frac{\gamma t}{m}}}{\gamma^2} + c_4 t + c_3, \quad (\text{B-27})$$

onde os c 's são constantes arbitrárias, que precisam ser calculadas pelas equações: $x_c(0) = x_0, x_c(\tau) = x_\tau, \dot{x}_c(0) = v_0, \dot{x}_c(\tau) = v_\tau$. Observe que, como temos uma quarta derivada na Eq. (B-26), temos essas quatro condições de contorno. A ação avaliada em x_c será

$$\mathcal{A}[x_c] = \gamma^2 c_4^2 \tau - 2\gamma c_4 C \tau + C^2 \tau + 4c_1 c_4 m^2 \left(e^{\frac{\gamma \tau}{m}} - 1 \right) + \quad (\text{B-28})$$

$$+ \frac{2c_1 m^2}{\gamma} \left(e^{\frac{\gamma \tau}{m}} - 1 \right) \left(-2C + c_1 m \left(e^{\frac{\gamma \tau}{m}} + 1 \right) \right) \quad (\text{B-29})$$

onde

$$c_1 = \frac{\gamma}{2m} \left(\frac{v_\tau - v_0}{e^{\frac{\gamma \tau}{m}} - 1} + \frac{\gamma(\tau(v_0 + v_\tau) + 2x_0 - 2x_\tau)}{\gamma\tau + e^{\frac{\gamma \tau}{m}}(\gamma\tau - 2m) + 2m} \right), \quad (\text{B-30})$$

$$c_4 = \frac{m(v_0 + v_\tau) \left(e^{\frac{\gamma \tau}{m}} - 1 \right) + \gamma(x_0 - x_\tau) \left(e^{\frac{\gamma \tau}{m}} + 1 \right)}{-\gamma\tau + e^{\frac{\gamma \tau}{m}}(2m - \gamma\tau) - 2m}. \quad (\text{B-31})$$

Substituindo essas constantes, temos a integral de caminho para essa ação dando uma dependência quadrática nos termos de contorno, ou seja,

$$\int Dx \exp \left(-\frac{1}{4\gamma T} \int_0^\tau (m\dot{x} + \gamma x - C)^2 dt \right) = \mathcal{N} \exp(f_1(v_\tau, v_0, x_\tau, x_0)) \quad (\text{B-32})$$

onde f_1 e \mathcal{N} são

$$f_1(v_\tau, v_0, x_\tau, x_0) = -\frac{1}{8\gamma T \left(\gamma\tau \coth\left(\frac{\gamma\tau}{2m}\right) - 2m \right)} \times \left[m(\gamma(v_0 + v_\tau) - 2C)(2C\tau + 4m(v_0 - v_\tau) + \gamma\tau(v_0 + v_\tau) + 4\gamma(x_0 - x_\tau)) + \gamma \coth\left(\frac{\gamma\tau}{2m}\right) \left(2m^2(v_0 - v_\tau)^2 + 2m\tau(v_0 - v_\tau)(\gamma(v_0 + v_\tau) - 2C) + \gamma m\tau(v_0 - v_\tau)^2 \coth\left(\frac{\gamma\tau}{2m}\right) - 2(C\tau + \gamma x_0 - \gamma x_\tau)^2 \right) \right], \quad (\text{B-33})$$

$$\mathcal{N} = \frac{\gamma}{4\pi T} \frac{\sqrt{m} e^{\frac{\gamma\tau}{2m}}}{\sqrt{\gamma\tau \sinh\left(\frac{\gamma\tau}{m}\right) - 2m \cosh\left(\frac{\gamma\tau}{m}\right) + 2m}}. \quad (\text{B-34})$$

A dependência das condições de contorno é escrita no termo f_1 , e é um polinômio quadrático nos termos de contorno. Juntando todos os ingredientes, encontramos a distribuição de probabilidade condicional para o caso subamortecido linear.

B.4

Sistema logarítmico

Vamos resolver a probabilidade condicional $P[x_\tau, \tau|x_0, 0]$ através do método de integral de caminho.

A ação estocástica $\mathcal{A}[x]$ do sistema logarítmico em questão é definida por [40, 44, 80]

$$\mathcal{A}[x] \rightarrow \mathcal{A}[\dot{x}, x, t] = -\frac{1}{4T} \int_0^t \left[\dot{x}^2 + \left(k^2 - 2Tk\right) \frac{1}{x(s)^2} \right] ds + \frac{k}{2T} \ln\left(\frac{x_t}{x_0}\right) \quad (\text{B-35})$$

onde usamos a convenção de Stratonovich. E o último termo que aparece na ação pode ser retirado da integral de caminho, de tal forma que permite definimos o propagador $K[x_t, t|x_0, 0]$, onde

$$P[x_t, t|x_0, 0] = e^{\frac{k}{2T} \ln\left(\frac{x_t}{x_0}\right)} K[x_t, t|x_0, 0]. \quad (\text{B-36})$$

onde $K(x_t, t|x_0, 0)$ agora é apenas a integral de caminho

$$K[x_t, t|x_0, 0] = \int_{x(0)=x_0}^{x(t)=x} \mathcal{D}x \exp \left[-\frac{1}{4T} \int_0^t \left(\dot{x}^2 + \left(k^2 - 2Tk\right) \frac{1}{x(s)^2} \right) ds \right]. \quad (\text{B-37})$$

Para resolver a integral de caminho na Eq. (B-37), usamos a discretização descrita em [44], esta é essencialmente a mesma abordagem feita em [40, 120]. Discretizamos o caminho $x(s)$ em funções lineares $x_i = x(s_i)$ e o tempo $s_i = i\epsilon$ em N pedaços $i = 1, \dots, N$, com $N\epsilon = t$ onde $s_N = t$ é o tempo final. Ao final do cálculo, tomamos o limite $N \rightarrow \infty$. A ação $\mathcal{A}[x]$ na Eq. (B-35) na forma discretizada é

$$\mathcal{A}_N = -\frac{1}{4T} \sum_{i=0}^{N-1} \frac{(x_{i+1}^2 + x_i^2)}{\epsilon} + \sum_{i=0}^{N-1} \left[\frac{x_i x_{i+1}}{2T\epsilon} - \frac{1}{2} \frac{(\kappa^2 - \frac{1}{4}) 2T\epsilon}{x_i x_{i+1}} \right] \quad (\text{B-38})$$

onde definimos a constante $(\kappa^2 - \frac{1}{4}) = \frac{k^2 - 2Tk}{4T^2} \rightarrow \kappa = \frac{1}{2} \left(\frac{k}{T} - 1 \right)$ para conveniência posterior. Podemos expandir a exponencial do último termo na Eq. (B-38) em termos de funções de Bessel modificadas do primeiro tipo, $I_\kappa(x)$, [127] isto é

$$\exp\left(\frac{x_i x_{i+1}}{\epsilon} - \frac{1}{2}\left(\kappa^2 - \frac{1}{4}\right)\frac{\epsilon}{x_i x_{i+1}} + \mathcal{O}(\epsilon^2)\right) = \sqrt{\frac{2\pi x_i x_{i+1}}{\epsilon}} I_\kappa\left(\frac{x_i x_{i+1}}{\epsilon}\right), \quad (\text{B-39})$$

que nos permite simplificar nossa integral de caminho. Esta aproximação funciona porque queremos tomar o limite $N \rightarrow \infty$, ou equivalente, $\epsilon \rightarrow 0$, e então, os termos de ordem $\mathcal{O}(\epsilon^2)$ podem ser ignorados. Este é o passo crucial para avaliar a integral de caminho na Eq. (B-37). Desde o início, não temos uma integral gaussiana, e, portanto, uma solução exata não está disponível a menos que transformemos a Eq. (B-39).

O próximo passo é considerar a integral de caminho como múltiplas integrais na coordenada x . Como estamos lidando apenas com os casos em que $x > 0$, as integrais sobre x 's estão no intervalo $0 \rightarrow \infty$, diferente do usual. Definindo o N -integral K_N como

$$K_N = \left(\frac{1}{4\pi T \epsilon}\right)^{N/2} \int_0^\infty dx_0 \dots \int_0^\infty dx_N \exp \mathcal{A}_N \quad (\text{B-40})$$

onde o primeiro termo vem da medida de integração $\mathcal{D}x$, podemos usar a definição da Eq. (B-38) e a identidade na Eq. (B-39) para se obter

$$K_N = \left(\frac{1}{4\pi T \epsilon}\right)^{N/2} \int_0^\infty dx_0 \dots \int_0^\infty dx_N \exp\left(-\frac{1}{4T} \sum_{i=0}^{N-1} \frac{(x_{i+1}^2 + x_i^2)}{\epsilon}\right) \times \prod_{i=0}^{N-1} \sqrt{\frac{2\pi x_i x_{i+1}}{2T\epsilon}} I_\kappa\left(\frac{x_i x_{i+1}}{2T\epsilon}\right). \quad (\text{B-41})$$

O primeiro termo na integral da Eq. (B-41) pode ser decomposto em

$$-\frac{1}{4T} \sum_{i=0}^{N-1} \frac{(x_{i+1}^2 + x_i^2)}{\epsilon} = -\frac{x_0^2 + x_N^2}{4T\epsilon} - \sum_{i=1}^{N-1} \frac{x_i^2}{2T\epsilon}, \quad (\text{B-42})$$

e o termo na raiz quadrada

$$\prod_{i=0}^{N-1} \sqrt{\frac{2\pi x_i x_{i+1}}{2T\epsilon}} \rightarrow \sqrt{x_0 x_N} \prod_{i=1}^{N-1} \sqrt{\frac{2\pi}{2T\epsilon}} x_i = \left(\frac{1}{2T\epsilon}\right)^{N/2} \sqrt{2\pi}^N \prod_{i=1}^{N-1} x_i. \quad (\text{B-43})$$

Então, a integral na Eq. (B-41) pode ser reescrito como

$$K_N = \mathcal{N} \sqrt{x_0 x_N} \int_0^\infty \dots \int_0^\infty \prod_{i=1}^{N-1} dx_i e^{-\frac{1}{2T\epsilon} x_i^2} I_\kappa\left(\frac{x_0 x_1}{2T\epsilon}\right) I_\kappa\left(\frac{x_i x_{i+1}}{2T\epsilon}\right) x_i, \quad (\text{B-44})$$

onde, \mathcal{N} é um fator de normalização definido por $\mathcal{N} = \left(\frac{1}{2T\epsilon}\right)^N e^{-\frac{x_0^2 + x_N^2}{4T\epsilon}}$. Observe que o multiplicando agora vai de $i = 1$ a $i = N - 1$, em vez de começar em $i = 0$.

Ainda precisamos integrar sobre todos os x 's, e para isso usamos a propriedade das Funções de Bessel [127]

$$\int_0^\infty e^{-\alpha y^2} I_\kappa(a_1 y) I_\kappa(a_2 y) y dy = \frac{1}{2\alpha} \exp\left(\frac{a_1^2 + a_2^2}{4\alpha}\right) I_\kappa\left(\frac{a_1 a_2}{2\alpha}\right) \quad (\text{B-45})$$

Essa integral é válida para $\alpha > 0$ e $\kappa > -1$, que é o nosso caso.

A primeira integral em x_1 pode ser calculada como

$$\int_0^\infty e^{-\frac{1}{2T\epsilon} x_1^2} I_\kappa\left(\frac{x_0 x_1}{2T\epsilon}\right) I_\kappa\left(\frac{x_1 x_2}{2T\epsilon}\right) x_1 dx_1 = \frac{1}{2c} e^{(x_0^2 + x_2^2) \frac{c}{4}} I\left(x_0 x_2 \frac{c}{2}\right), \quad (\text{B-46})$$

onde definimos $c \equiv \frac{1}{2T\epsilon}$ para conveniência posterior. A próxima integral em x_2 dará,

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2c} e^{x_0^2 \frac{c}{4}} \int_0^\infty e^{-c(1-\frac{1}{4})x_2^2} I\left(x_0 x_2 \frac{c}{2}\right) I(x_2 x_3 c) x_2 dx_2 = \\ & \frac{1}{2c} \cdot \frac{1}{2c(1-\frac{1}{4})} e^{\frac{x_0^2}{4} c \left(1 + \frac{1}{4(1-\frac{1}{4})}\right)} I\left(x_0 x_3 \frac{c}{2} \frac{1}{2(1-\frac{1}{4})}\right), \end{aligned} \quad (\text{B-47})$$

e então, após $N - 1$ integrações, chegamos a

$$\frac{1}{2} \prod_{j=1}^{N-1} \frac{1}{2c\gamma_j} I_\kappa\left(x_0 x_N \frac{c}{2} \prod_{j=1}^{N-1} \frac{1}{2\gamma_j}\right) \exp\left(P_N x_0^2 + x_N^2 \frac{c}{4\gamma_{N-1}}\right), \quad (\text{B-48})$$

onde

$$\gamma_0 = 1, \quad \gamma_j = \left(1 - \frac{1}{4\gamma_{j-1}}\right), \quad P_N = c \sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{4^j \gamma_j} \left(\prod_{k=1}^{j-1} \frac{1}{\gamma_k}\right)^2.$$

Ao juntar todas as peças, temos para K_N (incluindo a constante de normalização)

$$\begin{aligned} K_N &= \sqrt{x_0 x_N} \frac{c}{2} \prod_{j=1}^{N-1} \frac{1}{2\gamma_j} I_\kappa\left(x_0 x_N \frac{c}{2} \prod_{j=1}^{N-1} \frac{1}{2\gamma_j}\right) \\ &\times \exp\left(x_0^2 \left(P_N - \frac{c}{2}\right) + x_N^2 \left(\frac{c}{4\gamma_{N-1}} - \frac{c}{2}\right)\right). \end{aligned} \quad (\text{B-49})$$

Para avaliar a integral de caminho precisamos tomar o limite $N \rightarrow \infty$. O primeiro multiplicando que aparece ao lado direito da Eq. (B-49) e no argumento de Bessel I_κ pode ser calculado como

$$\frac{1}{2} \prod_{j=1}^{N-1} \frac{1}{2\gamma_j} = \frac{1}{2^N} \prod_{j=1}^{N-1} \frac{1}{\gamma_j} = \frac{1}{N} \implies \frac{c}{N} = \frac{1}{2Tt}, \quad (\text{B-50})$$

onde a equação acima fornece $\prod_{j=1}^{N-1} \frac{1}{\gamma_j} = 2^N / N$. É verificado o resultado por indução.

O termo P_N , que vem multiplicado por x_0 , necessita de uma abordagem mais cuidadosa, pois possui algumas divergências. Para lidar com isso,

definimos $\gamma_j = \frac{Q_{j+1}}{2Q_j}$, tal que

$$\gamma_j = 1 - \frac{1}{4\gamma_j} \rightarrow Q_{j+1} - 2Q_j + Q_{j-1} = 0 \rightarrow \ddot{Q} = 0, \quad (\text{B-51})$$

onde a última equação é o limite contínuo da equação discreta. A solução é apenas $Q(s) = s$ para $Q(0) = 0$ como condição inicial. Voltando para P_N , podemos reescrever o termo que vem multiplicado por x_0

$$P_N - \frac{1}{2} = -\frac{c}{2} + \frac{c}{2} \prod_{k=1}^{j-1} \frac{1}{2\gamma_j} \prod_{k=1}^j \frac{1}{2\gamma_j} = -\frac{c}{2} + \frac{c}{2} \sum_{j=1}^{N-1} \frac{Q_1^2}{Q_{j+1}Q_j}. \quad (\text{B-52})$$

O último termo no limite do contínuo ($N \rightarrow \infty$) é

$$\frac{c}{2} \sum_{j=1}^{N-1} \frac{Q_1^2}{Q_{j+1}Q_j} \rightarrow \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{4T} \frac{Q_1}{\epsilon^2} \int_{\epsilon}^t \frac{1}{Q(t')^2} dt' \quad (\text{B-53})$$

Podemos reescrever o termo fora da integral como $\frac{Q_1 - Q_0}{\epsilon} = \dot{Q}(0) = 1$, porque $Q_0 = 0$ é nossa condição inicial. Com Eq. (B-53), o limite contínuo da Eq. (B-52) é

$$\begin{aligned} \lim_{\epsilon \rightarrow \infty} P_N - \frac{c}{2} &= -\frac{1}{4T} \left(\frac{1}{\epsilon} - \int_{\epsilon}^t \frac{1}{Q(t')^2} dt' \right) \\ &= -\frac{1}{4T} \left(\frac{1}{\epsilon} - \int_{\epsilon}^t \frac{1}{t'^2} dt' \right) \\ &= -\frac{1}{4Tt}. \end{aligned} \quad (\text{B-54})$$

Para o termo multiplicado por x_N , $\frac{c}{4\gamma_{N-1}} - \frac{c}{2}$, apenas notamos que $\frac{1}{4\gamma_{N-1}} = \frac{1}{2} \frac{Q_{N-1}}{Q_N}$, então o limite contínuo é

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left(\frac{c}{4\gamma_{N-1}} - \frac{c}{4} \right) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} -\frac{1}{4TQ_N} \frac{(Q_{N+1} - Q_N)}{\epsilon} = -\frac{1}{2T} \frac{\dot{Q}(t)}{Q(t)} = -\frac{1}{4Tt}. \quad (\text{B-55})$$

Finalmente, usando as Eqs. (B-50), (B-54) e (B-55) o propagador se torna

$$K[x, t|x_0, 0] = \lim_{N \rightarrow \infty} K_N = \sqrt{x_0 x_t} \frac{1}{2Tt} I_{\kappa} \left(\frac{x_0 x_t}{2Tt} \right) e^{-\frac{1}{4Tt}(x_t^2 + x_0^2)}, \quad (\text{B-56})$$

e então a distribuição de probabilidade condicional é

$$P[x_t, t|x_0, 0] = \frac{x_t^{\kappa+1}}{x_0^{\kappa}} \frac{1}{2Tt} I_{\kappa} \left(\frac{x_0 x_t}{2Tt} \right) e^{-\frac{1}{4Tt}(x_t^2 + x_0^2)}. \quad (\text{B-57})$$

B.5

Logarítmico Harmônico

Nesta seção, revisaremos a derivação da probabilidade condicional por meio da equação de Fokker-Planck. Ressaltamos que a derivação aqui apresen-

tada segue o livro de Ryabov [5].

Começamos com a equação de Fokker-Planck para o potencial $V(x) = kx^2/2 - g \log x$, que é

$$\partial_t P = \partial_x \left(T \partial_x - \frac{g}{x} + kx \right) P, \quad (\text{B-58})$$

Usando a regra do produto para derivadas, podemos reescrever o lado direito da equação acima como

$$\partial_t P = [T \hat{J} + 2k \hat{L} + (\nu + 1) k] P, \quad (\text{B-59})$$

onde

$$\hat{J} = \partial_x^2 - \frac{g}{T} \partial_x \left(\frac{1}{x} \right), \quad \hat{L} = \frac{1}{2} (x \partial_x - \nu). \quad (\text{B-60})$$

são definidos de tal forma que obedecem à álgebra de Lie $[\hat{J}, \hat{L}] = \hat{J}$, permitindo-nos usar o método algébrico de Lie [128]. Com a condição inicial $P(x_0, t = 0) = \delta(x - x_0)$, P será a probabilidade condicional $P \rightarrow P[x_t, t|x_0]$. Além disso, a solução pode ser escrita como

$$P[x_t, t|x_0] = \exp [(\nu + 1)kt] \exp [l(t)\hat{L}] \exp [j(t)\hat{J}] \delta(x_t - x_0), \quad (\text{B-61})$$

onde $l(t)$ e $j(t)$ podem ser encontrados substituindo a solução acima na equação de Fokker-Planck, junto com propriedade da álgebra de Lie. O resultado é

$$l(t) = 2kt, \quad j(t) = T \int_0^t e^{l(s)} ds = \frac{T}{2k} (e^{2kt} - 1). \quad (\text{B-62})$$

Em seguida, atuamos os operadores na função delta. Primeiro, notamos que

$$\exp [t\hat{J}] \delta(x_t - x_0) = Q[x_t, t|x_0] = \frac{x_0}{2t} \left(\frac{x_t}{x_0} \right)^{\nu+1} \exp \left(-\frac{x_t^2 - x_0^2}{4t} \right) I_\nu \left(\frac{x_t x_0}{2t} \right). \quad (\text{B-63})$$

Já que $\exp [t\hat{J}] = \exp \left[t \left(\partial_x^2 - \frac{g}{T} \partial_x \left(\frac{1}{x} \right) \right) \right]$ é o gerador da dinâmica para $k = 0$, e $Q[x_t, t|x_0]$ é sua solução. Este processo estocástico é conhecido como Processo de Bessel [5, 16] e é resolvido em [129]. Em seguida, usamos a identidade

$$\exp \left[j(t)x \frac{\partial}{\partial x} \right] Q[x, t|x_0] = Q[xe^{j(t)}, t|x_0]. \quad (\text{B-64})$$

Finalmente, levando em conta os fatores nas exponenciais da Eq. (B-61), obtemos

$$P[x_t, t|x_0] = \frac{kx_0 e^{(\nu+1)kt}}{2T \sinh kt} \left(\frac{x_t}{x_0} \right)^{\nu+1} \exp \left(-k \frac{x_t^2 e^{kt} + x_0^2 e^{-kt}}{4T \sinh kt} \right) I_\nu \left(\frac{x_t x_0 k}{2T \sinh kt} \right), \quad (\text{B-65})$$

que é a probabilidade condicional que obedece a Eq. de Fokker-Planck (B-59).

B.6

Caso Não-Isotérmico

Uma vez que as integrais de caminho consideradas são gaussianas, é preciso apenas calcular a ação estocástica em seu extremo. A ação estocástica com o protocolo de temperatura é [40]

$$\mathcal{A}[x] = \frac{1}{4\gamma} \int_0^\tau \frac{(\gamma\dot{x}(t) + kx(t))^2}{T(t)} dt, \quad (\text{B-66})$$

extremizando esta ação obtemos a equação diferencial

$$\dot{u}(t) = \frac{k}{\gamma} u(t), \quad (\text{B-67})$$

onde $u(t) = \frac{(\gamma\dot{x}(t) + kx(t))}{T(t)}$. E resolvendo para $u(t)$ encontramos a equação diferencial para o extremo da posição.

$$\gamma\dot{x} + kx = T(t)C e^{\frac{k}{\gamma}t}, \quad (\text{B-68})$$

onde C é uma constante desconhecida. Resolvendo para $x(t)$ temos

$$x(t) = x_0 e^{-\frac{k}{\gamma}t} + C \frac{e^{-\frac{k}{\gamma}t}}{\gamma} \int_0^t T(t') e^{2\frac{k}{\gamma}t'} dt' \quad (\text{B-69})$$

Para encontrar C , precisamos apenas da condição de contorno $x(\tau) = x_\tau$ que fornece

$$C = -\gamma \frac{\left(x_0 - x_\tau e^{\frac{k\tau}{\gamma}}\right)}{\mathcal{T}_k(\tau)}. \quad (\text{B-70})$$

Por fim, para encontrar a ação estocástica em seu extremo $\mathcal{A}_e[x]$, basta substituir $u(t)$ pois

$$\mathcal{A}_e[x] = \frac{C^2}{4\gamma} \int_0^\tau T(t) e^{\frac{2kt}{\gamma}} dt = \frac{\gamma}{4\mathcal{T}_k(\tau)} \left(x_0 - x_\tau e^{\frac{k\tau}{\gamma}}\right)^2. \quad (\text{B-71})$$

Assim, a distribuição de probabilidade condicional será dada por $P[\dots] \sim \exp(-\mathcal{A}_e[x])$, com uma constante de normalização que pode ser calculada a posteriori.

Referências bibliográficas

- [1] Y. N. Harari, *Sapiens: A brief history of humankind*. Random House, 2014.
- [2] H. C. Van Ness, *Understanding thermodynamics*. Courier Corporation, 1983.
- [3] S. Ciliberto, “Experiments in stochastic thermodynamics: Short history and perspectives,” *Physical Review X*, vol. 7, no. 2, p. 021051, 2017.
- [4] K. Sekimoto, *Stochastic energetics*. Springer, 2010, vol. 799.
- [5] A. Ryabov, *Stochastic dynamics and energetics of biomolecular systems*. Springer, 2015.
- [6] L. Peliti and S. Pigolotti, *Stochastic Thermodynamics: An Introduction*. Princeton University Press, 2021.
- [7] V. Blickle and C. Bechinger, “Realization of a micrometre-sized stochastic heat engine,” *Nature Physics*, vol. 8, no. 2, pp. 143–146, 2012.
- [8] I. A. Martinez, É. Roldán, L. Dinis, P. Mestres, J. M. Parrondo, and R. A. Rica, “Stochastic thermodynamics with a brownian particle in an optical trap (presentation recording),” in *Optical Trapping and Optical Micromanipulation XII*, vol. 9548. SPIE, 2015, pp. 223–223.
- [9] U. Seifert, “Stochastic thermodynamics of single enzymes and molecular motors,” *The European Physical Journal E*, vol. 34, pp. 1–11, 2011.
- [10] U. Seifert, “Stochastic thermodynamics, fluctuation theorems and molecular machines,” *Reports on progress in physics*, vol. 75, no. 12, p. 126001, 2012.
- [11] U. Seifert, “Stochastic thermodynamics: From principles to the cost of precision,” *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 504, pp. 176–191, 2018.
- [12] D. Collin, F. Ritort, C. Jarzynski, S. B. Smith, I. Tinoco Jr, and C. Bustamante, “Verification of the crooks fluctuation theorem and recovery of rna folding free energies,” *Nature*, vol. 437, no. 7056, pp. 231–234, 2005.

- [13] M. K. Barnett, "The development of the concept of heat-i," *The Scientific Monthly*, vol. 62, no. 2, pp. 165–172, 1946.
- [14] M. K. Barnett, "The development of the concept of heat-ii," *The Scientific Monthly*, vol. 62, no. 3, pp. 247–257, 1946.
- [15] M. J. d. Oliveira, "Classical and quantum stochastic thermodynamics," *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 42, 2020.
- [16] P. V. Paraguassú and W. A. M. Morgado, "The heat distribution in a logarithm potential," *J. Stat. Mech.*, no. 2, p. 023205, 2021.
- [17] P. V. Paraguassú and W. A. M. Morgado, "Heat fluctuations in the logarithm-harmonic potential," *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 588, p. 126576, 2022.
- [18] P. V. Paraguassú and W. A. M. Morgado, "Heat distribution of relativistic brownian motion," *Eur. Phys. J. B*, vol. 94, no. 10, p. 197, 2021.
- [19] D. Chatterjee and B. J. Cherayil, "Single-molecule thermodynamics: the heat distribution function of a charged particle in a static magnetic field," *J. Stat. Mech.*, vol. 2011, no. 3, p. P03010, 2011.
- [20] D. Chatterjee and B. J. Cherayil, "Exact path-integral evaluation of the heat distribution function of a trapped brownian oscillator," *Phys. Rev. E*, vol. 82, no. 5, p. 051104, 2010.
- [21] A. Ghosal and B. J. Cherayil, "The distribution of heat fluctuations in resistively-coupled dual temperature heat baths," *J. Stat. Mech.*, vol. 2016, no. 4, p. 043201, 2016, publisher: IOP Publishing.
- [22] A. Crisanti, A. Sarracino, and M. Zannetti, "Heat fluctuations of brownian oscillators in nonstationary processes: Fluctuation theorem and condensation transition," *Phys. Rev. E*, vol. 95, no. 5, p. 052138, 2017, publisher: American Physical Society.
- [23] H. C. Fogedby, "Heat fluctuations in equilibrium," *J. Stat. Mech.*, vol. 2020, no. 8, p. 083208, 2020, publisher: IOP Publishing.
- [24] H. C. Fogedby and A. Imparato, "Heat distribution function for motion in a general potential at low temperature," *J. Phys. A: Math. Theor.*, vol. 42, no. 47, p. 475004, 2009, publisher: IOP Publishing.

- [25] B. Saha and S. Mukherji, "Work and heat distributions for a brownian particle subjected to an oscillatory drive," *J. Stat. Mech.*, vol. 2014, no. 8, p. P08014, 2014.
- [26] L. Kuśmierz, J. M. Rubi, and E. Gudowska-Nowak, "Heat and work distributions for mixed gauss-cauchy process," *J. Stat. Mech.*, vol. 2014, no. 9, p. P09002, 2014, publisher: IOP Publishing.
- [27] K. Goswami, "Heat fluctuation of a harmonically trapped particle in an active bath," *Phys. Rev. E*, vol. 99, no. 1, p. 012112, 2019, publisher: American Physical Society.
- [28] D. Gupta and D. A. Sivak, "Heat fluctuations in a harmonic chain of active particles," *Physical Review E*, vol. 104, no. 2, p. 024605, 2021.
- [29] K. Kim, C. Kwon, and H. Park, "Heat fluctuations and initial ensembles," *Phys. Rev. E*, vol. 90, no. 3, p. 032117, 2014.
- [30] J. R. Gomez-Solano, A. Petrosyan, and S. Ciliberto, "Heat fluctuations in a nonequilibrium bath," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, no. 20, p. 200602, 2011.
- [31] M. L. Rosinberg, G. Tarjus, and T. Munakata, "Heat fluctuations for underdamped langevin dynamics," *EPL*, vol. 113, no. 1, p. 10007, 2016, publisher: IOP Publishing.
- [32] A. Imparato, P. Jop, A. Petrosyan, and S. Ciliberto, "Probability density functions of work and heat near the stochastic resonance of a colloidal particle," *J. Stat. Mech.*, vol. 2008, no. 10, p. P10017, 2008.
- [33] S. Joubaud, N. B. Garnier, and S. Ciliberto, "Fluctuation theorems for harmonic oscillators," *J. Stat. Mech.*, vol. 2007, no. 9, pp. P09 018–P09 018, 2007, publisher: IOP Publishing.
- [34] A. Imparato, L. Peliti, G. Pesce, G. Rusciano, and A. Sasso, "Work and heat probability distribution of an optically driven brownian particle: Theory and experiments," *Phys. Rev. E*, vol. 76, no. 5, p. 050101, 2007, publisher: American Physical Society.
- [35] P. V. Paraguassú, R. Aquino, L. Defaveri, and W. A. Morgado, "Effects of the kinetic energy in heat for overdamped systems," *Physical Review E*, vol. 106, no. 4, p. 044106, 2022.
- [36] D. Arold, A. Dechant, and E. Lutz, "Heat leakage in overdamped harmonic systems," *Physical Review E*, vol. 97, no. 2, p. 022131, 2018.

- [37] R. García-García, “Heat leakage in equilibrium processes,” *arXiv preprint arXiv:1812.07311*, 2018.
- [38] Y. Murashita and M. Esposito, “Overdamped stochastic thermodynamics with multiple reservoirs,” *Physical Review E*, vol. 94, no. 6, p. 062148, 2016.
- [39] S. Shankar and M. C. Marchetti, “Hidden entropy production and work fluctuations in an ideal active gas,” *Physical Review E*, vol. 98, no. 2, p. 020604, 2018.
- [40] H. S. Wio, *Path integrals for stochastic processes: An introduction*. World Scientific, 2013.
- [41] L. F. Cugliandolo and V. Lecomte, “Rules of calculus in the path integral representation of white noise langevin equations: the onsager–machlup approach,” *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, vol. 50, no. 34, p. 345001, 2017.
- [42] D. G. Barci, Z. G. Arenas, and M. V. Moreno, “Path integral approach to nonequilibrium potentials in multiplicative langevin dynamics,” *Europhysics Letters*, vol. 113, no. 1, p. 10009, 2016.
- [43] B. Suassuna, B. Melo, and T. Guerreiro, “Path integrals and nonlinear optical tweezers,” *Physical Review A*, vol. 103, no. 1, p. 013110, 2021.
- [44] M. Chaichian and A. Demichev, *Path integrals in physics: Volume I stochastic processes and quantum mechanics*. CRC Press, 2018.
- [45] H. Risken, *Fokker-planck equation*. Springer, 1996.
- [46] P. E. Kloeden and E. Platen, “A survey of numerical methods for stochastic differential equations,” *Stochastic Hydrology and Hydraulics*, vol. 3, pp. 155–178, 1989.
- [47] P. V. Paraguassú, L. Defaveri, and W. A. Morgado, “Heat fluctuations in overdamped non-isothermal processes,” *The European Physical Journal B*, vol. 96, no. 2, p. 22, 2023.
- [48] P. V. Paraguassú, R. Aquino, and W. A. Morgado, “The heat distribution of the underdamped langevin equation,” *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 615, p. 128568, 2023.
- [49] P. V. Paraguassú, L. Defaveri, S. M. D. Queirós, and W. A. Morgado, “Probabilities for informational free lunches in stochastic thermodynamics,”

- Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, vol. 2022, no. 12, p. 123204, 2022.
- [50] P. V. Paraguassú, “Statistical behavior of kinetic energy in an underdamped brownian particle with a static magnetic field,” *arXiv preprint arXiv:2306.03344*, 2023.
- [51] W. Feller, *An introduction to probability theory and its applications*. John Wiley & Sons, 2008, vol. 1.
- [52] F. A. B. Coutinho, *Probabilidade, Variáveis Aleatórias e Processos Estocásticos*. Editora da PUC-Rio, 2008.
- [53] P. Billingsley, *Probability and Measure*. John Wiley & Sons, 1995.
- [54] H. Breuer and F. Petruccione, *The theory of open quantum systems*. Oxford University Press, 2002.
- [55] N. Van Kampen, *Stochastic processes in physics and chemistry*. North Holland, 1992.
- [56] H. L. Royden and P. Fitzpatrick, *Real analysis*. Macmillan New York, 1988, vol. 32.
- [57] T. Bayes, “An essay towards solving a problem in the doctrine of chances,” *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 53, pp. 370–418, 1763.
- [58] K. Pearson, “On the criterion that a given system of deviations from the probable in the case of a correlated system of variables is such that it can be reasonably supposed to have arisen from random sampling,” *Philosophical Magazine Series 5*, vol. 50, no. 302, pp. 157–175, 1900.
- [59] K. Pearson, “Contributions to the mathematical theory of evolution, ii: Skew variation in homogeneous material,” *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, vol. 186, no. 0, pp. 343–414, 1895.
- [60] R. Fisher, “A mathematical examination of the methods of determining the accuracy of an observation by the mean error, and by the mean square error,” *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, vol. 80, no. 9, pp. 758–770, 1920.
- [61] P. Lévy, “Calcul des probabilités,” *Gauthier-Villars, Paris*, vol. 2, 1925.
- [62] R. B. Darlington, “Is kurtosis really “peakedness?”,” *The American Statistician*, vol. 24, no. 2, pp. 19–22, 1970.

- [63] K. P. Balanda and H. MacGillivray, "Kurtosis: a critical review," *The American Statistician*, vol. 42, no. 2, pp. 111–119, 1988.
- [64] P. H. Westfall, "Kurtosis as peakedness, 1905–2014. rip," *The American Statistician*, vol. 68, no. 3, pp. 191–195, 2014.
- [65] Y. Dodge and V. Rousson, "The complications of the fourth central moment," *The American Statistician*, vol. 53, no. 3, pp. 267–269, 1999.
- [66] M. Kardar, *Statistical physics of particles*. Cambridge University Press, 2007.
- [67] B. Øksendal, *Stochastic differential equations: an introduction with applications*. Springer, 2003.
- [68] I. Karatzas and S. E. Shreve, *Brownian motion and stochastic calculus*. Springer, 1991.
- [69] A. Einstein, "Über die von der molekularkinetischen theorie der wärme geforderte bewegung von in ruhenden flüssigkeiten suspendierten teilchen," *Annalen der Physik*, vol. 322, no. 8, pp. 549–560, 1905.
- [70] D. S. Lemons and A. Gythiel, "Paul langevin's 1908 paper "on the theory of brownian motion"["sur la théorie du mouvement brownien," *cr acad. sci.(paris)* 146, 530–533 (1908)]," *American Journal of Physics*, vol. 65, no. 11, pp. 1079–1081, 1997.
- [71] E. Cortes, B. J. West, and K. Lindenberg, "On the generalized langevin equation: Classical and quantum mechanical," *The Journal of chemical physics*, vol. 82, no. 6, pp. 2708–2717, 1985.
- [72] M. H. Cohen, "Classical langevin dynamics for model hamiltonians," *physica status solidi (b)*, vol. 237, no. 1, pp. 252–259, 2003.
- [73] E. d. S. Nascimento and W. A. Morgado, "Non-markovian effects on overdamped systems," *Europhysics Letters*, vol. 126, no. 1, p. 10002, 2019.
- [74] N. Wiener, *Norbert Wiener: Collected Works*. MIT Press Cambridge, Mass., 1976, vol. 1.
- [75] Z. G. Arenas, D. G. Barci, and C. Tsallis, "Nonlinear inhomogeneous fokker-planck equation within a generalized stratonovich prescription," *Physical Review E*, vol. 90, no. 3, p. 032118, 2014.

- [76] S. Bo, S. H. Lim, and R. Eichhorn, "Functionals in stochastic thermodynamics: how to interpret stochastic integrals," *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, vol. 2019, no. 8, p. 084005, 2019.
- [77] G. Maruyama, "Continuous Markov processes and stochastic equations," *Rendiconti del Circolo Matematico di Palermo*, vol. 4, pp. 48–90, 1955.
- [78] C. Runge, "Über die numerische auflösung von differentialgleichungen," *Mathematische Annalen*, vol. 46, no. 2, pp. 167–178, 1895.
- [79] W. Kutta, "Beitrag zur näherungsweise integration totaler differentialgleichungen," *Zeitschrift für Mathematik und Physik*, vol. 46, pp. 435–453, 1901.
- [80] L. Onsager and S. Machlup, "Fluctuations and irreversible processes," *Physical Review*, vol. 91, no. 6, p. 1505, 1953.
- [81] Z. G. Arenas and D. G. Barci, "Functional integral approach for multiplicative stochastic processes," *Physical Review E*, vol. 81, no. 5, p. 051113, 2010.
- [82] G. B. Arfken and H. J. Weber, "Mathematical methods for physicists," 1999.
- [83] G. E. Green, "An essay on the application of mathematical analysis to the theories of electricity and magnetism." *Journal für die reine und angewandte Mathematik (Crelles Journal)*, vol. 1852, pp. 356 – 374, 2008.
- [84] H. Kleinert, *Path integrals in quantum mechanics, statistics, polymer physics, and financial markets*. World scientific, 2009.
- [85] I. A. Martínez, É. Roldán, L. Dinis, D. Petrov, J. M. Parrondo, and R. A. Rica, "Brownian carnot engine," *Nature physics*, vol. 12, no. 1, pp. 67–70, 2016.
- [86] K. Sekimoto, "Langevin equation and thermodynamics," *Progress of Theoretical Physics Supplement*, vol. 130, pp. 17–27, 1998.
- [87] H. M. Nussenzveig, *Curso de física básica: Mecânica (vol. 1)*. Editora Blucher, 2013, vol. 394.
- [88] C. Jarzynski, "A short history of the nonequilibrium work theorem," in *Advances in Chemical Physics*. John Wiley & Sons, 2004, vol. 127, pp. 67–78.
- [89] C. E. Shannon, "A mathematical theory of communication," *The Bell system technical journal*, vol. 27, no. 3, pp. 379–423, 1948.

- [90] R. Clausius, "Xiii. on the application of the theorem of the equivalence of transformations to the internal work of a mass of matter," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 24, no. 159, pp. 81–97, 1862.
- [91] U. Seifert, "Entropy production along a stochastic trajectory and an integral fluctuation theorem," *Physical review letters*, vol. 95, no. 4, p. 040602, 2005.
- [92] N. Yunger Halpern, "Quantum steampunk: Quantum information, thermodynamics, their intersection, and applications thereof across physics," Ph.D. dissertation, California Institute of Technology, 2018. [Online]. Available: <https://doi.org/10.7907/96EJ-N815>
- [93] C. Jarzynski, "Nonequilibrium equality for free energy differences," *Physical Review Letters*, vol. 78, no. 14, p. 2690, 1997.
- [94] V. Y. Chernyak, M. Chertkov, and C. Jarzynski, "Path-integral analysis of fluctuation theorems for general langevin processes," *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, vol. 2006, no. 08, p. P08001, 2006.
- [95] D. J. Evans and D. J. Searles, "The fluctuation theorem," *Advances in Physics*, vol. 51, no. 7, pp. 1529–1585, 2002.
- [96] J. D. Noh and J.-M. Park, "Fluctuation relation for heat," *Physical Review Letters*, vol. 108, no. 24, p. 240603, 2012.
- [97] R. García-García, D. Domínguez, V. Lecomte, and A. B. Kolton, "Unifying approach for fluctuation theorems from joint probability distributions," *Physical Review E*, vol. 82, no. 3, p. 030104, 2010.
- [98] Y.-J. Yang and H. Qian, "Unified formalism for entropy production and fluctuation relations," *Physical Review E*, vol. 101, no. 2, p. 022129, 2020.
- [99] T. Sagawa and M. Ueda, "Fluctuation theorem with information exchange: Role of correlations in stochastic thermodynamics," *Physical review letters*, vol. 109, no. 18, p. 180602, 2012.
- [100] F. Douarche, S. Joubaud, N. B. Garnier, A. Petrosyan, and S. Ciliberto, "Work fluctuation theorems for harmonic oscillators," *Physical review letters*, vol. 97, no. 14, p. 140603, 2006.
- [101] K. Kawaguchi and Y. Nakayama, "Fluctuation theorem for hidden entropy production," *Physical Review E*, vol. 88, no. 2, p. 022147, 2013.

- [102] J. Liphardt, S. Dumont, S. B. Smith, I. Tinoco Jr, and C. Bustamante, "Equilibrium information from nonequilibrium measurements in an experimental test of jarzynski's equality," *Science*, vol. 296, no. 5574, pp. 1832–1835, 2002.
- [103] G. E. Crooks, "Entropy production fluctuation theorem and the nonequilibrium work relation for free energy differences," *Physical Review E*, vol. 60, no. 3, p. 2721, 1999.
- [104] M. Abramowitz and I. A. Stegun, *Handbook of mathematical functions: with formulas, graphs, and mathematical tables*. Courier Corporation, 1972.
- [105] N. Singh, "Onsager-machlup theory and work fluctuation theorem for a harmonically driven brownian particle," *Journal of Statistical Physics*, vol. 131, pp. 405–414, 2008.
- [106] U. Fano, "Ionization yield of radiations. ii. the fluctuations of the number of ions," *Physical Review*, vol. 72, no. 1, p. 26, 1947.
- [107] N. Leibovich, A. Dechant, E. Lutz, and E. Barkai, "Aging wiener-khinchin theorem and critical exponents of $1/f$ β noise," *Physical Review E*, vol. 94, no. 5, p. 052130, 2016.
- [108] O. Hirschberg, D. Mukamel, and G. M. Schütz, "Approach to equilibrium of diffusion in a logarithmic potential," *Physical Review E*, vol. 84, no. 4, p. 041111, 2011.
- [109] E. Aghion, D. A. Kessler, and E. Barkai, "From non-normalizable boltzmann-gibbs statistics to infinite-ergodic theory," *Physical review letters*, vol. 122, no. 1, p. 010601, 2019.
- [110] A. Dechant, E. Lutz, D. Kessler, and E. Barkai, "Superaging correlation function and ergodicity breaking for brownian motion in logarithmic potentials," *Physical Review E*, vol. 85, no. 5, p. 051124, 2012.
- [111] E. Barkai, E. Aghion, and D. A. Kessler, "From the area under the besse excursion to anomalous diffusion of cold atoms," *Physical Review X*, vol. 4, no. 2, p. 021036, 2014.
- [112] D. A. Kessler and E. Barkai, "Infinite covariant density for diffusion in logarithmic potentials and optical lattices," *Physical review letters*, vol. 105, no. 12, p. 120602, 2010.
- [113] S. Ray and S. Reuveni, "Diffusion with resetting in a logarithmic potential," *The Journal of chemical physics*, vol. 152, no. 23, p. 234110, 2020.

- [114] A. Bray, "Random walks in logarithmic and power-law potentials, nonuniversal persistence, and vortex dynamics in the two-dimensional xy model," *Physical Review E*, vol. 62, no. 1, p. 103, 2000.
- [115] G. S. Manning, "Limiting Laws and Counterion Condensation in Polyelectrolyte Solutions II. Self-Diffusion of the Small Ions," *J. Chem. Phys.*, vol. 51, no. 3, pp. 934–938, Aug. 1969, publisher: American Institute of Physics.
- [116] R. L. Liboff, "Brownian Motion of Charged Particles in Crossed Electric and Magnetic Fields," *Phys. Rev.*, vol. 141, no. 1, pp. 222–227, Jan. 1966, publisher: American Physical Society.
- [117] J. B. Neto, *Matemática para Físicos com Aplicações*. Vol. I. Livraria da Física, 2010.
- [118] A. Ryabov, M. Dierl, P. Chvosta, M. Einax, and P. Maass, "Work distribution in a time-dependent logarithmic–harmonic potential: exact results and asymptotic analysis," *J. Phys. A: Math. Theor.*, vol. 46, no. 7, p. 075002, Feb. 2013, publisher: IOP Publishing.
- [119] V. Holubec, M. Dierl, M. Einax, P. Maass, P. Chvosta, and A. Ryabov, "Asymptotics of work distribution for a Brownian particle in a time-dependent anharmonic potential," *Phys. Scr.*, vol. T165, p. 014024, Oct. 2015.
- [120] J. Giampaoli, D. Strier, C. Batista, G. Drazer, and H. Wio, "Exact expression for the diffusion propagator in a family of time-dependent anharmonic potentials," *Physical Review E*, vol. 60, no. 3, p. 2540, 1999.
- [121] V. Holubec and A. Ryabov, "Fluctuations in heat engines," *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, vol. 55, no. 1, p. 013001, 2021.
- [122] P. Chvosta, D. Lips, V. Holubec, A. Ryabov, and P. Maass, "Statistics of work performed by optical tweezers with general time-variation of their stiffness," *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, vol. 53, no. 27, p. 275001, 2020.
- [123] G. Verley, M. Esposito, T. Willaert, and C. Van den Broeck, "The unlikely carnot efficiency," *Nature communications*, vol. 5, no. 1, p. 4721, 2014.
- [124] S. K. Manikandan, L. Dabelow, R. Eichhorn, and S. Krishnamurthy, "Efficiency fluctuations in microscopic machines," *Physical review letters*, vol. 122, no. 14, p. 140601, 2019.

- [125] C. Jarzynski and D. K. Wójcik, "Classical and quantum fluctuation theorems for heat exchange," *Physical review letters*, vol. 92, no. 23, p. 230602, 2004.
- [126] D. Yevick, *A First Course in Computational Physics and Object-Oriented Programming with C++ Hardback with CD-ROM*. Cambridge University Press, 2005.
- [127] G. Watson, "A treatise on the theory of bessel functions. sec. ed. cambridge," 1962.
- [128] J. Wei and E. Norman, "Lie algebraic solution of linear differential equations," *Journal of Mathematical Physics*, vol. 4, no. 4, pp. 575–581, 1963.
- [129] A. Dechant, E. Lutz, E. Barkai, and D. Kessler, "Solution of the fokker-planck equation with a logarithmic potential," *Journal of Statistical Physics*, vol. 145, pp. 1524–1545, 2011.