

Processos estocásticos e  
Mecânica estatística fora  
do equilíbrio

*Gabriel T. Landi*

# Nanopartículas magnéticas

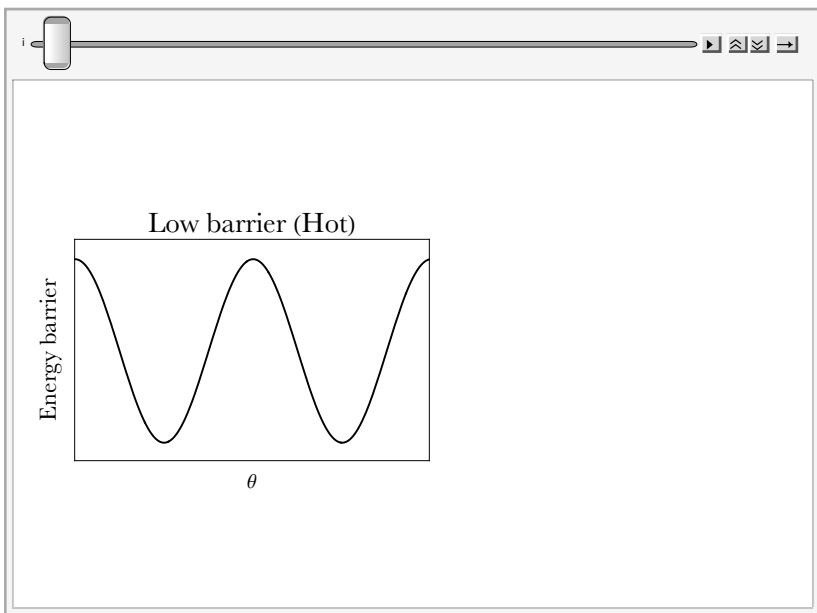
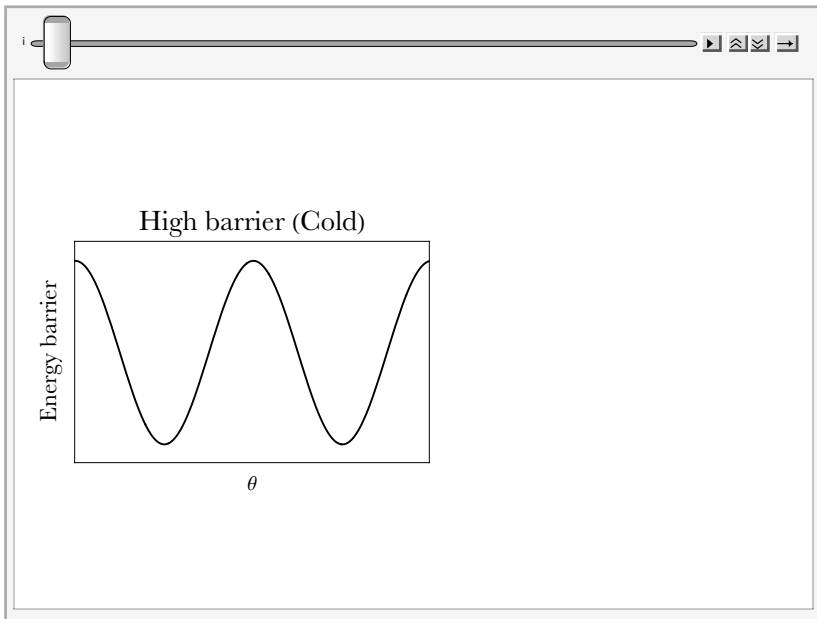
**Onde tudo começou:** entender as propriedades de NPs magnéticas.

Tamanho reduzido → monodomínio magnético.

- ◆ Simplificação enorme em relação ao bulk.

Tamanho reduzido → dependência *essencial* com a **temperatura**.

- ◆ Não faz sentido falar em NPs sem falar em temperatura.



É importante diferenciar entre a rotação *física* da partícula (Brown) e a rotação do momento magnético (Néel).

```

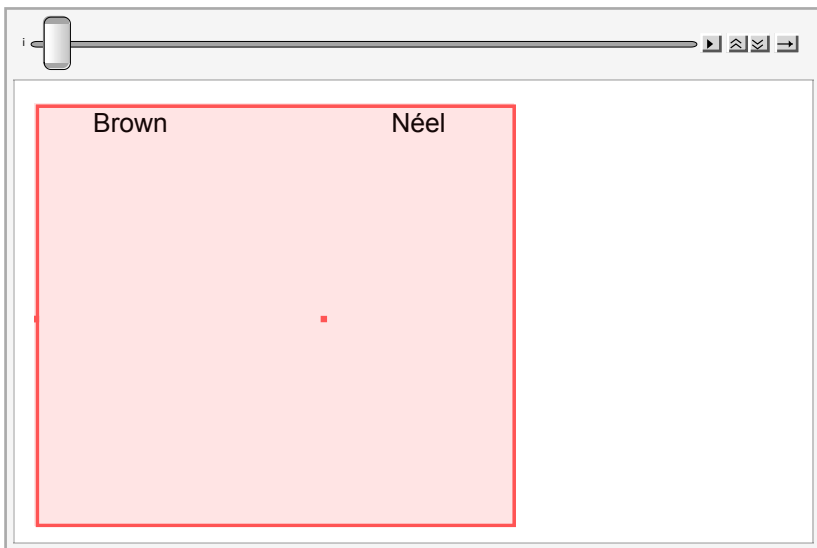
gC = Circle[{0, 0}, {0.6, 1}];
gA = Arrow[{{0, -0.4}, {0, 0.6}}];
gA2 = Arrow[{{0, -1.4}, {0, 1.6}}];

Animate[
  Graphics[
    {
      Text[Style["Brown", 22], {0, 2.}],
      Text[Style["Néel", 22], {3, 2.}],

      Arrowheads[0.1],
      Rotate[{gC, gA}, OW1[[1, i]],

      Translate[gC, {3, 0}],
      Red,
      Rotate[Translate[gA2, {3, 0}], OW1[[2, i]]
    ],
    ImageSize -> 400,
    PlotRange -> {{-1, 4}, {-2.2, 2.2}}
  ],
  {i, 1, Length@OW1[[1]], 10},
  DefaultDuration -> 100,
  AnimationRunning -> False
]

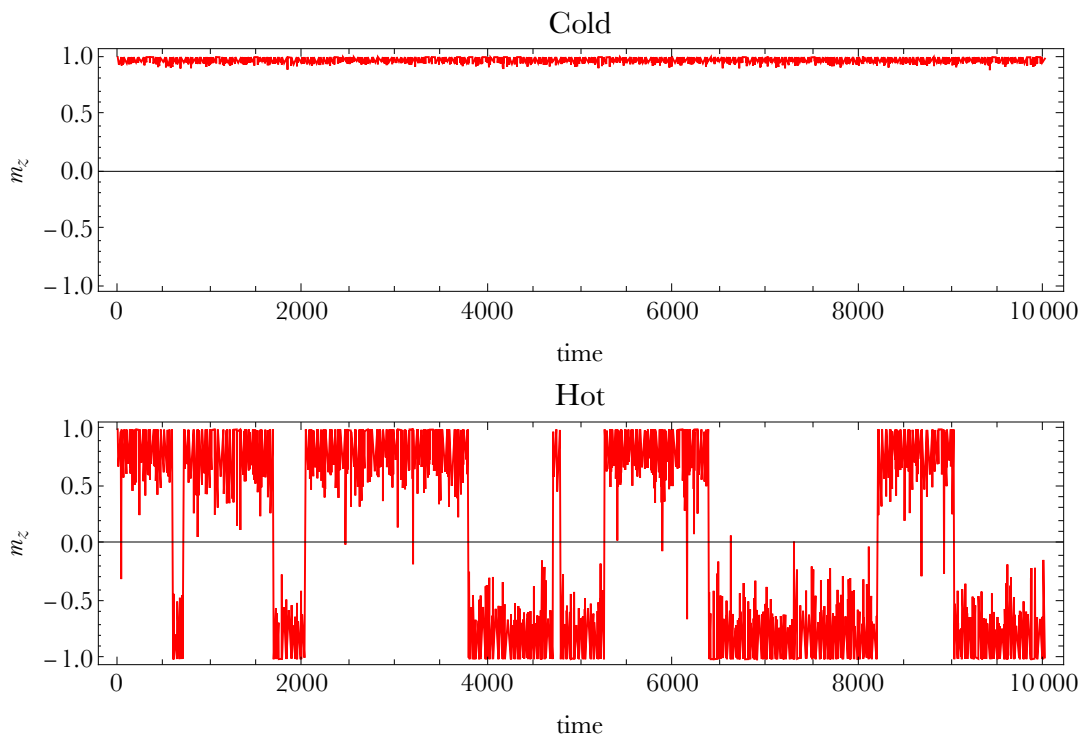
```



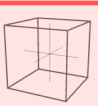
Na prática Néel é o mais importante

- ◆ Brown só é importante em partículas grandes (> 50 nm)
- ◆ Brown é bloqueado se a partícula está embebida em um sólido ou pó ou dentro de uma célula.

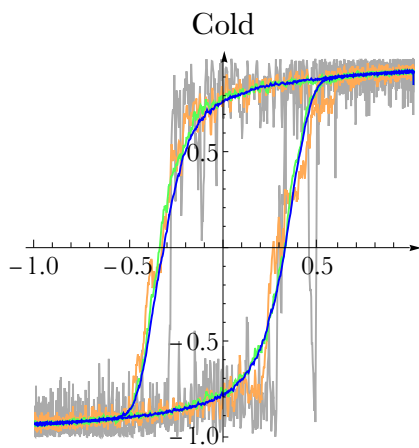
Outros exemplos:



Slider control interface with a red-bordered input field containing the following Mathematica code:

```
Show[, ListPointPlot3D[FDS[1 ;; 416608 ;; 200, {3, 4, 5}], PlotStyle -> Red]]
```

Curva de histerese: o que medimos é uma média da resposta de diversas partículas



## Descrição teórica

Aleatoriedade + tempo = **processos estocásticos**

- ◆ Movimento browniano, Eq. de Langevin, Difusão (modelo de Drude!)
- ◆ Equação mestra.
- ◆ Processo de Markov.
- ◆ Equação de Lindblad (caso quântico)
- ◆ etc.

O modelo básico para descrever esses sistemas foi desenvolvido por W. Brown (outro Brown) em 1963.

- ◆ Equação de Landau-Lifshitz-Gilbert (mesma usada para descrever magnetismo em bulk).
- ◆ + ruído aleatório “tipo” Langevin.

$$\frac{d\mathbf{m}}{dt} = -\gamma \mathbf{m} \times [\mathbf{H} + \boldsymbol{\eta}(t)] - \frac{\gamma\alpha}{M_S} \mathbf{m} \times \{\mathbf{m} \times [\mathbf{H} + \boldsymbol{\eta}(t)]\}$$

## Onde eu entro nisso tudo

---

Comecei a trabalhar nesta área em 2011 durante o meu doutorado.

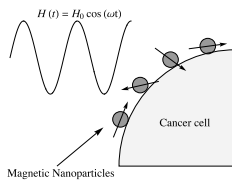
- ◆ Inicialmente meu interesse era mais fundamental.
  - ◆ Histerese dinâmica
  - ◆ Não-linearidade

G. T. Landi, *JMMM* (2012) **324**, 466

G. T. Landi, *JAP* (2012) **111**, 043901

G. T. Landi and A. D. Santos, *JAP* (2012) **111**, 07D121

- ◆ Em seguida passei a estudar aplicações em magneto-hipertermia.



G. T. Landi and A. F. Bakuzis, *JAP* (2012) **111**, 083915

E. L. Verde, *et. al.*, *JAP* (2012) **111**, 123902

E. L. Verde, *et. al.*, *AIP Advances* (2012) **2**, 032120

G. T. Landi, *JMMM* (2012) **326**, 14

### *The 5 D's of dodge ball:*

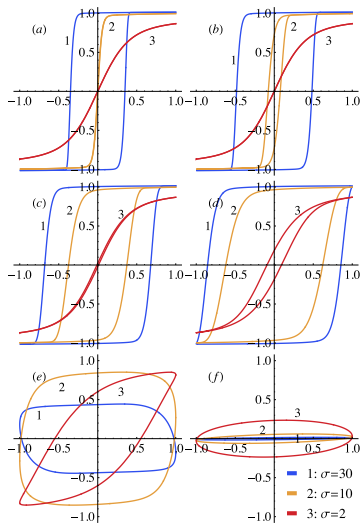
- ◆ Dodge
- ◆ Duck
- ◆ Dip
- ◆ Dive
- ◆ Dodge

### *The 4 D's of magnetic nanoparticles*

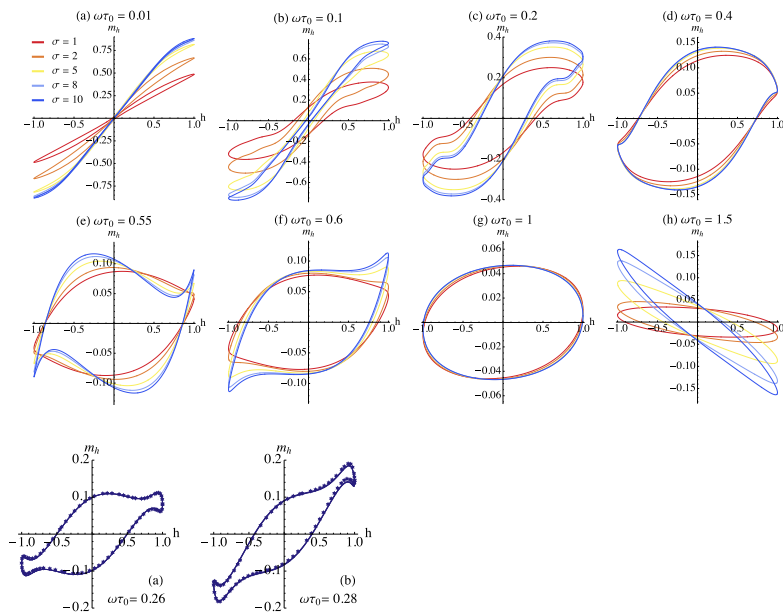
- ◆ Distributions.
- ◆ Dipolar.
- ◆ Distributions.
- ◆ Dipolar.

## Dinâmica não-linear: histerese dinâmica

Relação entre temperatura, anisotropia e frequência do campo aplicado



Efeitos não-lineares perto da ressonância ferromagnética



Interessantes, mas nunca serão observados: muito sensíveis à distribuições de tamanho, etc. (exemplo abaixo)

## Hipertermia

Área da curva de histerese  $\times$  frequência do campo = Potência dissipada pela partícula (“SAR” ou “SPL”)

**Objetivo:** maximizar a potência dissipada (saída) sem aumentar a potência do campo AC (entrada).

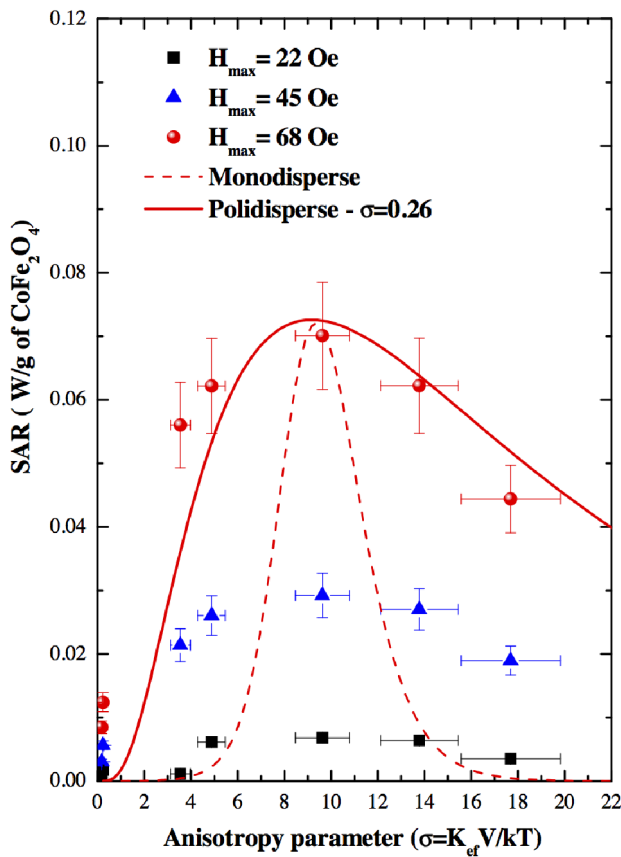
◆ Caso contrário você “frita” o paciente.

*Resposta linear*

Quando o campo magnético é baixo, a resposta é linear e podemos prever teoricamente o comportamento da SAR

Exemplo: NPs de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

```
load["SAR_Experimental.png", 0.6]
```



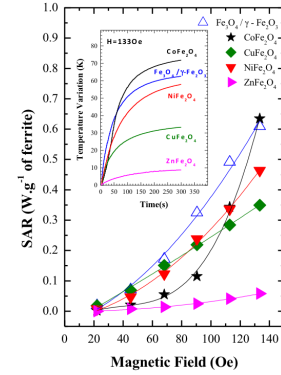
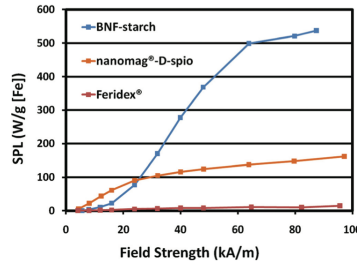
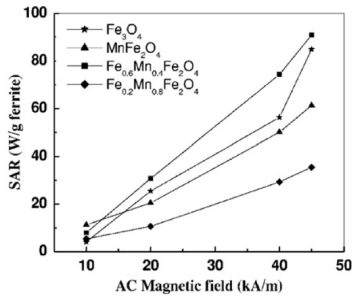
E. L. Verde, *et. al.*, *JAP* (2012) **111**, 123902

*Resposta não-linear*

A SAR *sempre* cresce com  $H_0$ .

O difícil é prever *como*.



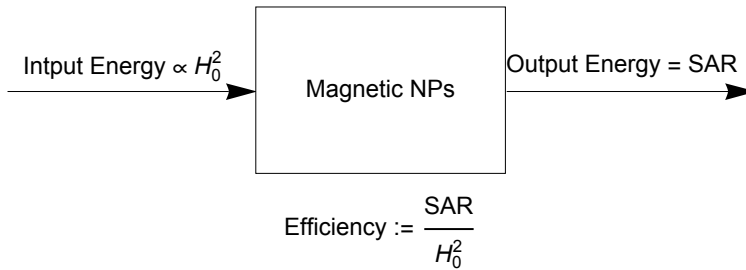


I. Sharifi, H. Shokrollahi and S. Amiri, JMMM 324 (2012)

D. E. Bordelon, et. al. JAP 109 (2011) E. L. Verde, et. al. AIP Advances 2 (2012)

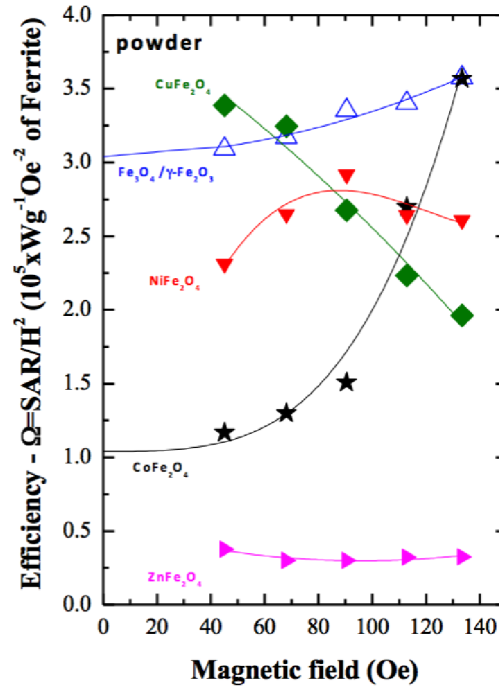
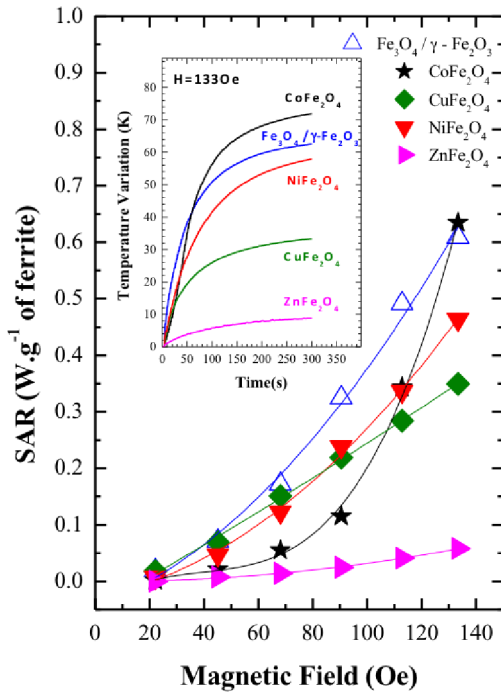
G. T. Landi and A. F. Bakuzis, JAP (2012) **111**, 083915

### Hipertermia como uma máquina térmica



Não é a eficiência em matar células cancerígenas.  
É a eficiência em converter energia.

```
Row[{
  img4 = load["SAR_H_4.png", 0.44],
  Spacer[20],
  load["Efficiency_Experimental.png", 0.44]
}]
```



E. L. Verde, *et. al.*, *AIP Advances* (2012) **2**, 032120

Agora as curvas sobem ou descem.

**Explicação física:**

- ◆ Sobem quando as partículas são magneticamente duras.
- ◆ Descem quando as partículas são magneticamente moles.
  - ◆ Duro e mole é um conceito relativo (!)
  - ◆ Depende da frequência do campo aplicado.

$$KV = -k_B T \ln(2 \pi f \tau_0)$$

## Minha visão sobre modelagem de NPs magnéticas

---

Os modelos teóricos são extremamente robustos, mas *não* devem ser usados para ajustar diretamente dados experimentais (salvo algumas exceções).

Isso se deve a três motivos

1. Distribuições de tamanho, magnetização de saturação, anisotropia, etc.
2. Falácia do fitador.
3. Interação dipolar.

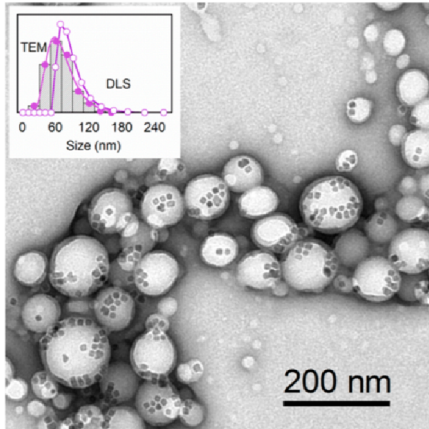
## Interação dipolar

A interação dipolar esta presente em *todas* as amostras.  
E ela *não* pode ser desprezada.

- ◆ Momento magnético grande → interação substancial.

Essencial para hipertermia.

Exemplo: I. Andraeu, *et. al.* ACS Nano (2015)



Em resumo: a interação dipolar é um **inferno**:

- ◆ Ela é de longo alcance.
- ◆ Depende sensivelmente da configuração espacial das partículas.
- ◆ E possui baixíssima simetria.

Por exemplo, ela não pode ser modelada *a la* Curie-Weiss (apesar de algumas pessoas terem feito isso)

$$m = \tanh\left(\frac{H + \lambda m}{T}\right)$$

A interação dipolar não leva a transições de fase (em geral) pois possui baixa simetria.  
O que ela faz é causar mudanças na barreira de energia das partículas.

### *Modelo do campo aleatório:*

G. T. Landi, *JAP*, **113** 163908 (2013)

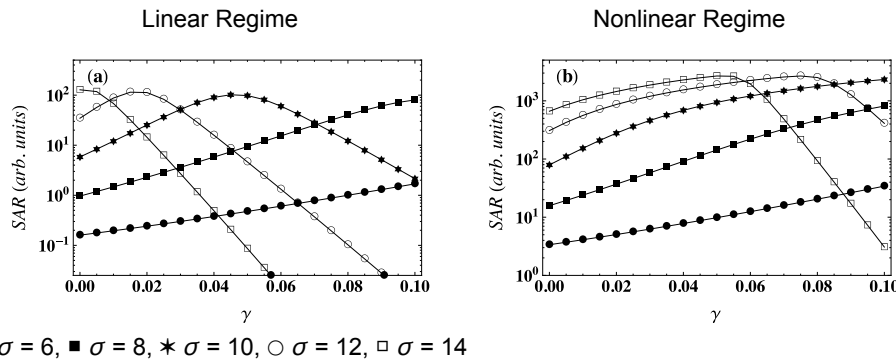
G. T. Landi, *Phys Rev. B.*, **89** 014403 (2014)

Idéia: foque em uma partícula e atribua o campo dipolar de todas as outras como sendo um campo magnético aleatório.

Tempo de relaxação ( $\sigma = \frac{KV}{k_B T}$ )

$$\tau \sim \exp(\sigma + \gamma\sigma^2)$$

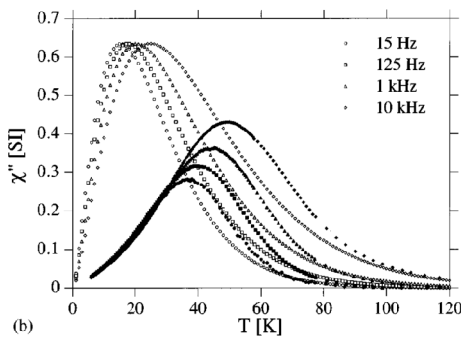
Aqui  $\gamma$  é um parâmetro que mede a intensidade da interação dipolar. Consequências fortíssimas para hipertermia



G. T. Landi, *Phys Rev. B.*, **89** 014403 (2014)

A interação dipolar é importante para a sua amostra?

Ligue para 0800-AC-Suscep e descubra agora mesmo!



(Exemplo retirado de Jonsson, *et. al. PRB*, (1998))

Olhe para a parte imaginária da susceptibilidade  $\chi''$  para diferentes frequências.

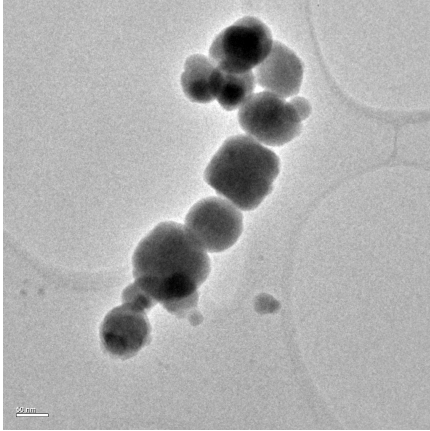
- ◆ Altura independente da frequência → dipolar é desprezível.
- ◆ Altura depende da frequência → dipolar é importante.

## Formação de agregados

A interação dipolar também tem um efeito *indireto*:

- ◆ Ela induz a formação de agregados.

Exemplo de um passado distante: NPs de SmCo



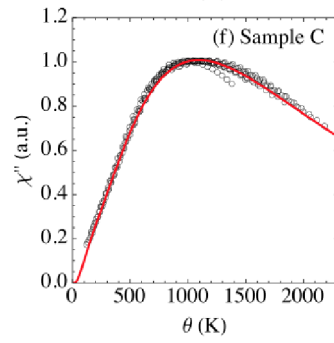
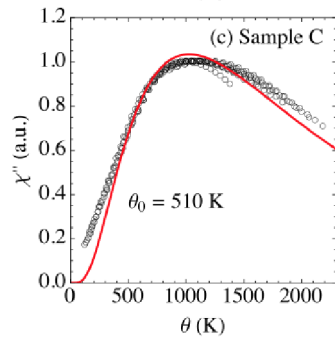
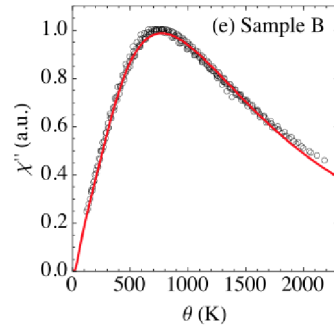
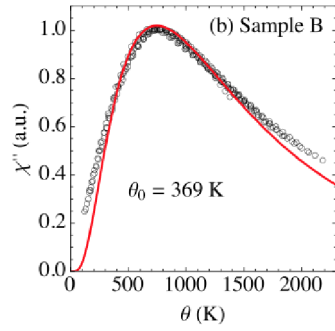
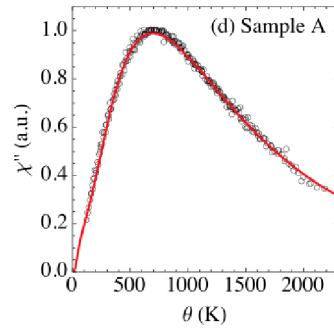
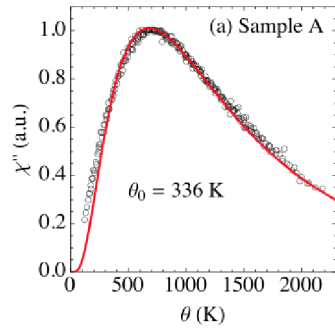
Uma vez em agregados, as partículas tem a tendência de se *reorientar* de tal forma a alinhar seus eixos de anisotropia.

Isso causa um aumento substancial da sua constante de anisotropia.

Em muitos casos esse efeito indireto pode ser muito mais forte que a interação dipolar em si.

Atualmente eu estou trabalhando junto com a Fabiana Arantes e outras pessoas em um modelo para extrair informações sobre a interação dipolar de medidas de susceptibilidade AC.

Load["Fabi.png", 0.64]



## Mudando completamente de assunto

---



## 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 imã
  - ◆ 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**.
  - ◆ Maxwell, Boltzmann, Gibbs:

$$P_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{Z}$$

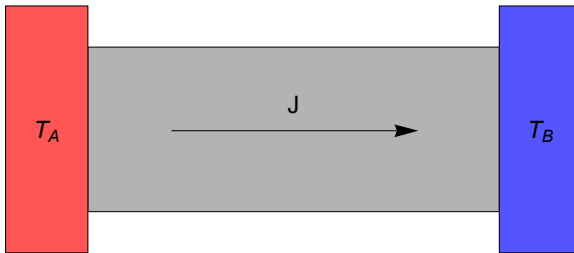
- ◆ Essa fórmula é **extremamente** bem sucedida!
- ◆ Ela faz a ponte fundamental entre o micro e o macro.
- ◆ E ela é *atemporal*; depende apenas do espectro de energias.

## Sistemas fora de equilíbrio

---

O termo “fora de equilíbrio” é um pouco genérico demais contém processos que dependem explicitamente do *tempo*.

Mas considere um caso específico:



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!*

Para qualquer problema fora do equilíbrio que queremos resolver (salvo a resposta linear) precisamos usar a dinâmica completa, **temporal**.

Exemplo: modelo de Drude.

$$\frac{dp}{dt} = -e E + \frac{p}{\tau}$$

Estado estacionário:

$$p_{ss} = e \tau E$$

Precisamos incluir toda a dinâmica para extrair uma propriedade estacionária. No modelo de Drude só conseguimos fazer isso pois desprezamos a interação entre os elétrons.

Caso contrário o problema fica  *muito* mais complicado.

## Exemplo: Lei de Fourier de condução de calor

Somos capazes de calcular com precisão o calor específico de um sólido. Do micro ao macro: partimos do espectro de energia dos constituintes fundamentais e calculamos uma propriedade macroscópica.

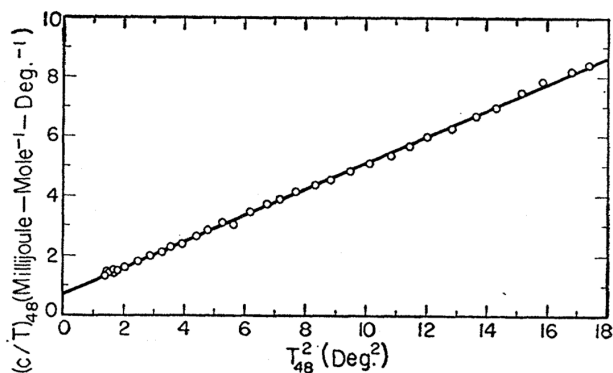


FIG. 7. Atomic heat of gold.

Mesmo para sólidos complexos, nós sabemos "o que deve ser feito".

Mas e a condutividade térmica?

A única fórmula que eu conheço para a condutividade térmica é

$$\kappa = \frac{1}{3} C v^2 \tau$$

Mas ela é fenomenológica e depende do “tempo de relaxação”  $\tau$ , que não sabemos quase nada a respeito e portanto pode ser qualquer coisa.

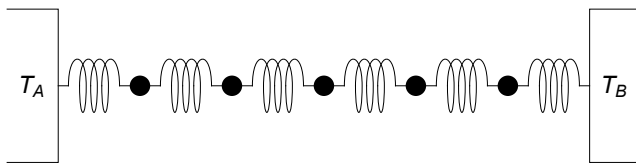
Como derivar a condutividade térmica a partir de um modelo microscópico?

## Cadeia harmônica

- ◆ O modelo mais simples para um sólido é a cadeia harmônica.

Rieder, Lebowitz e Lieb, *J. Math. Phys.* **8** 1073 (1967)

- ◆  $L$  bolas ligadas por molas



- ◆ 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.

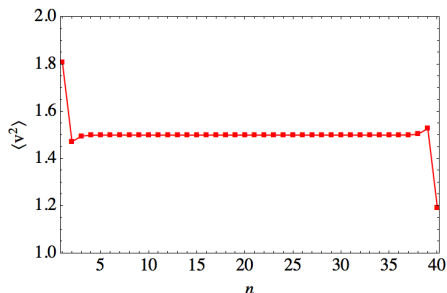
A aproximação harmônica dos sólidos é *boa!*

Ela fornece resultados concretos no caso do calor específico!

Mas se tentarmos usá-la em um sistema fora do equilíbrio, o resultado é algo completamente maluco.

- ◆  $\kappa = \infty$

- ◆ Perfil de temperaturas maluco.



Na minha opinião isso é muito frustrante.  
*Tem* que funcionar!

### Uma possível solução

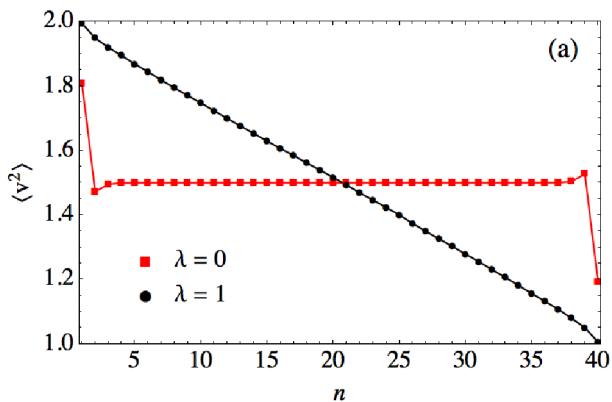
- ◆ Aparentemente falta disordem no problema.
- ◆ Vamos introduzir um ingrediente adicional no problema: um novo ruído estocástico.

Aleatoriamente invertemos a velocidade de cada partícula com taxa  $\lambda$   
 $v_i \longrightarrow -v_i$

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

Resultado: leva a um perfil linear de temperatura

```
load[dir <> "Perfil2.png", 0.55]
```



A condutividade térmica resultante é *finita* e dada por

$$\kappa = \frac{1}{3} C v^2 \tau$$

onde  $\tau = 1/\lambda$ . Ou seja, a taxa com que invertemos a velocidade faz o papel desse tempo de relaxação  $\tau$ .

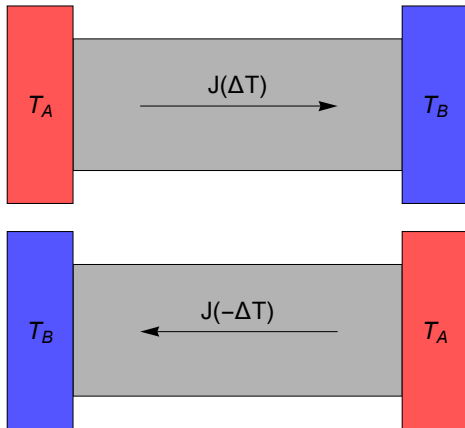
G.T. Landi and M. J. de Oliveira, *Phys. Rev. E*, **87** 052126 (2013)

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

Isso é interessante mais **ainda não me convenceu**: eu quero ser capaz de obter  $\tau$  a partir das propriedades do sólido.

Não deixá-lo como um parâmetro fenomenológico.

## Retificação térmica



Intuitivamente esperamos que se invertemos os banhos, o fluxo vai simplesmente inverter de sentido:

$$J(-\Delta T) = -J(\Delta T)$$

Mas isso não necessariamente é verdade.

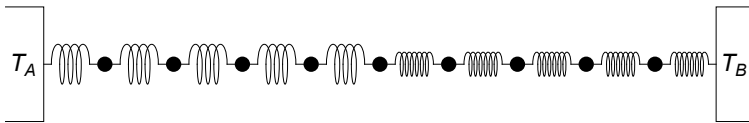
- ♦ A direção do fluxo vai mudar por causa da segunda lei de termodinâmica

**"Calor sempre flui do corpo mais quente para o mais frio"**

- ♦ Mas a magnitude pode ser diferente:

$$J(-\Delta T) \neq -J(\Delta T)$$

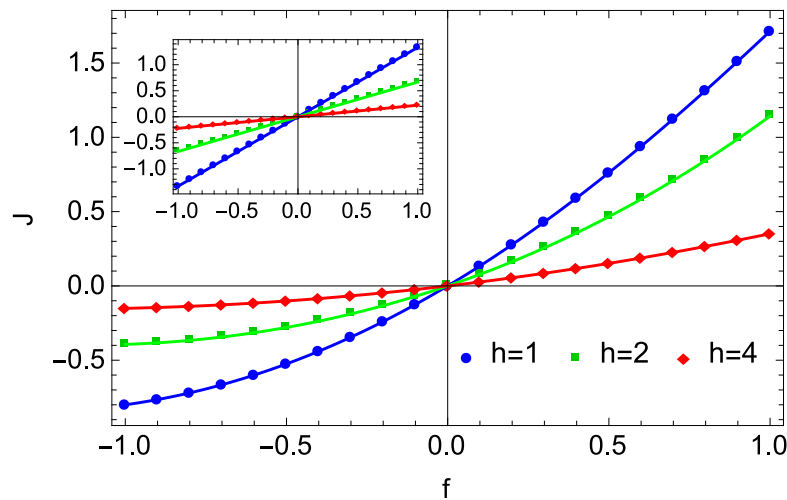
Isso vai ocorrer quando o sistema for **assimétrico**:



Quando isso ocorre dizemos que o sistema apresenta **retificação térmica** (um diodo apresenta retificação elétrica).



load["rectification\_flux.pdf", 0.65]



6. S. Nolfi, D. Floreano, *Evolutionary Robotics: The Biology, Intelligence, and Technology of Self-Organizing Machines* (MIT Press, Cambridge, MA, 2000).
7. S. H. Collins, A. Raina, R. Tedrake, M. Wisse, *Science* **307**, 1082 (2005).
8. S. Thrun, W. Burgard, D. Fox, *Probabilistic Robotics* (MIT Press, Cambridge, MA, 2005).
9. L. Scavico, B. Siciliano, *Modelling and Control of Robot Manipulators* (Springer-Verlag, London, 2003).
10. E. Alpaydm, *Introduction to Machine Learning* (MIT Press, Cambridge, MA, 2004).
11. K. Kosowki, *Modelling and Identification in Robotics* (Springer-Verlag, London, 1998).
12. L. Ljung, *System Identification: Theory for the User* (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1999).
13. D. Kaymedali, M. Inata, Y. Kunyoshi, T. Higuchi, *Artif. Life* **4**, 359 (1998).
14. P. F. M. J. Verschure, T. Voegtlin, R. J. Douglas, *Nature* **425**, 620 (2003).
15. G. S. Hamby, S. Takamura, T. Yamamoto, M. Fujita, *IEEE Trans. Robot.* **21**, 402 (2005).
16. R. Pfeifer, C. Scheier, *Understanding Intelligence* (MIT Press, Cambridge, MA, 1999).

## Solid-State Thermal Rectifier

C. W. Chang,<sup>1,4</sup> D. Okawa,<sup>1</sup> A. Majumdar,<sup>2,3,4</sup> A. Zettl<sup>1,3,4\*</sup>

We demonstrated nanoscale solid-state thermal rectification. High-thermal-conductivity carbon and boron nitride nanotubes were mass-loaded externally and inhomogeneously with heavy molecules. The resulting nanoscale system yields asymmetric axial thermal conductance with greater heat flow in the direction of decreasing mass density. The effect cannot be explained by ordinary perturbative wave theories, and instead we suggest that solitons may be responsible for the phenomenon. Considering the important role of electrical rectifiers (diodes) in electronics, thermal rectifiers have substantial implications for diverse thermal management problems, ranging from nanoscale calorimeters to microelectronic processors to macroscopic refrigerators and energy-saving buildings.

The invention of nonlinear solid-state devices, such as diodes and transistors, that control electrical conduction marked the emergence of modern electronics. It is apparent that counterpart devices for heat conduction, if they could be fabricated, would have

www.sciencemag.org SCIENCE VOL 314 17 NOVEMBER 2006

1121

Ultimamente estou trabalhando em retificação térmica em modelos de cadeias clássicas e quânticas.

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

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

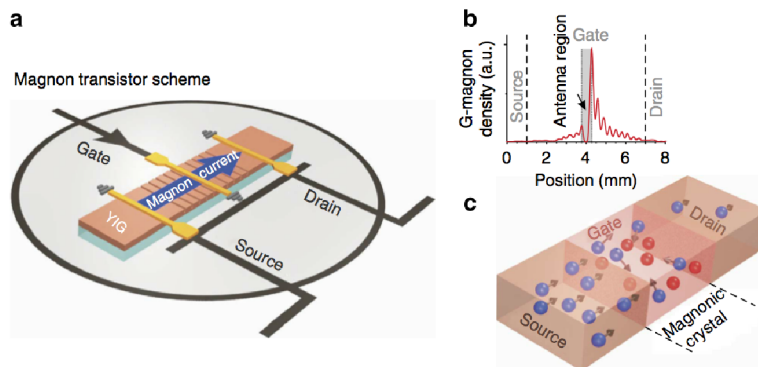
## Magnônica

### 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.
- ◆ Quantum de uma onda de spin = magnon.
- ◆ **Não há dissipação térmica.**



## 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**.

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

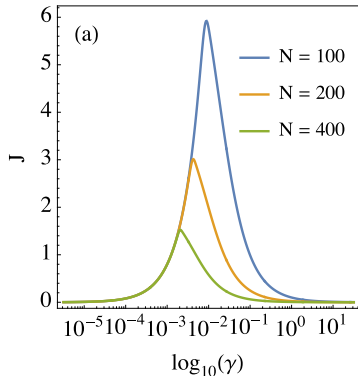
- ◆ A **corrente de spin** é definida como:

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

- ◆ 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 exceção 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

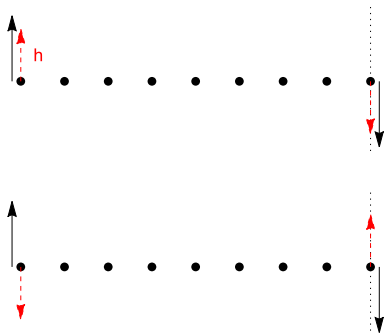
- ◆ A figura abaixo mostra a corrente de spin em função da taxa de injeção de magnons  $\gamma$  e do tamanho do sistema  $N$  (sem campo magnético)



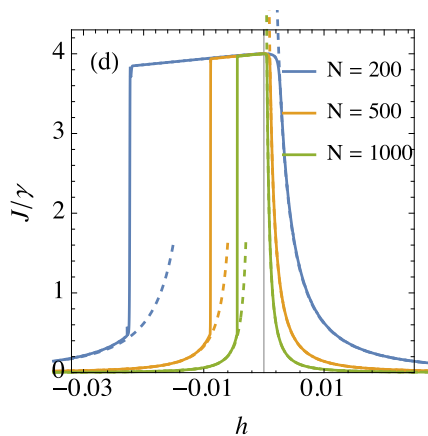
- ◆ Note que há uma transição entre um regime de fluxo *balístico*, onde  $J$  não depende de  $N$ , para um regime *sub-difusivo* onde  $J \propto 1/N^2$ .

- ◆ 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, *aceito no PRB* (2015).

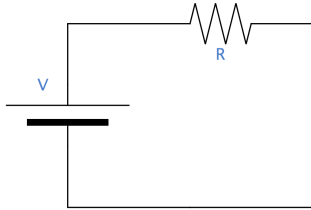
# Outras coisas que eu não vou ter tempo para falar

## Produção de entropia

Forma de caracterizar sistemas fora do equilíbrio.

$$\Pi \geq 0 \text{ e } \Pi = 0 \text{ se e só se o sistema está em equilíbrio térmico.}$$

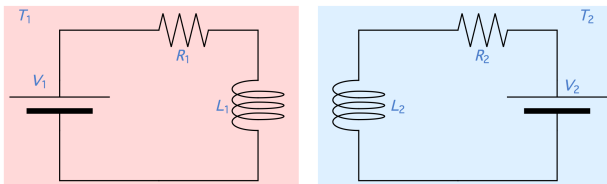
◆ Exemplo mais simples de todos:



$$\Pi = \frac{\text{Potência}}{\text{Temperatura}}$$

Idéia: calcular e entender a produção de entropia em sistemas fora do equilíbrio.

### Circuitos elétricos



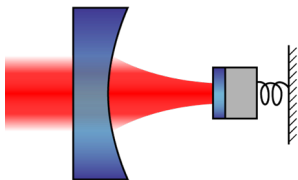
$$\Pi = \frac{V_1^2}{R_1 T_1} + \frac{V_2^2}{R_2 T_2} + \frac{m^2 R_1 R_2}{(L_1 L_2 - m^2)(L_2 R_1 + L_1 R_2)} \frac{(T_1 - T_2)^2}{T_1 T_2}$$

$m =$  indutância mútua

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

### Oscilator optomecânico

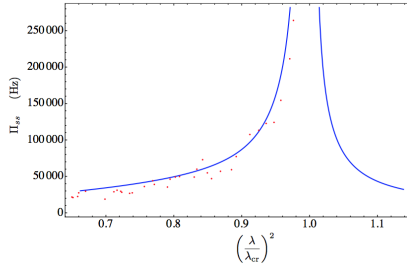
Em colaboração com Fernando Semião e Mauro Paternostro.



(Não se preocupe com o significado dos símbolos!)

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

Azul = contribuição puramente quântica.



## Teoremas de flutuação

Sistemas microscópicos violam a segunda lei da termodinâmica.

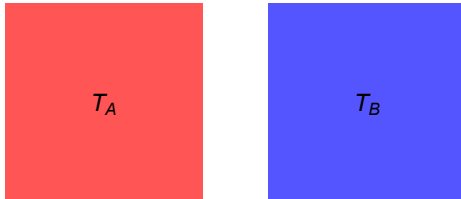
É possível observar  $\Pi < 0$ .

$$\frac{P(\Pi)}{P(-\Pi)} \approx e^{\Pi}$$

## Exemplo: fluxo de calor

### 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  $P_i(Q)$  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?”

G. T. Landi, *submetido (2015)*



# Auxiliary functions

---

## *Basic Functions*

```
SetDirectory[NotebookDirectory[]];
<< "LinLib`;
<< "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
]

<< "Simulations.mx";
```

## *SLL Simulation Routine*

```

<< "LinLib`";
Clear[SLL];
SLL =
Compile[{{h0, _Real, 1}, {f, _Real}, {λ, _Real}, {m0, _Real, 1}, {α, _Real}, {θ, _Real},
{tf, _Real}, {dt, _Real}}, Module[{s, n, m, r, F, G, x, mp, v, FF, GG, ts, hs, R},

s = N[Sqrt[2 θ α dt / (1 + α²)]];
n = Floor[tf / dt];
m = ConstantArray[0., {n, 3}];
m[[1]] = m0;
R = RandomVariate[NormalDistribution[0, s], {n, 3}];
Do[
(* Partial step *)
x = m[[i]];
r = R[[i]];
v = dt (h0 Cos[2 π f (i - 1) dt] + {0, 0, λ x[[3]])});
F = - 1/α x × v - x × (x × v);
G = - 1/α x × r - x × (x × r);
mp = x + F + G;

(* Full Step *)
x = mp;
v = dt (h0 Cos[2 π f i dt] + {0, 0, λ x[[3]])});
FF = - 1/α x × v - x × (x × v);
GG = - 1/α x × r - x × (x × r);
m[[i + 1]] = m[[i]] + 0.5 (F + FF + G + GG) // Normalize;

, {i, 1, n - 1}];

ts = dt Range[0, n - 1];
hs = Norm[h0] Cos[2 π f ts];

{ts, hs, m[[All, 1]], m[[All, 2]],
m[[All, 3]],  $\frac{(h0.\#)}{\text{If}[\text{Norm}[h0] > 10^{-12}, \text{Norm}[h0], 1]}$  & /@ m} // Transpose

], CompilationTarget → "C"];

```

## Well

```

Clear[h, f, λ, α, θ, tf, dt];
ha = {0., 0., 0.};
f = 0.;
λ = 1.;
α = 1.;
tf = 2 × 10.03;
dt = 0.05;

θ = 0.07;
OW1 = Table[
  tmp = SLL[ha, f, λ, {0, 0, 1}, α, θ, tf, dt];
  Sign#[[3]] ArcCos#[[5]] & /@ tmp
, {10}];

θ = 0.01;
OW2 = Table[
  tmp = SLL[ha, f, λ, {0, 0, 1}, α, θ, tf, dt];
  Sign#[[3]] ArcCos#[[5]] & /@ tmp
, {10}];

```

## Sphere

```

ha = {0., 0., 0.};
f = 0.;
λ = 1.;
α = 1.;
tf = 10 × 10.03;
dt = 0.01;

θ = 0.07;
FDS = SLL[ha, f, λ, {0, 0, 1}, α, θ, tf, dt];

θ = 0.01;
FDS2 = SLL[ha, f, λ, {0, 0, 1}, α, θ, tf, dt];

```

*Hyst*

```

ha = {Sin[30. °], 0., Cos[30. °]};
f = 0.001;
λ = 1.;
α = 1.;
tf = 10.03;
dt = 0.05;

θ = 0.07;
HYST = Table[
  tmp = SLL[ha, f, λ, {0, 0, 1}, α, θ, tf, dt];
  H = tmp[[1 ;; -1 ;; 10, 2]];
  tmp[[1 ;; -1 ;; 10, 6]]
, {1000}];
Do[HYSTM[i] = Transpose[{H, Mean /@ Transpose@HYST[[1 ;; i]]}], {i, {1, 10, 100, 1000}}];
DumpSave["Simulations.mx", {OW1, OW2, FDS, FDS2, HYST, HYSTM}];

```