



Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Física

Trabalho de Conclusão de Curso

**Dinâmica estocástica: Um estudo sobre processos
markovianos**

Acadêmico: Gabriel Marino de Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Renio dos Santos Mendes

Maringá, 22 de fevereiro de 2024



Universidade Estadual de Maringá

Centro de Ciências Exatas

Departamento de Física

Trabalho de Conclusão de Curso

Dinâmica estocástica: Um estudo sobre processos markovianos

Trabalho de Conclusão de Curso entregue ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, sob orientação do Professor Dr. Renio dos Santos Mendes, como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Física.

Acadêmico: Gabriel Marino de Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Renio dos Santos Mendes

Maringá, 22 de fevereiro de 2024

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer a minha família, principalmente meus pais, por todo o suporte e compreensão que me deram ao longo de toda minha vida e que foram essenciais para que eu pudesse chegar aonde cheguei.

Também agradeço aos meus amigos que me aguentaram, apesar de todas as *boas ideias* e por todo suporte e encorajamento que me deram. Em particular, ao Bandeira, Brenno e Jhonatan por todas as discussões frutíferas sobre Física e Matemática; ao Travain, Lucax, João, Vic, Piza e Renan pelos bons momentos, principalmente pelas sessões de *Dungeons & Dragons*. Além disso, agradeço aos 15 minutinhos de *Rust* por me manterem são, principalmente durante o período da pandemia. Também ao Branco por todas as partidas de *Rainbow Six Siege*.

Meus agradecimentos ao Prof. Dr. Renio pela orientação e ajuda que me permitiram concluir esse trabalho. Agradeço imensamente por compartilhar sua experiência e conhecimentos comigo e pela disponibilidade para esclarecer minhas dúvidas. Também agradeço aos professores da banca que dedicaram um tempo para a leitura, e pelas sugestões de aprimoramento deste trabalho.

Agradeço também a todos os professores do DFI/UEM por contribuírem com a minha formação, em especial aos Professores: Prof. Dr. Renio dos Santos Mendes, Prof. Dr. Luis C. Malacarne, Prof. Dr. Haroldo V. Ribeiro, Prof. Dr. Nelson G. C. Astrath, Prof. Dr. Vitor S. Zanuto e ao Prof. Dr. André Marino Gonçalves.

A agitação molecular escapa à nossa percepção direta como o movimento das ondas do mar para um observador muito distante. Entretanto, se houver alguns barcos à vista, o mesmo observador poderá ver um movimento oscilante que lhe revelará a agitação da qual ele não suspeitava.

Jean Baptiste Perrin, tradução livre.

Resumo

Neste trabalho foi feita uma revisão bibliográfica introdutória ao tema Dinâmica Estocástica. O trabalho inicia recordando alguns conceitos de Física Estatística e depois entra em Dinâmica Estocástica, passando pelas equações de Langevin, de Fokker-Planck e até, finalmente, a equação Mestra. Também é introduzido o conceito de Cadeias de Markov. Além de alguns exemplos trabalhados ao longo do texto, ele é finalizado com uma breve apresentação da teoria de transições de fase aplicando os conhecimentos apresentados.

Palavras-chave: Equação Mestra, Transição de Fases, Mecânica Estatística.

Abstract

This work provides an introductory literature review on the subject of Stochastic Dynamics. The work begins by recalling some concepts from Statistical Physics and then moves on to Stochastic Dynamics, passing through the Langevin equations, the Fokker-Planck equations and finally the Master equation. The concept of Markov Chains is also introduced. In addition to some examples worked on throughout the text, it ends with a brief presentation of the theory of phase transitions applying the knowledge presented.

Keywords: Master equation, Phase transition, Statistical Mechanics.

Sumário

Agradecimentos

Resumo

Abstract

1 Introdução

2 Dinâmica Estocástica	7
2.1 Conceitos Fundamentais	7
2.1.1 Lei dos Grandes Números	10
2.1.2 Teorema Central do Limite	12
2.1.3 Caminhada Aleatória Unidimensional	13
2.2 Equação de Langevin	15
2.2.1 A Solução de Langevin	16
2.2.2 Velocidade Quadrática Média	17
2.2.3 Evolução Temporal dos Momentos	18

2.2.4	Conjunto de Equações de Langevin	20
2.3	Equação de Fokker-Planck	21
2.3.1	Operador de Evolução e a Solução Estacionária	24
2.3.2	Forças Solenoidais	26
3	Processos Markovianos	28
3.1	Cadeias de Markov	28
3.1.1	Processos Estocásticos e a Matriz Estocástica	28
3.1.2	Reversibilidade Microscópica e Recorrência	33
3.1.3	Modelo de Ehrenfest	36
3.2	Equação Mestra	39
3.2.1	Expansão em Autovetores, Série Temporal e Perturbativa	42
3.2.2	Reversibilidade e Entropia	48
3.2.3	Caminhada Aleatória Assimétrica	51
3.2.4	Um Modelo para Transição de Fase	55
	Considerações Finais	59
	Bibliografia	60

Introdução

A Mecânica Estatística é a área de concentração da Física que se preocupa em obter as propriedades da matéria macroscópica emergentes a partir da estrutura atômica e da dinâmica microscópica. Nesse contexto, emergente significa que essas propriedades, em geral, não existem para corpos microscópicos e são característicos de sistema de muitos corpos. Tais propriedades são, por exemplo, temperatura, pressão, fluxo médio — que pode ser de massa, partículas, cargas, entre outros —, etc. Esta área de estudo se preocupa principalmente em introduzir probabilidades à Física, uma vez que se trata de muitos corpos, e conectar as mesmas à quantidade física fundamental dita Entropia [1].

A importância da introdução destes conceitos, se baseia no fato de que quando se fala de sistemas de muitos corpos pensamos em sistemas com um número de partículas muito grande, da ordem do número de Avogadro [2], o que pela abordagem usual da Dinâmica Clássica ou Quântica levaria a um conjunto de equações diferenciais acopladas da mesma ordem do número de partículas, além dos graus de liberdades, o que por si só já seria insolúvel, porém ainda há a nossa ignorância quanto as condições iniciais e de contorno. Assim, utilizando de probabilidades ao contrário de trajetórias, obtemos a dinâmica das probabilidades. É importante notar que os processos microscópicos devem ter uma descrição pouco rigorosa, uma vez que é impossível observar a trajetória de todas as partículas em um sistema de muitos corpos e como a Dinâmica microscópica é permissível com a reversão temporal, com uma descrição rigorosa do estado de cada partícula então corpos macroscópicos poderiam violar a Segunda Lei da Termodinâmica [3].

O Movimento Browniano fora primeiro observado pelo médico escocês Jan Ingenhousz em 1785, porém não fora relatado para a comunidade internacional até 1827 quando o botanista Robert Brown, que estudava os mecanismos de fertilização de plantas, observava partículas de pólen imersas em água notou que elas tinham um movimento errático que primeiro atribui a natureza viva do pólen. Sendo cauteloso Brown replicou suas observações em partículas de pólen que haviam ficados imersas em álcool, pois o álcool supostamente deveria extinguir a característica de natureza viva das partículas. Além de ter experimentado utilizando partículas

não-orgânicas em quais mais uma vez Brown observou o mesmo movimento errático.

Autores contemporâneos de Brown acreditavam que o movimento observado só poderia ser de origem térmica. Em 1899 Gouy [4] por meio de estudos qualitativos encontrou que o fenômeno não era influenciado por outros fatores — como vibrações ou campos externos — e que a magnitude do movimento era proporcional apenas ao tamanho da partícula e a temperatura do meio. Por sua vez, em 1900 Exner realizou os primeiros estudos quantitativos relacionando esses dois parâmetros com o movimento Browniano [5].

Einstein e Langevin foram os pioneiros a explorarem o campo teórico de tal fenômeno, cada um com uma abordagem própria com o devido refinamento físico e matemático que, atualmente, servem como principais instrumentos de descrição de processos no e fora do equilíbrio de corpos mesoscópicos. Enquanto Einstein abordou o fenômeno com equações determinísticas para as densidades de probabilidade, Langevin recorreu a uma descrição estocástica do processo partindo diretamente da Segunda Lei de Newton.

O trabalho a seguir é uma revisão bibliográfica baseada a partir do livro “Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade” escrito por Tânia Tomé e Mario José de Oliveira [6]. O trabalho está organizado da seguinte forma, inicia-se recordando alguns conceitos básicos de Física estatística e depois passa diretamente para a dinâmica estocástica. O tema de dinâmica estocástica é abordado inicialmente pela equação de Langevin, em seguida passa-se para a equação de Fokker-Planck. Há ainda um capítulo dedicado a cadeias de Markov, no qual também é introduzida a equação Mestra, finalizado com uma breve apresentação da teoria de transição de fases.

Dinâmica Estocástica

2.1 Conceitos Fundamentais

Uma variável aleatória pode ser entendida como uma função que mapeia os possíveis resultados de um evento aleatório de um espaço amostral para um espaço mensurável. Por exemplo, para um evento aleatório referente ao lançamento de uma moeda ao ar, o espaço amostral será composto pelos possíveis resultados: cara ou coroa, e o espaço mensurável será $-1, +1$ tal que a variável aleatória associa coroa ao valor -1 e cara ao valor $+1$.

Uma variável aleatória pode ser discreta, isto é, uma variável l que assume apenas valores inteiros com uma distribuição de probabilidade associada p_l . A variável também pode ser contínua, ou seja, uma variável x que pode assumir valores reais e que tem a ela associada uma densidade de probabilidade $\rho(x)$. Para tal afirmação ser verdade é necessário que a distribuição (densidade) seja não negativa e esteja normalizada, como

$$\sum_l p_l = 1, p_l \geq 0 \text{ (Caso discreto);} \quad \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x) dx = 1, \rho(x) \geq 0 \text{ (Caso contínuo)}. \quad (2.1)$$

Daqui em diante neste capítulo será focado em variáveis aleatórias contínuas, mas todos os conceitos apresentados possuem seu equivalente para as variáveis aleatórias discretas. Em sua maioria, os análogos discretos podem ser obtidos apenas fazendo a troca de uma integral para um somatório. Dito isso, a probabilidade de encontrar a variável aleatória x no intervalo $[a, b]$ é definida por

$$P(a \leq x \leq b) = \int_a^b \rho(x) dx \equiv P_{ab} \quad (2.2)$$

e, em seguida, define-se a média de uma função da variável aleatória x por

$$\langle f(x) \rangle = \int_{\mathbb{R}} f(x) \rho(x) dx. \quad (2.3)$$

Em particular, o n -ésimo momento μ_n da variável aleatória é dado pela média de x^n , isto é, $\mu_n = \langle x^n \rangle^*$.

Define-se também a função característica $g(k)$ da variável aleatória x :

$$g(k) = \langle e^{ikx} \rangle = \int_{\mathbb{R}} e^{ikx} \rho(x) dx. \quad (2.4)$$

Que pode ser entendida como a Transformada Integral de Fourier da densidade de probabilidade $\rho(x)$, no caso discreto o equivalente é conhecida como função geratriz. Como ela é definida pela transformada de Fourier, uma vez dado $g(k)$ é possível obter a densidade de probabilidade $\rho(x)$ pela transformada inversa de Fourier, expressa por

$$\rho(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{R}} g(k) e^{-ikx} dk. \quad (2.5)$$

A função característica, além de dar acesso aos benefícios do uso das transformadas integrais, ainda nos permite definir facilmente os momentos da variável aleatória. Via expansão da função característica em Séries de Taylor, obtém-se tal conexão:

$$g(k) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(ik)^n}{n!} \mu_n. \quad (2.6)$$

Importante notar que a função característica sempre existe, porém, nem sempre é possível expandi-la em Taylor, isso implicaria que os momentos da variável aleatória não existem. Como pela definição de Série de Taylor, dada por

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{d^n f}{dx^n} \Big|_{x=0} \frac{x^n}{n!}, \quad (2.7)$$

e comparando-a com a equação (2.6), encontramos

$$\mu_n = (-i)^n \frac{d^n g(k)}{dk^n} \Big|_{k=0}, \quad (2.8)$$

que dá a relação explícita entre os momentos e a função característica.

Outra definição ainda possível para a função característica é feita por meio dos cumulantes

*Aqui será usado essa definição, que pode ser entendido como o n -ésimo momento bruto, pois de forma mais geral o n -ésimo momento é definido por $\langle (x - c)^n \rangle$. Importante notar que para $n = 1$ temos simplesmente a média da variável aleatória e no contexto do momento central, isto é, quando $c = \langle x \rangle$ para $n = 2$ temos a variância da variável aleatória.

κ_n , dada por,

$$g(k) = \exp \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(ik)^n}{n!} \kappa_n \right\}. \quad (2.9)$$

Se tomamos o logaritmo natural da equação (2.9), teremos algo semelhante à equação (2.6), apenas trocando $g(k)$ por $\ln[g(k)]$. Se fazemos uma comparação entre as equações (2.9) e (2.7), obtemos, uma relação para os cumulantes semelhante aquela da equação (2.8), tal relação é expressa por

$$\kappa_n = (-i)^n \left. \frac{d^n \ln[g(k)]}{dk^n} \right|_{k=0}. \quad (2.10)$$

É possível ainda tomar o logaritmo natural da equação (2.6) e utilizando a expansão em série para $\ln(1+x)$ que quando comparada com o logaritmo natural da equação (2.9) permite estabelecer uma relação direta entre os cumulantes κ_n e os momentos μ_n . Usando os cumulantes pode-se determinar os coeficientes de simetria γ_1 e de curtose γ_2 definidas pelas equações:

$$\gamma_1 = \frac{\langle (x - \langle x \rangle)^3 \rangle}{\sigma^3} \equiv \frac{\kappa_3}{\sigma^3}, \quad \gamma_2 = \frac{\langle (x - \langle x \rangle)^4 \rangle}{\sigma^4} \equiv \frac{\kappa_4}{\sigma^4}, \quad (2.11)$$

em que $\sigma^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle$ é denominada a variância da variável aleatória.

Outro benefício que a função característica proporciona é a possibilidade de mudança de variável aleatória, isto é, quando existir uma relação do tipo $y = f(x)$ para as variáveis aleatórias y e x é possível encontrar a densidade de probabilidade de y dado $\rho(x)$ apenas aplicando a definição da função característica e utilizando a transformada inversa de Fourier.

Muitos fenômenos aleatórios são regidos por conjuntos ou sequências de eventos aleatórios. Assim quando tais eventos são independentes, tratamos de variáveis aleatórias independentes e definimos a soma delas que representará a variável aleatória associada ao fenômeno, explicitamente representada por

$$z = \sum_{n=1}^N \zeta_n. \quad (2.12)$$

Nesse contexto vemos que sendo independentes é possível facilmente encontrar as propriedades de z dado as propriedades de cada uma das ζ_n . Primeiro vemos que dado as funções características $g_n(k)$ de cada ζ_n ou suas respectivas densidades de probabilidades $\rho_n(\zeta_n)$ é possível encontrar a função característica $G(k)$ de z apenas pelo produto das $g_n(k)$ como é explicitado por

$$G(k) = \langle e^{ikz} \rangle = \left\langle e^{ik \sum_{n=1}^N \zeta_n} \right\rangle = \left\langle \prod_{n=1}^N e^{ik\zeta_n} \right\rangle = \prod_{n=1}^N \langle e^{ik\zeta_n} \rangle = \prod_{n=1}^N g_n(k). \quad (2.13)$$

Caso as variáveis aleatórias não fossem independentes, haveria ao menos uma densidade de pro-

bilidade que dependeria de duas ou mais variáveis aleatórias e, portanto, a média do produto diferiria do produto das médias $\left(\langle \prod_{n=1}^N e^{ik\zeta_n} \rangle \neq \prod_{n=1}^N \langle e^{ik\zeta_n} \rangle\right)$. isto é válido nesse contexto, pois a função característica é definida via uma integração, as variáveis a serem integradas são todas independentes, e é possível reescrever a integral do produto como o produto das integrais. Prosseguindo, determinado $G(k)$ é possível encontrar a densidade de probabilidade $\varrho(z)$ da variável aleatória z e assim pode-se obter qualquer informação desejada de z . Mais particularmente ainda tem-se o caso das variáveis aleatórias independentes e identicamente distribuídas, isto é, todos os ζ_n possuem a mesma densidade de probabilidade $\rho(\zeta)$ e, portanto, também a mesma função característica $g(k)$. Portanto, a equação (2.13) se torna

$$G(k) = [g(k)]^N. \quad (2.14)$$

Também possível estabelecer relações entre os momentos e os cumulantes de z e os de ζ_n , apenas por substituir a equação (2.13) nas equações (2.8) e (2.10). Para os cumulantes, como expresso pela equação:

$$\begin{aligned} \kappa_n^z &= (-i)^n \left. \frac{d^n \ln[G(k)]}{dk^n} \right|_{k=0} = (-i)^n \left. \frac{d^n \ln \left[\prod_{m=1}^N g_m(k) \right]}{dk^n} \right|_{k=0} \\ &= (-i)^n \left. \frac{d^n}{dk^n} \sum_{m=1}^N \ln[g_m(k)] \right|_{k=0} = \sum_{m=1}^N (-i)^n \left. \frac{d^n}{dk^n} \ln[g_m(k)] \right|_{k=0} \\ &= \sum_{m=1}^N \kappa_n^m, \end{aligned} \quad (2.15)$$

vemos que o n -ésimo cumulante κ_n^z da variável aleatória z é dado apenas pela soma dos n -ésimos cumulantes κ_n^m de cada variável ζ_m . Essa propriedade é obtida, aplicando a propriedade do logaritmo do produto, o que permite que o logaritmo do produto seja trocado pela soma dos logaritmos e também utilizando da propriedade de linearidade da derivada. No caso particular de variáveis aleatórias independentes e identicamente distribuídas, os cumulantes κ_n^m serão todos iguais e, portanto, ficamos com $\kappa_n^z = N\kappa_n$.

2.1.1 Lei dos Grandes Números

Considere, um conjunto de variáveis aleatórias independentes e identicamente distribuídas ζ_n . A Lei dos Grandes Números diz que, no limite no qual o número de elementos desse conjunto de variáveis tende ao infinito, o único resultado possível para uma variável aleatória $z = N^{-1} \sum_{n=1}^N \zeta_n$ é o primeiro momento (ou a média) da variável ζ_n . Aqui, os valores médios $\langle \zeta_n \rangle$ possuem o mesmo valor para qualquer n , uma vez que os ζ_n são independentes e

identicamente distribuídas, explicitamente expresso por

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \zeta_i = \mu \quad (2.16)$$

A validade dessa lei depende apenas da existência da média $\mu = \langle \zeta_n \rangle$.

Esse resultado é demonstrado como se segue, primeiro define-se a função característica $G(k)$ da variável aleatória z , mas como z é a soma de variáveis aleatórias independentes e identicamente distribuídas aplicamos o resultado da equação (2.14) e obtemos

$$G(k) = \langle e^{ikz} \rangle = \prod_{n=1}^N \langle e^{i\frac{k}{N}\zeta_n} \rangle = \left[g\left(\frac{k}{N}\right) \right]^N. \quad (2.17)$$

Em seguida, usaremos a expansão da função características pelos momentos (equação (2.6)) para $g\left(\frac{k}{N}\right)$ resultando em

$$g\left(\frac{k}{N}\right) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{ik}{N}\right)^n \frac{\mu_n}{n!} = 1 + \frac{i\mu k}{N} + \mathcal{O}\left(\frac{k}{N}\right)^2, \quad (2.18)$$

na qual se considera que $\mathcal{O}(x)^n$ contém todos os termos de ordem igual e superior a n .

Como consideramos aqui $N \rightarrow \infty$, se despreza termos de ordem $\left(\frac{k}{N}\right)^2$ e a função característica de z passa a ser considerada neste limite, proporcionando

$$G(k) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[1 + \frac{i\mu k}{N} \right]^N = e^{i\mu k}. \quad (2.19)$$

Tal limite é bem conhecido e resulta no número de euler e , porém como o numerador da fração no limite difere do número um resulta-se na função exponencial. Por fim, tomando a transformada inversa de Fourier (expressão (2.5)), obtemos a densidade de probabilidade para a variável z , isto é,

$$\rho(z) = \frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{R}} e^{-i(z-\mu)k} dk = \delta(z - \mu). \quad (2.20)$$

Aqui foi usada uma forma bem conhecida de se expressar a função Delta de Dirac, pois se tem que a transformada de Fourier da Delta é o número um, logo a transformada inversa do número um deve resultar na função Delta. Assim, a interpretação que se dá a tal densidade de probabilidades é que z deve assumir o valor μ com probabilidade máxima (1 ou 100%).

2.1.2 Teorema Central do Limite

Considere novamente um conjunto de variáveis aleatórias independentes e identicamente distribuídas ζ_n . Definimos a variável z por

$$z = \frac{1}{\sqrt{N\sigma^2}} \left\{ \sum_{n=1}^N \zeta_n - N\mu \right\}. \quad (2.21)$$

Na qual μ é a média da variável ζ_n e σ^2 é a variância da mesma. O Teorema Central do Limite diz que, no limite no qual o número de elementos desse conjunto de variáveis tender ao infinito e, portanto, a densidade de probabilidade de z tenderá a uma distribuição gaussiana de média nula e variância unitária. A variável z é escolhida dessa forma para no final ser encontrada uma distribuição já normalizada de média nula e variância unitária.

Assim, dado a variável z , começamos por definir sua função características $G(k)$, assim como

$$\begin{aligned} G(k) &= \langle e^{ikz} \rangle = \prod_{n=1}^{\infty} \left\langle e^{\frac{ik\zeta_n}{\sqrt{N\sigma^2}}} e^{-\frac{ikN\mu}{\sqrt{N\sigma^2}}} \right\rangle \\ &= \left\{ \left\langle e^{\frac{ik\zeta_n}{\sqrt{N\sigma^2}}} \right\rangle e^{-\frac{ik\mu}{\sqrt{N\sigma^2}}} \right\}^N = \left\{ g_n \left(\frac{k}{\sqrt{N\sigma^2}} \right) e^{-\frac{ik\mu}{\sqrt{N\sigma^2}}} \right\}^N, \end{aligned} \quad (2.22)$$

a qual é obtida utilizando o resultado (2.14), já que se trata de uma soma de variáveis aleatórias independentes e identicamente distribuídas. Em seguida tomaremos a expansão da função características $g(k)$ em cumulantes κ_n (equação (2.9)) das variáveis ζ_n com o parâmetro $\frac{k}{\sqrt{N\sigma^2}}$, resultando em:

$$\begin{aligned} g_n \left(\frac{k}{\sqrt{N\sigma^2}} \right) &= \exp \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{ik}{\sqrt{N\sigma^2}} \right)^n \frac{\kappa_n}{n!} \right\} \\ &= \exp \left\{ \left(\frac{ik}{\sqrt{N\sigma^2}} \right) \kappa_1 + \left(\frac{ik}{\sqrt{N\sigma^2}} \right)^2 \frac{\kappa_2}{2} + \mathcal{O} \left(\frac{k}{\sqrt{N\sigma^2}} \right)^3 \right\}. \end{aligned} \quad (2.23)$$

E substituindo a expressão (2.23) em (2.22), resultando em:

$$G(k) = \left\{ \exp \left\{ \left(\frac{ik}{\sqrt{N\sigma^2}} \right) \kappa_1 + \left(\frac{ik}{\sqrt{N\sigma^2}} \right)^2 \frac{\kappa_2}{2} + \mathcal{O} \left(\frac{k}{\sqrt{N\sigma^2}} \right)^3 \right\} e^{-\frac{ik\mu}{\sqrt{N\sigma^2}}} \right\}^N. \quad (2.24)$$

Identificando o primeiro cumulante como a média e o segundo como a variância e tomando o limite de $N \rightarrow \infty$ obtém-se finalmente a função característica para a variável z , expressado,

por

$$G(k) = \lim_{N \rightarrow \infty} e^{-\frac{k^2}{2}} e^{N \mathcal{O}\left(\frac{k}{\sqrt{N\sigma^2}}\right)^3} = e^{-\frac{k^2}{2}}. \quad (2.25)$$

Aqui é considerado que $\mathcal{O}\left(\frac{1}{N}\right)^3$ vai a zero mais rápido que N diverge quando tomado o limite.

Por fim, calcula-se a inversa de Fourier (expressão (2.5)) para se obter a densidade de probabilidade para z , expressa em:

$$\rho(z) = \frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{R}} e^{-\frac{k^2}{2} - ikz} dk = \frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{R}} e^{-\frac{1}{2}\{(k+iz)^2 + z^2\}} dk = \frac{e^{-\frac{z^2}{2}} \sqrt{2}}{2\pi} \int_{\mathbb{R}} e^{-t^2} dt. \quad (2.26)$$

Para realizar tal integração primeiro completa-se os quadrados e aplica-se a substituição $t = \frac{1}{\sqrt{2}}(k + iz)$. Essa substituição não modifica os limites de integração e permite remover z da integração, assim como torna bem mais fácil de notar que é uma função simétrica permitindo trocar os limites de integração de $(-\infty, \infty)$ para $[0, \infty)$ e com a substituição $t \rightarrow \sqrt{t}$ identificamos a integral que resta como a função Gamma com o argumento de $\frac{1}{2}$, isto é, $\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)$ que tem resultado $\sqrt{\pi}$. Substituindo o valor de $\Gamma(1/2)$ em (2.26) obtemos finalmente a forma explicita da densidade de probabilidade da variável z , expressa por

$$\rho(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{z^2}{2}}, \quad (2.27)$$

que era o resultado esperado pelo Teorema Central do Limite.

É possível ainda reescrever a equação (2.21) utilizando $l = \sum_{n=1}^N \zeta_n = \sqrt{N\sigma^2}z + N\mu$ e pelo mesmo processo que fora encontrada a equação (2.27) pode-se encontrar a distribuição de probabilidades de l , dada por

$$P_N(l) = \frac{1}{\sqrt{2\pi N\sigma^2}} e^{-(l-N\mu)^2/2N\sigma^2}, \quad (2.28)$$

para quando $N \gg 1$.

2.1.3 Caminhada Aleatória Unidimensional

Para demonstrar uma aplicação dos conceitos apresentados até o momento, tomemos o exemplo da Caminhada Aleatória Unidimensional. Considere um caminhante que parte da origem, a cada intervalo de tempo τ ele pode dar um passo a direita com probabilidade p ou um passo a esquerda com probabilidade $q = 1 - p$, os passos são igualmente espaçados de tamanho h . A posição do caminhante no instante $t = n\tau$ será $x = hm = h \sum_{j=1}^n \xi_j$, em que ξ_j é uma

variável aleatória que assuma o valor $+1$ caso o passo seja para a direita e -1 caso o passo seja para a esquerda.

A função característica $g(k)$ para ξ_j será dada por

$$g(k) = \langle e^{ik\xi_j} \rangle = \int_{\mathbb{R}} e^{ik\xi_j} \rho(\xi_j) d\xi_j = pe^{ik} + qe^{-ik}, \quad (2.29)$$

na qual foi utilizado que a densidade de probabilidade é dada por $\rho(\xi_j) = p\delta(\xi_j-1) + q\delta(\xi_j+1)$.

Como m é a soma de variáveis aleatórias independentes e identicamente distribuídas, utilizamos o resultado (2.14) e temos que a função aleatória $G(k)$ de m é dada por

$$\begin{aligned} G(k) &= [g(k)]^n = [pe^{ik} + qe^{-ik}]^n = \sum_{l=0}^n \binom{n}{l} p^l e^{ikl} q^{n-l} e^{-ik(n-l)} \\ &= \sum_{l=0}^n \binom{n}{l} p^l q^{n-l} e^{ik(2l-n)} \end{aligned} \quad (2.30)$$

e, fazendo a substituição $m = 2l - n$, reescrevemos (2.30) como

$$G(k) = \sum_{m=-n}^n \binom{n}{(n+m)/2} p^{(n+m)/2} q^{(n-m)/2} e^{ikm}. \quad (2.31)$$

Comparando (2.31) com a definição da função característica[†], encontramos que a distribuição de probabilidades de m é dada por

$$P_n(m) = \binom{n}{(n+m)/2} p^{(n+m)/2} q^{(n-m)/2} = \frac{n!}{\left(\frac{n+m}{2}\right)! \left(\frac{n-m}{2}\right)!} p^{(n+m)/2} q^{(n-m)/2}. \quad (2.32)$$

Pelo resultado (2.28) do teorema central do limite (seção 2.1.2), podemos reescrever (2.32), como

$$P_n(m) = \frac{1}{\sqrt{2\pi n\sigma^2}} e^{-(m-n\mu)^2/2n\sigma^2}, \quad (2.33)$$

válida para $n \gg 1$ e em que $n\mu = \langle m \rangle = n(p - q)$ e $n\sigma^2 = \langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2 = 4npq$, sendo μ e σ^2 as médias e variâncias dos ξ_j , respectivamente. Encontramos a densidade de probabilidades da posição $\rho(x, t) = P_n(m)/h$ tomando $m = x/h$ e $n = t/\tau$:

$$\rho(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-(x-vt)^2/4Dt}. \quad (2.34)$$

[†]No caso de uma variável discreta a função característica (isto é, a função geratriz ao invés de (2.4)), fica definida por $g(k) = \sum_{l=-n}^n P_n(l) e^{ikl}$.

Aqui, v a velocidade média do caminhante e D o coeficiente de difusão, definidos como

$$v = \frac{h\mu}{\tau}, \quad D = \frac{h^2\sigma^2}{2\tau}. \quad (2.35)$$

Note que (2.34) satisfaz a equação diferencial:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -v \frac{\partial \rho}{\partial x} + D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}, \quad (2.36)$$

a qual é uma equação de difusão, a que é um caso particular da equação de Fokker-Planck que será abordada em seções seguintes.

2.2 Equação de Langevin

Em 1908[7], P. Langevin propôs que uma partícula que se movesse conforme o movimento browniano deveria ter sua dinâmica descrita por

$$m \frac{dv}{dt} = -\alpha v + F_a(t), \quad (2.37)$$

a qual é derivada da dinâmica newtoniana na qual a partícula deveria estar sob a ação de duas forças, uma força aleatória $F_a(t)$ e uma força de arraste devido à viscosidade do meio dada por $-\alpha v$. Além disso, são tomadas as considerações:

$$v = \frac{dx}{dt}, \quad \langle F_a(t) \rangle = 0, \quad \langle F_a(t) F_a(t') \rangle = B \delta(t - t'), \quad (2.38)$$

na qual a primeira diz respeito a relação entre a velocidade v e a posição x , a segunda diz respeito a não haver uma direção preferencial pela força aleatória, garantindo que ela seja aleatória e a última diz respeito a ausência de correlação temporal da força aleatória com ela mesma em instantes diferentes.

A equação (2.37) muitas vezes se escreve na forma:

$$\frac{dv}{dt} = -\gamma v + \zeta(t), \quad (2.39)$$

na qual usa-se $\gamma = \alpha/m$ e $\zeta(t) = F_a(t)/m$ e para qual fazem-se as considerações:

$$\langle \zeta(t) \rangle = 0, \quad \langle \zeta(t) \zeta(t') \rangle = \Gamma \delta(t - t'), \quad (2.40)$$

em que se considera $\Gamma = B/m^2$.

Chama-se de equação de Langevin qualquer equação da forma:

$$\frac{dx}{dt} = f(x) + \zeta(t), \quad (2.41)$$

a ela atribui-se o nome de equação de Langevin generalizada e ela deve satisfazer as condições (2.40). De forma geral qualquer equação diferencial com variáveis aleatórias é comumente chamada de equação de Langevin.

2.2.1 A Solução de Langevin

Langevin originalmente resolveu a equação (2.39) criando a variável $z = \frac{dx^2}{dt} = 2xv$ e tomando sua derivada temporal, encontrando:

$$\frac{dz}{dt} = 2v^2 + 2x \frac{dv}{dt}. \quad (2.42)$$

Substituindo (2.39) no segundo termo à direita de (2.42), chega-se a

$$\frac{dz}{dt} = 2v^2 + 2x(-\gamma v + \zeta(t)) = 2v^2 - \gamma z + 2x\zeta(t). \quad (2.43)$$

Tomando a média das variáveis e utilizando da linearidade da operação, obtemos

$$\frac{d\langle z \rangle}{dt} = 2\langle v^2 \rangle - \gamma \langle z \rangle \quad (2.44)$$

em que considera-se que $\langle x\zeta(t) \rangle = 0$.

De forma geral pode-se obter como solução para a equação diferencial (2.44) como

$$\langle z \rangle = \frac{2\langle v^2 \rangle}{\gamma} + Ce^{-\gamma t}, \quad (2.45)$$

em que C é uma constante. No estado estacionário, utilizando que $\gamma = \alpha/m$ e o teorema de equipartição de energia $m\langle v^2 \rangle = k_B T$, obtemos de (2.45) que:

$$\langle z \rangle = \frac{2m}{\alpha} \langle v^2 \rangle = \frac{2k_B T}{\alpha} = 2D. \quad (2.46)$$

Utilizando que $z = \frac{dx^2}{dt}$, encontramos o resultado obtido por Langevin em 1908:

$$\langle x \rangle - \langle x_0 \rangle = 2Dt. \quad (2.47)$$

2.2.2 Velocidade Quadrática Média

De forma geral é possível solucionar a equação de Langevin (2.39). A solução para tal equação diferencial pode ser encontrada utilizando o método de fator integrante; nesse método é feita uma simplificação na equação diferencial substituindo a derivada da função ser encontrada pela derivada do produto da função a ser encontrada com o fator integrante. Aqui usaremos o fator integrante sendo a função $\mu(t)$, primeiro reescrevemos a equação (2.39) multiplicada por este fator integrante, obtendo

$$\mu(t) \frac{dv}{dt} + \mu(t)\gamma v = \mu(t)\zeta(t). \quad (2.48)$$

Em seguida, a comparamos com:

$$\frac{d}{dt}(\mu(t)v(t)) = \mu \frac{dv}{dt} + v \frac{d\mu}{dt}, \quad (2.49)$$

a qual é a substituição que gostaríamos de realizar e é facilmente observável que a substituição será possível desde que encontremos a solução para

$$\frac{d\mu}{dt} = \mu\gamma. \quad (2.50)$$

Assim, como γ é constante, vemos que $\mu(t) = e^{\gamma t}$.

Como encontramos o fator integrante, podemos escrever a equação de Langevin na forma

$$\frac{d}{dt}(\mu(t)v(t)) = \mu(t)\zeta(t) \quad (2.51)$$

e, portanto, se integramos em relação a uma variável t' no intervalo de 0 ate t , encontramos

$$v(t)\mu(t) - v(0)\mu(0) = \int_0^t \mu(t')\zeta(t')dt'. \quad (2.52)$$

Reorganizando os termos, finalmente encontra-se a solução para $v(t)$, dada por

$$v(t) = v(0)e^{-\gamma t} + e^{-\gamma t} \int_0^t e^{\gamma t'} \zeta(t') dt'. \quad (2.53)$$

Se tomamos a média de $v(t)$, utilizando o Teorema de Fubini encontramos que:

$$\langle v \rangle = v(0)e^{-\gamma t}. \quad (2.54)$$

O que nos permite encontrar facilmente a diferença entre a velocidade e sua média, isto é,

$$v(t) - \langle v(t) \rangle = \int_0^t \zeta(t') e^{\gamma(t'-t)} dt'. \quad (2.55)$$

Tomando o quadrado dessa expressão e com um pouco de álgebra, chegamos a

$$\begin{aligned} (v(t) - \langle v(t) \rangle)^2 &= \left(\int_0^t \zeta(t') e^{\gamma(t'-t)} dt' \right)^2 \\ &= \left(\int_0^t \zeta(t') e^{\gamma(t'-t)} dt' \right) \left(\int_0^t \zeta(t'') e^{\gamma(t''-t)} dt'' \right) \\ &= \int_0^t \int_0^t \zeta(t') \zeta(t'') e^{\gamma(t'+t''-2t)} dt' dt''. \end{aligned} \quad (2.56)$$

Finalmente se tomamos a média desse quadrado da diferença e encontramos a variância da velocidade. Utilizando da propriedade (2.40) temos, portanto, que a variância é dada por

$$\begin{aligned} \langle (v - \langle v \rangle)^2 \rangle &= \int_0^t \int_0^t \Gamma \delta(t' - t'') e^{\gamma(t'+t''-2t)} dt' dt'' \\ &= \int_0^t \Gamma e^{2\gamma(t'-t)} dt' = \frac{\Gamma}{2\gamma} (1 - e^{-2\gamma t}). \end{aligned} \quad (2.57)$$

Como a variância também pode ser escrita como $\langle v^2 \rangle - \langle v \rangle^2$, encontramos que no estado estacionário $t \rightarrow \infty$, teremos $\langle v^2 \rangle = \Gamma/2\gamma$. É possível fazer o mesmo processo para a posição utilizando apenas que $v = \frac{dx}{dt}$ e realizar as integrações.

2.2.3 Evolução Temporal dos Momentos

Partindo da equação de Langevin generalizada, equação (2.41), vamos discretizar o tempo. Reescrevendo a derivada pela sua definição, temos

$$\frac{dx}{dt} = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{x(t + \tau) - x(t)}{\tau} \quad (2.58)$$

e, em seguida, consideramos τ representado intervalos pequenos e iguais de tempo, em que o instante t é escrito como $t = n\tau$ e substituindo $x(t)$ por x_n , ficamos com

$$\frac{x_{n+1} - x_n}{\tau} = f_n + \sqrt{\frac{\Gamma}{\tau}} \xi_n. \quad (2.59)$$

em que $f(x_n) = f_n$ e $\zeta(t) = \sqrt{\Gamma/\tau} \xi_n$ ‡.

Reorganizando os termos e tomando a l -ésima potência em ambos lados da igualdade, ficamos com

$$x_{n+1}^l = \{x_n + \tau f_n + \sqrt{\tau\Gamma} \xi_n\}^l. \quad (2.60)$$

Podemos expandir o lado direito da equação (2.60) usando a série binomial e logo temos que

$$\{x_n + \tau f_n + \sqrt{\tau\Gamma} \xi_n\}^l = \sum_{j=0}^l \binom{l}{j} x_n^j \{\tau f_n + \sqrt{\tau\Gamma} \xi_n\}^{l-j}. \quad (2.61)$$

Novamente expandindo o que está entre colchetes utilizando a série binomial,

$$\{\tau f_n + \sqrt{\tau\Gamma} \xi_n\}^{l-j} = \sum_{k=0}^{l-j} \binom{l-j}{k} (\sqrt{\tau\Gamma} \xi_n)^k (\tau f_n)^{l-j-k}. \quad (2.62)$$

Mais adiante desejamos retomar o limite de $\tau \rightarrow 0$. Nesse passo podemos ignorar todas as potências de τ maiores que a primeira, uma vez que adiante elas se anulariam de qualquer modo. Isso feito, obtemos

$$\{\tau f_n + \sqrt{\tau\Gamma} \xi_n\}^{l-j} = (\tau f_n)^{l-j} + (\sqrt{\tau\Gamma} \xi_n)^{l-j}. \quad (2.63)$$

Retornando esse termo na equação (2.61) com as devidas simplificações, ficamos com

$$\{x_n + \tau f_n + \sqrt{\tau\Gamma} \xi_n\}^l = \sum_{j=0}^l \binom{l}{j} x_n^j \{(\tau f_n)^{l-j} + (\sqrt{\tau\Gamma} \xi_n)^{l-j}\}. \quad (2.64)$$

É possível notar aqui que apenas três termos contribuirão, pois mais uma vez quando tomarmos

‡O fator $\sqrt{\Gamma/\tau}$ é encontrado fazendo $\zeta(t = n\tau) = a' \xi_n$ e utilizando da propriedade de que o ruído é não correlacionado no tempo, isto é $\langle \zeta(t) \zeta(t') \rangle = \Gamma \delta(t - t')$. E utilizando também que as funções delta de Kronecker e Dirac se relacionam por meio de $\delta_{\text{Dirac}}(t - t') = \delta_{\text{Kronecker}}(n, m)/\tau$, sendo que se considera aqui que $t = n\tau$. E assim conclui-se que $a'^2 = \Gamma/\tau$.

o limite de $\tau \rightarrow 0$ os demais termos se anularam, e eles são $j = (l-2, l-1, l)$. Logo, temos

$$\begin{aligned} \{x_n + \tau f_n + \sqrt{\tau\Gamma}\xi_n\}^l &= x_n^l + \\ &\frac{l!}{(l-1)!(l-(l-1))!} x_n^{l-1} \{(\tau f_n) + (\sqrt{\tau\Gamma}\xi_n)\} + \\ &\frac{l!}{(l-2)!(l-(l-2))!} x_n^{l-2} \{(\tau f_n)^2 + (\sqrt{\tau\Gamma}\xi_n)^2\}. \end{aligned} \quad (2.65)$$

Realizando as devidas simplificações e substituindo esta última na equação (2.60) e tomando a média, verificamos que

$$\begin{aligned} \langle x_{n+1}^l \rangle &= \langle x_n^l \rangle + l \langle x_n^{l-1} \{(\tau f_n) + (\sqrt{\tau\Gamma}\xi_n)\} \rangle \\ &\quad + \frac{l(l-1)}{2} \langle x_n^{l-2} \{(\tau f_n)^2 + (\sqrt{\tau\Gamma}\xi_n)^2\} \rangle. \end{aligned} \quad (2.66)$$

Reorganizando essa equação, finalmente obtemos que

$$\begin{aligned} \frac{\langle x_{n+1}^l \rangle - \langle x_n^l \rangle}{\tau} &= l \langle x_n^{l-1} f_n \rangle + \frac{l(l-1)\Gamma}{2} \langle x_n^{l-2} \xi_n^2 \rangle \\ &\quad + l \sqrt{\frac{\Gamma}{\tau}} \langle x_n^{l-1} \xi_n \rangle + \frac{l(l-1)\tau}{2} \langle x_n^{l-2} f_n^2 \rangle. \end{aligned} \quad (2.67)$$

No limite de $\tau \rightarrow 0$, identifica-se o lado esquerdo da equação (2.67) como a derivada do l -ésimo momento e utilizando a propriedade de $\langle \xi_m \xi_n \rangle = \delta_{mn}$ (e, portanto $\langle \xi_n^2 \rangle = 1$), obtém-se a relação de recorrência para os momentos

$$\frac{d \langle x^l \rangle}{dt} = l \langle x^{l-1} f(x) \rangle + \frac{l(l-1)\Gamma}{2} \langle x^{l-2} \rangle. \quad (2.68)$$

2.2.4 Conjunto de Equações de Langevin

Considere agora um sistema definido pelo conjunto de N variáveis aleatórias x_1, x_2, \dots, x_N ; a sua evolução temporal será dada pelo conjunto de equações:

$$\frac{dx_i}{dt} = f_i(\vec{x}) + \zeta_i(t), \quad \vec{x} = (x_1, x_2, \dots, x_N), \quad \forall i \in [1, N] \in \mathbb{N}. \quad (2.69)$$

em que o ruído $\zeta_i(t)$ possui as propriedades[§]:

$$\langle \zeta_i(t) \rangle = 0, \quad \langle \zeta_i(t) \zeta_j(t') \rangle = \Gamma_i \delta(i, j) \delta(t - t'), \quad \forall i \in [1, N] \in \mathbb{N}, \quad (2.70)$$

[§]Ao longo deste trabalho, será empregado $\delta(x, y)$ para representar a função Delta de Kronecker, enquanto $\delta(x - y)$ é empregado para representar a função delta de Dirac.

sendo Γ_i constantes.

Consideremos agora o caso mais simples em que f_i são lineares e dadas por

$$f_i = \sum_{j=1}^N A_{ij}x_j. \quad (2.71)$$

Quando utilizando (2.71) é possível ainda reescrever a equação de Langevin como o produto de Matrizes, isto é,

$$\frac{dX}{dt} = AX + Z, \quad (2.72)$$

em que X é a matriz coluna dos elementos x_i , A é uma matriz quadrado dos elementos A_{ij} e Z é uma matriz coluna dos elementos $\zeta_i(t)$.

Para se solucionar o sistema primeiro devemos determinar a matriz M que diagonaliza a matriz A , isto é, encontrar a matriz que satisfaça

$$M^{-1}AM = \Lambda, \quad (2.73)$$

na qual Λ é uma matriz diagonal com os autovalores de A . Determinamos a matriz $R(t)$ definida por

$$R(t) = MD(t)M^{-1}, \quad (2.74)$$

em que $D(t)$ é a matriz diagonal cujos elementos são $e^{\lambda_k t}$, sendo λ_k os autovalores da matriz A . Por fim, tomando a derivada temporal de $R(t)$, vemos que deva satisfazer:

$$\frac{dR}{dt} = M\Lambda D(t)M^{-1} = AMD(t)M^{-1} = AR. \quad (2.75)$$

É possível obter a solução geral para (2.72) com o auxílio de $R(t)$. Se impormos a condição de que $X(t) = X_0$, nossa solução será:

$$X(t) = R(t)X_0 + \int_0^t R(t-t')Z(t')dt'. \quad (2.76)$$

2.3 Equação de Fokker-Planck

Da equação de Langevin generalizada (equação (2.41)), podemos obter a dinâmica para um variável estocástica qualquer x , porém podemos fazer uma abordagem diferente e obter a dinâmica da distribuição de probabilidades $P(x, t)$ associada a variável estocástica x . Para isso

partiremos da função característica da variável aleatória, definida pela equação (2.4). Substituindo a equação de Langevin discretizada (equação (2.59)), obtemos a função característica discretizada, dada por

$$g(k) = \langle e^{ikx} \rangle \rightarrow g_{n+1}(k) = \langle e^{ikx_{n+1}} \rangle = \langle \exp\{ik(x_n + \tau f_n + \sqrt{\tau\Gamma}\xi_n)\} \rangle. \quad (2.77)$$

Separamos em dois termos e expandimos as exponenciais utilizando sua série de Taylor. O termo com apenas ξ é movido para outra média por ser independente de x , assumimos a ergodicidade do sistema e assim, trocamos a média de ensemble na variável x pela média temporal na variável t . Termos com alguma potência de τ maior que a primeira são ignorados, pois futuramente tomaremos o limite de $\tau \rightarrow 0$, e assim, esses termos se anularam de qualquer forma. Em seguida, usando da linearidade da média, trocamos a média da soma pela soma das médias e fazemos a distribuição dos termos, utilizando das condições da expressão (2.38), temos que $\langle \xi_n \rangle = 0$ e $\langle \xi_n^2 \rangle = 1$. Essas operações proporcionam

$$\begin{aligned} g_{n+1}(k) &= \langle e^{ikx_n} e^{ik\tau f_n} \rangle \langle e^{ik\sqrt{\tau\Gamma}\xi_n} \rangle \\ &= \langle e^{ikx_n} (1 + ik\tau f_n + \mathcal{O}(ik\tau f_n)^2) \rangle \left\langle 1 + ik\sqrt{\tau\Gamma}\xi_n - \frac{k^2\tau\Gamma}{2}\xi_n^2 + \mathcal{O}(ik\sqrt{\tau\Gamma}\xi_n)^3 \right\rangle \\ &= (\langle e^{ikx_n} \rangle + ik\tau \langle f_n e^{ikx_n} \rangle) \left(\langle 1 \rangle + ik\sqrt{\tau\Gamma} \langle \xi_n \rangle - \frac{k^2\tau\Gamma}{2} \langle \xi_n^2 \rangle \right) \\ &= g_n(k) + ik\tau \langle f_n e^{ikx_n} \rangle - \frac{k^2\tau\Gamma}{2} g_n(k) - \frac{ik^3\tau^2\Gamma}{2} \langle f_n e^{ikx_n} \rangle. \end{aligned} \quad (2.78)$$

É possível identificar que ik e $-k^2$ são provenientes da primeira e segunda derivada da exponencial e^{ikx_n} em relação a x_n , respectivamente, e reescrevemos a expressão (2.78) como

$$\frac{g_{n+1}(k) - g_n(k)}{\tau} = \left\langle f_n \frac{\partial e^{ikx_n}}{\partial x_n} \right\rangle + \frac{\Gamma}{2} \left\langle \frac{\partial^2 e^{ikx_n}}{\partial x_n^2} \right\rangle. \quad (2.79)$$

Tomando o limite de $\tau \rightarrow 0$ é possível identificar o lado esquerdo da expressão (2.79) como a derivada da função característica $g(k)$ em relação ao tempo, enquanto no lado direito trocamos as variáveis discretas por contínuas, isto é, $x_n \rightarrow x$ e $f_n \rightarrow f(x)$ e, por fim, usamos $g(k, t)$ ao invés de $g(k)$. Assim, obtemos

$$\frac{\partial g(k, t)}{\partial t} = \left\langle f(x) \frac{\partial e^{ikx}}{\partial x} \right\rangle + \frac{\Gamma}{2} \left\langle \frac{\partial^2 e^{ikx}}{\partial x^2} \right\rangle. \quad (2.80)$$

Aplicamos a definição da média (expressão (2.3)) para obtermos

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\mathbb{R}} P(x, t) e^{ikx} dx = \int_{\mathbb{R}} f(x) P(x, t) \frac{\partial}{\partial x} e^{ikx} dx + \frac{\Gamma}{2} \int_{\mathbb{R}} P(x, t) \frac{\partial^2}{\partial x^2} e^{ikx} dx. \quad (2.81)$$

Podemos utilizar do Teorema de Leibniz para trocar a ordem de integração com a de derivação do lado esquerdo da equação. No lado direito, podemos empregar a técnica de integração por partes para trocar o termo que está sendo derivado, considerando que a densidade de probabilidade $P(x, t)$ se anula nos extremos do intervalo. Isso feito, constatamos que

$$\int_{\mathbb{R}} e^{ikx} \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} dx = - \int_{\mathbb{R}} e^{ikx} \frac{\partial \{f(x)P(x, t)\}}{\partial x} dx + \frac{\Gamma}{2} \int_{\mathbb{R}} e^{ikx} \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2} dx, \quad (2.82)$$

É possível deixar todos os integrandos sob um único sinal de integração, o que implica reescrever a equação como

$$\int_{\mathbb{R}} e^{ikx} \left\{ \frac{\partial P(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial \{f(x)P(x, t)\}}{\partial x} - \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2 P(x, t)}{\partial x^2} \right\} dx = 0.$$

Como e^{ikx} forma uma base, isto é, é o núcleo da transformada e, portanto, pode ser escolhido arbitrariamente, se o resultado da transformada é nula então resta que o termo entre chaves também deve ser nulo, isto é

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = - \frac{\partial}{\partial x} \{f(x)P(x, t)\} + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x, t), \quad (2.83)$$

a qual é a chamada Equação de Fokker-Planck.

A equação (2.83) também é conhecida como equação de Smoluchowski. De forma geral, a equação de Fokker-Planck pode ser escrita para N equações como as equações de Langevin (2.69) e, por um processo similar feito para obter-se a equação (2.83), é possível de obter a equação correspondente para várias variáveis. Nesse caso, tem-se

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\vec{x}, t) = \sum_{l=1}^N \left\{ - \frac{\partial}{\partial x_l} \{f_l(\vec{x})P(\vec{x}, t)\} + \frac{\Gamma_l}{2} \frac{\partial^2}{\partial x_l^2} P(\vec{x}, t) \right\}. \quad (2.84)$$

É digno de nota que é possível escrever a Equação de Fokker-Planck na forma de uma Equação de Continuidade, isto é,

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\vec{x}, t) = - \sum_{l=1}^N \frac{\partial}{\partial x_l} J_l(\vec{x}, t), \quad J_l(\vec{x}, t) = f_l(\vec{x})P(\vec{x}, t) - \frac{\Gamma_l}{2} \frac{\partial}{\partial x_l} P(\vec{x}, t), \quad (2.85)$$

válida para várias variáveis, na qual $J_l(\vec{x}, t)$ representa a corrente de densidade de probabilidade. Por simplicidade as manipulações algébricas a seguir serão realizadas para as equações em uma única variável.

2.3.1 Operador de Evolução e a Solução Estacionária

Define-se o operador de evolução temporal \mathcal{W} que atua em uma função qualquer $\phi(x)$ por

$$\mathcal{W}\phi(x) = -\frac{d}{dx}\{f(x)\phi(x)\} + \frac{\Gamma}{2}\frac{d^2}{dx^2}\phi(x). \quad (2.86)$$

O operador de evolução temporal nos permite reescrever a equação de Fokker-Planck (2.83), como

$$\frac{\partial}{\partial t}P(x, t) = \mathcal{W}P(x, t). \quad (2.87)$$

Da equação (2.87) é fácil de encontrar a sua solução dada por

$$P(x, t) = e^{t\mathcal{W}}P(x, 0), \quad (2.88)$$

isto é, dada a distribuição inicial de probabilidades $P(x, 0)$ é possível determinar a distribuição $P(x, t)$ para qualquer instante $t > 0$. Para realizar os cálculos da equação (2.88) é necessário entender que a exponencial do operador deve possuir expansão em série, isto é, ele é representado por

$$e^{t\mathcal{W}} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{t^l}{l!} \mathcal{W}^l. \quad (2.89)$$

Se integramos a equação (2.87) em relação à coordenada espacial, temos que do lado esquerdo da igualdade será nulo e, portanto, para o lado direito temos que

$$\int_a^b \mathcal{W}P(x, t)dx = -f(b)P(b, t) + \frac{\Gamma}{2}P'(b, t) - (-f(a)P(a, t) + \frac{\Gamma}{2}P'(a, t)) = 0. \quad (2.90)$$

Da equação (2.90) conclui-se que $-f(x)P(x, t) + (\Gamma/2)P'(x, t)$ deve possuir o mesmo valor na fronteira do espaço estudado e isto é válido para qualquer função $\phi(x)$ a qual \mathcal{W} possa atuar sobre.

No caso estacionário escrevemos a equação (2.87) como

$$\mathcal{W}P(x) = 0, \quad (2.91)$$

uma vez que no estado estacionário não há dependência temporal.

Para resolvermos a equação de Fokker-Planck estacionária, vamos escrever o operador \mathcal{W}

pela sua definição da equação (2.86) e fatorar uma das derivadas, conduzindo a

$$-\frac{d}{dx} \left\{ f(x)P(x) - \frac{\Gamma}{2} \frac{d}{dx} P(x) \right\} = 0, \quad (2.92)$$

a qual podemos identificar como a derivada da corrente de probabilidade $J(x)$. Porém, essa equação também nos diz que a corrente $J(x)$ deve ser uniforme, isto é, independe da coordenada espacial.

Devido às condições de contorno, as quais devem ser escolhidas de modo a conservar $J(x)$, temos que nos extremos da região espacial estudada a corrente deve se anular e, portanto, como J é uniforme, ele será nulo em todo espaço e ficamos com

$$f(x)P(x) - \frac{\Gamma}{2} \frac{d}{dx} P(x) = 0. \quad (2.93)$$

Por último, se reorganizamos os termos e integrar em relação à coordenada espacial, encontramos:

$$P(x) = A \exp \left\{ \frac{2}{\Gamma} \int f(x) dx \right\}, \quad (2.94)$$

que dá a distribuição de probabilidades estacionário $P(x)$, em que A é uma constante obtida pela condição de normalização.

Se $f(x)$ for uma força conservativa, ela pode ser determinada por meio de seu potencial $V(x)$ e a solução pode ser escrita na forma

$$P(x) = A e^{-2V(x)/\Gamma}. \quad (2.95)$$

Podemos ainda expandir a solução $P(x, t)$ em relação as autofunções $\phi_l(x)$ do operador de evolução temporal, isto é, como

$$\mathcal{W}\phi_l(x) = \Lambda_l \phi_l(x). \quad (2.96)$$

Suponha a expansão:

$$P(x, 0) = \sum_{l=0}^{\infty} \Lambda_l \phi_l(x). \quad (2.97)$$

Assim, substituindo a equação (2.97) na equação (2.88), obtemos a expansão para a distribuição de probabilidades em relação as autofunções de \mathcal{W} dada por

$$P(x, t) = \sum_{l=0}^{\infty} a_l e^{t\Lambda_l} \phi_l(x). \quad (2.98)$$

Conhecer as autofunções e autovalores do operador de evolução temporal \mathcal{W} é de grande importância, uma vez que o operador nem sempre é Hermitiano, no geral pode-se verificar se um operador é hermitiano por meio de

$$\int_a^b \phi^*(\mathcal{W}^\dagger \chi) dx = \int_a^b \chi(\mathcal{W} \phi)^* dx. \quad (2.99)$$

Contanto, se substituirmos a definição do operador de evolução temporal dado pela equação (2.86) na equação (2.99) e realizando a integração por partes, encontramos que o conjugado de \mathcal{W} é dado por

$$\mathcal{W}^\dagger \chi = f(x) \frac{\partial \chi}{\partial x} + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2 \chi}{\partial x^2}, \quad (2.100)$$

e conclui-se que \mathcal{W} não é hermitiano. Por outro lado, quando houver reversibilidade microscópica, isto é, quando a corrente de probabilidade for nula, podemos escrever um novo operador que é hermitiano a partir de \mathcal{W} . Esse novo operador é denotado por \mathcal{K} e definido por

$$\begin{aligned} \mathcal{K} \phi(x) &= \psi_0^{-1}(x) \mathcal{W} \{ \psi_0(x) \phi(x) \} \\ &= -\psi_0^{-1}(x) \frac{\partial}{\partial x} \{ f(x) \psi_0(x) \phi(x) \} + \psi_0^{-1}(x) \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \{ \psi_0(x) \phi(x) \}, \end{aligned} \quad (2.101)$$

e as suas autofunções são $\psi_l(x) = \psi_0(x) \phi_l(x)$ com os mesmos autovalores Λ_l . Aqui, ψ_0 é a solução estacionária.

2.3.2 Forças Solenoidais

Vimos que a solução estacionária para uma força conservativa é dada pela equação (2.95), no caso de várias variáveis o resultado continua válido quando são satisfeitas as condições:

$$\Gamma_i = \Gamma, \quad \frac{\partial f_i}{\partial x_j} = \frac{\partial f_j}{\partial x_i}. \quad (2.102)$$

E, portanto, f é gerada por um gradiente de um potencial, isto é, como

$$f_i = -\frac{\partial V}{\partial x_i}. \quad (2.103)$$

Ainda que f não seja conservativa, podemos utilizar tal solução. Para isso, primeiro escrevemos a força f_i como a soma de uma parte conservativa f_i^C e uma parte dissipativa f_i^D . A parte conservativa deve satisfazer a condição da derivada da equação (2.102) o que implicará que f_i^C é o gradiente de um potencial V . Para a parte dissipativa é necessário que a força seja

solenoidal, isto é, seu divergente seja nulo:

$$\sum_{i=1}^N \frac{\partial f_i^D}{\partial x_i} = 0. \quad (2.104)$$

Além disso, é necessário que as forças sejam ortogonais entre si, isto é, como

$$\sum_{i=1}^N f_i^C f_i^D = 0. \quad (2.105)$$

Dessa forma, quando essas condições são satisfeitas temos uma solução estacionária do formato da equação (2.95), em que o potencial é o potencial da parte conservativa. Logo, se substituirmos a solução na equação estacionária, vemos que a solução é válida desde que as condições impostas sejam satisfeitas, pois se chega em:

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^N \left\{ -\frac{\partial}{\partial x_i} \{ (f_i^C + f_i^D) P \} + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial x_i^2} \right\} = \\ & \sum_{i=1}^N \left\{ -\frac{\partial}{\partial x_i} \{ f_i^D P \} - \frac{\partial}{\partial x_i} \{ f_i^C P \} + \frac{\Gamma}{2} \frac{2}{\Gamma} \frac{\partial}{\partial x_i} \{ f_i^C P \} \right\} = \\ & \sum_{i=1}^N \left\{ -\frac{\partial f_i^D}{\partial x_i} P - f_i^D \frac{\partial P}{\partial x_i} \right\} = \\ & - \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{\partial f_i^D}{\partial x_i} + \frac{2}{\Gamma} f_i^D f_i^C \right\} P = \\ & \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{\partial f_i^D}{\partial x_i} + \frac{2}{\Gamma} f_i^D f_i^C \right\} = 0. \end{aligned} \quad (2.106)$$

Note que, para a força ser conservativa todos os pares (i, j) devem satisfazer a condição da derivada da equação (2.102), portanto, se apenas um dos pares não satisfaz a condição, a força será dissipativa.

Processos Markovianos

3.1 Cadeias de Markov

Uma cadeia de Markov é um modelo estatístico que descreve uma sequência de eventos aleatórios, em que a probabilidade de ocorrência de um evento depende unicamente no estado atribuído ao evento anterior [8–10].

3.1.1 Processos Estocásticos e a Matriz Estocástica

Uma variável estocástica é uma variável aleatória que tem como parâmetro o tempo t . Um processo estocástico é definido até o instante l pela distribuição de probabilidade conjunta

$$\mathcal{P}_l(n_0, n_1, \dots, n_l) \quad (3.1)$$

da variável estocástica x_t tomar o valor n_0 no instante $t = 0$, o valor n_1 no instante $t = 1$ e assim por diante, até que x_t tome o valor n_l no instante $t = l$; sendo $x_t, n_t \in \mathbb{Z}$ e $t \in \mathbb{N}_0^*$. Considere agora a probabilidade condicional

$$\mathcal{P}_{l+1}(n_{l+1} | n_0, n_1, \dots, n_l) \quad (3.2)$$

de que x_t assuma o valor n_{l+1} no instante $t = l + 1$, dado que tenha assumido os valores n_0 no instante $t = 0$, o valor n_1 no instante $t = 1$ e assim por diante até que no instante $t = l$ ele tenha assumido o valor n_l . Se a probabilidade de (3.2) for igual à probabilidade condicional

$$\mathcal{P}_{l+1}(n_{l+1} | n_l) \quad (3.3)$$

o processo estocástico é dito um Processo Markoviano.

*Neste trabalho \mathbb{N}_0 é usado para referenciar o conjunto dos números naturais quando ele contém também o número 0.

Assim, determina-se que um Processo Markoviano é um processo estocástico, o qual a probabilidade condicional de uma variável estocástica que qualifica o processo tomar um valor num determinado instante depende apenas do valor que essa variável tomou em um instante anterior. O processo fica definido por

$$\mathcal{P}_l(n_0, n_1, \dots, n_l) = \mathcal{P}_l(n_l|n_{l-1}) \times \dots \times \mathcal{P}_2(n_2|n_1) \times \mathcal{P}_1(n_1|n_0) \times \mathcal{P}_0(n_0). \quad (3.4)$$

Essa fórmula pode ser obtida da definição de probabilidade condicional, portanto, o processo fica definido completamente pela probabilidade (3.3) e pela probabilidade inicial $\mathcal{P}_0(n_0)$. A probabilidade de x_t tomar o valor n_l no instante $t = l$ é dada por

$$P_l(n_l) = \sum_{n_0, n_1, \dots, n_{l-1}} \mathcal{P}_l(n_0, n_1, \dots, n_l). \quad (3.5)$$

Utilizando a fórmula (3.4), encontra-se a relação de recorrência

$$P_l(n_l) = \sum_{n_{l-1}} \mathcal{P}_l(n_l|n_{l-1}) P_{l-1}(n_{l-1}). \quad (3.6)$$

A probabilidade condicional $\mathcal{P}_l(n_l|n_{l-1})$ é interpretada como a probabilidade de transição do estado n_{l-1} para o estado n_l . A princípio, ela pode depender explicitamente do tempo, mas aqui consideraremos apenas processos em que isso não ocorre. Nesse caso, definimos a matriz de transição T em que seus elementos são determinados por

$$T(n_l, n_{l-1}) = \mathcal{P}_l(n_l|n_{l-1}). \quad (3.7)$$

Determinada a matriz de transição T , reescrevemos a equação (3.6) como

$$P_l(n) = \sum_m T(n, m) P_{l-1}(m). \quad (3.8)$$

É importante notar que os elementos $T(n_l, n_{l-1})$ da matriz de Transição T possuem as propriedades

$$T(n, m) \geq 0 \quad \forall (n, m); \quad \sum_n T(n, m) = 1. \quad (3.9)$$

Qualquer matriz quadrada que possua as propriedades (3.9) é denominada uma matriz estocástica.

Podemos definir uma matriz coluna P_l na qual os elementos são $P_l(n)$ e reescrever a equação (3.8) como um produto de matrizes dado por

$$P_l = T P_{l-1} = T^l P_0, \quad (3.10)$$

em que se obtém a relação com T^l apenas aplicando a relação da primeira igualdade recursivamente.

O elemento $T^l(n, m)$ da matriz T^l é interpretado como a probabilidade de transição do estado m para o estado n após l passos (instantes), isto é, a probabilidade da variável x_t tomar o valor n num instante $t = k$ sendo que ela tomou um valor m num instante $t = k - l$.

Podemos ainda imaginar uma cadeia com um alcance maior, o alcance ou ordem da cadeia é o número de estados nos quais a probabilidade dela depende, inicialmente consideramos que um processo de Markov seria aquele em que a probabilidade da equação (3.1) fosse igual a da equação (3.3). Neste caso teríamos uma cadeia com alcance um ou de primeira ordem. Agora, suponha que a cadeia seja de alcance dois, isto é, a probabilidade da equação (3.1) deve ser igual a

$$\mathcal{P}_l(n_l | n_{l-1}, n_{l-2}). \quad (3.11)$$

No geral, uma cadeia de alcance a é aquela que a probabilidade conjunta da equação (3.1) é igual à probabilidade condicional que depende até o $(l - a)$ -ésimo estado, isto é, como em

$$\mathcal{P}_l(n_l | n_{l-1}, n_{l-2}, \dots, n_{l-a}). \quad (3.12)$$

De maneira geral, é possível obter uma relação como a da equação (3.6) e demais relações derivadas dela para as cadeias de ordem superior. Aqui por simplicidades, mostrarei apenas para uma cadeia de segunda ordem. Equivalente à equação (3.6), temos

$$P_l(n_l, n_{l-1}) = \sum_{n_{l-2}} \mathcal{P}_l(n_l | n_{l-1}, n_{l-2}) P_{l-1}(n_{l-1}, n_{l-2}), \quad (3.13)$$

que dá a probabilidade de no instante $t = l$ o estado n_l ocorrer e no instante $t = l - 1$ o estado n_{l-1} . Quando as probabilidades de transição $\mathcal{P}_l(n_l | n_{l-1}, n_{l-2})$ não depende explicitamente do tempo, equivalentemente a equação (3.7) que define os elementos da matriz de transição, temos

$$T(n, n'; m, m') = \mathcal{P}_l(n | n', m') \delta(m, m'), \quad (3.14)$$

que define os elementos da Matriz de Transição de processos de segunda ordem. Da mesma forma como se reescreve a equação (3.6) como a equação (3.8), podemos reescrever a equação (3.13) como

$$P_l(n, n') = \sum_{m, m'} T(n, n'; m, m') P_{l-1}(m, m') \quad (3.15)$$

e, analogamente como se têm as condições da equação (3.9) para cadeias de ordem superiores,

há as condições

$$T(n, n'; m, m') \geq 0, \quad \sum_{n, n'} T(n, n'; m, m') = 1. \quad (3.16)$$

De forma geral pode-se representar uma Cadeia de Markov por um diagrama como o da figura 3.1 que estará associada a uma determinada matriz de transição T .

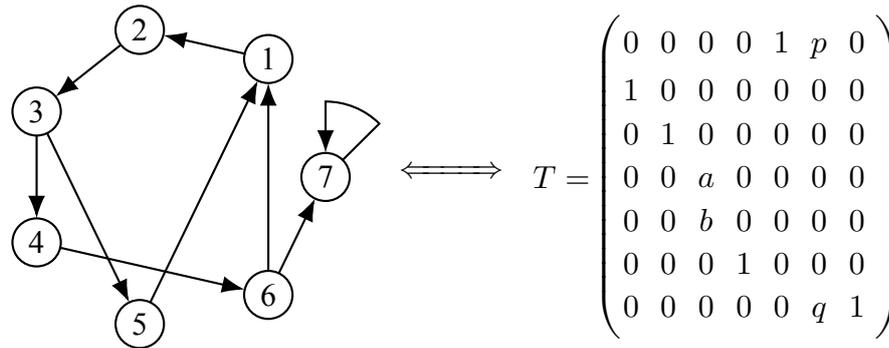


Figura 3.1: À esquerda, um diagrama genérico de transição de uma cadeia de Markov e à direita a matriz de transições associada ao diagrama.

Note que os estados 3 e 6 podem transicionar para dois possíveis estados. Na Matriz de transição T vemos que para cada estado há uma probabilidade diferente de transição e devido às condições da equação (3.9) é necessário que $a + b = 1$ e que $p + q = 1$. Ainda, deve-se dizer que os estados 1 a 6 são denominados transientes enquanto o estado 7 é denominado absorvente. O estado absorvente é aquele que uma vez atingido é impossível escapar dele.

Consideremos o caso em que temos dois estados n e m quaisquer para sabermos se é possível alcançar n a partir de m . Para tal basta olharmos para o elemento $T(m, n)$ da Matriz T de transição, por outro lado, se pensarmos na possibilidade de n ser alcançado após l passos, devemos olhar para $T^l(m, n)$. Assim, sabemos que n é alcançado a partir de m quando esses elementos da matriz de Transição forem não nulos. O expoente l não precisa ser o mesmo para todos os pares m, n , porém isso só é válido para matrizes não redutíveis. Uma matriz redutível é aquela da forma

$$M = \begin{bmatrix} A & B \\ O & C \end{bmatrix} \quad (3.17)$$

em que A e C são matrizes quadradas, B e O são matrizes retangulares, sendo que todos os elementos da matriz O são nulos. Uma matriz também é considerada redutível se for possível atingir a forma da equação (3.17) por meio da permutação de seus índices. Uma matriz redutível

vai sempre manter sua forma original para qualquer potência p , como representado em

$$M^p = \begin{bmatrix} A^p & B^p \\ O & C^p \end{bmatrix}. \quad (3.18)$$

Assim para qualquer potência l sempre existirá um par de estados tal que $T^l(m, n) = 0$, portanto se um estado é alcançável a partir de qualquer outro, logo conclui-se que a matriz de transição de tal cadeia não é redutível.

Em particular, destacaremos as matrizes regulares. Uma matriz estocástica é denominada regular se todos os elementos de alguma potência são estritamente positivos. É importante notar que toda matriz irredutível que tenha ao menos um elemento não nulo na diagonal é regular. As matrizes regulares também são classificadas como irredutíveis e acíclicas, denominando que as matrizes não regulares são as matrizes cíclicas.

Ressalta-se que Matrizes Estocásticas satisfazem as condições do Teorema de Perron-Frobenius. Como a matriz estocástica sempre terá um autovalor igual à unidade, podemos afirmar que demais autovalores em valor absoluto serão sempre menores que a unidade e que esse autovalor igual à unidade também será não-degenerado. O autovalor unitário não ser degenerado é de grande importância, pois assim podemos garantir que a solução estacionária para uma cadeia de Markov seja única. E dada essas propriedades garante-se que a probabilidade estacionária seja igual à probabilidade não-estacionária quando o número de passos tender ao infinito.

Uma forma simplificada de obter a matriz T^l é fazer uma expansão de T utilizando seus autovalores e autovetores. Admitimos que T possua o conjunto $\{\lambda_k\}$ de autovalores não-degenerados e os conjuntos $\{\psi_k\}$, $\{\phi_k\}$ de autovetores à direita e à esquerda, respectivamente, isto é,

$$T\psi_k = \lambda_k\psi_k; \quad \phi_k T = \lambda_k\phi_k. \quad (3.19)$$

Note que ψ_k deve ser uma matriz coluna, enquanto ϕ_k deve ser uma matriz linha e admiti-se que eles formam um conjunto completo e ortonormal, isto é, eles possuem as propriedades

$$\phi_j\psi_k = \delta(j, k); \quad \sum_k \phi_k\psi_k = \mathbb{1}, \quad (3.20)$$

na qual $\mathbb{1}$ representa a Matriz Identidade.

Nota-se que a probabilidade estacionária é um autovetor à direita, já que satisfaz a equação $TP = P$ e, portanto, tem o autovalor unitário. Assim escolhe-se que $\psi_0 = P$ e tem-se $\lambda_0 = 1$. O ϕ_0 correspondente é um autovetor com todas as entradas iguais à unidade, que denominaremos como vetor de referência. Logo se multiplicamos T^l à esquerda pela unidade, isto é, pela matriz

identidade e utilizando a matriz identidade da equação (3.20), obtemos

$$T^l = \sum_k \psi_k \phi_k T^l = \sum_k \lambda_k^l \psi_k \phi_k \rightarrow T^l(m, n) = \sum_k \lambda_k^l \psi_k(m) \phi_k(n) \quad (3.21)$$

sendo a expansão da l -ésima potência da Matriz T de transição pelos autovalores e autovetores de T . Assim, reescrevermos a equação (3.10) como

$$P_l = T^l P_o = \sum_k \lambda_k^l \psi_k \phi_k P_o = P + \sum_{k \geq 1} \lambda_k^l \psi_k \phi_k P_o \quad (3.22)$$

com o auxílio da equação (3.21).

Como é garantido pelo Teorema de Perron-Frobenius que o valor absoluto dos autovalores é menor que um para $k \neq 0$, isto é, $|\lambda_k| < 1$ ($n \neq 0$), então é garantido que $\lim_{l \rightarrow \infty} P_l = P$ independente da condição inicial. Em outras palavras, a solução geral para a probabilidade da variável aleatória x_t tomar o valor n no instante $t = l$ tende a probabilidade estacionária quando o número de passo l tender ao infinito.

3.1.2 Reversibilidade Microscópica e Recorrência

Para uma cadeia de Markov cujas probabilidades de transição são independentes do tempo, a probabilidade de uma trajetória qualquer $n_0 \rightarrow n_1 \rightarrow \dots \rightarrow n_l$ é dada por

$$P(n_0, n_1, \dots, n_l) = T(n_l, n_{l-1}) \times \dots \times T(n_1, n_0) \times P(n_0). \quad (3.23)$$

A seguir, admiti-se que T seja uma Matriz Estocástica regular e que a trajetória ocorra no regime estacionário, de modo que a probabilidade estacionária seja uma solução de

$$P(n) = \sum_m T(n, m) P(m). \quad (3.24)$$

Consideremos agora a trajetória reversa $n_l \rightarrow n_{l-1} \rightarrow \dots \rightarrow n_0$, a probabilidade desta trajetória é dada por

$$P(n_0, n_1, \dots, n_l) = T(n_0, n_1) \times \dots \times T(n_{l-1}, n_l) \times P(n_l). \quad (3.25)$$

Podemos ainda reescrever a probabilidade da trajetória reversa na forma

$$P(n_0, n_1, \dots, n_l) = \tilde{T}(n_l, n_{l-1}) \times \dots \times \tilde{T}(n_1, n_0) \times P(n_0) \quad (3.26)$$

na qual se utiliza da relação

$$\tilde{T}(n, m) = T(m, n) \frac{P(n)}{P(m)}. \quad (3.27)$$

Dessas equações vemos que a trajetória reversa também é um processo markoviano desde que \tilde{T} seja uma matriz estocástica o que pode ser visto com facilidade a partir da equação (3.27), pois uma vez que $P(n) \geq 0$ e $T(n, m) \geq 0$ vemos que \tilde{T} deverá ser não-negativo. Se for feita a soma sobre n na equação (3.27) vemos que o numerador por definição será igual a $P(m)$ e, portanto, temos que $\sum_n \tilde{T}(n, m) = 1$.

Um processo markoviano possuirá reversibilidade microscópica quando a Matriz de transição de uma trajetória for igual à Matriz de transição da trajetória reversa, isto é, quando $\tilde{T} = T$. Utilizando a equação (3.27), verifica-se que:

$$T(m, n)P(n) = T(n, m)P(m), \quad (3.28)$$

denominada como a condição de balanceamento detalhado. Quando tal condição é satisfeita para todos os pares (m, n) o processo tem reversibilidade microscópica. Podemos utilizar a condição de balanceamento detalhado para reescrever a equação (3.24) como

$$\sum_m \{T(n, m)P(m) - T(m, n)P(n)\} = 0, \quad (3.29)$$

denominada de condição de balanceamento global. Nesse caso, pode-se tratar $P(n)$ como a probabilidade de ocorrer equilíbrio Termodinâmico. Ressalva-se que as matrizes estocásticas que possuem reversibilidade têm somente autovalores reais e que a existência da reversibilidade não é uma propriedade das matrizes estocástica, em geral, ela depende fortemente com o processo considerado.

Vemos que o elemento $T^l(m, n)$ da matriz de transição nos diz a probabilidade de partindo do estado n de alcançar o estado m após l instantes. Essa probabilidade, entretanto, considera todas as possíveis trajetórias, até mesmo aquelas que passam por m antes de ocorrer l instantes. Agora consideremos apenas as trajetórias que não passem por m antes dos l instantes e, neste sentido, determinaremos $T^l(m, n)$.

Denotamos por $R_l(m, n)$ a probabilidade da primeira passagem pelo estado m partindo de n após l instantes. Segundo Kac[11], existe uma relação entre a Probabilidade de primeira passagem $R_l(m, n)$ e a probabilidade de transição em l passos $T^l(m, n)$ dada por

$$T^l(m, n) = \sum_{j=1}^l T^{l-j}(m, m)R_j(m, n), \quad (3.30)$$

válida para $l > 0$ e utilizando que $T^0(m, n) = \delta(m, n)$. Essa relação pode ser entendida como se segue. Começando no estado n , o estado m pode ser alcançado em l instantes de l maneiras mutuamente excludentes, que corresponde a cada uma das parcelas do somatório na equação (3.30) rotulada pelo índice j que indica quantos passos foram necessários para atingir o estado m pela primeira vez. Assim, o estado m ocorrerá em l instantes se primeiro ocorrer em j passos, voltando ao estado m após $l - j$ instantes.

Para resolver a equação (3.30) primeiro definem-se as funções geratrizes G e H dadas por

$$G(n, m, z) = \sum_{l=1}^{\infty} T^l(n, m)z^l + \delta(n, m), \quad H(n, m, z) = \sum_{l=1}^{\infty} R_l(n, m)z^l. \quad (3.31)$$

Multiplicando a equação (3.30) por z^l , somando sobre l e utilizando as funções G e H , obtemos

$$G(m, n, z) = G(m, m, z)H(m, n, z) + \delta(m, n). \quad (3.32)$$

Podemos deixar a função geratriz H em evidência e estabelecer uma relação entre as duas funções geratrizes dada por

$$H(m, n, z) = \frac{G(m, n, z) - \delta(m, n)}{G(m, m, z)} = \begin{cases} \frac{G(m, n, z)}{G(m, m, z)}, & m \neq n; \\ 1 - \frac{1}{G(m, m, z)}, & m = n. \end{cases} \quad (3.33)$$

Para obtermos a probabilidade $\mathfrak{R}(m)$ da recorrência do estado m , partiremos de

$$\mathfrak{R}(m) = H(m, m, 1) = \sum_{l=1}^{\infty} R_l(m, m). \quad (3.34)$$

Assim, com o auxílio da equação (3.33) temos finalmente que a probabilidade de recorrência do estado m é dada por

$$\mathfrak{R}(m) = 1 - \frac{1}{G(m, m, 1)}. \quad (3.35)$$

Vemos que, se $G(m, m, 1)$ diverge, $\mathfrak{R}(m) = 1$ e o estado é recorrente; caso contrário a probabilidade de recorrência é menor que a unidade e, portanto, o estado nunca mais será atingido. No primeiro caso, podemos definir o tempo médio de recorrência $\langle l \rangle$:

$$\langle l \rangle = \sum_{l=1}^{\infty} lR_l(m, m) = \lim_{z \rightarrow 1} \frac{d}{dz} H(m, m, z). \quad (3.36)$$

Utilizando a expansão da l – ésima potência da matriz de transição T dada pela equação

(3.21), e a definição da função geratriz G , podemos escrever a função geratriz G como

$$G(m, n, z) = \sum_k \psi_k(m) \phi_k(n) \sum_{l=1}^{\infty} \lambda_k^l z^l = \sum_k \frac{\psi_k(m) \phi_k(n)}{1 - z \lambda_k}. \quad (3.37)$$

Aqui foi utilizada a propriedade das séries geométricas para reescrever a soma em l como $(1 - z \lambda_k)^{-1}$ que é válido enquanto $|z \lambda_k| < 1$. Assim, usando $|z| < |\lambda_k|^{-1}$ e $|\lambda_k| < 1$, temos finalmente que $|z| \geq 1$. Para sabermos se o estado é recorrente, basta tomarmos o limite de $z \rightarrow 1$ de:

$$G(m, m, z) = \frac{P(m)}{1 - z} + \sum_{k \geq 1} \frac{\psi_k(m) \phi_k(m)}{1 - z \lambda_k}. \quad (3.38)$$

3.1.3 Modelo de Ehrenfest

Considere duas caixas A e B e um número N de fichas enumeradas de 1 a N . Inicialmente, todas as fichas são colocadas na caixa A e a cada intervalo de tempo um das fichas é sorteada e movida para a outra caixa. Em seguida, suponha que em um determinado instante a caixa A tenha n fichas, a probabilidade de sortearmos uma ficha de A e movê-la para B é de n/N ao ocorrer essa transição, a caixa A vai passar do estado n para $n - 1$. Da mesma forma, a probabilidade de sortearmos uma ficha de B e movê-la para A é de $1 - n/N$ e, neste caso, a caixa A passa de n para $n + 1$. Dadas essas informações podemos definir os elementos da matriz de transição T pelo conjunto de equações

$$\begin{aligned} T(n - 1, n) &= \frac{n}{N}, \\ T(n + 1, n) &= 1 - \frac{n}{N}, \\ T(m, n) &= 0, \end{aligned} \quad (3.39)$$

válidas para n inteiro e no intervalo $[0, N]$.

Um modelo mais geral, dado pelo conjunto de equações

$$\begin{aligned} T(n - 1, n) &= q \frac{n}{N}, \\ T(n + 1, n) &= q \left\{ 1 - \frac{n}{N} \right\}, \\ T(m, n) &= p, \end{aligned} \quad (3.40)$$

em que n é um número inteiro no intervalo $[0, N]$ e $q = 1 - p$.

O modelo de Ehrenfest usual é recuperado quando $p = 0$. Consideramos também as con-

dições de contorno $P_l(-1) = P_l(N+1) = 0$ e a condição inicial que $P_0(n) = \delta(n, N)$. Substituindo os elementos de T que foram definidos na equação (3.40) na equação de recorrência para a probabilidade (equação (3.8)), encontramos

$$\begin{aligned} P_{l+1}(n) &= \sum_m T(n, m)P_l(m) \\ &= T(n, n-1)P_l(n-1) + T(n, n)P_l(n) + T(n, n+1)P_l(n+1) \\ &= q \left\{ 1 - \frac{n-1}{N} \right\} P_l(n-1) + pP_l(n) + q \frac{n+1}{N} P_l(n+1). \end{aligned} \quad (3.41)$$

Note que da segunda para a terceira linha na equação (3.41) é necessário considerar que $n = n \mp 1 \pm 1 = n_{\mp} \pm 1$, o que nos permite escrever que $T(n, n \pm 1) = T(n_{\pm} \mp 1, n_{\pm})$, implicando, por exemplo, que $T(n, n+1) = T(n_+ - 1, n_+) = q(n_+/N) = q((n+1)/N)$. Podemos encontrar a solução para a equação (3.41) utilizando a equação de autovetores

$$\sum_{n=0}^N T(m, n)\psi(n) = \lambda\psi(m),$$

que gera a equação

$$q \left\{ 1 - \frac{n-1}{N} \right\} \psi(n-1) + p\psi(n) + q \frac{n+1}{N} \psi(n+1) = \lambda\psi(n), \quad (3.42)$$

que é análoga à equação (3.41). Essa equação terá como condição de contorno $\psi(-1) = \psi(N+1) = 0$. A seguir, definimos a função

$$g(z) = \sum_{n=0}^N \psi(n)z^n,$$

multiplicamos a equação (3.42) por z^n e somamos em n para obtermos a equação

$$q(1-z^2) \frac{dg}{dz} = N(\lambda - p - qz)g(z). \quad (3.43)$$

Deixando $g(z)$ de um lado da igualdade e os demais termos do outro lado, obtemos

$$\frac{1}{g(z)} \frac{dg}{dz} = \frac{N(\lambda - p - qz)}{q(1-z^2)},$$

que após uma integração em z nos proporciona

$$\ln \left[\frac{g(z)}{\alpha} \right] = \frac{N}{q} \left\{ \frac{\lambda - p}{2} \ln \left[\frac{1+z}{1-z} \right] + \frac{q}{2} \ln[1-z^2] \right\}.$$

Rearranjando os termos, utilizando operações básicas de logaritmo, considerando que $p = 1 - q$ e lembrando que $1 - z^2 = (1+z)(1-z)$, verificamos que a solução para a equação (3.43) é

dada por

$$g_k(z) = \alpha(1+z)^{N-k}(1-z)^k. \quad (3.44)$$

Em que α é uma constante e $k = -N(\lambda - 1)/2q$. Se rearranjamos os termos dessa constante k , encontramos a forma para os autovalores λ dada por

$$\lambda_k = 1 - \frac{2qk}{N}, \text{ para } k \text{ inteiro e no intervalo } [0, N]. \quad (3.45)$$

Podemos identificar que cada λ_k corresponde a um autovetor ψ_k que são os coeficientes da função $g(z)$ e, portanto, a reescrevemos como

$$g_k(z) = \sum_{n=0}^N \psi_k(n) z^n,$$

e assim, identificamos $g_k(z)$ como a função geratriz dos autovetores da matriz de transição. Como ψ_0 deve ser identificado com a probabilidade estacionária (que está normalizado), temos que $g_0(1) = 1$. Substituindo $k = 0$ e $z = 1$ na equação (3.44), encontraremos que $\alpha = 2^{-N}$ e a solução da equação (3.43) fica completamente dada por

$$g_k(z) = 2^{-N}(1+z)^{N-k}(1-z)^k. \quad (3.46)$$

Utilizando a propriedade que os autovetores a direita e à esquerda de T formam um conjunto completo e ortonormal (equação (3.20)), encontramos que $\phi_k(n) = 2^N \psi_n(k)$.

Por último, podemos expandir a equação (3.46) em série de Taylor em torno de $z = 0$ e comparar com a definição que demos para $g_k(z)$ para encontrarmos a forma explícita de $\psi_k(n)$. Utilizando a equação (3.22) e lembrando que $P_0(n) = \delta(n, N)$, determinamos a distribuição de probabilidade de encontrar um número n de fichas na caixa A no instante l por

$$P_l(n) = \sum_{k=0}^N \sum_{m=0}^N \lambda_k^l \psi_k(n) \phi_k(m) P_0(m) = \sum_{k=0}^N \lambda_k^l \psi_k(n) \phi_k(N), \quad (3.47)$$

bastando substituir nelas a forma explícita para $\psi_k(n)$ e $\phi_k(n)$.

Calculando a média de z^n , ficamos com

$$\langle z^n \rangle = \sum_{n=0}^N P_l(n) z^n = \sum_{n=0}^N \sum_{k=0}^N \lambda_k^l \psi_k(n) \phi_k(N) z^n = \sum_{k=0}^N \lambda_k^l g_k(n) \phi_k(N).$$

Se substituirmos $k = N$ na equação (3.46) e expandi-la em série binomial, encontraremos que $\psi_N(n) = 2^{-N}(-1)^n \binom{N}{n}$ e se utilizarmos que $\phi_k(n) = 2^N \psi_n(k)$ obtemos que $\phi_k(N) =$

$(-1)^k \binom{N}{k}$. Substituindo isso, a equação (3.45) e a equação (3.46) na equação para a média de z^n , temos que

$$\langle z^n \rangle = 2^{-N} \sum_{k=0}^N (-1)^k \binom{N}{k} \left(1 - \frac{2qk}{N}\right)^l (1+z)^{N-k} (1-z)^k,$$

ou ainda

$$\langle z^n \rangle = 2^{-N} (1+z)^N + 2^{-N} \sum_{k=1}^N (-1)^k \binom{N}{k} \left(1 - \frac{2qk}{N}\right)^l (1+z)^{N-k} (1-z)^k.$$

Tomando a derivada de $\langle z^n \rangle$ em $z = 1$, temos que

$$\langle n \rangle = \frac{N}{2} + \frac{N}{2} \left(1 - \frac{2q}{N}\right).$$

Quando a derivada é efetuada, encontraremos para $k = 1$ o termo $(1-1)^{1-1}$, o qual consideraremos ser igual a um [12] e, portanto, restarão os dois termos.

3.2 Equação Mestra

Suponha a matriz estocástica $T(n, m)$ de um processo de Markov na qual as transições ocorram a cada intervalo de tempo τ sendo dada por

$$\begin{aligned} T(m, n) &= \tau W(m, n), \quad (m \neq n) \\ T(n, n) &= 1 - \tau \Theta(n). \end{aligned} \tag{3.48}$$

Suponha também que $\tau \ll 1$ de modo que $T(m, n) \ll T(n, n)$. A condição de normalização

$$\sum_m T(m, n) = 1, \tag{3.49}$$

leva a definição de $\Theta(n)$ dada por

$$\Theta(n) = \sum_{m(\neq n)} W(m, n). \tag{3.50}$$

A partir da condição de normalização, primeiro se seleciona o termo de índice $m = n$ e se substitui a matriz de transição suposta, são feitas as simplificações possíveis e finalmente obtém-se $\Theta(n)$.

Agora, utilizando a condição de recorrência para a probabilidade dada pela equação (3.8) para $l + 1$ e utilizando a matriz estocástica suposta, chegamos a

$$P_{l+1}(n) = \sum_m T(n, m)P_l(m) = \sum_{m(\neq n)} \tau W(n, m)P_l(m) + \{1 - \tau\Theta(n)\}P_l(n). \quad (3.51)$$

Em seguida, separamos em cada lado da igualdade os termos que não são e os multiplicados por τ , dividimos toda a equação por τ e, por fim, utiliza-se a equação (3.50) para chegar a

$$\frac{P_{l+1}(n) - P_l(n)}{\tau} = \sum_{m(\neq n)} \{W(n, m)P_l(m) - W(m, n)P_l(n)\}. \quad (3.52)$$

Finalmente, toma-se o limite de $\tau \rightarrow 0$, fazendo com que seja possível identificar o lado esquerdo da equação (3.52) como a derivada em relação ao tempo da probabilidade, em que se considera que o índice l discretiza o tempo, isto é, $t = l\tau^\dagger$. Portanto, chega-se na definição da equação mestra dada por

$$\frac{d}{dt}P(n, t) = \sum_{m(\neq n)} \{W(n, m)P(m, t) - W(m, n)P(n, t)\}. \quad (3.53)$$

A grandeza $W(m, n)$ é denominada probabilidade, ou taxa, de transição do estado n para o estado m por unidade de tempo. A equação (3.53) expressa que uma cadeia de Markov em tempo contínuo em um espaço discretizado de estados fica completamente definida pelas taxas de transição $W(m, n)$ e pela distribuição inicial de probabilidades $P(n, 0)$, a partir dos quais obtém-se $P(n, t)$.

Vemos que $W(n, n)$ não contribui para a soma na equação (3.53) e, portanto, vamos defini-lo arbitrariamente impondo a condição

$$\sum_m W(m, n) = 0. \quad (3.54)$$

Assim, a partir da equação (3.54), separa-se o termo de índice $m = n$ e obtém-se

$$W(n, n) = - \sum_{m(\neq n)} W(m, n) = -\Theta(n). \quad (3.55)$$

Agora que as taxas de transição estão definidas para todo par (m, n) de estados torna-se possível determinar a matriz W de elementos $W(m, n)$, denominada Matriz de Evolução. A

[†]Ao considerar o limite de $\tau \rightarrow 0$ é necessário também considerar que $l \rightarrow \infty$, pois também é possível escrever que $l = t/\tau$.

Matriz de Evolução por definição tem todos os elementos fora da diagonal não negativos, pois probabilidades devem ser nulas ou positivas; e a condição (3.54) (isto é, a soma de uma coluna deve ser nula) implica que os elementos da diagonal devam ser negativos.

Se considerarmos uma matriz coluna genérica ψ e tomarmos o produto à direita da matriz de evolução com ψ (e pelo mesmo processo utilizado nas equações (3.50) e (3.55)), chegamos na relação

$$W\psi = \sum_m W(n, m)\psi(m) = \sum_{m(\neq n)} \{W(n, m)\psi(m) - W(m, n)\psi(n)\}; \quad (3.56)$$

que nos permite reescrever a equação (3.53) como

$$\frac{d}{dt}P(n, t) = \sum_m W(n, m)P(m, t). \quad (3.57)$$

Se considerarmos que $P(n, t)$ são os elementos de uma matriz coluna $P(t)$, podemos reescrever a equação mestra como

$$\frac{d}{dt}P(t) = WP(t). \quad (3.58)$$

A solução para a equação (3.58), dada a condição inicial $P(0)$, pode ser escrita como

$$P(t) = e^{tW}P(0). \quad (3.59)$$

Aqui, $P(0)$ é uma matriz coluna de elementos $P(n, 0)$ e a expansão em série de Taylor da exponencial,

$$e^{tW} = \mathbb{1} + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{t^j}{j!} W^j$$

é usada, sendo $\mathbb{1}$ como a matriz identidade.

No caso do estado estacionário, a matriz $P(t)$ se torna a matriz P_e de elementos $P_e(n)$ e a equação mestra se reduz a

$$WP_e = 0. \quad (3.60)$$

No geral, dada a matriz de evolução W , deseja-se encontrar as condições para impor a W que a solução da equação (3.60) seja única e, no limite de $t \rightarrow \infty$, a solução $P(t)$ da equação mestra retorne à solução estacionária. Note, a solução estacionária P_e é um autovetor de W com autovalor nulo.

Dada a solução da equação (3.58), podemos somar e subtrair t' do tempo e obter a matriz

$K(t, t')$:

$$\begin{aligned} P(t) &= e^{tW} P(0) = e^{(t-t'+t')W} P(0) = e^{(t-t')W} P(t') = K(t, t') P(t'); \\ K(t, t') &= e^{(t-t')W}. \end{aligned} \quad (3.61)$$

Podemos também escrever a relação entre os elementos das matrizes dada pela equação

$$P(n, t) = \sum_m K(n, t; m, t') P(m, t'), \quad (3.62)$$

em que $K(n, t; m, t')$ é denominada a probabilidade de transição e interpretada como a probabilidade condicional do estado n ocorrer no instante t dado que o estado m tenha acontecido em t' . Note que a matriz $K(t, t')$ satisfaz a equação mestra:

$$\frac{\partial}{\partial t} K(t, t') = W K(t, t') \leftrightarrow \frac{\partial}{\partial t} K(n, t; n', t') = \sum_{n''} W(n, n'') K(n'', t; n', t'). \quad (3.63)$$

Além disso, da equação (3.61), podemos somar e subtrair t'' em t' para obter

$$K(t, t') = K(t, t'') K(t'', t') \leftrightarrow K(n, t; n', t') = \sum_{n''} K(n, t; n'', t'') K(n'', t''; n', t'), \quad (3.64)$$

a qual é denominada a equação de Chapman-Kolmogorov.

3.2.1 Expansão em Autovetores, Série Temporal e Perturbativa

Da mesma forma que fora feito para a matriz estocástica, podemos determinar uma expansão para a probabilidade em termos dos autovalores e autovetores da matriz de evolução. Supomos que a matriz de evolução W possua um conjunto $\{\lambda_k\}$ de autovalores e os conjuntos $\{\psi_k\}$ e $\{\phi_k\}$ de autovetores à direita e à esquerda, respectivamente. As equações que relacionam os autovetores a seus respectivos autovalores são

$$W \psi_k = \lambda_k \psi_k, \quad \phi_k W = \lambda_k \phi_k. \quad (3.65)$$

Admitimos que os autovetores formam um conjunto completo e ortonormalizado, isto é, possuem as propriedades:

$$\phi_j \psi_k = \delta(j, k), \quad \sum_k \phi_k \psi_k = \mathbb{1}; \quad (3.66)$$

em que $\mathbb{1}$ é a matriz identidade.

Como dito anteriormente, devido à equação mestra estacionária é possível identificar a pro-

babibilidade estacionária como um autovetor da matriz de evolução: $\psi_0 = P_e$ com $\lambda_0 = 0$. Como $\phi_0\psi_0 = 1$, vemos que ϕ_0 deve ser o vetor de referência, isto é, uma matriz linha com todas as entradas iguais à unidade. Isso pode ser visto pensando que o produto de uma matriz linha com uma matriz coluna deve ser um número, e a soma do produto dos respectivos componentes deve ser igual a um. De fato, como ψ_0 é igual as componentes da probabilidade estacionária e a soma das componentes da probabilidade estacionária devem ser igual à unidade, basta multiplicar essas componentes para que a condição $\psi_0\phi_0 = 1$ seja satisfeita. Vemos que a equação de autovalor também fica satisfeita para ϕ_0 sendo o vetor de referência devido à condição da equação (3.54), uma vez que

$$\phi_0 W = \sum_m \phi_0(m) W(m, n) = \sum_m W(m, n) = 0.$$

Portanto, para obtermos a expansão da probabilidade em autovetores da matriz de evolução, basta pegarmos a exponencial da equação (3.59) e multiplicarmos pela matriz identidade que pode ser escrita utilizando a propriedade da equação (3.66). Como se pode conferir na equação

$$e^{tW} = e^{tW} \mathbb{1} = \sum_m e^{tW} \psi_m \phi_m = \sum_m e^{t\lambda_m} \psi_m \phi_m \quad (3.67)$$

a expansão é trivial, basta usarmos a expansão da exponencial em Taylor e encontraremos o produto $W^k \psi_m$ ou $\phi_m W^k$ que resultará em $\lambda_m^k \psi_m$ ou $\lambda_m^k \phi_m$, respectivamente. E, portanto, constata-se que a série manterá o mesmo formato, assim retornando na exponencial $e^{t\lambda_m}$. Com a expansão da exponencial da matriz de evolução, basta substituímos o resultado da equação (3.67) na equação (3.59) para obter

$$P(t) = e^{tW} P(0) = \sum_m e^{t\lambda_m} \psi_m \phi_m P(0) = P_e + \sum_{m \geq 1} e^{t\lambda_m} \psi_m \phi_m P(0). \quad (3.68)$$

Nessa última equação, tiramos em evidência o termo de índice $m = 0$ (como $\lambda_0 = 0$, $\psi_0 = P_e$ e $\phi_0 P(0) = 1$); fica explicito que no limite de $t \rightarrow \infty$ temos $P(t) = P_e$. Note que o Teorema de Perron-Frobenius garantirá que todos os autovalores para $m \neq 0$ sejam negativos e, portanto, a exponencial se anulará para tempos muitos grandes. Observe ainda que $\phi_0 P(0) = 1$ só é válido se a distribuição inicial de probabilidade estiver normalizada e, portanto, temos que

$$\phi_0 P(0) = \sum_j \phi_0(j) P(j, 0) = \sum_j P(j, 0) = 1.$$

Na equação (3.68), temos a forma matricial da expansão, cada elemento da matriz pode ser

representada pela equação

$$P(n, t) = P_e(n) + \sum_{m \geq 1} \sum_{n'} e^{t\lambda_m} \psi_m(n) \phi_m(n') P(n', 0). \quad (3.69)$$

Se ainda supormos uma condição inicial do tipo $P(n, 0) = \delta(n, n_0)$, a equação (3.69) torna-se

$$P(n, t) = P_e(n) + \sum_{m \geq 1} e^{t\lambda_m} \psi_m(n) \phi_m(n_0). \quad (3.70)$$

Também podemos obter a forma explícita para a probabilidade de transição $K(n, t; n', t')$ utilizando a expansão da exponencial da matriz de Evolução em autovalores e autovetores, a forma explícita é

$$K(n, t; n', t') = \sum_{m \geq 0} e^{(t-t')\lambda_m} \psi_m(n) \phi_m(n'). \quad (3.71)$$

Quando for possível determinar a forma geral da n -ésima potência da matriz de evolução (isto é, de W^n), podemos realizar a expansão em série temporal, que consiste simplesmente em determinar de forma explícita a expansão em série de Taylor da função exponencial na equação (3.59):

$$e^{tW} = \mathbb{1} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{t^n}{n!} W^n. \quad (3.72)$$

Um exemplo para visualizar a expansão em série temporal é dada pela matriz de evolução de $n \times n$ dada por

$$W = \begin{pmatrix} -\frac{(n-1)a}{n} & \frac{a}{n} & \dots & \frac{a}{n} \\ \frac{a}{n} & -\frac{(n-1)a}{n} & \dots & \frac{a}{n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{a}{n} & \frac{a}{n} & \dots & -\frac{(n-1)a}{n} \end{pmatrix} \quad (3.73)$$

em que os elementos da diagonal são $-(n-1)a/n$ e os elementos fora da diagonal são a/n . Utilizando a definição de multiplicação de matrizes, encontramos

$$\begin{aligned} W^2(i, j) &= \sum_l^n W(i, l)W(l, j) = \{2W(i, i) + (n-2)W(i, j)\} W(i, j) \\ &= \left\{ 2 \left(-\frac{(n-1)a}{n} \right) + (n-2) \frac{a}{n} \right\} W(i, j) = \{2 - 2n + n - 2\} \frac{a}{n} W(i, j) \\ &= -n \frac{a}{n} W(i, j) = -aW(i, j). \end{aligned} \quad (3.74)$$

Conhecendo o valor de W^2 , conseguimos calcular W^p para $p \geq 1$. De fato,

$$\begin{aligned}
W^3 &= WW^2 = W(-aW) = -aW^2 = (-a)^2W; \\
W^4 &= WW^3 = W((-a)^2W) = (-a)^2W^2 = (-a)^3W; \\
W^5 &= WW^4 = W((-a)^3W) = (-a)^3W^2 = (-a)^4W; \\
&\vdots \\
W^p &= WW^{p-1} = W((-a)^{p-2}W) = (-a)^{p-2}W^2 = (-a)^{p-1}W. \tag{3.75}
\end{aligned}$$

Assim, substituindo a potência arbitrária da matriz de evolução W^p na equação (3.72), obtemos

$$\begin{aligned}
e^{tW} &= \mathbb{1} + \sum_{p=1}^{\infty} \frac{t^p}{p!} (-a)^{p-1} W \\
&= \mathbb{1} + \frac{1}{a} \left\{ - \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(-at)^p}{p!} + 1 - 1 \right\} W = \mathbb{1} + \frac{1}{a} \{1 - e^{-at}\} W, \tag{3.76}
\end{aligned}$$

na qual somamos e subtraímos o número um para podermos obter a série de Taylor de uma exponencial novamente. Em seguida, substituindo o resultado da equação (3.76) na equação (3.59), chegamos a

$$P(t) = P(0) + \frac{1}{a} \{1 - e^{-at}\} WP(0), \tag{3.77}$$

ou seja,

$$P(n, t) = P(n, 0) + \sum_m \frac{1}{a} \{1 - e^{-at}\} W(n, m) P(m, 0). \tag{3.78}$$

Do ponto de vista prático, para qualquer W , é impossível obter uma forma geral para W^p ou sequer calcular todos eles. Nesses casos, se possível, pode-se calcular uma certa quantidade desses W^p 's para extrapolar uma série truncada, pois a série temporal é uma ferramenta muito útil quando se deseja analisar as propriedades temporais qualitativamente.

Para uma função $F(m)$ qualquer dos estados é possível escrever sua média como

$$\langle F \rangle = \sum_m F(m) P(m, t) = \sum_m \Omega(m) F(m) P(m, t) = \Omega F P(t), \tag{3.79}$$

em que foi inserido o vetor de referência na definição da média para podemos escrever a média como o produto de matrizes. Isso feito, o vetor de referência não alterará o produto já que todos os seus elementos são iguais à unidade. Defini-se a matriz F como uma matriz quadrada com os elementos da diagonal iguais a $F(m)$ e os demais elementos nulos. Assim o produto de uma matriz linha (coluna) com uma matriz quadrada resultará em outra matriz linha (coluna) e, então,

o produto dessa matriz com uma matriz coluna pela direita (linha pela esquerda) resultará em um número. Em seguida, podemos determinar a expansão temporal da média substituindo $P(t)$ dado pela equação (3.59) na equação (3.79), resultando em

$$\langle F \rangle = \Omega F e^{tW} P(0) = \Omega F \left\{ \mathbb{1} + \sum_l \frac{t^l}{l!} W^l \right\} P(0) = f_0 + \sum_l t^l f_l, \quad (3.80)$$

em que $f_0 = \Omega F P(0)$ e $f_l = \Omega F W^l P(0)/l!$, sendo esta última válida para $l \geq 1$.

Agora, quando queremos solucionar a equação mestra estacionária, podemos realizar uma expansão perturbativa para a probabilidade. A partir da equação mestra estacionária, primeiro supomos que a matriz de evolução possa ser escrita como $W = W_0 + \lambda V$, em que W_0 é uma parte não perturbada, λ é um parâmetro que determina a intensidade da perturbação e V é a perturbação. Determinaremos as propriedades do sistema como séries em potências de λ . Nesse contexto, supomos conhecer os autovalores Λ_k e autovetores ϕ_k e ψ_k de W_0 e consideramos que os autovetores de W_0 formem um conjunto completo e ortonormalizado.

Em seguida, empregamos uma expansão em potências de λ para a probabilidade estacionária como uma série infinita de elementos $\lambda^l P_l$ e substituímos essa expansão da probabilidade estacionária e a matriz de evolução escrita na forma $W_0 + \lambda V$ na equação mestra estacionária:

$$W P_e = \{W_0 + \lambda V\} \left\{ \sum_{l=0}^{\infty} \lambda^l P_l \right\} = \{W_0 + \lambda V\} \{P_0 + \lambda P_1 + \lambda^2 P_2 + \dots\} = 0. \quad (3.81)$$

Da equação (3.81), considerando que cada termo que acompanha uma potência de λ deve se anular obtemos o conjunto de equações

$$\left\{ \begin{array}{l} W_0 P_0 = 0; \\ \lambda^1 \{W_0 P_1 + V P_0\} = 0; \\ \lambda^2 \{W_0 P_2 + V P_1\} = 0; \\ \vdots \\ \lambda^p \{W_0 P_p + V P_{p-1}\} = 0. \end{array} \right. \quad (3.82)$$

Do conjunto de equações (3.82), obtém-se para cada potência p que

$$W_0 P_p = -V P_{p-1}. \quad (3.83)$$

A seguir, definimos a matriz inversa de W_0 denotada por R :

$$R = \sum_{n \geq 1} \frac{1}{\Lambda_n} \psi_n \phi_n. \quad (3.84)$$

Note que $RW_0 = \mathbb{1} - \psi_0 \phi_0 = \mathbb{1} - P_0 \Omega$. Essa propriedade decorre que ao realizar o produto RW_0 irá restar uma soma no produto dos autovetores, porém como na definição de R descartase o termo $n = 0$ já que $\Lambda_0 = 0$, a soma fica a menos do valor $\psi_0 \phi_0$ para ser igual à identidade e por tanto aparece o termo $\mathbb{1} - \psi_0 \phi_0$.

Para finalmente obter o termo P_l da expansão, basta multiplicar a equação (3.83) pela matriz R o que nos leva a

$$RW_0 P_l = (\mathbb{1} - P_0 \Omega) P_l = -RV P_{l-1}. \quad (3.85)$$

Note que $\Omega P_l = 0$, pois como $\Omega P = 1$ e $\Omega P_0 = 1$ proporcionam $\lambda \Omega P_1 + \lambda^2 \Omega P_2 + \dots = 0$ e, portanto, $\Omega P_l = 0$ para $l \geq 1$. Usando esse fato, a equação (3.85) conduz a

$$P_l = -RV P_{l-1}. \quad (3.86)$$

Aplicando recursivamente a equação (3.86) obtemos

$$P_1 = (-RV)^1 P_0; \quad (3.87)$$

$$P_2 = -RV P_1 = (-RV)^2 P_0;$$

$$P_3 = -RV P_2 = (-RV)^3 P_0;$$

$$\vdots$$

$$P_p = (-RV)^p P_0, \quad (l \geq 1). \quad (3.88)$$

Assim, determina-se a expansão perturbativa para a probabilidade estacionária, bastando substituir a equação (3.88) na série que supomos inicialmente para chegar a

$$P_e = \sum_{n \geq 0} \lambda^n P_n = \lambda^0 P_0 + \sum_{n \geq 1} \lambda^n (-RV)^n P_0 = P_0 + \sum_{n \geq 1} (-\lambda RV)^n P_0. \quad (3.89)$$

Se a perturbação é muito pequena de modo que $|\lambda RV| \ll 1$, podemos utilizar a propriedade de convergência da série geométrica para escrevermos

$$\mathbb{1} + \sum_{n \geq 1} (-\lambda RV)^n = (\mathbb{1} + \lambda RV)^{-1}$$

e constatarmos que

$$P_e = (\mathbb{1} + \lambda RV)^{-1} P_0. \quad (3.90)$$

3.2.2 Reversibilidade e Entropia

A equação mestra estacionária, equação (3.60), também pode ser escrita na forma

$$\sum_m \{W(n, m)P_e(m) - W(m, n)P_e(n)\} = 0.$$

Quando as taxas de transição forem tais que a probabilidade estacionária satisfaça

$$W(n, m)P_e(m) - W(m, n)P_e(n) = 0, \quad (3.91)$$

dizemos que ocorre reversibilidade microscópica.

Se a condição (3.91) é satisfeita para todo par (m, n) de estados, dizemos que P_e além de ser a probabilidade estacionária é também a probabilidade de equilíbrio termodinâmico, pois com tal condição satisfeita também é satisfeita a condição de balanceamento detalhado. Aqui a reversibilidade é uma propriedade devido à matriz de evolução e, portanto, nem todos os processos possuíram tal propriedade.

Pode-se determinar se W possui tal propriedade de maneira muito simples e sem a necessidade de se conhecer a probabilidade estacionária. Primeiramente, considere que a probabilidade de transição de um estado m para um estado n durante um intervalo δt de tempo seja $\delta t W(n, m)P_e(m)$. Em seguida, suponha uma trajetória fechada genérica $n \rightarrow n' \rightarrow n'' \rightarrow n$. A probabilidade dessa trajetória ocorrer será

$$\delta t W(n, n'')\delta t W(n'', n')\delta t W(n', n)P_e(n).$$

Para ocorrer a reversibilidade essa probabilidade deve ser igual a da trajetória reversa, isto é, deve ser igual a

$$\delta t W(n, n')\delta t W(n', n'')\delta t W(n'', n)P_e(n).$$

Essa igualdade conduz a

$$W(n, n'')W(n'', n')W(n', n) = W(n, n')W(n', n'')W(n'', n). \quad (3.92)$$

a qual é a condição para que W possua reversibilidade microscópica.

Observa-se que quando houver reversibilidade microscópica, W terá todos os seus autovalores reais. Para verificar isso, definiremos a matriz

$$\hat{W}(m, n) = \frac{1}{\sqrt{P_e(m)}} W(m, n) \sqrt{P_e(n)}.$$

Assim, se multiplicarmos a equação (3.91) por $\{\sqrt{P_e(m)}\sqrt{P_e(n)}\}^{-1}$, encontraremos que $\hat{W}(m, n) = \hat{W}(n, m)$. Como a matriz \hat{W} é simétrica e real, segue que todos seus autovalores são reais. Se também multiplicarmos a equação de autovalores e autovetores de W por $\{\sqrt{P_e(m)}\sqrt{P_e(n)}\}^{-1}$, encontraremos que \hat{W} possui os autovetores $\psi(n)/\sqrt{P_e(n)}$ com os mesmo autovalores de W e, portanto, os todos os autovalores de W são reais quando houver reversibilidade microscópica.

Uma das formas de caracterizar sistemas que seguem a dinâmica estocástica é por meio das médias de funções de estado como, por exemplo, a energia do sistema. Denota-se uma função de estado genericamente por F_n . Para a energia, define-se sua média, como

$$U(t) = \sum_n E_n P_n(t). \quad (3.93)$$

Em que $P_n(t) \equiv P(n, t)$. Outra grandeza comumente utilizada é a entropia, mas ela não pode ser considerada uma média. De acordo com Boltzmann e Gibbs[13] ela é definida por

$$S(t) = -k_B \sum_n P_n(t) \ln[P_n(t)]. \quad (3.94)$$

Determinaremos as derivadas temporais dessas quantidades, notando que no estado estacionário $dU/dt = dS/dt = 0$. Tomando a derivada de U , obtemos

$$\begin{aligned} \frac{dU}{dt} &= \sum_n E_n \frac{dP_n}{dt} = \sum_{mn} E_n \{W_{nm}P_m - W_{mn}P_n\} \\ &= \sum_{mn} \{E_m - E_n\} W_{mn}P_n = -\Phi_e, \end{aligned} \quad (3.95)$$

na qual utilizamos a equação mestra para substituir a derivada de P_n e, a seguir, redefinimos as variáveis da soma do primeiro termo ($n \rightarrow m$ e $m \rightarrow n$). Note ainda que Φ_e é o fluxo por unidade de tempo de energia do sistema para o ambiente, pois a energia é uma quantidade que se conserva.

Em seguida, determina-se a variação temporal da Entropia:

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} &= -k_B \sum_n \{1 + \ln[P_n(t)]\} \frac{dP_n}{dt} \\ &= -k_B \sum_{mn} \ln[P_n(t)] \{W_{nm}P_m - W_{mn}P_n\} \\ &= -k_B \sum_{mn} \ln \left[\frac{P_m}{P_n} \right] W_{mn}P_n = \Pi - \Phi \end{aligned} \quad (3.96)$$

Aqui, foi considerado que a soma das derivadas de P_n se anulam, que segue de $\sum_n P_n = 1$.

Além disso, foi feita uma mudança de variáveis da soma do primeiro termo da segunda igualdade ($n \rightarrow m$ e $m \rightarrow n$). Denomina-se Π como a taxa de produção de entropia e Φ é o fluxo de entropia do sistema para o ambiente. Como a Entropia é uma quantidade que deve ser constante ou crescer, além do fluxo sempre poderá haver uma produção interna.

Multiplicando o argumento do \ln no somatório da equação (3.96) por $W_{nm}W_{mn}/W_{nm}W_{mn}$ e utilizando das propriedades do \ln , obtém-se

$$\begin{aligned}
\Pi - \Phi &= -k_B \sum_{mn} \ln \left[\frac{P_m}{P_n} \right] W_{mn} P_n \\
&= -k_B \sum_{mn} \ln \left[\frac{W_{nm} P_m}{W_{mn} P_n} \frac{W_{mn}}{W_{nm}} \right] W_{mn} P_n \\
&= -k_B \sum_{mn} \left\{ \ln \left[\frac{W_{nm} P_m}{W_{mn} P_n} \right] + \ln \left[\frac{W_{mn}}{W_{nm}} \right] \right\} W_{mn} P_n \\
&= k_B \sum_{mn} \ln \left[\frac{W_{mn} P_n}{W_{nm} P_m} \right] W_{mn} P_n - k_B \sum_{mn} \ln \left[\frac{W_{mn}}{W_{nm}} \right] W_{mn} P_n, \tag{3.97}
\end{aligned}$$

que fornecem identificação do fluxo Φ e da taxa Π contribuem para a variação da entropia. Nota-se que a taxa de produção de entropia fica definida por

$$\Pi = k_B \sum_{mn} \ln \left[\frac{W_{mn} P_n}{W_{nm} P_m} \right] W_{mn} P_n. \tag{3.98}$$

Essa taxa Π obedece a duas propriedades físicas importantes: quando em equilíbrio termodinâmico não há produção de entropia e Π é sempre igual ou maior que zero. O termo restante define o fluxo de entropia do sistema para o ambiente por

$$\Phi = k_B \sum_{mn} \ln \left[\frac{W_{mn}}{W_{nm}} \right] W_{mn} P_n. \tag{3.99}$$

Como foi dito, é possível ver que a equação (3.98) é sempre igual ou maior que zero: **i)** $W_{mn} \geq 0$ e $P_n \geq 0$, **ii)** devido ao seu carácter probabilístico e fora do equilíbrio termodinâmico sempre haverá uma trajetória que será favorecida devido à própria configuração do sistema, de modo que podemos escolher $W_{mn} P_n > W_{nm} P_m$ implicando que o \ln seja sempre positivo e **iii)** no caso de equilíbrio a equação (3.91) fica satisfeita para todo par (m, n) de modo que o \ln se anule para todos os pares (m, n) e, portanto, a taxa de produção é nula. No estado estacionário a taxa de produção e o fluxo do sistema para o ambiente serão sempre iguais, isto é, $\Pi = \Phi$; no caso do sistema estar fora do equilíbrio, haverá produção de entropia, mas a taxa de produção ainda será igual ao fluxo e, portanto, $\Pi = \Phi > 0$.

Um sistema em contato com um reservatório térmico a uma temperatura T é descrito pela

taxa de transição

$$W_{mn} = A_{mn} e^{-(E_m - E_n)/2k_B T},$$

em que $A_{mn} = A_{nm}$ de modo que escrevamos a equação (3.99) como

$$\begin{aligned} \Phi &= k_B \sum_{mn} W_{mn} P_n \ln \left[\frac{A_{mn} e^{-(E_m - E_n)/2k_B T}}{A_{nm} e^{(E_m - E_n)/2k_B T}} \right] \\ &= \frac{1}{T} \sum_{mn} W_{mn} P_n (E_m - E_n) = \frac{1}{T} \Phi_e = -\frac{1}{T} \frac{dU}{dt}. \end{aligned}$$

Substituindo esse último resultado na equação (3.97), temos que

$$\frac{dS}{dT} = \Pi + \frac{1}{T} \frac{dU}{dt},$$

que, se multiplicarmos tudo por T e rearranjando os termos, escrevemos como

$$\frac{dU}{dt} - T \frac{dS}{dt} = -T\Pi.$$

Se recordarmos a Energia Livre de Helmholtz, definida por $F = U - TS$, podemos finalmente escrever que

$$\frac{dF}{dt} = -T\Pi,$$

da qual pode-se concluir que F é uma função que decresce monotonicamente no tempo, já que foi verificado que o fluxo Π é sempre igual ou maior que zero e, portanto, $dF/dt \leq 0$.

3.2.3 Caminhada Aleatória Assimétrica

Aqui trataremos de um passeio aleatório discretizado ao longo de uma reta que chamemos de eixo- z , as possíveis posições são $z = \alpha n$ com $\alpha \in \mathbb{N}$. O caminhante ele pode sempre se mover apenas para posição imediatamente posterior $\alpha n + 1$ com taxa p ou imediatamente anterior $\alpha n - 1$ com taxa q , portanto os elementos da matriz de evolução são $W(n + 1, n) = p$ e $W(n - 1, n) = q$. Utilizaremos também condições periódicas de contorno de modo que as posições αn e $\alpha n + N$ coincidam, com N sendo o número de posições possíveis. Substituindo as taxas de transição $W(n \pm 1, n)$ na equação mestra (equação (3.53)), obtemos

$$\frac{d}{dt} P(n, t) = pP(n - 1, t) + qP(n + 1, t) - (p + q)P(n, t). \quad (3.100)$$

Utilizando a definição de função geratriz (2.4) na equação (3.100), isto é, multiplicando toda

a equação por e^{ikn} e somando em n , encontramos

$$\frac{d}{dt}G(k, t) = (qe^{ik} + pe^{-ik} - p - q)G(k, t). \quad (3.101)$$

A solução é encontrada uma vez que $y(t) = y(0)e^{at}$ é a solução da equação $\dot{y} = ay$ e que $e^{\pm i\varphi} = \cos(\varphi) \pm i \sin(\varphi)$. Assim, escrevemos a solução da equação (3.101), como

$$G(k, t) = G(k, 0)e^{t(\sigma^2 \cos(k) - i\mu \sin(k) - \sigma^2)}, \quad (3.102)$$

em que $\sigma^2 = p + q$ e $\mu = p - q$. Supondo que a condição inicial seja do tipo $P(n, 0) = \delta(n, 0)$, temos que $G(k, 0) = 1$, pois como a função característica pode também ser definida como a transformada de Fourier da probabilidade $P(t)$ e a transformada integral de uma delta é sempre igual à unidade. Finalmente, escrevemos a solução como

$$G(k, t) = e^{t(\sigma^2 \cos(k) - i\mu \sin(k) - \sigma^2)}. \quad (3.103)$$

Se tomamos a transformada inversa de Fourier (equação (2.5)) da equação (3.103), encontramos que a solução para a equação (3.100) é dada por

$$P(n, t) = \frac{e^{-\sigma^2 t}}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} e^{t(\sigma^2 \cos(k) - i\mu \sin(k)) + ikn} dk. \quad (3.104)$$

Utilizando as séries de Taylor para o cosseno e seno, para tempos longos podemos aproximar a equação (3.104) por

$$P(n, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\sigma^2 k^2 t/2 - i\mu kt + ikn} dk. \quad (3.105)$$

Tal integral pode ser resolvida completando o quadrado do argumento da exponencial para ficar com uma integral na forma de uma integral gaussiana usual e, portanto, após integração, tem-se

$$P(n, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2 t}} e^{-(n-\mu t)^2/2\sigma^2 t}. \quad (3.106)$$

Podemos calcular a média da distribuição de probabilidades da equação (3.106) de uma forma bem simples. Primeiro calculamos a média de $n - \mu t$ utilizando a substituição $n' = n - \mu t$ de modo que temos

$$\langle n - \mu t \rangle = \int_{\mathbb{R}} (n - \mu t) \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2 t}} e^{-(n-\mu t)^2/2\sigma^2 t} dn = \int_{\mathbb{R}} n' \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2 t}} e^{-n'^2/2\sigma^2 t} dn'.$$

Essa integral se anulará, já que o fator integrante é ímpar e, portanto, $\langle n - \mu t \rangle = 0$. Como μt é constante, podemos mover ele para fora da operação de média e, rearranjando os termos, temos

finalmente que

$$\langle n \rangle = \mu t.$$

O passeio aleatório tratado aqui é chamado de assimétrico, quando $p \neq q$ e, se $p = q$, recuperamos o caso mais simples que já fora tratado anteriormente na seção 2.1.3. Em particular, quando p ou q é nulo temos o caso chamado de Processo de Poisson. Se escolhermos $q = 0$ a equação (3.100) se torna

$$\frac{d}{dt}P(n, t) = pP(n-1, t) - pP(n, t). \quad (3.107)$$

Multiplicaremos a equação (3.107) por z^n e somaremos em n . Assim, utilizando que uma função geratriz é definida por $g(z, t) = \sum_n P(n, t)z^n$, reescrevemos a equação (3.107) como

$$\frac{d}{dt}g(z, t) = -p(1-z)g(z, t), \quad (3.108)$$

que pode ser solucionada da mesma forma que solucionamos para o passeio assimétrico. Também empregando a mesma condição inicial utilizada no passeio assimétrico, a solução da equação (3.108) é dada por

$$g(z, t) = e^{-p(1-z)t}. \quad (3.109)$$

Se reescrevemos rearranjarmos a soma do argumento da exponencial em duas novas exponenciais e expandirmos a exponencial com z em seu argumento utilizando série de Taylor, temos que

$$g(z, t) = e^{-pt} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(pt)^n}{n!} z^n.$$

Comparando com a definição de função geratriz encontramos que a distribuição de probabilidades para o processo de Poisson é dado por

$$P(n, t) = \frac{p^n t^n}{n!} e^{-pt}. \quad (3.110)$$

Outro caso particular interessante são os processos de criação e aniquilação. Esses processos são similares à caminhada aleatória assimétrica, porém os coeficientes p e q dependem da posição do caminhante. Nesse processo, a equação (3.100) tomaria a forma

$$\frac{d}{dt}P(n, t) = p(n)P(n-1, t) + q(n)P(n+1, t) - (p(n) + q(n))P(n, t). \quad (3.111)$$

Essa equação diferencial é mais complicada de se solucionar, nos limitaremos a considerar a

evolução temporal da média de uma função de n , dada por

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} \langle f(n) \rangle &= \frac{d}{dt} \sum_n f(n) P(n, t) = \\
&= \sum_n f(n) \{p(n)P(n-1, t) + q(n)P(n+1, t) - (p(n) + q(n))P(n, t)\} \\
&= \sum_n p(n) \{f(n+1) - f(n)\} P(n, t) + \sum_n q(n) \{f(n-1) - f(n)\} P(n, t) \\
&= \langle p(n) \{f(n+1) - f(n)\} \rangle + \langle q(n) \{f(n-1) - f(n)\} \rangle. \tag{3.112}
\end{aligned}$$

Para $f(n) = n$, ficamos com

$$\frac{d}{dt} \langle n \rangle = \langle p(n) - q(n) \rangle.$$

Para $f(n) = n^2$, temos

$$\frac{d}{dt} \langle n^2 \rangle = \langle (2n+1)p(n) \rangle + \langle (-2n+1)q(n) \rangle = 2 \langle n(p(n) - q(n)) \rangle + \langle p(n) + q(n) \rangle.$$

Para a variância, obtemos

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} \{ \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 \} &= \{ 2 \langle n(p(n) - q(n)) \rangle + \langle p(n) + q(n) \rangle \} - \langle p(n) - q(n) \rangle^2 \\
&= 2 \langle n(p(n) - \langle p(n) \rangle - q(n) + \langle q(n) \rangle) \rangle + \langle p(n) + q(n) \rangle
\end{aligned}$$

Ainda há dois casos particulares que podem ser tratados, o caso da parede absorvente posicionada em $z = 0$ em que se impõe a seguinte taxa de transição $W(\pm 1, 0) = 0$ e o caso da parede refletora também em $z = 0$ que se emprega $W(-1, 0) = 0$, $W(1, 0) = 1$. Em ambos casos, haverá um conjunto de equações diferenciais a serem resolvidos. No caso da parede absorvente o sistema terá a sua dinâmica descrita pelo conjunto de equações

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} P(0, t) &= qP(1, t); \\
\frac{d}{dt} P(1, t) &= qP(2, t) - (p+q)P(1, t); \\
\frac{d}{dt} P(n, t) &= pP(n-1, t) + qP(n+1, t) - (p+q)P(n, t), \quad \forall n \geq 2. \tag{3.113}
\end{aligned}$$

Já no caso da parede refletora, o sistema será descrito pelo conjunto de equações

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}P(0, t) &= qP(1, t) - pP(0, t); \\ \frac{d}{dt}P(n, t) &= pP(n - 1, t) + qP(n + 1, t) - (p + q)P(n, t), \quad \forall n \geq 1.\end{aligned}\tag{3.114}$$

Falando brevemente sobre o processo de solução desses conjuntos de equações diferenciais, o processo consiste em determinar os autovalores e autovetores de Matriz de Evolução e utilizar a equação (3.70) com os valores encontrados, considerando que inicialmente o caminhante se encontrava em uma posição $n_0 \neq 0$.

3.2.4 Um Modelo para Transição de Fase

Transições de fase são processos em que ocorrem a mudança entre estados de um sistema devido à mudança de seus parâmetros, na termodinâmica uma transição de fase ocorre quando variamos parâmetros como Temperatura, Volume e Pressão e o sistema transita entre as fases da matéria. No magnetismo, em particular, uma transição de fase pode ocorrer, por exemplo, quando um sistema muda da fase ferromagnética para a paramagnética cruzando a temperatura de Curie do material. Outro tipo de transição de fase, a chamada de transição ordem-desordem, ocorre em ligas metálicas compostas por dois átomos diferentes. Podemos considerar que na liga os átomos se dividem sobre duas sub-redes, em temperaturas baixas cada sub-rede concentra um tipo de átomo e conforme a temperatura aumenta as distribuições dos átomos entre as redes tendem a se igualar. Assim, denomina-se que em altas temperaturas a liga está em um estado de menor ordem, ou maior simetria, e em baixas temperaturas um estado de maior ordem. Ao variar a temperatura ocorrem as transições de ordem-desordem. Nesse cenário de transições de fase quando há um decréscimo na temperatura, ocorre também a chamada quebra espontânea de simetria. Quando tratamos desse assunto é conveniente determinarmos um parâmetro de ordem, que deve ser nulo na fase desordenada, ou de maior simetria, e não nulo na fase ordenada, ou de menor simetria. Esse parâmetro de ordem, no sistema ferromagnético é a própria magnetização do sistema; no sistema binário de átomos é a diferença de concentração de um dos átomos em cada sub-rede; no caso de transição entre as fases líquido-gás o parâmetro é a diferença entre as densidades de cada fase.

Um caso importante quando se trata de transições de fase está relacionado ao ponto crítico. Ele ocorre quando duas fases coexistem e são indistinguíveis. Um exemplo comum é o ponto crítico do líquido-vapor. Existe uma linha de transição que separa o estado de líquido do estado de vapor, sobre a linha de transição os dois estados do fluido podem coexistir em quaisquer proporções e esses estados ficam caracterizados por suas densidades que dependem apenas da

temperatura. É dito que a linha de transição tem uma inclinação positiva quando a temperatura de transição cresce com o aumento da pressão, pois aqui estamos tratando um diagrama P-T. Quando a inclinação da linha de transição for positiva, conforme a temperatura aumentar, a diferença entre as densidades vai diminuindo até que eventualmente a diferença se torna nula e nesse momento o ponto crítico é atingido. Ambas fases coexistem, mas a quantidade física que distinguia elas se tornam iguais e, portanto, as fases são indistinguíveis. Além desse ponto, as fases continuam sendo indistinguíveis mesmo com o aumento a temperatura.

Para uma transição entre duas fases coexistentes, podemos usar um modelo entendido como uma extensão do Modelo de Ehrenfest, que foi apresentado na seção 3.1.3. Relembrando, no modelo de Ehrenfest podemos considerar que inicialmente todas as partículas se encontram em um determinado estado e a cada intervalo de tempo uma partícula é escolhida para transitar entre os estados. No caso da liga binária, podemos considerar cada sub-rede sendo como uma das caixas do modelo de Ehrenfest e sortearmos um átomo do primeiro tipo para ir da sub-rede A para a sub-rede B, enquanto um átomo do segundo tipo faz trajetória inversa. No caso do sistema ferromagnético, esse modelo pode ser usado desde que consideramos que o número de partículas em uma caixa ou outra é o número de dipolos em uma direção ou na oposta. Veremos que este modelo é muito simples e ele consegue apenas prever o estado desordenado desses sistemas.

No modelo de Ehrenfest, para cada intervalo de tempo uma partícula pode transitar entre os estados A e B , denotamos por n o número de partículas no estado A e as taxas de transição por $W(n + 1, n) = a(n)$ e $W(n - 1, n) = b(n)$. Pelo mesmo processo feito na seção 3.1.3, encontra-se

$$\frac{\partial}{\partial t} P(n, t) = a(n - 1)P(n - 1, t) + b(n + 1)P(n + 1, t) - \{a(n) + b(n)\}P(n, t), \quad (3.115)$$

a qual é a equação mestra do sistema descrito. Podemos reescrever a equação (3.115), introduzindo a variável $x = n/N$, como

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} \{a(x - \varepsilon)\rho(x - \varepsilon, t) + b(x + \varepsilon)\rho(x + \varepsilon, t) - \{a(x) + b(x)\}\rho(x, t)\}, \quad (3.116)$$

em que $\rho(x, t) = NP(n, t)$ e $\varepsilon = 1/N$. Quando ε for muito pequeno, é possível identificar a equação (3.116) como uma equação de Fokker-Planck (seção 2.3) dada por

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \{[a(x) - b(x)]\rho(x, t)\} + \frac{\varepsilon}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \{[a(x) + b(x)]\rho(x, t)\}. \quad (3.117)$$

A equação (3.117) é associada a equação de Langevin (seção 2.2) dada por

$$\frac{\partial x}{\partial t} = [a(x) - b(x)] + [a(x) + b(x)]\zeta(t). \quad (3.118)$$

Para o modelo de Ehrenfest, sabemos que as taxas de transição são dadas por

$$\begin{aligned} a_n &= \alpha(N - n), \\ b_n &= \alpha n, \end{aligned}$$

sendo que na seção 3.1.3 utilizamos $\alpha = q/N$ e N o número total de partículas. A solução estacionária é dada pela distribuição de probabilidades

$$P(n) = 2^{-N} \binom{N}{n},$$

que pode ser encontrada usando a função geratriz

$$g(z) = \sum_n P(n)z^n.$$

Essa distribuição possui apenas um único pico que fisicamente diz haver apenas uma fase termodinâmica, que neste caso é a fase desordenada.

Agora, considere o mesmo modelo, mas com as seguintes taxas de transição,

$$\begin{aligned} a_n &= \alpha(N - n)p, & n < N/2; \\ a_n &= \alpha(N - n)q, & n \geq N/2; \\ b_n &= \alpha np, & n > N/2; \\ b_n &= \alpha nq, & n \leq N/2. \end{aligned}$$

Nesse caso, antes de sortearmos se, a partícula muda de estado ou não precisamos determinar em qual estado ela se encontra. Se ela estiver no estado de maior densidade ela muda de estado com probabilidade q , caso contrario ela muda de estado com probabilidade $p = 1 - q$. Quando $p < 1/2$ o estado com maior número de partículas é favorecido para crescer. O processo tem dinâmica determinada pela equação (3.115) que deve ser resolvida com as condições de contorno $P(-1) = P(N + 1) = 0$. A distribuição estacionária de probabilidade é dada por

$$P(n) = \frac{1}{Z} \binom{N}{n} \exp \left\{ 2C \left| n - \frac{N}{2} \right| \right\}, \quad (3.119)$$

em que Z é uma constante de normalização e

$$C = \frac{1}{2} \ln \left[\frac{1-p}{p} \right].$$

Nota-se que a distribuição é invariante sobre a transformação $n \rightarrow N - n$. Observa-se também que, se $p \geq 1/2$, $C \leq 0$ e a distribuição terá apenas um pico em $n = N/2$, em particular quando $p = 1/2$ ($C = 0$) recupera-se o modelo de Ehrenfest; quando $p < 1/2$, $C > 0$ e, conseqüente, a distribuição possui dois picos, um em $n_1 = Np - C/2$ e o outro em $n_2 = N - n_1$.

O parâmetro de ordem m desse modelo é dado pela distância entre os dois picos,

$$m = N(1 - 2p) + C, \text{ válido para } p \leq 1/2.$$

Ainda existem outros modelos em que p e q dependem do número de partículas em cada estado, todos têm a dinâmica dada pela equação (3.115), apenas mudando as taxas de transições para

$$\begin{aligned} a_n &= \alpha(N - n)p_n; \\ b_n &= \alpha n q_n. \end{aligned}$$

Com as formas de p_n e q_n a serem definidas pelo sistema estudado, por exemplo, pode ser escolhido as probabilidades de transição:

$$\begin{aligned} p_n &= \frac{1}{2} \left\{ 1 + \tanh \left[\frac{K}{N} (2n - N + 1) \right] \right\}; \\ q_n &= \frac{1}{2} \left\{ 1 - \tanh \left[\frac{K}{N} (2n - N - 1) \right] \right\}. \end{aligned} \tag{3.120}$$

Nesse caso, encontraremos a distribuição correspondente ao modelo de equilíbrio de Bragg-Williams, em que K é uma constante proporcional ao inverso da temperatura absoluta.

Cada um dos picos das distribuições de probabilidade representa um dos estados estacionários. Quando existir apenas um pico, temos apenas o estado desordenado, quando houver mais do que um, teremos um estado ordenado. Se a distância entre os picos for grande suficiente para o ponto médio entre eles possuir uma probabilidade nula, é possível encontrar o sistema em um dos dois estados. Nessas condições, podemos dizer que ocorre uma quebra espontânea de simetria. Pelo Teorema de Perron-Frobenius, sabemos que para um número finito de estados, em que um estado pode ser alcançado a partir de qualquer outro, haverá apenas um estado estacionário e, portanto, não há quebra de simetria. Assim, é necessário, mas não suficiente, que o sistema possua um número infinito de estados para poder ocorrer quebra espontânea de simetria.

Considerações Finais

Neste trabalho foi estabelecida uma base matemática e conceitual da teoria da Dinâmica Estocástica, bem como algumas aplicações na Física estatística. Em particular, mostrou-se sua utilidade na descrição de eventos estocásticos, como a caminhada aleatória.

Foi apresentada a equação de Langevin, um dos primeiros modelos da Dinâmica Estocástica que surgiu motivado pela busca de uma descrição matemática para o movimento browniano, em que se determina a dinâmica de uma variável estocástica. Foi também apresentada a equação de Fokker-Planck que dá a dinâmica da distribuição de probabilidades daquela mesma variável estocástica da equação de Langevin. Essas equações são de grande utilidade na descrição de sistemas estocásticos, como na caminhada aleatória, mas suas aplicações são bem mais vastas, principalmente na termodinâmica estatística. Em particular, a equação de Fokker-Planck pode ser identificada como uma equação da difusão. Esse fato pode auxiliar no momento na solucionar a equação já que há muitas soluções conhecidas para a equação da difusão.

Foram apresentadas as cadeias de Markov, teoria que descreve sistemas governados por uma sequência de eventos aleatórios que dependem apenas do estado anterior, com essa teoria conseguimos tratar de modos de caminhada aleatória ainda mais específicos como a caminhada aleatória assimétrica ou o processo de Poisson. Da teoria de Markov, obtemos a equação Mestra que serve de um mesmo propósito, mas com uma equação diferencial no tempo determinando a dinâmica daqueles mesmos sistemas. Um assunto proeminente no qual podem-se utilizar as equações Mestre é no estudo de transições de fases.

Bibliografia

- [1] Werner Ebeling e Igor M. Sokolov. *Statistical thermodynamics and stochastic theory of Nonequilibrium Systems*. World Scientific, 2005.
- [2] Jos Uffink. *Compendium of the foundations of classical statistical physics*. Mar. de 2006. URL: <http://philsci-archive.pitt.edu/2691/>.
- [3] V. Kozlov e Dmitry Treschev. “Fine-grained and coarse-grained entropy in problems of statistical mechanics”. Em: *Theoretical and Mathematical Physics* 151 (jan. de 2007), pp. 539–555. DOI: [10.1007/s11232-007-0040-1](https://doi.org/10.1007/s11232-007-0040-1).
- [4] L. G. Gouy. “Sur l’énergie utilisable”. Em: *Journal de Physique Théorique et Appliquée* 8.1 (1889), pp. 501–518. DOI: [10.1051/jphys/1900080050101](https://doi.org/10.1051/jphys/1900080050101).
- [5] Felix M. Exner. “Notiz zu Brown’s molecularbewegung”. Em: *Annalen der Physik* 307.8 (1900), pp. 843–847. DOI: [10.1002/andp.19003070813](https://doi.org/10.1002/andp.19003070813).
- [6] Tânia Tomé e Mário José de Oliveira. *Dinâmica estocástica e irreversibilidade*. 2o. Edusp, 2014.
- [7] Paul Langevin. “Sur la théorie du mouvement Brownien, C. R. Acad. Sci., 1908, 146, 530”. fre. Em: (1950). URL: http://rcin.org.pl/Content/194893/PDF/WA35_226705_8818_Art15.pdf.
- [8] Andrey Andreyevich Markov. “Extension of the law of large numbers to dependent quantities”. Em: *Izv. Fiz.-Matem. Obsch. Kazan Univ.(2nd Ser)* 15.1 (1906), pp. 135–156.
- [9] E. Seneta. “Markov and the Birth of Chain Dependence Theory”. Em: *International Statistical Review / Revue Internationale de Statistique* 64.3 (1996), pp. 255–263. ISSN: 03067734, 17515823. URL: <http://www.jstor.org/stable/1403785> (acesso em 28/11/2023).
- [10] Paul A Gagniuc. *Markov Chains: From Theory to Implementation and Experimentation*. John Wiley & Sons, Ltd, 2017. ISBN: 9781119387596. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781119387596>.
- [11] M. Kac. “On distributions of certain Wiener functionals”. Em: *Transactions of the American Mathematical Society* 65.1 (1949), pp. 1–13. DOI: [10.1090/s0002-9947-1949-0027960-x](https://doi.org/10.1090/s0002-9947-1949-0027960-x).
- [12] Nicolas Bourbaki. “EQUIPOTENT SETS. CARDINALS”. Em: *Theory of Sets*. Elements of mathematics. Springer, 2004, pp. 163–164.
- [13] Josiah Willard Gibbs. “On the Fundamental Formula of Statistical Mechanics, with Applications to Astronomy and Thermodynamics”. Em: 1957.