

Mecânica estatística fora do equilíbrio

Gabriel T. Landi

07 de abril de 2015

Colaboradores

◆ USP

- ◆ Mario José de Oliveira.
- ◆ Tânia Tomé
- ◆ Pedro Henrique Guimarães (doutorando)

◆ UFABC

- ◆ Fernando Semião
 - ◆ Roberto Serra
 - ◆ Eduardo Novais
- ◆ Dragi Karevski (Univ. de Lorraine - França)
 - ◆ Mauro Paternostro (Queen's University, Belfast, Reino Unido)

Do micro ao macro

- ◆ No mundo macroscópico, materiais são caracterizados por diferentes propriedades:
 - ◆ Condutividade elétrica de um metal.
 - ◆ Calor específico de um gás.
 - ◆ Viscosidade de um fluido.
 - ◆ Magnetização de um ímã
 - ◆ etc.
- ◆ Uma das questões fundamentais da **física da matéria condensada** é:

*Como explicar propriedades **macroscópicas** a partir de um modelo **microscópico**?*

- ◆ Em geral essa é uma pergunta difícil.
 - ◆ Existe, no entanto, uma exceção: **sistemas em equilíbrio térmico.**

Sistemas em equilíbrio térmico

- ◆ Maxwell, Boltzmann e Gibbs encontraram uma resposta geral no caso de sistemas em equilíbrio térmico:
 - ◆ Suponha que o sistema pode ocupar diferentes estados j .
 - ◆ Suponha que o sistema está em equilíbrio térmico a uma temperatura T .
 - ◆ Então:

$$\text{Probabilidade de encontrar o sistema no estado } j = P_j = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-E_j/k_B T}$$

k_B = constante de Boltzmann

\mathcal{Z} = constante de normalização = função de partição

- ◆ Essa fórmula representa a ponte fundamental entre o **mundo microscópico** e o **mundo macroscópico** (no caso de equilíbrio!).
- ◆ Com ela podemos relacionar propriedades macroscópicas, mensuráveis no laboratório, com características microscópicas das partículas.
- ◆ De acordo com Robert Millikan,

" Gibbs fez para a mecânica estatística e a termodinâmica o que Laplace fez para a mecânica celestial e Maxwell fez para o eletromagnetismo. "

Sistemas em equilíbrio são *atemporais*

- ◆ Não importa como o sistema chegou ao equilíbrio.
 - ◆ Só importa que ele está lá.

Alternativa

- ◆ Resolver as leis de Newton ou a Equação de Schrödinger para 10^{23} partículas!
- ◆ Infinitamente mais complexo pois envolve a *evolução temporal*.

Exemplo: momento magnético do grafeno



Spin-half paramagnetism in graphene induced by point defects

R. R. Nair¹, M. Sepioni¹, I-Ling Tsai¹, O. Lehtinen², J. Keinonen², A. V. Krasheninnikov^{2,3}, T. Thomson¹, A. K. Geim¹ and I. V. Grigorieva^{1*}

- ◆ Um sistema de spin 1/2 em um campo magnético tem energia

$$E(\sigma) = -H \mu \sigma$$

H = campo magnético (em unidades convenientes)

μ = momento magnético (uma constante)

$\sigma = +1$ ou -1

- ◆ Ou seja, esse sistema tem apenas dois estados. Portanto

$$P_{\sigma} = \frac{1}{Z} e^{-E(\sigma)/k_B T}$$

$$P_{+1} = \frac{e^{H\mu/k_B T}}{Z}$$

$$P_{-1} = \frac{e^{-H\mu/k_B T}}{Z}$$

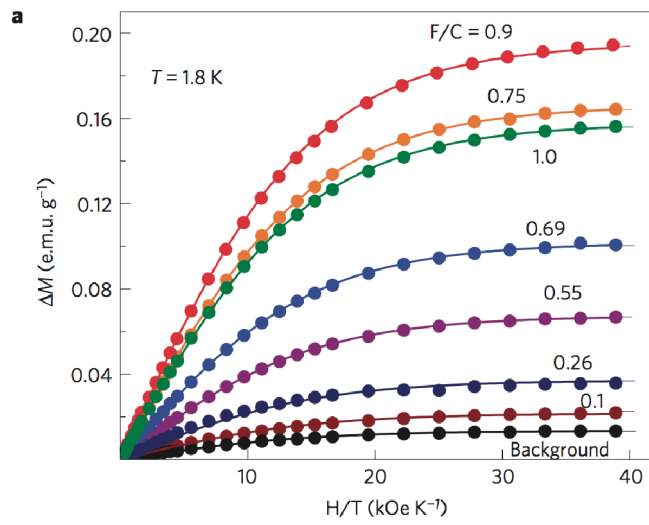
$$Z = e^{H\mu/k_B T} + e^{-H\mu/k_B T}$$

- ◆ Podemos agora calcular a magnetização

$$\langle \sigma \rangle = (+1) P_{+1} + (-1) P_{-1} = \frac{e^{H\mu/k_B T} - e^{-H\mu/k_B T}}{e^{H\mu/k_B T} + e^{-H\mu/k_B T}}$$

$$\therefore \langle \sigma \rangle = \tanh\left(\frac{H \mu}{k_B T}\right)$$

- ◆ A figura abaixo mostra a magnetização em função de H/T para diferentes graus de impureza no grafeno.



◆ A impureza muda somente o momento magnético μ .

“Do micro ao macro”

Exemplo: calor específico do Au

- ◆ Uma vez que sabemos as probabilidades podemos calcular a energia média:

$$U = \sum_{\text{todo } j} E_j P_j$$

- ◆ Da energia média tiramos toda a termodinâmica. Por exemplo, o calor específico:

$$C(T) = \frac{\partial U}{\partial T}$$

- ◆ O calor específico de um metal pode ser calculado com grande precisão.
- ◆ Para isso separamos duas contribuições principais:
 - ◆ Os elétrons de condução: $C(T) \propto T$
 - ◆ As vibrações da rede: $C(T) \propto T^3$
 - ◆ Ou seja,

$$C(T) = aT + bT^3$$

- ◆ (Inclusive sabemos calcular quem são as constantes a e b).
- ◆ Isso significa que C/T deve ser linear em T^2

$$\frac{C}{T} = a + bT^2$$

- ◆ Resultados experimentais:

```
Load["Au.png", 0.6]
```

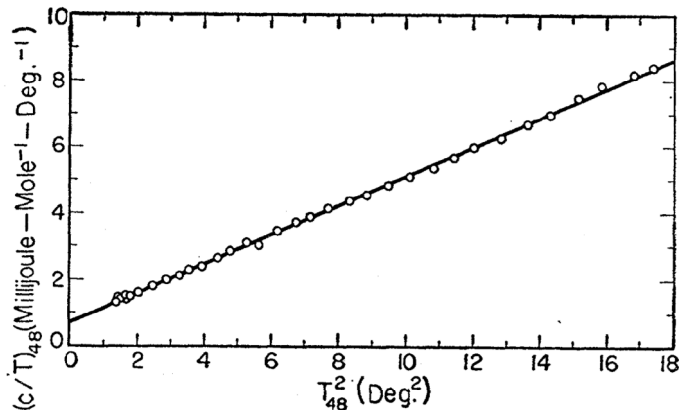


FIG. 7. Atomic heat of gold.

W. S. Corak, *et. al.*, Physical Review, **98** 1699 (1954)

“Do micro ao macro”

Problemas de equilíbrio mais complicados

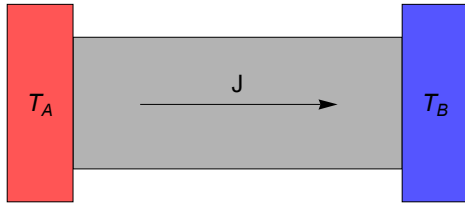
- ◆ A fórmula de Gibbs não resolve *todos* os problemas em equilíbrio.
- ◆ Por exemplo, não conseguimos usá-la para calcular a **transição de um gás para um líquido**.
- ◆ Nós sabemos qual conta devemos fazer:

$$Z = \int \exp\left[-\frac{1}{kT} \sum_{\text{pares}} V(r_{i,j})\right] d^3 r_1 d^3 r_2 \dots d^3 r_N$$

- ◆ Mas ninguém nunca conseguiu fazer essa conta.
- ◆ Isso, no entanto, não surpreende.
 - ◆ A conta é difícil pois a natureza é difícil.
 - ◆ *A matemática reflete a natureza.*
- ◆ O importante é que nós sabemos **qual** conta devemos fazer.
- ◆ Por isso podemos abordar o problema de diferentes maneiras.
 - ◆ Usando técnicas numéricas ("Monte Carlo").
 - ◆ Supondo certas aproximações ("vacas esféricas")
 - ◆ Propondo modelos semelhantes, só que mais simples.
 - ◆ etc.

Sistemas fora do equilíbrio

- ◆ Suponha que um sistema é mantido entre dois reservatórios a temperaturas diferentes.



- ◆ Esse sistema nunca vai chegar em equilíbrio pois o reservatório quente está constantemente transmitindo calor para o reservatório frio.
- ◆ **NESS:** "Non-equilibrium steady-state".
 - ◆ Ele é um "steady-state" pois as coisas não estão mais mudando no tempo.
 - ◆ Mas não é equilíbrio.

Quais as leis que regem sistemas fora do equilíbrio?

Qual o análogo da fórmula de Gibbs para sistemas fora do equilíbrio?

Quais as leis que regem sistemas fora do equilíbrio?

Qual o análogo da fórmula de Gibbs para sistemas fora do equilíbrio?

Não sabemos!

- ◆ Se queremos resolver um problema fora do equilíbrio, somos obrigados a usar o método “*Brute Force*”.
- ◆ Ou seja, resolver as leis de Newton ou a equação de Schrödinger.
- ◆ Qualquer problema fora do equilíbrio acaba sendo infinitamente mais complicado.

Estamos interessados em algo atemporal, mas para estudá-lo precisamos incluir toda a dinâmica!

- ◆ Imagine se cada vez que quiséssemos lançar um satélite em órbita, tivéssemos que dar uma volta em Marte primeiro.

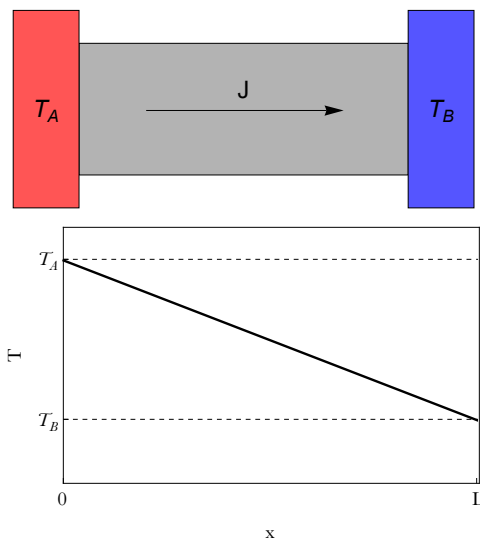
Lei de Fourier da condução do calor

- ◆ Deixe-me mostrar um exemplo de como essa questão se enquadra no problema “do micro ao macro”.
- ◆ A lei de Fourier é uma lei fenomenológica que descreve o fluxo de calor em um material.

$$\mathcal{J} = -\kappa \frac{dT}{dx}$$

κ = condutividade térmica

- ◆ Ou seja, o fluxo é proporcional ao gradiente de temperatura.
- ◆ No caso de um sistema submetido a dois reservatórios, essa lei prevê um perfil linear de temperaturas:



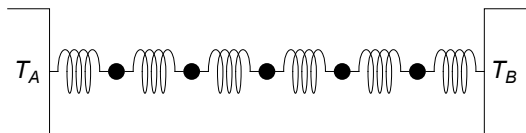
Pergunta: como calcular κ a partir de um modelo microscópico?

“Do micro ao macro”... em sistemas fora do equilíbrio.

Cadeia harmônica

- ◆ O modelo mais simples para um sólido é a cadeia harmônica.
Rieder, Lebotwitz e Lieb, *J. Math. Phys.* **8** 1073 (1967)

- ◆ *L* bolas ligadas por molas



- ◆ Sabemos que esse modelo é bom pois já utilizamos ele no cálculo do calor específico do Au.
 - ◆ E lá funcionou muito bem!
- ◆ As partículas no meio da cadeia obedecem a lei de Newton

$$m \frac{dv_i}{dt} = F_i = k(x_{i+1} - 2x_i + x_{i-1}), \quad i = 2, 3, \dots, L-1$$

- ◆ As partículas nas extremidades estão ligadas a banhos térmicos.
- ◆ Descrevemos isso usando a **equação de Langevin**:

$$m \frac{dv_1}{dt} = F_1 - \gamma v_1 + \sqrt{2\gamma T_A} \xi_1(t)$$

$$m \frac{dv_L}{dt} = F_L - \gamma v_L + \sqrt{2\gamma T_B} \xi_L(t)$$

Azul = atrito.

Vermelho = ruído estocástico.

Grandezas calculadas

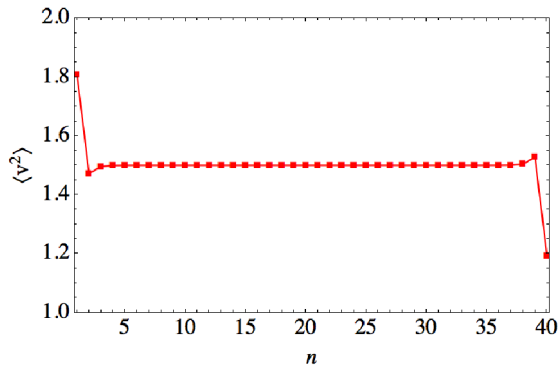
- ◆ Simulamos este sistema para diferentes tamanhos *L*.
- ◆ Calculamos tanto a condutividade térmica κ quanto a temperatura em cada sítio

$$\frac{1}{2} m \langle v_i^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T_i$$

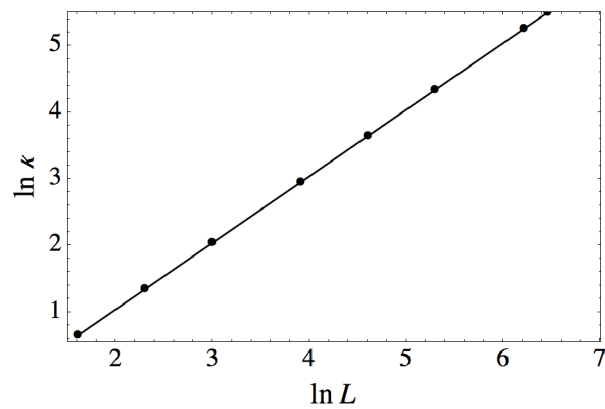
Cadeia harmônica: resultados

A cadeia harmônica não obedece a lei de Fourier

- ◆ O perfil de temperaturas não é linear. Ele é maluco!



- ◆ E a condutividade térmica aumenta linearmente com o tamanho



- ◆ Limite termodinâmico $L \rightarrow \infty \implies \kappa \rightarrow \infty$
- ◆ O sistema tem uma condutividade térmica infinita.

Discussão

- ◆ É muito frustrante que esse sistema não obedece a lei de Fourier.
- ◆ Todos os ingredientes estão presentes:
 - ◆ Sabemos que o cristal pode ser aproximado por bolas ligadas por molas.
 - ◇ Funciona no caso do calor específico.
 - ◆ Sabemos que a equação de Langevin descreve de forma adequada o contato de um sistema com um banho térmico.
- ◆ Deveria funcionar!

- ◆ O problema não é a equação de Langevin:
 - ◆ Outros formalismos de acoplamento com o reservatório levam ao mesmo problema.
- ◆ O problema não é o tipo de potencial harmônico utilizado.
 - ◆ Se usamos um potencial anarmônico temos o mesmo problema.
- ◆ O problema não é o tratamento clássico.
 - ◆ Se resolvemos o mesmo problema usando a mecânica quântica, obtemos o mesmo resultado.
- ◆ *O problema parece ser uma falta de "disordem" no sistema*
 - ◆ *Os pacotes de energia estão se propagando com muita facilidade!*
- ◆ Detalhe: se considerássemos um sistema 3D muito muito grande, com um potencial muito muito realista, é provável que funcione.
 - ◆ Mas esse problema é muito difícil de ser tratado e não temos como saber.
 - ◆ Essa é a desvantagem de não se ter uma "fórmula de Gibbs" para o problema.

Uma possível solução

- ◆ Vamos introduzir um ingrediente adicional no problema: um novo ruído estocástico.

Aleatoriamente invertemos a velocidade de cada partícula com taxa λ

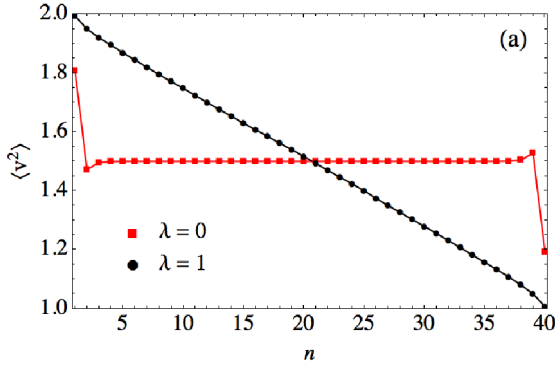
$$v_i \longrightarrow -v_i$$

- ◆ Idéia: devemos incluir a interação do sistema com outros graus de liberdade (elétrons, spins, etc.)
- ◆ λ mede a intensidade desse ruído (isso é parecido com o modelo de Drude!).
- ◆ Note: esse ruído conserva a energia total do sistema pois $E = \frac{1}{2} mv^2$.
 - ◆ Portanto não estamos introduzindo nem extraindo energia do sistema.
 - ◆ Apenas os banhos fazem isso.

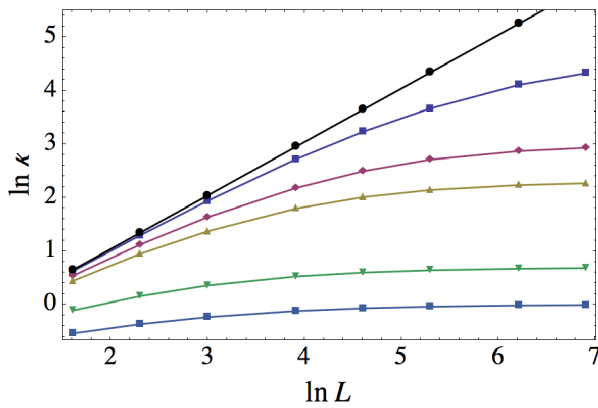
Resultados

- ◆ A inclusão desse ruído torna o perfil de temperaturas linear.

load[dir <> "Perfil2.png", 0.5]



- ◆ e leva a uma condutividade térmica finita



- ◆ Podemos resolver esse problema exatamente mediante certas aproximações.

- ◆ O resultado é

$$\kappa = \frac{cL}{g + \lambda L}$$

- ◆ Quando $L \rightarrow \infty$

$$\kappa \approx \frac{cL}{\lambda L} = \frac{c}{\lambda}$$

- ◆ Excessão: se $\lambda = 0$. Neste caso

$$\kappa = \frac{cL}{g} \rightarrow \infty$$

- ◆ Ou seja: a condutividade térmica é finita, contanto que $\lambda \neq 0$.

- ◆ Não importa quão pequeno seja esse ruído.

- ◆ Enquanto $\lambda \neq 0$, obtemos a lei de Fourier no limite termodinâmico.

G.T. Landi and M. J. de Oliveira, *Phys. Rev. E*, **87** 052126 (2013)

G.T. Landi and M. J. de Oliveira, *Phys. Rev. E*, **89** 022105 (2014)

P. H. Guimarães, G. T. Landi e M. J. de Oliveira, *submetido ao Phys. Rev. E* (2015).

Aplicações em magnônica (spintrônica)

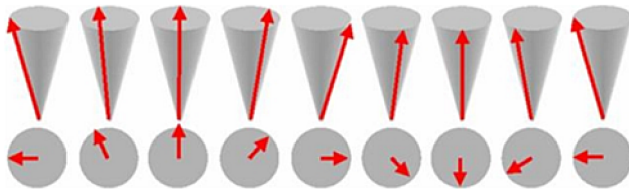
- ◆ Fato curioso: todos os dispositivos eletrônicos que possuímos são baseados em um único princípio:
 - ◆ Os elétrons andam para lá e para cá dependendo da voltagem aplicada.
- ◆ Spintrônica é uma proposta de se usar, além da carga do elétron, o seu *spin*.
- ◆ Esta é uma das áreas mais ativas em matéria condensada atualmente.
- ◆ No entanto, temos que distinguir entre duas situações.

1. Correntes elétricas spin-polarizadas

- ◆ Neste caso os elétrons andam pelo material, mas com uma componente de spin bem definida.
- ◆ Isso ocorre naturalmente se você conduz um elétron por um material magnetizado.

2. Correntes de spin puras (**magnônica**).

- ◆ Neste caso não há elétrons andando.
- ◆ Apenas ondas de spin se propagando.



- ◆ Assim como ondas acústicas são quantizadas (fônons), ondas de spin também. O quantum de uma onda de spin se chama magnon.
- ◆ Magnons não possuem dissipação (efeito Joule) pois não existe nenhum objeto físico se propagando.
- ◆ Para não misturar as coisas, as pessoas chama “correntes elétricas spin-polarizadas” de spintrônica e “magnons” de magnônica.
 - ◆ Mas ainda hoje é comum misturar as coisas.
- ◆ A primeira “proof-of-principle demonstration” de um transistor puramente magnônico foi proposta recentemente.

Load["magnon_transistor.png", 0.7]

nature
COMMUNICATIONS

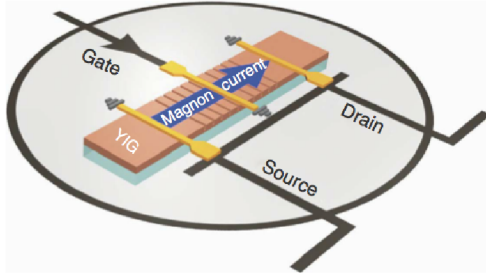
ARTICLE
Received 16 May 2013 | Accepted 15 Jul 2014 | Published 21 Aug 2014
DOI: 10.1038/ncomms5700 OPEN

Magnon transistor for all-magnon data processing
Andrii V. Chumak¹, Alexander A. Serga¹ & Burkard Hillebrands¹

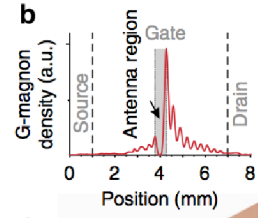
Load["magnon_transistor2.png", 0.8]

a

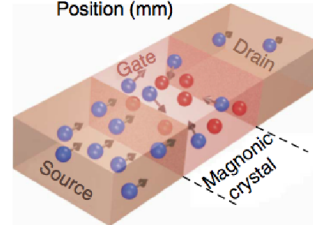
Magnon transistor scheme



b



c



Descrição quântica de um sistema magnônico

- ◆ Um Hamiltoniano típico descrevendo um cristal magnônico é

$$H = \sum_{i=1}^L h_i \sigma_i^z + \sum_{i=1}^{L-1} (\sigma_i^x \sigma_{i+1}^x + \sigma_i^y \sigma_{i+1}^y + \Delta \sigma_i^z \sigma_{i+1}^z)$$

- ◆ Podemos modelar os **injetores** e **receptores** de magnons usando **dissipadores de Lindblad**.

$$\frac{d\rho}{dt} = -i[H, \rho] + D_L(\rho) + D_R(\rho)$$

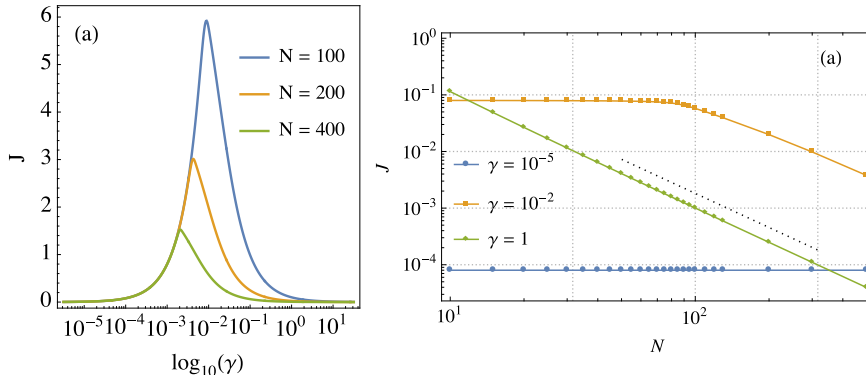
- ◆ A **corrente de spin** é definida como:

$$\frac{d\langle \sigma_i^z \rangle}{dt} = J_{i-1} - J_i$$

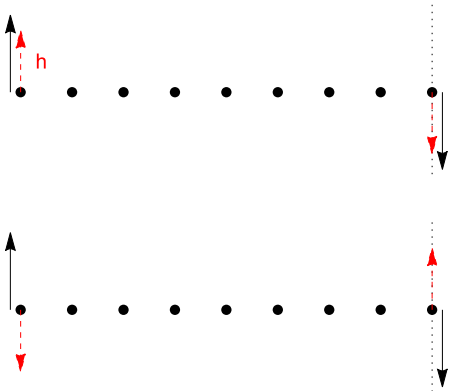
- ◆ Em general a solução destes sistemas quânticos é extremamente difícil.
 - ◆ Em geral onsequimos resolver exatamente para uma cadeia com no máximo 4 spins!
- ◆ Simulações numéricas também são em geral muito difíceis.
 - ◆ Em geral não passamos de 10 spins!
- ◆ O nosso caso foi uma excessão interessante.
- ◆ É possível encontrar uma solução exata para este problema, usando uma técnica chamada de **matrix product states**.
- ◆ Consequentemente, fomos capazes de resolver este problema exatamente para qualquer tamanho de spin.

Resultados

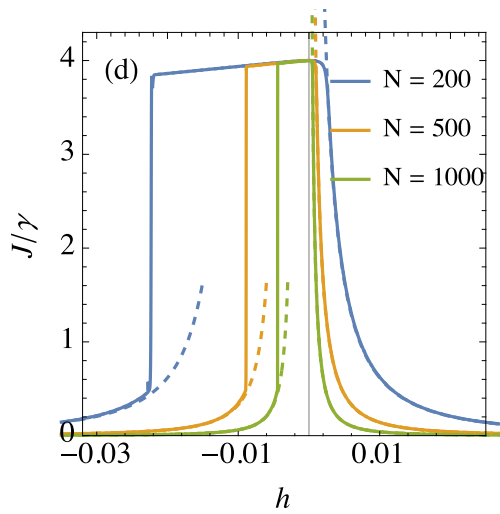
- ◆ A figura abaixo mostra a corrente de spin em função da taxa de injeção de magnons γ e do tamanho do sistema N (sem campo magnético)



- ◆ Note que há uma transição entre um regime de fluxo *balístico*, onde J não depende de N , para um regime *sub-difusivo* onde $J \propto 1/N^2$.
 - ◆ Isso está relacionado com as colisões entre magnons.
- ◆ Conseguimos também resolver o problema aplicando campos apenas nas bordas:



- ◆ Neste caso obtemos um resultado muito interessante:



- ◆ O fluxo em função do campo apresenta uma transição descontínua.
- ◆ Motivo: campos suficientemente intensos aprisionam os magnons dentro da cadeia, levando ao regime sub-difusivo onde as colisões entre magnons são intensas.
- ◆ Portanto, este sistema pode ser usado como uma porta-lógica magnônica.
 - ◆ Quanto mais abrupta for a diferença entre 0 e 1, mais eficiente será o dispositivo.
 - ◆ Portanto este dispositivo seria *extremamente* eficiente!

G. T. Landi, E. Novais, M. J. de Oliveira e D. Karevski, *Phys. Rev. E* **90** 042142 (2014)

G. T. Landi e D. Karevski, *submetido ao Phys. Rev. Lett.* (2015).

Produção de entropia

- ◆ Mudando de assunto...
- ◆ Como caracterizar um sistema fora do equilíbrio?
- ◆ A chave está na **entropia**.
- ◆ Quando um sistema sofre um processo *reversível* a mudança na entropia do sistema é

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} := \phi \quad (\text{Processos reversíveis})$$

- ◆ Quando o processo é feito de forma irreversível a entropia será maior que este valor:

$$\Delta S \geq \phi \quad (\text{Processos irreversíveis})$$

- ◆ Ou seja, entropia foi *produzida* devido à *irreversibilidade*.
- ◆ O excesso é chamado de **produção de entropia**:

$$\sigma = \Delta S - \phi \geq 0$$

- ◆ Essa fórmula foi escrita no paper original do Clausius (que foi quem introduziu o conceito de entropia) em 1867.
- ◆ Ou seja

$$\Delta S = \sigma + \phi$$

- ◆ Ou seja, a variação total da entropia tem duas contribuições:
 - ◆ O fluxo de entropia do ambiente para o sistema.
 - ◆ A entropia produzida no sistema.

Produção de entropia no NESS

- ◆ Considere um sistema que é mantido constantemente fora do equilíbrio.
- ◆ Então haverá uma produção constante de entropia.
- ◆ Podemos escrever

$$\frac{\Delta S}{\Delta t} = \frac{\sigma}{\Delta t} + \frac{\phi}{\Delta t}$$

- ◆ No limite $\Delta t \rightarrow 0$ definimos então

$$\frac{dS}{dt} = \Sigma + \Phi$$

Σ = taxa de produção de entropia ("entropia produzida por segundo").

- ◆ No NESS a entropia total não vai mudar no tempo:

$$\frac{dS}{dt} = 0 \implies \Sigma = -\Phi \geq 0$$

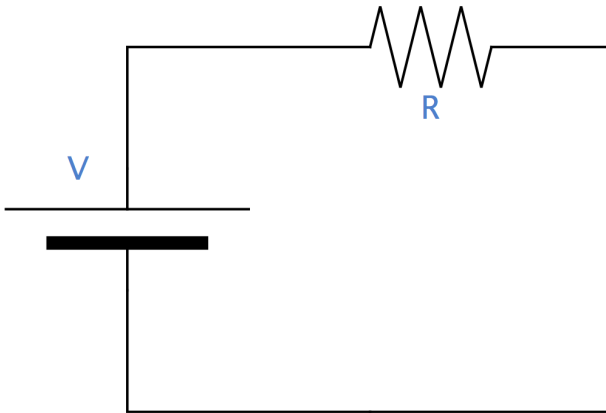
- ◆ Ou seja: toda a entropia produzida é despejada no ambiente.
- ◆ Note que isso não é equilíbrio! Isso é o NESS.

$$\text{Equilíbrio} \iff \Sigma = 0$$

- ◆ Exemplo: no caso do fluxo de calor entre dois banhos

$$\Sigma = J \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right)$$

Exemplo: resistor e bateria

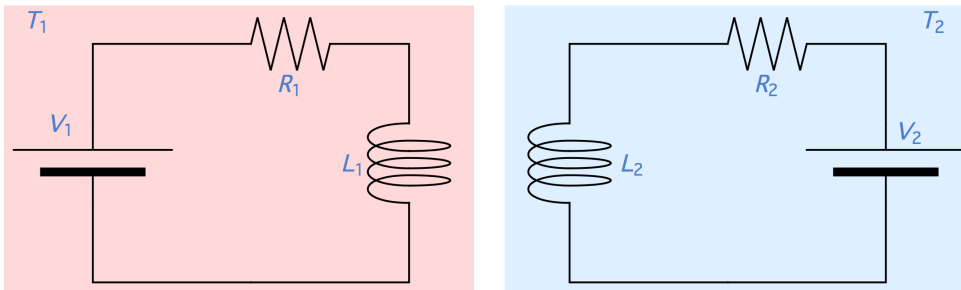


- ◆ Esse simples sistema configura um NESS:
 - ◆ A bateria está constantemente passando corrente pelo circuito.
 - ◆ E o resistor está constantemente dissipando calor para o ambiente.
- ◆ Neste caso a taxa de produção de entropia no NESS será

$$\Sigma = \frac{V^2}{RT} = \frac{P}{T} = \frac{\text{Potência}}{\text{Temperatura}}$$

$$P = VI = \frac{V^2}{R} \quad \text{pois } V = RI$$

Exemplo: dois circuitos RL acoplados



- ◆ Eu achei essa idéia bem interessante:
 - ◆ Esses dois circuitos estão acoplados "pelo ar".
 - ◆ O campo magnético gerado no indutor 1 afeta o indutor 2 pela indutância mútua.
- ◆ Portanto, há um fluxo de entropia de um circuito para o outro.
- ◆ A taxa de produção de entropia neste caso é

$$\Sigma = \frac{V_1^2}{R_1 T_1} + \frac{V_2^2}{R_2 T_2} + \frac{m^2 R_1 R_2}{(L_1 L_2 - m^2)(L_2 R_1 + L_1 R_2)} \frac{(T_1 - T_2)^2}{T_1 T_2}$$

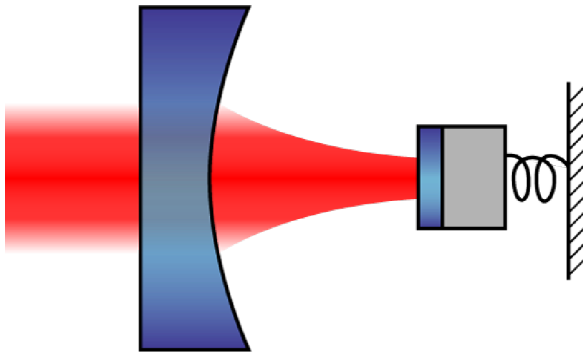
$m = \text{indutância mútua}$

- ◆ Vemos que há 3 contribuições:
 - ◆ Um termo para cada bateria.
 - ◆ E um termo devido ao fluxo de calor de um circuito para o outro
 - ◇ Note como esse termo depende de $(T_1 - T_2)^2$

G. T. Landi, T. Tomé e M. J. de Oliveira, *J. Phys. A.: Math. Theor.* **46** (2013) 395001

Exemplo: oscilador opto-mecânico

- ◆ Uma cavidade optomecânica (interferômetro de Fabry-Perot) consiste em um espelho fixo e outro ligado a um oscilador.
- ◆ O sistema é irradiado com um laser, que portanto interage com o oscilador.
- ◆ **Objetivo:** estudar a relação entre a radiação e o meio mecânico.



- ◆ A produção de entropia no NESS desse sistema se deve à presença do laser, que constantemente fornece energia.
- ◆ Existem dois canais de dissipação de energia:
 - ◆ O próprio canal ótico por onde o laser incide.
 - ◆ O banho térmico do oscilador, que dissipa energia por atrito.
- ◆ A taxa de produção de entropia no NESS lê-se (não se preocupe com o significado dos parâmetros):

$$\Sigma = \frac{4 \mathcal{E}^2}{\kappa} + \frac{\gamma G^2 \mathcal{E}^2}{\omega^2 [2 n(T) + 1] (\Delta^2 + \kappa^2)}$$

Azul = dissipação do laser (intensidade \mathcal{E}) no próprio canal ótico.

Vermelho = dissipação do laser no banho térmico do oscilador.

- ◆ No entanto, há uma terceira contribuição à produção de entropia, que advém das *flutuações quânticas*.

$$\Sigma_{\text{quant.}} = \frac{G^2 \kappa (\Delta^2 + \kappa^2)}{2 \Delta [\omega (\Delta^2 + \kappa^2) - \Delta G^2]}$$

G. T. Landi, F. L. Semião e M. Paternostro, *em preparação* (2015)

Teoremas de flutuação

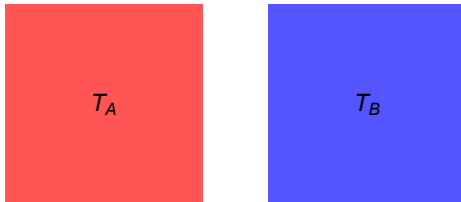
- ◆ Não sabemos as leis que regem sistemas fora do equilíbrio.
- ◆ Mas nas últimas 2 décadas descobrimos que a produção de entropia satisfaz relações interessantes.
- ◆ Idéia: na nossa discussão anterior, Σ era o *valor médio* da produção de entropia.
- ◆ Na realidade, a produção de entropia é uma grandeza
- ◆ Essas relações interpretam a produção de entropia como uma grandeza aleatória.
 - ◆ Ou seja, existe uma probabilidade $P(\Sigma)$ de observar uma certa produção de entropia.
- ◆ Neste caso temos relações do tipo:

$$\frac{P(\Sigma)}{P(-\Sigma)} = e^{\Sigma}$$

- ◆ Esse tipo de relação é conhecido como **teorema de flutuação**.

Segunda lei da termodinâmica

- ◆ Considere dois sistemas preparados a temperaturas diferentes:



- ◆ Se colocamos os dois sistemas em contato, calor vai fluir do sistema mais quente para o mais frio.
- ◆ Essa é a segunda lei da termodinâmica na formulação de Clausius:
O calor sempre flui do quente para o frio.
- ◆ Esse fluxo de calor vai continuar até os dois sistemas entrem em equilíbrio térmico numa nova temperatura.
- ◆ No entanto, isso só será verdade se o “sistema” for um objeto grande.
 - ◆ A segunda lei só é definida para sistemas **macroscópicos**.

Mas e sistemas microscópicos?

- ◆ Imagine o que acontece se cada um dos seus sistemas forem compostos por um único átomo...
 - ◆ Nesse caso a transferência de energia está sujeita à *aleatoriedade* do movimento das partículas.
 - ◆ Pode ser que a energia flua do mais quente para o mais frio.
 - ◆ Mas também pode ocorrer de, na hora que você realizou o experimento, a partícula mais fria estar num estado um pouco mais agitado e dar um chute na partícula mais quente.
 - ◇ Nesse caso o calor vai fluir do frio para o quente.
- ◆ Se quisermos lidar com situações microscópicas devemos pensar em termos probabilísticos.
 - ◆ Definimos $P(Q)$ como a probabilidade de que, após um tempo t , um certo calor Q tenha fluído entre os dois sistemas.
 - ◆ Ou seja, devemos pensar em repetir o mesmo experimento diversas vezes e analisar a estatística do calor que flui em cada realização.

Teoria de flutuação de Jarzynski-Wójcik

C. Jarzynski, D. Wójcik, *Phys Rev Lett.* **92**, 230602 (2004)

- ◆ A probabilidade $P_f(Q)$ satisfaz um teorema de flutuação:

$$\frac{P(Q)}{P(-Q)} = e^{\Delta\beta Q}, \quad \Delta\beta = \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B}$$

- ◆ Ou seja, é exponencialmente mais provável que o calor vá fluir na direção correta.
- ◆ Do teorema de flutuação segue a igualdade de Jarzynski:

$$\langle e^{-\Delta\beta Q} \rangle = \int e^{-\Delta\beta Q} P(Q) dQ = \int e^{-\Delta\beta Q} e^{\Delta\beta Q} P(-Q) dQ$$

$$\therefore \langle e^{-\Delta\beta Q} \rangle = 1$$

- ◆ Nós gostamos de chamar isso de uma *igualdade* pois na termodinâmica ocorrem muitas *desigualdades*.
 - ◆ É surpreendente que neste caso tenhamos uma igualdade.
- ◆ É possível demonstrar dessa equação que

$$\langle Q \rangle \geq 0$$

- ◆ Isso corresponde a uma modificação da segunda lei, que é válida também para sistemas microscópicos:

Em média, o calor flui do quente para o frio

Sobre os teoremas de flutuação

- ◆ Os teoremas de flutuação são lindos.
- ◆ Eles refletem uma *simetria da natureza* relacionada com irreversibilidade e a flecha do tempo.
- ◆ E eles servem para generalizar a termodinâmica para sistemas microscópicos.
- ◆ Eu acredito que daqui a 50 ou 100 anos, todos os livros de termodinâmica vão conter os teoremas de flutuação.
- ◆ Mas note: ele ainda não resolve o nosso problema original.
 - ◆ Os teoremas de flutuação *não correspondem* a generalização da fórmula de Gibbs para sistemas fora do equilíbrio.
- ◆ Portanto podemos perguntar: eles são úteis?
 - ◆ A resposta para isso é a mesma dada por Faraday quando perguntado a mesma coisa sobre a sua recém-descoberta lei:
 - ◆ “Bebês são úteis? Para que servem os bebês?”

Conclusões

- ◆ **Do micro ao macro:** objetivo fundamental da física da matéria condensada
- ◆ Sistemas em equilíbrio térmico:
 - ◆ Use a fórmula de Gibbs $P_j = \frac{1}{Z} e^{-E_j/kT}$
 - ◆ Ela é incrível!
- ◆ Sistemas fora de equilíbrio: $\infty \times$ mais complicado.
 - ◆ Temos que resolver o problema “do zero”.
- ◆ Produção de entropia = conceito útil para caracterizar sistemas fora do equilíbrio.
- ◆ Teoremas de flutuação:
 - ◆ Um grande passo.
 - ◆ Lindos, mas úteis?

Funções auxiliares

```
(*Show[Import["", "Image", ImageSize -> 600]]*)

SetDirectory[NotebookDirectory[]];
<< "LinLib.wl";
<< "CustomTicks`";
load[filename_, size_] := Show[Import[filename], ImageSize -> Scaled[size]];

SetOptions[Plot, Frame -> True, Axes -> False,
  BaseStyle -> 20, ImageSize -> 400, PlotStyle -> {Black}];

SetOptions[InputNotebook[],
  DefaultNewCellStyle -> "Item",
  ShowCellLabel -> "False",
  CellGrouping -> Manual,
  FontFamily -> "Times",
  DefaultNewCellStyle -> {"Text", FontFamily -> "Times"},
  BaseStyle -> {FontFamily -> "Times"},
  MultiLetterItalics -> False,
  SingleLetterItalics -> Automatic
]
```