

TERMODINÂMICA IRREVERSÍVEL DO EFEITO FRÖHLICH EM POLÍMEROS

ALEXANDRE FONTES DA FONSECA

Este exemplar corresponde à
redação final da tese de mestrado defen-
dida pelo aluno Alexandre Fontes da Fonseca
e aprovada pelo comitê Julgador

Campinas, 5 de março de 1998

Quercia dos Vasconcelos

CAMPINAS

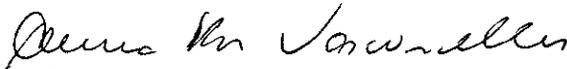
Estado de São Paulo - Brasil

Fevereiro - 1998

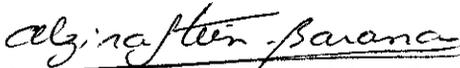
PARECER DE APROVAÇÃO
DEFESA DE TESE DE MESTRADO
ALEXANDRE FONTES DA FONSECA

DATA : 26 / 02 / 98

BANCA EXAMINADORA:



- Prof. Dr. Áurea Rosas Vasconcellos (Orientadora do Candidato)



- Profa. Dra. Alzira Cristina de Mello Stein-Barana



- Prof. Dr. Antônio Justino Ruas madureira

TERMODINÂMICA IRREVERSÍVEL DO EFEITO FRÖHLICH EM POLÍMEROS

ALEXANDRE FONTES DA FONSECA

**Orientador : Prof. Dra. Áurea Rosas Vasconcellos
Prof. Dr. Roberto Luzzi**

**Tese apresentada ao Instituto de Física
Gleb Wataghin da Universidade Estadual
de Campinas, como parte dos requisitos
para obtenção do título de Mestre em
Física.**

CAMPINAS

Estado de São Paulo - Brasil

Fevereiro - 1998

Agradecimentos

- **A Deus por tudo.**
- **À Prof. Áurea Rosas Vasconcellos, pela orientação e confiança.**
- **Ao Prof. Roberto Luzzi, pelas discussões e pelo apoio.**
- **Ao Marcus Vinicios M. Sousa pela ajuda com a parte computacional.**
- **A meus pais pela vida.**
- **A minha noiva Andréia, pelo afeto e carinho.**
- **A todos que, de alguma maneira, me ajudaram ao longo deste trabalho.**

RESUMO

Em polímeros constituídos por uma cadeia de moléculas orgânicas calculamos a evolução temporal e o estado estacionário da população dos modos polares de vibração. Para tal fim recorremos a uma teoria cinética não-linear, derivada de um particular "ensemble" estatístico de não-equilíbrio. Os modos polares são levados para uma situação longe do equilíbrio termodinâmico através da ação de uma fonte de energia externa e é considerada a interação anarmônica destes com um meio contínuo elástico. As equações resultantes formam grupos de modos polares acoplados via termos não-lineares. Será feito, então, um estudo da contribuição dos termos não-lineares, na equação cinética, para o cálculo das populações dos modos polares. A partir disso, calculamos algumas propriedades termodinâmicas de não-equilíbrio deste sistema. Verificamos os critérios de evolução temporal e de estabilidade de estados estacionários fora do equilíbrio termodinâmico. No final, propomos uma experiência visando medir a população dos modos polares através de espectroscopia Raman. Comentamos os resultados esperados.

ABSTRACT

For the case of polymeric materials consisting in chains of organic molecules, we study the temporal evolution and the steady-state of the populations of vibrational polar modes. For this purpose we resort to a nonlinear quantum kinetic theory derived on the basis of a particular nonequilibrium statistical ensemble formalism. These polar modes are driven away from equilibrium by the action of an external pumping source and are considered to be in anharmonic interaction with an elastic continuum. The resulting equations of evolution consists into a set of equations coupling the terms. We present a study of the influence of these nonlinearities in the kinetic equations, which give rise to some particular type of complex behavior. Moreover, we pursue the analysis of some thermodynamic properties of the system. It is verified the criterion of temporal evolution and the criterion of stability of nonequilibrium steady-states of the Generalized Thermodynamics of irreversible processes. Finally, it is proposed an experiment in Raman spectroscopy as a possible way for experimental corroboration of the results of the theory.

SUMÁRIO

Capítulo 1.	INTRODUÇÃO.....	1
Capítulo 2.	FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	5
	2.1 Introdução.....	5
	2.2 O Método do Operador Estatístico de Não-Equilíbrio (MOENE).....	6
	2.3 Teoria Cinética Quântica Não-Linear baseada no MOENE	10
	2.4 Entropia-MOENE e Produção de Entropia-MOENE.....	13
	RESUMO.....	18
Capítulo 3.	EVOLUÇÃO TEMPORAL E ESTADOS ESTACIONÁRIOS DOS MODOS POLARES, E ALGUNS ASPECTOS TERMODINÂMICOS DO SISTEMA.....	20
	3.1 Introdução.....	20
	3.2 Definição do Conjunto $\{P_j\}$	25
	3.3 Cálculo das Equações de Transporte para a População dos Modos de Vibrações Polares : $v_q(t)$	26
	3.4 Propriedades Termodinâmicas.....	38
	RESUMO.....	41
Capítulo 4.	APLICAÇÃO A UM SISTEMA ESPECÍFICO.....	43
	4.1 Introdução.....	43

4.2 Evolução Temporal das Populações dos Modos e Estados	
Estacionários.....	44
4.3 Propriedades Termodinâmicas de Não-Equilíbrio.....	46
4.4 Figuras.....	49
RESUMO.....	85
Capítulo 5. PROPOSTA EXPERIMENTAL.....	86
5.1 Introdução.....	86
5.2 Teoria de Processos de Espalhamento.....	86
5.3 Experimento.....	90
RESUMO.....	93
Capítulo 6. CONCLUSÃO.....	94
APÊNDICE A.....	97
APÊNDICE B.....	99
APÊNDICE C.....	104
APÊNDICE D.....	106
Bibliografia.....	114

1. INTRODUÇÃO

Cresce, na atualidade, o número de pesquisadores de várias áreas da Ciência interessados no estudo dos sistemas chamados complexos⁽⁸⁾. Complexidade não deve ser confundida com o sistema ser simplesmente complicado. Consiste em um determinado sistema mostrar um comportamento rico, diversificado, com características inesperadas. Pode-se dizer que o mencionado crescimento tem como fator estimulante o desenvolvimento dos computadores que permitem a resolução numérica das equações cinéticas num intervalo de tempo cada vez menor. Um ponto fundamental no comportamento complexo é a presença de não-linearidade nas equações cinéticas que governam a evolução do estado macroscópico do sistema fora do equilíbrio. Chamamos a atenção ao resultado de que para o regime estritamente linear próximo ao equilíbrio, i. e., onde há uma relação entre forças termodinâmicas e fluxos, a possibilidade do comportamento complexo é inibida conforme o Teorema de Prigogine de mínima produção de entropia interna. Este teorema estabelece que os sistemas, neste regime, tendem para um atrator, consistente com um estado de mínima produção de entropia interna⁽⁹⁾.

Os sistemas biológicos se enquadram nesta situação "complexa". Conhece-se bem a composição química das células; a estrutura química de várias macromoléculas; os passos necessários à síntese de alguns componentes; etc. A Engenharia Genética trabalha com a relação entre os códigos do DNA e os aminoácidos que formam uma proteína. Tudo isso, e muito mais, forma um conjunto de informações a respeito da vida. No entanto, nas últimas décadas os biólogos descobriram novos fatos que revelam que a célula possui um alto grau de ordem, no sentido de que ela é uma entidade dinâmica em que eventos químicos, descritos pelos bioquímicos, ocorrem em seqüência de extrema precisão com

respeito ao tempo e local. Por exemplo, sabe-se que *in vivo* a síntese de macromoléculas ocorre em períodos de tempo muito menores que a síntese em um tubo de teste, por individuais componentes isolados do restante da célula. Uma dada seqüência de eventos teria uma probabilidade grande de ocorrência de erros se a dinâmica presente fosse governada por colisões randômicas. E isso não ocorre na célula. Alguns processos existem, *in vivo*, capazes de dirigir, no tempo e no espaço, rápidos eventos seqüenciais com grande precisão, processos esses batizados pelos biólogos de “relógio da célula”. Este nome, porém, não explica a chave do seu mecanismo.

Neste trabalho, estudaremos o caso de polímeros consistindo em uma cadeia de moléculas orgânicas (uma proteína, ou acetanilida, ou vinilo por exemplo) considerada como um sistema quase-unidimensional. Será feito o estudo da evolução macroscópica dos modos de vibração polares numa situação de não-equilíbrio. Assim, os modos são excitados por meio de bombeamento de energia (do tipo metabólica no caso de biopolímeros). As oscilações polares vão interagir anarmonicamente com um meio elástico contínuo, que será descrito como um sistema de oscilações tipo acústico, modeladas pela aproximação de Debye. Deduziremos as equações cinéticas de acordo com um esquema mecânico estatístico apropriado e adiantamos que estas equações apresentam a não-linearidade que é necessária para se obter um comportamento “complexo” do sistema, como mencionado no parágrafo anterior. Também será estudada a situação na qual negligenciamos os termos não-lineares com o objetivo de compararmos o efeito destes nas propriedades do sistema.

Por estar fora do equilíbrio a descrição requer uma Termodinâmica de Não-Equilíbrio. Para processos dissipativos recorreremos aqui ao Método do Operador Estatístico de Não-Equilíbrio, que será brevemente descrito no capítulo 2. Este

método permite a construção de uma teoria não-linear de transporte que descreve a evolução do sistema ao nível macroscópico em situações de não-equilíbrio arbitrárias. Dentre os diferentes operadores estatísticos de não-equilíbrio utilizamos o resultante do método de Zubarev e aproximação de segunda ordem na teoria de relaxação (restrita a colisões binárias) a serem descritos no próximo capítulo.

Consideraremos que as vibrações acústicas permanecem em um estado macroscópico de temperatura constante. A relação de dispersão das frequências das vibrações polares é modelada por uma parábola em torno do centro da zona de Brillouin. Usamos valores típicos para os diferentes parâmetros que aparecem nas equações de evolução.

No capítulo 3, especificamos o sistema, escrevemos o Hamiltoniano associado a ele e deduzimos, usando o Método do Operador Estatístico de Não-Equilíbrio, as equações de evolução na aproximação de segunda ordem na teoria de relaxação.

A partir da solução numérica das equações, derivamos a evolução de algumas propriedades termodinâmicas, neste sistema dissipativo, fazendo a comparação com o caso linear, que apresenta solução analítica das equações cinéticas. Obtemos também a solução para a situação estacionária.

No capítulo 4 resolveremos a equação diferencial para as populações dos modos de vibrações polares para valores típicos de biopolímeros, calcularemos as grandezas estudadas nos capítulos anteriores e serão feitas as análises e os comentários sobre os resultados obtidos.

No capítulo 5 propomos um experimento em espectroscopia Raman para a medição da população dos modos de vibração polares. Sabe-se⁽⁵⁾ que a razão entre as intensidades de luz espalhada na componente Stokes e Anti-Stokes permite determinar a distribuição de fonons responsável pelo espalhamento.

Por fim, no capítulo 6 fazemos a conclusão final comentando os principais resultados sobre o sistema.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Introdução

A Termodinâmica é uma disciplina que estuda os sistemas físicos a nível macroscópico. É largamente desenvolvida a Termodinâmica de equilíbrio que, fundamentalmente, trata dos processos ditos *reversíveis*, i. e., processos infinitesimais e quase-estáticos. A Termodinâmica de não-equilíbrio é uma teoria de campos macroscópica e fenomenológica que trata com estados e processos em sistemas que estão fora do equilíbrio. O estado de equilíbrio fica caracterizado por condições tais que : 1) não há variação temporal das propriedades macroscópicas do sistema; e 2) não há fluxo de grandezas físicas através de suas fronteiras. Frisamos que a situação de equilíbrio envolve os dois pontos acima citados e que se um ou o outro não ocorre, não temos essa situação de equilíbrio. É o caso dos sistemas abertos estacionários onde as suas propriedades macroscópicas são constantes no tempo mas apresentam fluxos não nulos através da sua fronteira. A Termodinâmica de Não-Equilíbrio é também chamada Termodinâmica Irreversível por tratar com processos finitos e *irreversíveis*.

A Mecânica Estatística é um método pelo qual é feita a ligação entre as Leis da Mecânica, aplicadas ao nível microscópico envolvendo a dinâmica das N partículas do sistema, à Termodinâmica que se constitui num certo número grandezas que caracterizam o sistema ao nível macroscópico. No caso da Mecânica Estatística de Não-Equilíbrio existem, dentre suas várias dificuldades conceituais⁽¹⁰⁾, dois problemas básicos, ainda não totalmente resolvidos: 1) como conciliar a irreversibilidade do comportamento macroscópico com a reversibilidade das Leis da Mecânica; e 2) como obter equações de transporte generalizadas que descrevam o comportamento de um sistema considerado.

Existem várias técnicas para o estudo dos processos macroscópicos em sistemas com muitos graus de liberdade⁽¹⁷⁾. Vamos usar uma delas que constitui uma generalização do formalismo dos "ensembles" de Gibbs, que é o chamado Método do Operador Estatístico de Não-Equilíbrio (MOENE). O MOENE permite derivar, de maneira simples e imediata, as equações de transporte não-lineares que descrevem a dinâmica irreversível de um sistema fora do equilíbrio. Neste capítulo faremos uma breve descrição deste método e introduziremos duas grandezas termodinâmicas de não-equilíbrio.

2.2 O Método do Operador Estatístico de Não-Equilíbrio (MOENE)

O MOENE baseia-se no princípio estabelecido por Bogoliubov⁽¹⁵⁾ de que a descrição do estado macroscópico de um sistema fora do equilíbrio termodinâmico pode ser feita com um número contraído de variáveis, se houver uma hierarquia de tempos de relaxação tal que o sistema continuamente perca a memória da evolução prévia. Desse modo, pode-se definir um conjunto de quantidades dinâmicas $\{ \hat{P}_j \}$ de caráter coletivo (por exemplo energia, número de partículas, ou ainda, como no presente caso, as populações dos modos) para efetuar tal descrição em dado estágio de evolução do sistema.

A determinação do conjunto $\{ \hat{P}_j \}$ não possui método que culmine em uma decisão única. Portanto, a escolha é feita com base nos resultados experimentais disponíveis ou que virão a ser procurados, assim como considerações apropriadas ao caso e o conhecimento existente sobre o sistema sob consideração.

O conjunto de macrovariáveis $\{ Q_j(t) \}$ associadas aos $\{ \hat{P}_j \}$ é constituído pelas médias estatísticas das variáveis dinâmicas $\langle \hat{P}_j | t \rangle$, as quais devem

corresponder às medidas experimentais. Essas macrovariáveis, em termos do Operador Estatístico de Não-Equilíbrio (OENE), $\rho(t)$, estão dadas por :

$$Q_j(t) = \text{Tr}\{\hat{P}_j\rho(t)\} \equiv \langle \hat{P}_j | t \rangle \quad (2.1a)$$

Elas definem o estado macroscópico termodinâmico de não-equilíbrio do sistema. Devemos notar que o experimento não mostra a evolução microscópica do sistema, porém sua evolução macroscópica através das macrovariáveis $Q_j(t)$. Precisamos obter, portanto, um conjunto de equações de evolução generalizadas, que possam permitir descrever tais resultados experimentais, que são, tipicamente, da forma :

$$\frac{dQ_j(t)}{dt} = \Phi_j\{Q_1(t), \dots, Q_n(t); t\} \quad (2.1b)$$

onde os Φ_j são funcionais das macrovariáveis Q_j , sendo, em geral, de caráter não-linear, não-local e acompanhados de efeito de memória. Na seção seguinte será feita a construção destas equações de transporte baseadas no esquema do MOENE. Por simplicidade omitimos a possível dependência das macrovariáveis com a posição, porém na forma mais geral podemos ter $Q_j(\vec{r}, t) = \text{Tr}\{\hat{P}_j(\vec{r}, t)\rho(t)\}$, onde $\hat{P}_j(\vec{r})$ indica a densidade local da quantidade \hat{P}_j (não será o caso que nos interessa aqui).

A seguir, simplesmente, listamos algumas características do OENE no contexto do formalismo, e que constitui a técnica a ser utilizada no estudo ao qual nos propomos.

Dentre os vários métodos disponíveis, vamos utilizar aquele devido a Zubarev⁽¹⁵⁾. Nele o $\rho(t)$ é obtido, como descrito na obra de Zubarev⁽¹⁵⁾, a partir de um princípio variacional (vide a segunda das referências [15] e as referências [7,16]). Este princípio é, em certa forma, um princípio de "codificação" como o são outros princípios variacionais em outras áreas (Hamilton na Mecânica, Fermat em Óptica, etc.). Ele está muito bem comprovado no caso da Mecânica Estatística Gibbsiana do método dos "ensembles" de equilíbrio, e no caso das situações de não-equilíbrio no regime linear muito perto do equilíbrio.

No formalismo de Zubarev o correspondente ao OENE $\rho(t)$ está dado por :

$$\rho_{\varepsilon}(t) = e^{-\hat{S}_{\varepsilon}(t)}, \quad (2.2)$$

com

$$\hat{S}_{\varepsilon}(t) = \hat{S}(t,0) - \int_{-\infty}^t dt' e^{\varepsilon(t'-t)} \frac{d}{dt'} \hat{S}(t', t'-t), \quad (2.3)$$

onde foi introduzido o operador

$$\hat{S}(t,0) = \phi(t)\hat{1} + \sum_{\mathbf{I}} F_{\mathbf{I}}(t)\hat{P}_{\mathbf{I}}, \quad (2.4)$$

com $\hat{1}$ sendo o operador unidade, assim como

$$\hat{S}(t', t'-t) = e^{-\frac{1}{i\hbar}(t'-t)H} \hat{S}(t',0) e^{\frac{1}{i\hbar}(t'-t)H}. \quad (2.5)$$

Onde H é o operador hamiltoniano do sistema em consideração.

Na eq.(2.3), ε é uma quantidade infinitesimal positiva, e o fator exponencial que a contém é responsável por quebrar a simetria temporal da equação de Liouville para $\rho(t)$, de modo que o tratamento estatístico, com este OENE, corresponda à irreversibilidade temporal observada no comportamento das macrovariáveis termodinâmicas do sistema. Na eq.(2.4), $\phi(t)$ e $F_j(t)$ são os multiplicadores de Lagrange que o método variacional introduz (ou mesmo o método heurístico) : destes, $\phi(t)$ assegura a normalização do OENE, e os $F_j(t)$ - como veremos a posteriori - representam as variáveis termodinâmicas intensivas que descrevem o estado macroscópico de não-equilíbrio do sistema, ou forma completa e alternativa à descrição proporcionada pelas macrovariáveis de base $Q_j(t)$. A mais, por analogia com o caso de equilíbrio (que aliás é recuperado no limite assintótico quando $\rho_\varepsilon(t)$ da eq.(2.2) tende para as distribuições canônicas de Gibbs), $\phi(t)$ pode ser interpretada como o logaritmo de uma função de partição de não-equilíbrio, e podemos escrever :

$$\phi(t) = \ln \bar{Z}(t). \quad (2.6)$$

Por outro lado, os $F_j(t)$ são funcionais do conjunto de variáveis termodinâmicas ou macrovariáveis de não-equilíbrio $Q_j(t)$, que se obtém a partir da eq.(2.1a).

O OENE da eq.(2.2) pode ser escrito como composto de dois termos,

$$\rho_\varepsilon(t) = \bar{\rho}(t, \theta) + \rho'_\varepsilon(t), \quad (2.7)$$

onde é definido o importante - para o uso prático da teoria - operador auxiliar $\bar{\rho}(t, \theta)$ dito de parte grão-grossa do OENE, dado por :

$$\bar{\rho}(t,0) = e^{-\hat{S}(t,0)}, \quad (2.8)$$

com o operador \hat{S} dado pela eq.(2.4).

As vezes é dito que $\bar{\rho}(t,0)$ define um “quase-equilíbrio congelado”, e que, mostra-se, não contém informação sobre a evolução dissipativa do sistema, sendo que esta última está contida em $\rho'_E(t)$ (fato extensamente discutido nas referências [15,7]).

Finalmente, pode-se verificar, a partir da eq.(2.8), que, similarmente ao equilíbrio, vale a seguinte relação entre as variáveis termodinâmicas extensivas e intensivas, em termos do logaritmo da função de partição de não-equilíbrio, dada por:

$$Q_J(t) = -\frac{\delta\phi(t)}{\delta F_J(t)} = -\frac{\delta \ln \bar{Z}(t)}{\delta F_J(t)}, \quad (2.9)$$

onde δ indica derivada funcional.

2.3 Teoria Cinética Quântica Não-Linear baseada no MOENE

Consideremos um sistema quântico com o Hamiltoniano na seguinte forma:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_I, \quad (2.10)$$

onde \hat{H}_0 é o Hamiltoniano de partículas livres e \hat{H}_I é o Hamiltoniano das interações.

Os operadores \hat{P}_j obedecem às seguintes equações de movimento:

$$\frac{\partial \hat{P}_j}{\partial t} = (i\hbar)^{-1} [\hat{P}_j, \hat{H}] = (i\hbar)^{-1} [\hat{P}_j, \hat{H}_0] + (i\hbar)^{-1} [\hat{P}_j, \hat{H}_I], \quad (2.11)$$

ou seja, simplesmente as equações de Heisenberg da Mecânica Quântica.

Fazendo a média sobre o ensemble de não-equilíbrio caracterizado pelo OENE de Zubarev e considerando suas propriedades, segue-se que :

$$\frac{\partial Q_j(t)}{\partial t} = (i\hbar)^{-1} \langle [\hat{P}_j, \hat{H}_0] | t \rangle + (i\hbar)^{-1} \langle [\hat{P}_j, \hat{H}_I] | t \rangle, \quad (2.12)$$

onde $\langle \dots | t \rangle$ significa calcular a média com o OENE $\rho(t)$.

O primeiro termo no segundo membro da eq.(2.12) expressa a evolução livre da macrovariável Q_j , e o segundo termo é chamado termo de colisão, por envolver o Hamiltoniano de interações do sistema. Vamos introduzir as seguintes quantidades :

$$J_j^{(0)}(t) \equiv (i\hbar)^{-1} \langle [\hat{P}_j, \hat{H}_0] | t \rangle, \quad (2.13)$$

$$K_j(t) \equiv (i\hbar)^{-1} \langle [\hat{P}_j, \hat{H}_I] | t \rangle. \quad (2.14)$$

Pode-se mostrar que o operador de colisão K_j pode ser expandido em uma série de potências da interação:

$$K_j(t) = K_j(\dots \langle \hat{P}_j | t \rangle \dots) = J_j^{(1)}(t) + J_j^{(2)}(t) + \dots \quad (2.15)$$

onde

$$J_j^{(1)}(t) = (i\hbar)^{-1} \langle [\hat{P}_j, \hat{H}_I] | t \rangle_0 \quad (2.16)$$

e

$$J_j^{(2)}(t) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left\{ (i\hbar)^{-2} \int_{-\infty}^0 dt' e^{\varepsilon t'} \left\langle [\hat{H}_I(t')_0, [\hat{H}_I, \hat{P}_j] + i\hbar \sum_m \hat{P}_m \frac{\delta J_j^{(1)}(t)}{\delta \langle \hat{P}_m | t \rangle} \right] | t \right\rangle_0 \right\}, \quad (2.17)$$

onde $\langle \dots | t \rangle_0$ significa calcular a média estatística usando o operador estatístico auxiliar $\bar{\rho}(t, 0)$, e omitimos os outros termos de ordem superior que não serão considerados no estudo aqui. O complicado desenvolvimento destes resultados, definindo a teoria cinética associada ao MOENE no esquema de Zubarev, é apresentado em [4].

No termo na eq.(2.17), de 2ª ordem na interação, $\hat{H}_I(t)_0$ é o operador na representação de Heisenberg na evolução com \hat{H}_0 , i.e. :

$$\hat{H}_I(t)_0 = e^{-\frac{1}{i\hbar} t \hat{H}_0} \hat{H}_I e^{\frac{1}{i\hbar} t \hat{H}_0}, \quad (2.18)$$

ou seja, dado na representação de interação.

Assim, a eq.(2.12), em segunda ordem na intensidade de interação, pode ser escrita na forma :

$$\frac{dQ_j(t)}{dt} = J_j^{(0)}(t) + J_j^{(1)}(t) + J_j^{(2)}(t). \quad (2.19)$$

Os termos seguintes, $J^{(n)}$, com $n \geq 3$, são termos envolvendo, no esquema desta teoria cinética, colisões a três, quatro, etc. partículas, e desconsiderados no limite de interação fraca, como é o caso da interação anarmônica no sistema em pauta.

2.4 Entropia-MOENE e Produção de Entropia-MOENE

Vamos introduzir, agora, algumas funções termodinâmicas de não-equilíbrio. Da Mecânica Estatística de equilíbrio, e de sua conexão com a Termodinâmica de equilíbrio (ou Termostática), sabemos que dado o correspondente operador estatístico de equilíbrio (canônico, grand-canônico, micro-canônico, etc.), que chamamos de ρ_G (G de Gibbs), existe a muito bem estabelecida relação entre este último e a entropia de equilíbrio S dada por :

$$\frac{S}{\kappa} = -Tr\{\rho_G \ln \rho_G\}. \quad (2.20)$$

Onde k é a constante de Boltzmann.

Por outro lado, o correspondente potencial termodinâmico, chamemos de Ψ (energia livre de: Helmholtz, grand-canônico, Gibbs), é dado por :

$$\Psi = -\kappa T \ln Z_G, \quad (2.21)$$

onde Z é a função de partição correspondente. A mais, as variáveis termodinâmicas intensivas (como temperatura, potencial químico, pressão), são expressos por :

$$F^{equil.} = \frac{\delta S_G}{\delta Q^{equil.}}, \quad (2.22)$$

onde F e Q são variáveis conjugadas, como inversa da temperatura e energia interna, etc.

Por analogia introduzimos, no caso de não-equilíbrio, e no nosso tratamento, o que denominamos entropia-MOENE dada por :

$$\bar{S}(t) = -Tr\{\bar{\rho}(t,0) \ln \bar{\rho}(t,0)\}, \quad (2.23)$$

por semelhança à eq.(2.20) e correspondendo, em cada instante de tempo t , à mencionada condição de “quase-equilíbrio congelado”, a que nos referimos previamente. A mais, deve notar-se (como se verá no modelo que estamos considerando) que quando o sistema atinge um estado final de equilíbrio, esta entropia-MOENE passa assintoticamente a coincidir com a entropia de equilíbrio da eq.(2.20).

Então, levando em conta o $\bar{\rho}$ da eq.(2.8) e a eq.(2.4), a eq.(2.23) pode ser escrita como :

$$\bar{S}(t) = \phi(t) + \sum_j F_j(t) Q_j(t). \quad (2.24)$$

A correspondente produção de entropia é dada por:

$$\bar{\sigma}(t) = \frac{d\bar{S}(t)}{dt} = \frac{d\phi(t)}{dt} + \sum_j F_j(t) \frac{dQ_j(t)}{dt} + \frac{dF_j(t)}{dt} Q_j(t) \quad (2.25a)$$

Como $d\phi = -\sum_j Q_j dF_j$, podemos escrever uma expressão final para a produção de entropia-MOENE da seguinte forma:

$$\bar{\sigma}(t) = \sum_j F_j(t) \frac{dQ_j(t)}{dt}. \quad (2.25b)$$

Recentemente, Tenan⁽¹²⁾ *et al* relacionaram a Mecânica Estatística de Não-Equilíbrio, como aqui descrita, com uma Termodinâmica Fenomenológica Não-Linear de Processos Irreversíveis, obtendo resultados gerais análogos, por exemplo, aos que Prigogine⁽⁹⁾ obteve para sistemas físico-químicos. Um desses é o critério de evolução para sistemas abertos longe do equilíbrio termodinâmico. Outro resultado importante, é a derivação de um critério geral de estabilidade de estados estacionários. Antes, vamos definir algumas quantidades. Consideremos a derivada temporal da produção de entropia-MOENE:

$$\frac{d\bar{\sigma}(t)}{dt} = \frac{d_F \bar{\sigma}(t)}{dt} + \frac{d_Q \bar{\sigma}(t)}{dt}. \quad (2.26)$$

onde d_F e d_Q são as variações da produção de entropia com relação às variações das variáveis F e Q , respectivamente, ou mais precisamente, devidos à taxa de mudança no tempo dos dois termos na direita da eq.(2.25b). Explicitamente :

$$\frac{d_F \bar{\sigma}(t)}{dt} = \sum_j \frac{\partial F_j(t)}{\partial t} \frac{\partial Q_j(t)}{\partial t}, \quad (2.27)$$

$$\frac{d_Q \bar{\sigma}(t)}{dt} = \sum_j F_j(t) \frac{\partial^2 Q_j(t)}{\partial t^2}. \quad (2.28)$$

Podemos agora, apresentar o critério de evolução temporal que estabelece que:

$$\frac{d_F \bar{\sigma}(t)}{dt} \leq 0, \quad (2.29)$$

ao longo da trajetória de evolução do macroestado do sistema, governada pelas eqs.(2.12), e onde a igualdade somente se verifica quando o sistema atingiu o estado estacionário ou o estado de equilíbrio. A desigualdade acima deve ser sempre verificada na evolução temporal dos processos irreversíveis.

Com relação ao critério de estabilidade dos estados estacionários, vamos analisar duas expressões:

$$\frac{1}{2} \delta^2 \bar{S}(t) = \frac{1}{2} \sum_{j,k} \left[\frac{\delta^2 \bar{S}(t)}{\delta Q_j(t) \delta Q_k(t)} \right]^{(ss)} \Delta Q_j(t) \Delta Q_k(t) \leq 0, \quad (2.30)$$

$$\Delta_F \bar{\sigma}(t) \equiv \frac{d}{dt} \frac{1}{2} \delta^2 \bar{S}(t) = \bar{\sigma}(t) - \sum_j F_j^{(ss)} \frac{\partial \Delta Q_j(t)}{\partial t}. \quad (2.31)$$

Onde (ss) significa “calculado no estado estacionário”, e a desigualdade em (2.30) é demonstrada na referência [12]. A quantidade definida pela eq.(2.31) é chamada *excesso de produção de entropia*. De acordo com o teorema de Lyapunov (ver referencia [9]), foi estabelecido⁽¹²⁾ um *critério generalizado de (in)estabilidade*, que pode ser apresentado da seguinte maneira: se, para um certo estado

estacionário, o produto $\delta^2 \bar{S} \cdot \Delta_F \bar{\sigma} \leq 0$ então tal estado estacionário é estável para todas as flutuações compatíveis com as equações de evolução do sistema. Como a desigualdade (2.30) permanece sempre válida, então basta verificarmos o sinal do *excesso de produção de entropia*. Se este for positivo então o respectivo estado estacionário é estável. Se em algum momento mudar de sinal o estado macroscópico considerado passa a ser instável, dando lugar à formação de alguma nova estrutura macroscópica⁽⁹⁾, podendo-se falar de uma espécie de transição de fase em condições de não-equilíbrio. Não trataremos deste assunto aqui.

No próximo capítulo utilizaremos as equações generalizadas de transporte quântico obtidas para o OENE de Zubarev para deduzir as equações de transporte para o sistema considerado neste trabalho.

RESUMO:

- **MOENE: Método do Operador Estatístico de Não-Equilíbrio.** Constitui-se numa generalização do formalismo dos "ensembles" de Gibbs.
- Pode-se definir um conjunto de variáveis dinâmicas $\{\hat{P}_j\}$ de caráter coletivo para efetuar a descrição do estado macroscópico de um sistema fora do equilíbrio termodinâmico.
- As macrovariáveis $\{Q_j(t)\}$ estão associadas aos $\{\hat{P}_j\}$ através das médias estatísticas das variáveis dinâmicas: $Q_j(t) = \text{Tr}\{\hat{P}_j \rho(t)\} \equiv \langle \hat{P}_j | t \rangle$, as quais devem corresponder às medidas experimentais. Elas definem o estado macroscópico termodinâmico de não-equilíbrio do sistema.
- Dentre os vários métodos disponíveis, utilizamos aquele devido a Zubarev⁽¹⁵⁾. As eqs.(2.2), (2.3) e (2.4) mostram as expressões para o OENE de Zubarev.
- Dado o hamiltoniano do sistema escrito na forma: $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_I$, a Teoria Cinética Quântica não-linear, baseada no MOENE, pode ser construída a partir das equações de movimento, (equações de Heisenberg) para os operadores \hat{P}_j :

$$\frac{\partial \hat{P}_j}{\partial t} = (i\hbar)^{-1} [\hat{P}_j, \hat{H}] = (i\hbar)^{-1} [\hat{P}_j, \hat{H}_0] + (i\hbar)^{-1} [\hat{P}_j, \hat{H}_I].$$
Fazendo a média desta equação sobre o ensemble de não-equilíbrio temos, até segunda ordem na intensidade de interação: $\frac{dQ_j(t)}{dt} = J_j^{(0)}(t) + J_j^{(1)}(t) + J_j^{(2)}(t)$, onde os termos $J^{(n)}$ com $n=0,1$ e 2 , estão dados pelas eqs(2.13), (2.16) e (2.17), respectivamente.

• Por analogia ao caso de equilíbrio, define-se a entropia-MOENE da seguinte forma: $\bar{S}(t) = -\text{Tr}\{\bar{\rho}(t,0) \ln \bar{\rho}(t,0)\}$. Mostra-se que a entropia-MOENE tem a característica de que quando o sistema atinge o estado de equilíbrio ela passa, assintoticamente, a coincidir com a entropia de equilíbrio. Ela pode, ainda, ser escrita como: $\bar{S}(t) = \phi(t) + \sum_j F_j(t) Q_j(t)$. A correspondente produção de entropia-

MOENE está dada por: $\bar{\sigma}(t) = \frac{d\bar{S}(t)}{dt} = \sum_j F_j(t) \frac{dQ_j(t)}{dt}$.

• O critério de evolução é dado por: $\frac{d_F \bar{\sigma}(t)}{dt} \leq 0$, ao longo da trajetória de evolução do macroestado do sistema. $d_F \bar{\sigma}$ é a variação temporal da produção de entropia-MOENE com relação à variação da grandeza $F_j(t)$.

• O critério de estabilidade se verifica através da função definida como *excesso de produção de entropia*, dada pela eq.(2.31). Se o sinal desta for positivo ao longo da evolução temporal a partir de condições iniciais pouco afastadas do estado estacionário, então tal estado estacionário é estável.

3. EVOLUÇÃO TEMPORAL E ESTADOS ESTACIONÁRIOS DOS MODOS POLARES, E ALGUNS ASPECTOS TERMODINÂMICOS DO SISTEMA

3.1 Introdução

Neste capítulo, utilizaremos o MOENE na formulação de Zubarev e as equações de transporte generalizadas obtidas por este método, para estudar a evolução temporal e os estados estacionários da população dos modos polares em um modelo de cadeia molecular que consiste em um arranjo de grupos de átomos repetidos periodicamente de forma quase-linear. Na fig.3.1 mostramos um exemplo através do seu diagrama molecular e o equivalente mecânico que usaremos. A partir da solução para a população dos modos polares em função do tempo calcularemos a evolução de duas funções termodinâmicas do sistema. Em nosso modelo a fonte de energia é considerada em uma representação espectral tal que possa abranger o caso mais geral possível. No caso de biopolímeros podemos considerar que a energia é bombeada para o sistema mediante processos metabólicos como a liberação de energia na hidrólise de ATP. A célula unitária da cadeia molecular tem comprimento a de modo que a extensão da zona de Brillouin no espaço recíproco é $2\pi/a$. Suporemos que os modos polares interagem através de um potencial anarmônico com um meio contínuo elástico, representado por um modelo de Debye, que tem uma relação de dispersão de frequência dada por $s|\vec{q}|$, onde s é a velocidade do som neste meio, com uma frequência de corte dada por ω_D .

Vamos considerar o Hamiltoniano clássico que corresponde ao sistema cujo esquema mecânico está na fig.3.1:

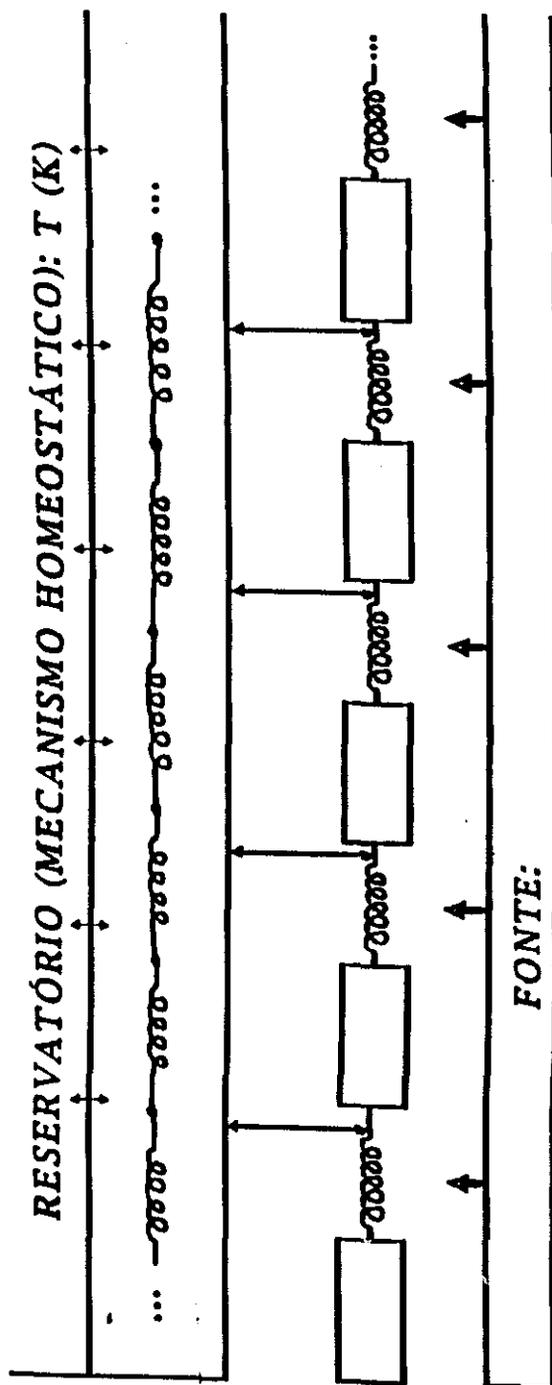
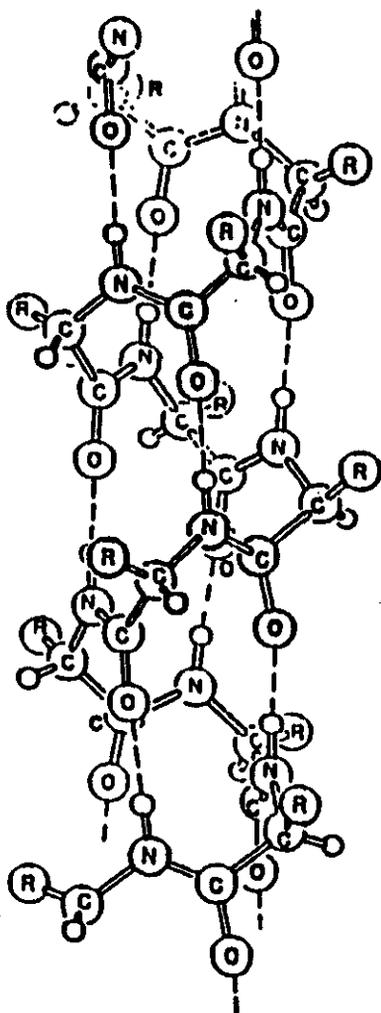


Fig.3.1 Modelo atômico de uma cadeia α -helicoidal e o equivalente mecânico usado.

$$H(\tilde{x}, \tilde{p}, \tilde{X}, \tilde{P}) = H_0 + H_I, \quad (3.1)$$

onde as variáveis com letras minúsculas x e p correspondem à posição e momento das partículas da cadeia, enquanto que as variáveis com letras maiúsculas X e P correspondem às partículas do reservatório(banho térmico). H_0 é a parte do Hamiltoniano referente aos processos de evolução livre do sistema e H_I é a parte responsável pelas interações :

$$H_0 = \sum_j \left[\frac{p_j^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega_j x_j^2 \right] + \sum_k \left[\frac{P_k^2}{2M} + \frac{1}{2} M \Omega_k X_k \right] \quad e \quad (3.2)$$

$$H_I = \sum_{jkk'} A_{jkk'} x_j X_k X_{k'} + \sum_{j'k} B_{j'k} x_{j'} x_j X_k + \sum_{jk} D_{jk} x_j X_k + \sum_{jf} \varphi_f x_j \quad (3.3)$$

onde φ_f é uma variável de posição de uma partícula "f" que representa a fonte de energia externa.

O Hamiltoniano de interação H_I é composto de dois termos trilineares nos deslocamentos x e X , i. e., estamos negligenciando os termos anarmônicos de ordem superior. O primeiro envolve a interação de uma partícula da cadeia com duas do banho. O segundo envolve duas partículas da cadeia com uma do banho. Temos, ainda, um termo bilinear nos deslocamentos envolvendo a interação de uma partícula da cadeia e uma do banho. O último termo corresponde à interação da fonte com a cadeia.

Estamos interessados, porém, em passar da descrição clássica para a quântica. Para isso as variáveis de posição e momento devem satisfazer as relações de comutação usuais da mecânica quântica:

$$[x_j, p_{j'}] = i\hbar\delta_{jj'} \quad \text{e} \quad [X_k, P_{k'}] = i\hbar\delta_{kk'}. \quad (3.4)$$

Vamos, agora, introduzir novas coordenadas normais do sistema⁽¹⁴⁾:

$$\begin{aligned} x_j &= \sum_{\vec{q}} x_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_j} & p_j &= \sum_{\vec{q}} p_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_j}, \\ X_k &= \sum_{\vec{q}'} X_{\vec{q}'} e^{i\vec{q}'\cdot\vec{\xi}_k} & P_k &= \sum_{\vec{q}'} P_{\vec{q}'} e^{i\vec{q}'\cdot\vec{\xi}_k}, \end{aligned} \quad (3.5)$$

onde \vec{q} e \vec{q}' são vetores de onda do subsistema formado pela cadeia e pelo banho, respectivamente. \vec{R}_j é vetor da rede da j -ésima partícula do subsistema formado pela cadeia e $\vec{\xi}_k$ é o vetor da rede da k -ésima partícula do subsistema formado pelo banho. Além disso, temos mantido somente a contribuição de um único ramo de vibrações ópticas, por exemplo os modos de vibração do "CO-stretching" no polímero da Fig.3.1, deixando de lado os outros tipos de vibrações.

As novas coordenadas normais podem ser escritas, agora, em termos de operadores de criação e destruição:

$$\begin{aligned} x_{\vec{q}} &= \alpha(\vec{q}) (a_{-\vec{q}} - a_{\vec{q}}^+) \\ p_{\vec{q}} &= \beta(\vec{q}) (a_{\vec{q}} + a_{-\vec{q}}^+) \\ X_{\vec{q}'} &= \gamma(\vec{q}') (b_{-\vec{q}'} - b_{\vec{q}'}^+) \\ P_{\vec{q}'} &= \delta(\vec{q}') (b_{\vec{q}'} + b_{-\vec{q}'}^+) \end{aligned} \quad (3.6)$$

onde α , β , γ e δ são parâmetros que asseguram a dimensão das coordenadas normais. Para o nosso sistema formado pela cadeia, vamos admitir que, através de um contato térmico muito eficiente com o reservatório, as vibrações do tipo acústico se mantêm em equilíbrio com ele a uma temperatura fixa T .

Fazendo as substituições das eqs.(3.5) e (3.6) nas eqs.(3.2) e (3.3) ficamos com as seguintes expressões, agora, em segunda quantização:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_I, \quad (3.7)$$

com:

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_P + \hat{H}_A, \quad (3.8a)$$

$$\hat{H}_I = \hat{H}_{SF} + \hat{H}_{PA}. \quad (3.8b)$$

Na eq.(3.8a) H_P é o Hamiltoniano do subsistema de vibrações polares e H_A é o Hamiltoniano do subsistema de vibrações acústicas :

$$\hat{H}_P = \sum_q \hbar \omega_q (a_q^\dagger a_q + \frac{1}{2}), \quad (3.9a)$$

$$\hat{H}_A = \sum_{q'} \hbar \Omega_{q'} (b_{q'}^\dagger b_{q'} + \frac{1}{2}). \quad (3.9b)$$

Nestas equações a (a^\dagger) e b (b^\dagger) são operadores de destruição(criação) das vibrações polares e acústicas, respectivamente, nos modos q e q' , e ω_q e $\Omega_{q'}$ são as frequências destes modos. Nas eqs.(3.9), e nas que se seguem, o índice q deve ser entendido como vetor unidimensional no espaço recíproco.

Na eq.(3.8b) H_{SF} é o Hamiltoniano da interação entre o sistema e a fonte externa de energia :

$$\hat{H}_{SF} = \sum_q (\varphi_q a_q^\dagger + C.C.), \quad (3.10)$$

onde φ e φ^+ são operadores de destruição e criação das excitações da fonte. H_{PA} é o Hamiltoniano da interação anarmônica entre os modos polares e os modos acústicos :

$$\hat{H}_{PA} = \hat{H}_{11} + \hat{H}_{12} + \hat{H}_{13} + \hat{H}_{14} \quad , \quad (3.11)$$

onde

$$\hat{H}_{11} = \sum_{q,q'} (A_{qq'} a_q b_{q'} b_{q+q'}^+ + A_{qq'} a_{q+q'}^+ b_q b_{q'} + C.C.) \quad , \quad (3.12a)$$

$$\hat{H}_{12} = \sum_{q,q'} (B_{qq'} a_q^+ a_{q'} b_{q-q'} + C.C.) \quad , \quad (3.12b)$$

$$\hat{H}_{13} = \sum_{q,q'} (B_{qq'} a_q a_{q'} b_{q+q'}^+ + C.C.) \quad , \quad (3.12c)$$

$$\hat{H}_{14} = \sum_q (D_q a_q b_q^+ + C.C.) \quad , \quad (3.12d)$$

onde já se levou em conta a conservação de momento linear.

3.2 Definição do Conjunto $\{P_j\}$

A aplicação do MOENE ao sistema requer a escolha do conjunto básico $\{P_j\}$ que constituirá de variáveis de base que serão apropriadas para a descrição do estado macroscópico. Para o presente caso, escolhemos, as populações dos modos de vibração polares,

$$v_q(t) = \text{Tr}\{a_q^+ a_q \bar{\rho}(t,0)\} = \text{Tr}\{\hat{v}_q \bar{\rho}(t,0)\} \equiv \langle \hat{v}_q | t \rangle \quad , \quad (3.13)$$

e a energia de vibrações acústicas do banho :

$$E_A(t) = \text{Tr}\left\{\sum_q \hbar\Omega_q (b_q^\dagger b_q + \frac{1}{2})\bar{\rho}(t,0)\right\} \equiv \langle \hat{H}_A | t \rangle, \quad (3.14)$$

onde $\bar{\rho}$ é o operador estatístico auxiliar correspondente a este caso no esquema de Zubarev⁽¹⁵⁾. Supomos que a energia de vibrações acústicas E_A seja constante pois o meio contínuo elástico está em contato e em equilíbrio térmico com um reservatório à temperatura T constante. Assim, o conjunto de variáveis de base é :

$$\{P_j\} \equiv \{\hat{v}_q, \hat{H}_A\}, \quad (3.15)$$

onde q varre a zona de Brillouin, e o operador $\bar{\rho}(t,0)$ está dado por :

$$\bar{\rho}(t,0) = \exp\{-\Phi(t) - \sum_q F_q(t)\hat{v}_q - \beta H_A\}, \quad (3.16)$$

onde $\beta=1/\kappa T$ (κ é a constante de Boltzmann) e os F_q são parâmetros termodinâmicos de não-equilíbrio conjugados ao número de ocupação das vibrações polares no sentido da eq.(2.9). β não depende do tempo, já que a temperatura é considerada constante.

3.3 Cálculo das Equações de Transporte para a População dos Modos de Vibração Polares : $v_q(t)$

Da eq.(2.13) temos que :

$$J_q^{(0)}(t) = (i\hbar)^{-1} \langle [\hat{v}_q, \hat{H}_0] | t \rangle = 0, \quad (3.17)$$

uma vez que v_q comuta com H_0 . Por outro lado, pela eq.(2.16):

$$J_q^{(1)}(t) = (i\hbar)^{-1} \langle [\hat{v}_q, \hat{H}_I] | t \rangle_0 = 0, \quad (3.18)$$

como consequência de que:

$$[\hat{v}_q, \hat{H}_I] = [\hat{v}_q, \hat{H}_{SF}] + [\hat{v}_q, \hat{H}_{PA}], \quad (3.19)$$

cujos valores médios se anulam, já que:

$$[\hat{v}_q, \hat{H}_{SF}] = \varphi_q a_q^+ - \varphi_q^+ a_q, \quad (3.20)$$

e como $\langle a \rangle_0 = \langle a^+ \rangle_0 = 0$, temos que:

$$\langle [\hat{v}_q, \hat{H}_{SF}] \rangle_0 = 0. \quad (3.21)$$

A mais, levando em conta a eq.(3.11), segue-se que:

$$[\hat{v}_q, \hat{H}_{PA}] = [\hat{v}_q, \hat{H}_{11}] + [\hat{v}_q, \hat{H}_{12}] + [\hat{v}_q, \hat{H}_{13}] + [\hat{v}_q, \hat{H}_{14}] \quad (3.22)$$

cujos valores médios se anulam (ver apêndice A).

Portanto, $J_q^{(0)}$ e $J_q^{(1)}$ são nulos. Na equação de evolução para v_q resta o termo $J_q^{(2)}$ que vamos calcular agora. A dependência temporal do operador H_{SF} pode ser escrita como:

$$\hat{H}_{SF}(t)_0 = \sum_q (\varphi_q(t) a_q^\dagger e^{i\omega_q t} + \text{C.C.}), \quad (3.23a)$$

onde

$$\hat{H}_{SF}(t)_0 = e^{-\frac{1}{i\hbar} t \hat{H}_0} \hat{H}_{SF} e^{\frac{1}{i\hbar} t \hat{H}_0}. \quad (3.23b)$$

A dependência temporal de H_{PA} pode ser escrita de maneira análoga à eq.(3.11) na forma :

$$\hat{H}_{PA}(t)_0 = \hat{H}_{11}(t)_0 + \hat{H}_{12}(t)_0 + \hat{H}_{13}(t)_0 + \hat{H}_{14}(t)_0, \quad (3.24)$$

onde cada termo está escrito explicitamente no apêndice A.

Agora, podemos escrever o comutador $[H_{PA}(t)_0, [H_{PA}, v_q]]$ como :

$$\begin{aligned} [\hat{H}_{PA}(t)_0, [\hat{H}_{PA}, a_q^\dagger a_q]] &= [\hat{H}_{11}(t)_0, [\hat{H}_{11}, a_q^\dagger a_q]] + [\hat{H}_{12}(t)_0, [\hat{H}_{12}, a_q^\dagger a_q]] \\ &+ [\hat{H}_{13}(t)_0, [\hat{H}_{13}, a_q^\dagger a_q]] + [\hat{H}_{14}(t)_0, [\hat{H}_{14}, a_q^\dagger a_q]], \end{aligned} \quad (3.25)$$

e adiantamos que as médias dos termos cruzados $[H_{11}(t)_0, [H_{1N}, v_q]]$ ($N=2, 3$ ou 4), $[H_{12}(t)_0, [H_{1M}, v_q]]$ ($M=1, 3$ ou 4), etc., são nulos.

Calculando os comutadores $[H_{SF}(t)_0, [H_{SF}, \hat{v}_q]]$ e $[H_{PA}(t)_0, [H_{PA}, \hat{v}_q]]$, tomando a média com o operador auxiliar $\bar{\rho}(t, 0)$ da eq.(3.16), integrando no tempo e efetuando o limite de $\varepsilon \rightarrow 0$, obtemos as várias contribuições para o termo de colisão $J_q^{(2)}$, particularizada para o MOENE de Zubarev, eq.(2.17), que tem como contribuições parciais :

$$J_{q_{SF}}^{(2)} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left\{ (i\hbar)^{-2} \int_{-\infty}^0 dt' e^{\varepsilon t'} \left\langle [\hat{H}_{SF}(t)_0, [\hat{H}_{SF}, a_q^+ a_q]] \right\rangle_0 \right\} = I_q(\omega_q), \quad (3.26)$$

onde introduzimos a representação espectral para a fonte :

$$2\pi(i\hbar)^{-2} \left\langle \varphi_q^+(t) \varphi_{q'} \right\rangle = \delta_{qq'} \int d\omega I_q(\omega) e^{i\omega t}, \quad (3.27)$$

com $I_q(\omega)$ representando a intensidade da fonte na frequência ω e com transferência de momento q . Esta intensidade representa a taxa de produção de excitações vibracionais polares. Os outros operadores de colisão são :

$$\begin{aligned} J_{q_{11}}^{(2)} &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left\{ (i\hbar)^{-2} \int_{-\infty}^0 dt e^{\varepsilon t} \left\langle [\hat{H}_{11}(t)_0, [\hat{H}_{11}, a_q^+ a_q]] \right\rangle_0 \right\} = \\ &= 2\pi(i\hbar)^{-2} \sum_q \left| A_{qq'} \right|^2 \left[v_q (1 + v_{q+q}^R) v_{q'}^R - (1 + v_q) (1 + v_{q'}^R) v_{q+q'}^R \right] \delta(\omega_q + \Omega_{q'} - \Omega_{q+q'}) - \\ &- 2 \left| A_{q-q',q} \right|^2 \left[(1 + v_q) v_{q'}^R v_{q-q'}^R - v_q (1 + v_{q'}^R) (1 + v_{q-q'}^R) \right] \delta(\omega_q - \Omega_{q'} - \Omega_{q-q'}), \end{aligned} \quad (3.28a)$$

$$\begin{aligned} J_{q_{12}}^{(2)} &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left\{ (i\hbar)^{-2} \int_{-\infty}^0 dt e^{\varepsilon t} \left\langle [\hat{H}_{12}(t)_0, [\hat{H}_{12}, a_q^+ a_q]] \right\rangle_0 \right\} = \\ &= -2\pi(i\hbar)^{-2} \sum_q \left| B_{qq'} \right|^2 \left\{ [v_{q'} (1 + v_q) v_{q-q'}^R - v_q (1 + v_{q'}) (1 + v_{q-q'}^R)] \delta(\omega_q - \omega_{q'} - \Omega_{q-q'}) \right. \\ &+ [v_{q'} (1 + v_q) (1 + v_{q'-q}^R) - v_q (1 + v_{q'}) v_{q'-q}^R] \delta(\omega_q - \omega_{q'} + \Omega_{q'-q}) \left. \right\}, \end{aligned} \quad (3.28b)$$

$$\begin{aligned}
 J_{q13}^{(2)} &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left\{ (i\hbar)^{-2} \int_{-\infty}^0 dt e^{\varepsilon t} \left\langle [\hat{H}_{13}(t)]_0, [\hat{H}_{13}, a_q^+ a_q] \right\rangle_0 \right\} = \\
 &= -8\pi (i\hbar)^{-2} \sum_q |B_{qq'}|^2 [(1 + v_q)(1 + v_{q'}) v_{q+q'}^R - v_q v_{q'} (1 + v_{q+q'}^R)] \delta(\omega_q + \omega_{q'} - \Omega_{q+q'}),
 \end{aligned} \tag{3.28c}$$

$$\begin{aligned}
 J_{q14}^{(2)} &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left\{ (i\hbar)^{-2} \int_{-\infty}^0 dt e^{\varepsilon t} \left\langle [\hat{H}_{14}(t)]_0, [\hat{H}_{14}, a_q^+ a_q] \right\rangle_0 \right\} = \\
 &= -2\pi (i\hbar)^{-2} |D_q|^2 (v_q^R - v_q) \delta(\omega_q - \Omega_q),
 \end{aligned} \tag{3.28d}$$

com este último sendo ou nulo ou negligenciável em todos os casos.

As figuras 3.2a, 3.2b e 3.2c mostram, então, os diagramas correspondentes aos processos de espalhamento regidos pelos termos de colisão J_{q11} , J_{q12} e J_{q13} respectivamente.

Nas eqs.(3.28), os índices SF,12, etc., se referem às contribuições para $J_q^{(2)}$ provenientes das interações das eqs.(3.10) e (3.11).

O índice R sobre a variável v_q significa que se trata da população dos modos de vibrações acústicas do reservatório, v_q^R , que é dada pela distribuição de Planck:

$$v_q^R = \frac{1}{e^{\beta \hbar \Omega_q} - 1}, \tag{3.29a}$$

$$1 + v_q^R = e^{\beta \hbar \Omega_q} v_q^R. \tag{3.29b}$$

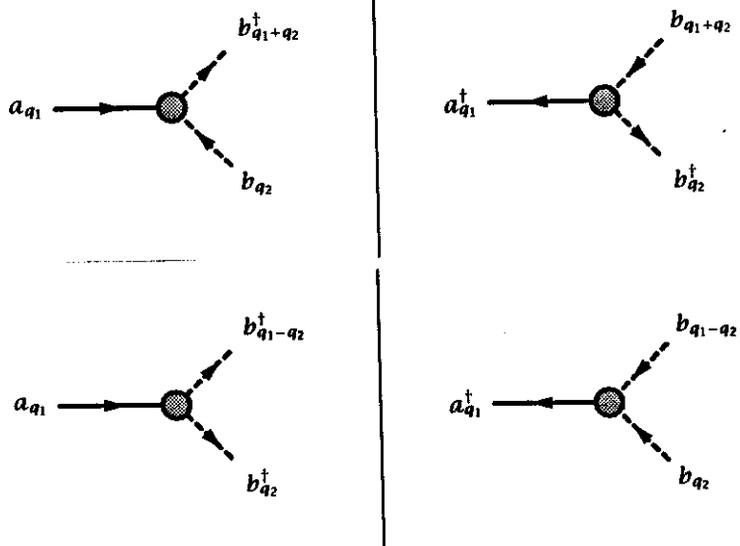


Fig. 3.2a Diagramas de processos de espalhamento referentes ao termo de colisão

J_{q11} .

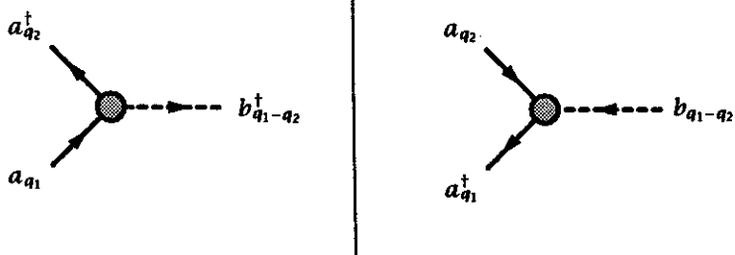


Fig. 3.2b Idem com o termo J_{q12} .

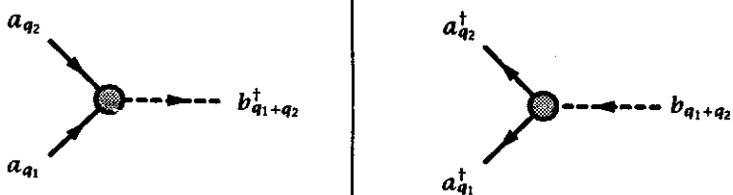


Fig. 3.2c Idem com o termo J_{q13} .

Utilizando as eqs.(3.29) podemos escrever a equação de evolução temporal de v_q da seguinte forma :

$$\begin{aligned}
 \frac{dv_q}{dt} &= \Gamma_q(\omega_q) \\
 &- \frac{1}{\tau_q}(v_q - v_q^{(0)}) \\
 &- \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{q'} |B_{qq'}|^2 v_{q-q}^R \left[v_{q'} v_q (e^{\beta\hbar(\omega_q - \omega_{q'})} - 1) - v_{q'} + e^{\beta\hbar(\omega_q - \omega_{q'})} v_q \right] \delta(\omega_q - \omega_{q'} - \Omega_{q-q'}) \\
 &- \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{q'} |B_{qq'}|^2 v_{q'-q}^R \left[v_{q'} v_q (1 - e^{-\beta\hbar(\omega_q - \omega_{q'})}) + v_q - e^{-\beta\hbar(\omega_q - \omega_{q'})} v_{q'} \right] \delta(\omega_q - \omega_{q'} + \Omega_{q'-q}) \\
 &- \frac{8\pi}{\hbar^2} \sum_{q'} |B_{qq'}|^2 v_{q+q'}^R \left[v_{q'} v_q (e^{\beta\hbar(\omega_q + \omega_{q'})} - 1) - v_q - v_{q'} - 1 \right] \delta(\omega_q + \omega_{q'} - \Omega_{q+q'}),
 \end{aligned} \tag{3.30a}$$

onde :

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\tau_q} &= \frac{2\pi}{\hbar^2 v_q^{(0)}} \sum_{q'} |A_{qq'}|^2 v_{q'}^R v_{q+q'}^R e^{\beta\hbar\Omega_{q'}} \delta(\omega_q + \Omega_{q'} - \Omega_{q+q'}) + \\
 &+ 2 |A_{q-q',q'}|^2 v_{q'}^R v_{q-q'}^R \delta(\omega_q - \Omega_{q'} - \Omega_{q-q'})
 \end{aligned} \tag{3.30b}$$

e

$$v_q^{(0)} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_q} - 1}, \tag{3.31}$$

é a população em equilíbrio dos modos polares.

Os outros termos são do tipo bi-lineares nas populações dos modos ópticos.

Como o número de modos é muito grande, podemos passar do discreto para o contínuo no cálculo das somatórias. No nosso caso vamos utilizar as seguintes relações, primeiro para a eq.(3.30b) :

$$\sum_{q'} \dots \rightarrow \frac{L}{2\pi} \int_{-q_D}^{q_D} \dots dq' , \quad (3.32a)$$

onde q_D é o vetor de corte das freqüências acústicas, e para transformar as três somatórias da eq.(3.30a) :

$$\sum_{q'} \dots \rightarrow \frac{L}{2\pi} \int_{-q_B}^{q_B} \dots dq' , \quad (3.32b)$$

onde L é o comprimento da cadeia e q_B é o vetor do extremo da zona :

$$q_B = \frac{\pi}{a} , \quad (3.33)$$

onde a é o parâmetro de rede da cadeia.

Vamos supor que os elementos de matriz são constantes e que a relação de dispersão para os modos polares pode ser aproximada pela parábola :

$$\omega_q = \omega_0 - \alpha q^2 , \quad \text{com } -q_B \leq q \leq q_B , \quad (3.34)$$

onde ω_0 e α são parâmetros constantes. No caso ω_0 é a freqüência para $q=0$ e é o valor máximo de freqüência da rede. Como mencionado anteriormente, a relação de dispersão para as freqüências do banho será dada por (modelo de Debye) :

$$\Omega_q = s|\vec{q}|, \quad (3.35)$$

onde s é a velocidade do som no meio, $0 \leq \Omega_q \leq \omega_D = sq_D$.

A figura abaixo mostra a duas relações de dispersão introduzidas acima :

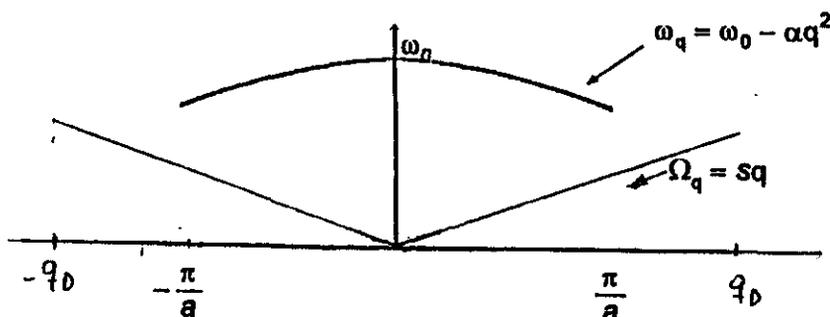


Fig. 3.3

Introduzimos, agora, o parâmetro :

$$\lambda = \frac{|B|^2}{|A|^2}, \quad (3.36)$$

e a variável τ que será o tempo escalonado, com o qual trabalharemos, dado por:

$$\tau \equiv \frac{t}{\tau}, \quad \text{com :} \quad \frac{1}{\tau} = \frac{L|A|^2}{\hbar^2 s}, \quad (3.37)$$

e a intensidade adimensional $S_q(\omega_q)$ dada por :

$$S_q(\omega_q) = \bar{\tau} I_q(\omega_q). \quad (3.38)$$

Multiplicando ambos os membros da eq.(3.30a) por $\bar{\tau}$ e efetuando as transformações de soma em integrais como indicado pelas eqs.(3.32), e usando as definições das eqs.(3.36), (3.37) e (3.38) obtemos :

$$\begin{aligned}
 \frac{dv_q}{d\tau} &= S_q(\omega_q) \\
 &- \frac{1}{\bar{\tau}_q} (v_q - v_q^{(0)}) \\
 &- s\lambda \int_{-q_B}^{q_B} dq' v_{q-q'}^R \left[v_{q'} v_q (e^{\beta\hbar(\omega_q - \omega_{q'})} - 1) - v_{q'} + e^{\beta\hbar(\omega_q - \omega_{q'})} v_q \right] \delta(\omega_q - \omega_{q'} - \Omega_{q-q'}) \\
 &- s\lambda \int_{-q_B}^{q_B} dq' v_{q'-q}^R \left[v_{q'} v_q (1 - e^{-\beta\hbar(\omega_q - \omega_{q'})}) + v_q - e^{-\beta\hbar(\omega_q - \omega_{q'})} v_{q'} \right] \delta(\omega_q - \omega_{q'} + \Omega_{q-q'}) \\
 &- s\lambda \int_{-q_B}^{q_B} dq' v_{q'+q}^R \left[v_{q'} v_q (e^{\beta\hbar(\omega_q + \omega_{q'})} - 1) - v_q - v_{q'} - 1 \right] \delta(\omega_q + \omega_{q'} - \Omega_{q+q'}).
 \end{aligned} \tag{3.39a}$$

onde :

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\bar{\tau}_q} &= \frac{\bar{\tau}}{\tau_q} = -s \int_{-q_D}^{q_D} dq' v_{q'}^R v_{q+q'}^R e^{\beta\hbar\Omega_{q'}} \left[\frac{v_q}{v_q^{(0)}} - 1 \right] \delta(\omega_q + \Omega_{q'} - \Omega_{q+q'}) \\
 &- s \int_{-q_D}^{q_D} dq' 2v_{q'}^R v_{q-q'}^R \left[\frac{v_q}{v_q^{(0)}} - 1 \right] \delta(\omega_q - \Omega_{q'} - \Omega_{q-q'})
 \end{aligned} \tag{3.39b}$$

Em grande parte dos casos de interesse, a terceira integral da eq.(3.39a) é nula porque o ramo polar tem frequências maiores que o ramo acústico para os valores de q na zona de Brillouin. A partir daqui este termo não será considerado em nossos cálculos.

Para calcularmos as outras integrais que aparecem nas eqs.(3.39a) e (3.39b), temos de resolver as quatro deltas de conservação que aparecem nela. Por causa da

escolha expressa nas eqs.(3.34) e (3.35), podemos determinar os valores q' que as deltas de conservação de energia fixam. Temos, então, de calcular as várias raízes das funções que aparecem nas deltas e, para isso, usamos a relação :

$$\delta(f(x)) = \sum_i \frac{\delta(x - x_i)}{|f'(x_i)|}. \quad (3.40)$$

onde os x_i são as raízes de f . Os cálculos estão dados no Apêndice B.

Obtemos, então, para a população de fonons, com momento q , a equação abaixo :

$$\begin{aligned} \frac{dv_{|q|}}{d\tau} = & S_{|q|} - \gamma(|q|) \left(v_{|q|} - v_{|q|}^{(0)} \right) + \\ & + \frac{\lambda s}{2\alpha|q| - s} \left[\frac{v_{|q| - \frac{s}{\alpha}}}{1 - e^{-\beta\hbar s(2|q| - \frac{s}{\alpha})}} + \frac{v_{|q|}}{1 - e^{\beta\hbar s(2|q| - \frac{s}{\alpha})}} + v_{|q|} v_{|q| - \frac{s}{\alpha}} \right], \\ & - \frac{\lambda s \left[1 - \theta \left(|q| - q_B + \frac{s}{\alpha} \right) \right]}{2\alpha|q| + s} \left[\frac{v_{|q| + \frac{s}{\alpha}}}{1 - e^{\beta\hbar s(2|q| + \frac{s}{\alpha})}} + \frac{v_{|q|}}{1 - e^{-\beta\hbar s(2|q| + \frac{s}{\alpha})}} + v_{|q|} v_{|q| + \frac{s}{\alpha}} \right] \end{aligned} \quad (3.41)$$

onde θ é a função degrau de Heaviside e $\gamma(q)$ é um parâmetro dado pela igualdade abaixo :

$$\gamma(q) = \frac{2 \left(e^{\beta\hbar\omega_q} - 1 \right)}{\left(e^{\frac{\beta\hbar}{2} |\alpha q^2 - sq - \omega_0|} - 1 \right) \left(e^{\frac{\beta\hbar}{2} |\alpha q^2 + sq - \omega_0|} - 1 \right)}. \quad (3.42)$$

Por causa da forma do operador auxiliar da eq.(3.16), por cálculo direto encontramos a seguinte relação entre a variável $F_q(\tau)$ e $v_q(\tau)$:

$$v_q(\tau) = Tr\{v_q \bar{\rho}(t,0)\} = \frac{1}{e^{F_q(\tau)} - 1}, \quad (3.43)$$

ou seja, as populações dos modos podem ser expressas em função do parâmetro termodinâmico de não-equilíbrio, por enquanto desconhecido, F_q para o qual podemos utilizar duas formas alternativas :

$$F_q(\tau) = \beta(\hbar\omega_q - \mu_q(\tau)), \quad (3.44)$$

$$F_q(\tau) = \frac{\hbar\omega_q}{\kappa T_q(\tau)}, \quad (3.45)$$

onde μ_q e T_q são novas quantidades definidas de tal forma que : μ_q , na eq.(3.44), faz com que a eq.(3.43) se assemelhe a uma distribuição de Bose-Einstein com um pseudo-potencial químico μ_q ; e T_q , na eq.(3.45), faz com que a eq.(3.43) pareça uma distribuição de Planck (de fonons) com uma pseudo-temperatura T_q .

Levando em conta que da eq.(3.43) resulta que:

$$F_q(\tau) = \ln\left(1 + \frac{1}{v_q(\tau)}\right), \quad (3.46)$$

podemos escrever as novas variáveis, em cada uma das formas alternativas propostas, em termos da população dos modos :

$$\frac{\mu_q(\tau)}{\hbar\omega_q} = 1 - \frac{\ln\left(1 + \frac{1}{v_q(\tau)}\right)}{\beta\hbar\omega_q}, \quad (3.47)$$

$$T_q(\tau) = \frac{\hbar\omega_q}{\kappa \ln\left(1 + \frac{1}{v_q(\tau)}\right)}, \quad (3.48)$$

No capítulo 4, numa situação escolhida, mostraremos os gráficos destas variáveis. Enfatizamos que o pseudo-potencial químico e a pseudo-temperatura definidos acima, possuem caráter formal apenas, servindo como proposta de análise do problema, contudo somente a variável F_q tem o significado físico de ser termodinamicamente conjugada à população dos modos polares do sistema.

3.4 Propriedades Termodinâmicas.

Com base nos resultados da subseção anterior, vamos escrever as grandezas termodinâmicas de não-equilíbrio, definidas no capítulo 2, para o nosso sistema de vibrações polares. Levando-se em conta o $\bar{\rho}$ da eq.(3.16) obtemos para o sistema descrito pelo Hamiltoniano de eq.(3.1) que a entropia de informação está dada por:

$$\bar{S}(\tau) = \phi(\tau) + \sum_q F_q(\tau) v_q(\tau), \quad (3.49)$$

onde é possível mostrar que esta expressão pode ser escrita em função das populações dos modos de vibrações polares do sistema (vide Apêndice C):

$$\bar{S}(\tau) = \sum_q [(v_q(\tau) + 1) \ln(v_q(\tau) + 1) - v_q(\tau) \ln v_q(\tau)] + S_B. \quad (3.50)$$

onde S_B é a entropia constante do banho em equilíbrio.

A correspondente produção de entropia está dada por :

$$\bar{\sigma}(\tau) = \frac{d\bar{S}(\tau)}{d\tau} = \sum_q F_q(\tau) \frac{dv_q(\tau)}{d\tau} = \sum_q \frac{dv_q(\tau)}{d\tau} \ln \frac{v_q(\tau) + 1}{v_q(\tau)}. \quad (3.51)$$

onde a terceira igualdade acima é devida a eq.(3.46).

Para verificarmos o critério de evolução temporal, que consiste em verificarmos a variação temporal da produção de entropia-MOENE com relação à variação da grandeza termodinamicamente conjugada a ela, explicitamente:

$\frac{d_F \bar{\sigma}(t)}{dt} \leq 0$, basta analisarmos a eq.(2.28), que fica da seguinte forma:

$$\frac{d_F \bar{\sigma}(\tau)}{d\tau} = - \sum_q \frac{1}{v_q(\tau)(v_q(\tau) + 1)} \left(\frac{dv_q(\tau)}{d\tau} \right)^2 \leq 0 \quad (3.52)$$

A desigualdade acima é sempre verificada já que a população dos modos de vibrações polares são números positivos.

Com relação ao critério de estabilidade dos estados estacionários, a eq.(2.30) fica escrita da seguinte forma:

$$\frac{1}{2} \delta^2 \bar{S}(\tau) = \frac{1}{2} \sum_{q, q'} \left[\frac{\delta^2 \bar{S}(\tau)}{\delta v_q(\tau) \delta v_{q'}(\tau)} \right]^{(ss)} \Delta v_q(\tau) \Delta v_{q'}(\tau), \quad (3.53a)$$

onde, por causa da eq.(3.50): $[\frac{\delta^2 \bar{S}(\tau)}{\delta v_q(\tau) \delta v_{q'}(\tau)}] = -\frac{\delta_{qq'}}{v_q(t)(v_q(\tau)+1)}$, e:

$$\frac{1}{2} \delta^2 \bar{S}(\tau) = \frac{1}{2} \sum_q \left[\frac{-1}{v_q(t)(v_q(\tau)+1)} \right]^{(ss)} |\Delta v_q(\tau)|^2 \leq 0, \quad (3.53b)$$

e a eq.(2.31) fica escrita da seguinte forma:

$$\Delta_F \bar{\sigma}(\tau) \equiv \frac{d}{d\tau} \frac{1}{2} \delta^2 \bar{S}(\tau) = \bar{\sigma}(\tau) - \sum_q \ln \left[\frac{v_q^{(ss)} + 1}{v_q^{(ss)}} \right] \frac{\partial \Delta v_q(\tau)}{\partial \tau}. \quad (3.54)$$

No capítulo 4, que se segue, procedemos a apresentar os resultados numéricos e os gráficos para todas as grandezas descritas neste capítulo em função do tempo escalonado τ (ver eq.(3.37)). Os comentários de todos os gráficos estão feitos neste próximo capítulo.

RESUMO:

- O nosso sistema é formado por uma cadeia molecular consistindo em um arranjo de grupos de átomos repetidos periodicamente de forma quase-linear, em contato com um meio contínuo elástico, e que recebe energia por meio de uma fonte externa;
- Foi considerado, apenas, o estudo das vibrações polares da cadeia que são excitadas pela fonte externa e interagem anarmonicamente com o meio contínuo elástico que é representado por um modelo de Debye;
- Para este caso escolhemos a população dos modos e a energia do banho térmico, como variáveis de base, i. e.: $\{P_j\} \equiv \{\hat{v}_q, \hat{H}_A\}$. O operador estatístico auxiliar, $\bar{\rho}(t, \theta)$, fica sendo dado por :
$$\bar{\rho}(t, \theta) = \exp\{-\Phi(t) - \sum_q F_q(t) \hat{v}_q - \beta H_A\};$$
- Fazendo os cálculos obtemos um conjunto de equações diferenciais acopladas para a população dos modos (eq.(3.41)). O parâmetro de acoplamento é dado por s/α , onde s é a velocidade do som no meio contínuo elástico e α é o fator de dispersão quadrática das frequências dos modos polares (ver eqs. (3.34) e (3.35));
- Foi escrita a relação entre a população dos modos v_q e sua variável termodinamicamente conjugada F_q . Para esta foi proposta duas formas alternativas, definindo-se o pseudo-potencial químico, que faz com que v_q se assemelhe a uma distribuição de Bose-Einstein; e a pseudo-temperatura, que faz com que v_q pareça uma distribuição de Planck;
- Escrevemos as duas grandezas termodinâmicas de não-equilíbrio, definidas no capítulo 2, a saber a entropia-MOENE e a produção de entropia-MOENE, em função das populações dos modos de vibrações polares;

- Escrevemos, também em função das populações dos modos, as expressões que devem ser analisadas com respeito aos critérios de evolução e de estabilidade de estados estacionários.

4. APLICAÇÃO A UM SISTEMA ESPECÍFICO

4.1 Introdução

Determinados eventos que ocorrem nos sistemas vivos despertam a comunidade científica na questão da explicação destes fenômenos. A Biologia, a Bioquímica muito tem contribuído no esclarecimento destas questões através da descrição das seqüências de eventos celulares, da composição e estrutura química dos componentes das células, etc. Com a sofisticação em tecnologia de pesquisa microscópica, é possível fazer alterações no DNA, a nível molecular, para obter-se novas características nos seres vivos "macroscópicos". Os biólogos conhecem a precisão, temporal e espacial, com que as células executam eventos seqüenciais cuja probabilidade de haver erros é muito pequena, o que é inconsistente com a idéia de que esses processos sejam governados por colisões randômicas. Faz-se necessária a busca de explicações de como funcionam esses eventos. Neste aspecto, a Física Estatística de Não-Equilíbrio pode vir a proporcionar algum "insight" neste problema pois é ela, justamente, que estuda como interagem os elementos de um sistema. É claro que o sistema em questão é demasiado complexo para que se possa aplicar os modelos já conhecidos. Mas, alguns pesquisadores^(1,3,9,13) já vêm se dedicando ao estudo teórico e experimental de tais fenômenos, e o presente trabalho objetiva dar uma pequena contribuição no estudo do comportamento físico de um sistema caracterizado por um biopolímero.

Neste capítulo, então, apresentaremos as figuras com as curvas das expressões obtidas no capítulo anterior para o caso de um biopolímero. Tratamos a evolução temporal da população dos modos de vibrações polares e das funções termodinâmicas envolvidas. Mostramos, também, a variação de v_q , para o caso estacionário, com a intensidade da fonte. Estudaremos duas situações distintas com

o objetivo de fazermos comparação. Primeiro vamos negligenciar os termos não-lineares da eq.(3.41) e depois vamos considerá-los. Em seguida, serão feitos os comentários e análises destes resultados.

Para os cálculos utilizamos valores típicos^(1,3) para biopolímeros :

$$\begin{aligned} \omega_0 &= 10^{13} \text{ rad.s}^{-1}; & s &= 10^5 \text{ cm.s}^{-1}; \\ a &= 100 \text{ \AA}; & \alpha &= 0.19 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}. \end{aligned}$$

Com estes valores ficamos com um valor para o extremo da zona de Brillouin $q_B = 3.14 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$.

4.2 Evolução Temporal das Populações dos Modos e Estados Estacionários.

Procederemos a resolução da eq.(3.41). Esta não possui solução analítica, portanto será usado um método numérico para a obtenção das populações dos modos em função do tempo e para o caso estacionário. O programa utilizado para fazer-se o cálculo numérico está no Apêndice D.

Vamos, no entanto, previamente, ilustrar o caso que admite solução analítica, correspondente a ignorar os termos não-lineares da eq.(3.41), ou seja, fazendo-se $\lambda = 0$ na eq. (3.41). Esta adquire, então, a seguinte forma :

$$\frac{dv_{|q|}}{d\tau} = S_{|q|} - \gamma(|q|)(v_{|q|} - v_{|q|}^{(0)}), \quad (4.1)$$

que tem solução exata dada por :

$$v_{|q|}(\tau) = \left(\frac{S_{|q|}}{\gamma_{|q|}} + v_{|q|}^{(0)} \right) - \frac{S_{|q|}}{\gamma_{|q|}} e^{-\gamma_{|q|}\tau}, \quad (4.2a)$$

$$v_{|q|}(\tau) = v_{|q|}^{(0)} + \left(v_{|q|}^{SS} - v_{|q|}^{(0)} \right) e^{-\gamma_{|q|}\tau}. \quad (4.2b)$$

Onde a eq.(4.2a) vale para a evolução temporal do estado de equilíbrio para o estacionário, e a eq.(4.2b) vale para a evolução temporal do estacionário para o equilíbrio com a fonte desligada ($S_q=0$), onde $v_{|q|}^{SS}$ é o valor do estado estacionário.

Fazendo o limite de $\tau \rightarrow \infty$ obtemos a solução estacionária :

$$v_{|q|}(\tau \rightarrow \infty) = \left(\frac{S_{|q|}}{\gamma_{|q|}} + v_{|q|}^{(0)} \right). \quad (4.3)$$

A figura 4.1 possui 3 linhas correspondentes a três valores de vetor de onda q de diferentes ordens de grandeza. Em todas as figuras o tempo é contado em unidades de τ dada pela eq.(3.37). Consideramos dois tipos de condições iniciais para a evolução temporal. Uma é a de equilíbrio caracterizada pela distribuição de Planck, eq.(3.31), com a fonte de energia externa ligada; a outra condição é o próprio estado estacionário do sistema sendo que, neste caso, a fonte externa é desligada. Na evolução a partir do estado de equilíbrio para o estado estacionário utilizamos o valor $S_q = 260000$ para a taxa de bombeamento da fonte externa. Uma taxa de bombeamento S_q corresponde à uma potência bombeada P_q , em watts, de:

$$P_q = \frac{S_q}{\tau} \cdot \hbar \omega_q. \quad (4.4)$$

As curvas 4.1, 4.2 mostram, simplesmente, o comportamento de v_q em função da intensidade da fonte e a figura 4.3 em função da frequência ω_q , ambos na situação estacionária. As figuras 4.4 e 4.5 mostram a evolução temporal de v_q nos dois tipos de condições iniciais ditos anteriormente, que são do equilíbrio para o estacionário e do estacionário para o equilíbrio, respectivamente.

Conforme a teoria, a função $F_q(\tau)$ é termodinamicamente conjugada à população dos modos de vibrações polares. No entanto, fizemos as propostas dadas pelas eqs.(3.47) e (3.48) com o objetivo de buscar uma interpretação física para o comportamento do sistema. As figuras de 4.6 a 4.11 mostram, então, o comportamento destas funções acima. Enfatizamos que tanto $\mu_q(\tau)$ quanto $T_q(\tau)$ são grandezas efetivas para o sistema, e que podem ser medidas de maneira indireta, o que será explicado adiante no capítulo 5.

Todas as outras grandezas serão calculadas em termos da população dos modos, e mostraremos, abaixo, que é possível fazer uma aproximação para calcular de maneira simplificada a somatória em q na expressão da entropia e produção de entropia MOENE.

4.3 Propriedades Termodinâmicas de Não-Equilíbrio.

Adiantando os resultados numéricos, utilizaremos o fato de que, para o caso $\lambda = 0$, segundo as figs. 4.1 e 4.3 (ver adiante), a população dos modos polares é fracamente dependente do vetor de onda da rede q . Por isso vamos desprezar essa dependência em v_q . Assim, a somatória em q , na eq.(3.50), pode ser calculada de maneira simples e a expressão para a entropia-MOENE fica da seguinte forma :

$$\bar{S}(\tau) = N[(v_{\bar{q}}(\tau) + 1) \ln(v_{\bar{q}}(\tau) + 1) - v_{\bar{q}}(\tau) \ln v_{\bar{q}}(\tau)], \quad (4.5)$$

onde \bar{q} pode ser qualquer vetor de onda pertencente à zona de Brillouin, e N é o número de pontos, do espaço recíproco, contidos na primeira zona de Brillouin. N é dado por :

$$N = \frac{L}{a}, \quad (4.6)$$

onde L é o comprimento da cadeia e a é o seu parâmetro de rede.

Ficamos, então, com a seguinte expressão final para a entropia-MOENE por comprimento da cadeia :

$$\frac{\bar{S}(\tau)}{L} = \frac{1}{a} [(v_{\bar{q}}(\tau) + 1) \ln(v_{\bar{q}}(\tau) + 1) - v_{\bar{q}}(\tau) \ln v_{\bar{q}}(\tau)]. \quad (4.7)$$

Analogamente, a produção de entropia-MOENE, por comprimento da cadeia, fica dada por:

$$\frac{\bar{\sigma}(\tau)}{L} = \frac{1}{a} \frac{dv_{\bar{q}}}{dt} \ln \frac{v_{\bar{q}}(\tau) + 1}{v_{\bar{q}}(\tau)}. \quad (4.8)$$

Já para o caso $\lambda \neq 0$ vemos que os resultados numéricos (ver fig.4.3), para os valores típicos utilizados no nosso cálculo numérico, nos mostra que temos 6 grupos de subintervalo de tamanho s/α , dentro da zona de Brillouin, onde as populações dos modos são, aproximadamente, iguais dentro de cada um. Podemos, então, substituir a somatória em q nas equações (3.50) e (3.51) por uma soma de

seis termos, onde cada termo representa um subintervalo descrito acima, estes todos multiplicados por $N/6$.

Usando a eq.(4.6), ficamos com as seguintes expressões para a entropia-MOENE e a produção de entropia-MOENE:

$$\frac{\bar{S}(\tau)}{L} = \frac{1}{6a} \sum_{i=1}^6 [(v_{\bar{q}_i}(\tau) + 1) \ln(v_{\bar{q}_i}(\tau) + 1) - v_{\bar{q}_i}(\tau) \ln v_{\bar{q}_i}(\tau)] \quad , \quad (4.9)$$

$$\frac{\bar{\sigma}(\tau)}{L} = \frac{1}{6a} \sum_{i=1}^6 \frac{dv_{\bar{q}_i}}{d\tau} \ln \frac{v_{\bar{q}_i}(\tau) + 1}{v_{\bar{q}_i}(\tau)} \quad . \quad (4.10)$$

onde $\bar{q}_i = \{\bar{q}_1, \bar{q}_2, \bar{q}_3, \bar{q}_4, \bar{q}_5, \bar{q}_6\}$ é algum conjunto de seis vetores de onda cujas populações dos modos são acopladas. No nosso caso, tomamos aquele cujo $\bar{q}_1 = \mathbf{0}$.

A figura 4.3 mostra os valores para as populações dos modos, para o caso estacionário, dentro dos subintervalos definidos anteriormente.

As figuras 4.12, 4.13, 4.14 e 4.15 se referem à função que demos o nome de entropia-MOENE e à produção desta entropia, em função do tempo escalonado τ . Na evolução, a partir do equilíbrio, com $S=260000$ vemos um comportamento esperado para a entropia, crescendo até se estabilizar num certo valor, e ainda vemos a diferença no valor estacionário da entropia devido a considerarmos ou não a não-linearidade nas equações de transporte, (gráfico 4.12). Logicamente a produção de entropia tende a zero no limite estacionário e, diferente da figura anterior, não se nota a diferença na escala do gráfico 4.13, entre a situação com ou sem a não-linearidade, o que se evidencia na figura 4.15. Também era esperado que a evolução livre ($S=0$) da entropia-MOENE, a partir da condição estacionária

anterior, estabilizasse no valor de equilíbrio que era o valor inicial no primeiro caso (figuras 4.13 e 4.14). Na evolução para o equilíbrio vê-se, claramente, a diferença, na produção de entropia-MOENE, entre o sistema com a não-linearidade e sem ela.

A figura 4.16 mostra a entropia-MOENE, no regime estacionário, em função da fonte para alguns valores de λ entre 0 e 1. A figura 4.17 mostra o Parâmetro de Ordem definido da seguinte forma:

$$\Delta(\lambda) = \frac{\bar{S}(0) - \bar{S}(\lambda)}{\bar{S}(0)} . \quad (4.11)$$

Onde os valores da entropia são para o regime estacionário obtido com uma determinada taxa de bombeamento. Neste gráfico usamos $S=260000$.

As figuras de 4.18 a 4.22 mostram as grandezas que definimos no capítulo 2 que estão relacionadas com os critérios de evolução temporal e estabilidade de estados estacionários, em sistemas fora do equilíbrio. Novamente, na evolução a partir do estado de equilíbrio para o estacionário não percebemos a diferença entre a situação com ou sem a não-linearidade (figuras 4.18 e 4.19). Isto não acontece na evolução do estado estacionário para o equilíbrio (figuras 4.20 e 4.21). As figuras 4.22a e 4.22b mostram o excesso de produção de entropia-MOENE para uma flutuação de -10% e +10%, respectivamente, dos valores da população dos modos de vibrações polares no regime estacionário.

4.4 Figuras.

Agora vamos fazer uma análise de cada figura :

Na figura 4.1 temos a variação da população dos modos de vibrações polares no caso estacionário com a intensidade da fonte, para três valores de q de ordem de grandeza diferentes. Notamos, diretamente, a fraca dependência, com o vetor de onda q , desta variação, resultado da fraca dependência com q de ω_q na relação de dispersão. A curva apresenta dois regimes diferenciados. Um quase constante e outro de crescimento quase linear com a intensidade da fonte. Ambas mostram os limites da fonte com intensidade pequena e grande, respectivamente, em comparação com a população dos modos de vibrações polares em equilíbrio com o banho $\nu_q^{(0)}$. A eq.(4.3) mostra isso. Vê-se que a população dos modos começa a crescer linearmente quando a fonte atinge uma intensidade na ordem de ~ 120 (a fonte na eq.(3.41) é adimensional) onde a relação S_q/γ_q supera o valor de $\nu_q^{(0)}$, que é da ordem de, aproximadamente, 3.45.

Na figura 4.2 temos a mesma relação presente na figura anterior só que para $\lambda=1$. O conjunto $\bar{q}_i \equiv \{\bar{q}_1, \bar{q}_2, \bar{q}_3, \bar{q}_4, \bar{q}_5, \bar{q}_6\}$ escolhido foi aquele onde $q_1 = 0$. Analogamente ao gráfico anterior, a curva apresenta dois regimes diferenciados. Um quase constante e outro de crescimento, agora, não-linear com a intensidade da fonte. Este crescimento é diferente para cada ν_q com vetor de onda diferente. Vemos que ν_{q_6} (que corresponde ao maior vetor de onda $q_6 \equiv 2.6 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ do conjunto) é o que atinge os maiores valores. Vemos, também, que a população dos modos cujo vetor de onda é menor tende a se estabilizar indicando que, mesmo com o aumento da intensidade da fonte, o sistema, com a não-linearidade, converte a energia para a excitação das populações dos modos cujo vetor de onda é maior. Em outras palavras, de acordo com a eq.(3.34), haverá maior excitação dos modos cujas frequências são menores, o que equivale a dizer que os modos de menor energia são mais populados. O regime constante é, praticamente, idêntico ao do gráfico anterior onde o valor limiar onde a população dos modos começa a crescer é da ordem de ~ 120 também. Aproximadamente entre 120 e 500 de intensidade da

fonte, o crescimento da população dos modos é, praticamente, idêntica, também, ao do gráfico anterior, sem a não-linearidade. Isso mostra que os efeitos devido a não-linearidade nas equações cinéticas só ficam evidentes quando a intensidade da fonte está acima de um limiar. Podemos tomar este limiar como sendo da ordem de grandeza de 1000, o que dá, pela eq.(4.4), uma potência, aproximadamente, de 0.1 watt por centímetro da cadeia.

Na figura 4.3, duas curvas estão presentes neste gráfico. A curva com linha cheia mostra a variação da população dos modos, no regime estacionário, com a frequência dos modos, para o sistema com os termos não-lineares. A curva formada pelos pontos discretos mostra a mesma relação só que desprezando os termos não-lineares. O valor da fonte escolhida é tal que segundo a figura 4.2 as populações dos modos estão bem diferenciadas em função do vetor de onda, isto é, quando, no regime estacionário, os modos de menor frequência estão bem mais populados que os outros. Para o caso $\lambda=0$ vemos que os pontos formam uma reta quase paralela ao eixo das frequências. Isso mostra que, de alguma forma, a dependência da população dos modos com ω_q é, aproximadamente, de forma linear. Para constatarmos isso, voltemos à eq.(3.42). Desde que ω_q e Ω_q são positivos e $\omega_q > \Omega_q$ para todo q pertencente à zona de Brillouin então podemos rescrever o denominador da eq.(3.42) da seguinte maneira:

$$\left(e^{\frac{\beta\hbar}{2}(\omega_q + \Omega_q)} - 1 \right) \left(e^{\frac{\beta\hbar}{2}(\omega_q - \Omega_q)} - 1 \right), \text{ que é igual a :}$$

$e^{\beta\hbar\omega_q} - 2e^{\frac{\beta\hbar}{2}\omega_q} \text{Ch}\left(\frac{\beta\hbar}{2}\Omega_q\right) + 1$. Temos que $\text{Ch}\left(\frac{\beta\hbar}{2}\Omega_q\right) \approx 1$ para todo q pertencente à zona de Brillouin. Por isso a expressão acima fica aproximadamente igual à $\left(e^{\frac{\beta\hbar}{2}\omega_q} - 1\right)^2$. A expressão para γ_q toma a seguinte forma:

$$\gamma(q) \cong \frac{2\left(e^{\beta\hbar\omega_q} - 1\right)}{\left(e^{\frac{\beta\hbar}{2}\omega_q} - 1\right)^2} . \quad (4.12)$$

Conforme a eq.(4.3), precisamos do inverso de γ_q :

$$\frac{1}{\gamma_q} = \frac{\left(e^{\frac{\beta\hbar}{2}\omega_q} - 1\right)^2}{2\left(e^{\beta\hbar\omega_q} - 1\right)} \approx \frac{1}{8}\beta\hbar\omega_q , \quad \text{para } \beta\hbar\omega_q \ll 1. \quad (4.13)$$

Assim, desprezando $v_q^{(0)}$ na eq.(4.3) ficamos com a seguinte aproximação para a população dos modos no regime estacionário em função da frequência ω_q :

$$v_q(\tau \rightarrow \infty) \cong \frac{S_q}{\gamma_q} = \frac{S_q}{8}\beta\hbar\omega_q . \quad (4.14)$$

Que está de acordo com os pontos discretos da figura 4.3.

Podemos estimar o valor de $\bar{\tau}$, definido na eq.(3.37), usando a relação abaixo:

$$\tau_q = \frac{\bar{\tau}}{\gamma_q}, \quad (4.15)$$

Admitindo para τ_q um valor típico de $10\text{ps}^{(1)}$, podemos o valor de $\bar{\tau}$, o fator de escala, como sendo:

$$\bar{\tau} \approx \tau_q \gamma_q \cong 360\text{ps}. \quad (4.16)$$

Com relação à curva para $\lambda=1$ (curva cheia no gráfico 4.3) vemos a separação, mencionada no item 4.2 deste capítulo, entre os grupos de população dos modos com intervalo, em vetor de onda, de s/α , onde, em cada grupo, a população dos modos é aproximadamente constante. Conforme observado na figura 4.2, as populações dos modos cujas frequências são menores são as mais populadas. Esse efeito é chamado efeito Fröhlich, onde os modos de menor frequência são mais populados, um efeito análogo a uma condensação do tipo Bose-Einstein. Em comparação com a curva formada pelos pontos discretos vemos que este efeito só ocorre na presença da não-linearidade nas equações de evolução para as populações dos modos.

As figuras 4.4 e 4.5 mostram a evolução temporal da população dos modos de vibrações polares do sistema para uma taxa de bombeamento (para a figura 4.4) de $S=260000$, e temperatura do banho em $T=300\text{K}$. Em ambas as figuras, a curva formada pelos pontos "x" mostram a evolução temporal para o caso $\lambda=0$. A figura 4.4 mostra a redistribuição de energia havendo maior excitação nos modos com o vetor de onda q maior. Vê-se que para tempos escalonados maiores que 0.1, aproximadamente, a população dos modos atingiu a região estacionária. Nota-se que este intervalo de tempo independe de λ , conforme vemos nas figuras 4.4 e 4.5, sendo que nesta última o intervalo de tempo se refere à relaxação para o estado de

equilíbrio. Por isso vamos analisar este período de tempo utilizando as equações obtidas para $\lambda=0$. A partir da eq.(4.2a), isso equivale a termos $e^{-\gamma\tau} \ll 1$, para tempos $\tau \geq 0.1$. Podemos estimar o valor de γ_q usando a eq.(4.13) fazendo a aproximação $\omega_q \cong \omega_0$. Obtemos, então, $\gamma_q \cong 36.4$ e $e^{-\gamma_q \cdot 0.1} \cong 0.03 \ll 1$. A figura 4.5 mostra a evolução livre ($S = 0$) a partir do regime estacionário. Vemos que o equilíbrio é atingido após tempos escalonados maiores que 0.3, aproximadamente. Esta diferença entre o tempo que o sistema leva para atingir o estado estacionário, a partir do equilíbrio com a fonte ligada, e o tempo que o sistema leva para relaxar de volta para o equilíbrio se dá devido ao seguinte fato. Vamos rescrever a eq.(4.2a):

$$v_{|q|}(\tau) = v_{|q|}^{(0)} + \frac{S_{|q|}}{\gamma_{|q|}} (1 - e^{-\gamma_{|q|}\tau}).$$

Para os valores usados para o nosso gráfico S/γ é muito maior que $v_q^{(0)}$. Por isso bastou o intervalo de tempo de $\tau = 0.1$ para que a diferença $(1 - e^{-\dots}) \sim 1$ e o sistema atingisse o limite estacionário. Agora vamos rescrever a eq.(4.2b):

$$v_{|q|}(\tau) = v_{|q|}^{(0)} (1 - e^{-\gamma_{|q|}\tau}) + v_{|q|}^{SS} e^{-\gamma_{|q|}\tau}.$$

Aqui não basta vermos a diferença $(1 - e^{-\dots})$, mas sim a diferença entre $v_q^{(0)}$ e $v_{|q|}^{SS} e^{-\gamma_{|q|}\tau}$. Como $v_{|q|}^{SS}$ é muito maior que $v_q^{(0)}$ é razoável que neste caso o intervalo de tempo τ seja maior para que o sistema atinja o estado de equilíbrio. Para $\tau \sim 0.3$ temos que $e^{-\gamma_q \cdot 0.3} \cong 2 \times 10^{-5}$. O maior valor estacionário para $v_{|q|}^{SS}$ é 30000. O produto $e^{-\gamma_q \cdot 0.3} \times v_{|q|}^{SS} \sim 0.6$ é bem menor que $v_q^{(0)} \cong 3.45$. O valor de

tempo $\tau \sim 0.1$ não seria suficiente para fazer o sistema atingir o estado de equilíbrio pois o produto $e^{-\tau q^{*0.1}} \times v_{|q|}^{SS} \sim 900$ é muito maior que $v_q^{(0)}$.

A taxa de bombeamento pode ser convertida em potência através da eq.(4.4), que vale para cada modo de vibração. Fazendo, novamente, a aproximação de $\omega_q \cong \omega_0$, e usando o valor estimado de $\bar{\tau} \cong 360\text{ps}$ podemos estimar a potência da fonte externa correspondente a um bombeamento $S=260000$ como sendo $P \cong 10^{-6}$ watt por modo. Desde que temos $N=L/a$ modos de vibração, temos uma potência total, por unidade de comprimento da cadeia, de $P/L \cong 90$ watt/cm.

Sabendo-se⁽¹⁾ que uma molécula de Trifosfato de Adenosina (ATP), sob condições metabólicas, libera, aproximadamente, 0.54eV temos que a potência total, acima estimada, equivale ao “consumo” de 2×10^{-3} mol/s de ATP, por centímetro da cadeia.

As figuras 4.6 e 4.7 mostram como evolui a grandeza F_q termodinamicamente conjugada à população dos modos. Como F_q depende diretamente de v_q (ver eq.(3.43)) vemos, sob outra forma, a diferença de excitação dos modos em função do seus respectivos vetores de onda. Os modos mais populadados correspondem às grandezas termodinamicamente conjugadas menores e vice-versa. Conforme dito anteriormente, as duas propostas dadas pelas eqs.(3.47) e (3.48) nos ajudarão a interpretar fisicamente essa grandeza.

As figuras 4.8, 4.9a e 4.9b mostram a proposta feita pela eq.(3.47) de um pseudo-potencial químico em escala próxima à unidade. Isso foi feito com o objetivo de visualisarmos o efeito, análogo à condensação de Bose-Einstein, que ocorre aqui. Vemos que o pseudo-potencial químico do modo de maior população

tende para o valor da menor energia do sistema, que é associada a esse modo. Isso é análogo ao caso de equilíbrio. No entanto, lembramos que na situação de equilíbrio os fonons não possuem potencial químico o que equivale a dizer que ele é nulo. Vemos isto na figura 4.9b, em escala de 0 a 1, na evolução para o equilíbrio onde, no limite de τ muito grande, o pseudo-potencial químico chega a zero. Enfatizamos que o pseudo-potencial químico definido na eq.(3.47) é uma grandeza efetiva que nos serve de apoio na análise dos efeitos do nosso sistema.

As figuras 4.10 e 4.11 mostram a pseudo-temperatura do sistema. Esta atinge valores de até 10^6K , aproximadamente, para o modo mais populado, no limite estacionário. No entanto, conforme enfatizado anteriormente, esta pseudo-temperatura reflete, apenas os estados de excitação dos modos de vibrações, e não significa que o sistema atinge esta temperatura. Não podemos simplesmente colocar um termômetro no sistema e medir estes valores pois o termômetro só marcará o valor da temperatura em equilíbrio entre ele e o reservatório de calor do sistema. No caso estacionário, temos que a taxa de bombeamento se equivale à troca de energia via banho térmico. A figura 4.11 mostra que recuperamos a situação de equilíbrio pois a pseudo-temperatura de todos os modos tendem para a temperatura do banho térmico ($T=300\text{K}$).

Vamos analisar, agora, as duas funções termodinâmicas de não-equilíbrio do sistema, as quais chamamos de entropia-MOENE (figura 4.12) e produção desta entropia (figuras 4.13, 4.14 e 4.15). Como a entropia-MOENE é proporcional aos modos de vibrações polares, a sua curva tem as mesmas características crescentes ou decrescentes das curvas das figuras 4.4 e 4.5, respectivamente, atingindo, também, um valor estacionário. Podemos fazer uma analogia com os sistemas em equilíbrio onde num ensemble canônico a entropia

podia ser escrita em termos da temperatura. Se esta permanece constante a entropia também, o que notamos acontecer no caso estacionário do nosso sistema.

Duas curvas estão presentes na figura 4.12. Uma para $\lambda=0$ e outra para $\lambda=1$. Vemos que para $\lambda=1$ o valor atingido, no regime estacionário, para a entropia-MOENE é menor do que o valor atingido para $\lambda=0$. Sabemos que fazer $\lambda \neq 0$ significa considerarmos a não-linearidade nas equações de transporte, e vimos que esta é a causa do efeito Fröhlich. Este se caracteriza por uma ordenação das excitações dos modos de vibrações, onde a partir de uma distribuição uniforme das populações dos modos de vibração do sistema, caso $\lambda=0$, os modos de menor frequência, e por sua vez de menor energia, vão sendo mais populados que os outros. Notamos, então, que a entropia-MOENE é menor para o caso onde temos a ordenação das excitações dos modos ($\lambda=1$). Essa relação entre a entropia-MOENE e ordem no sistema é a mesma da situação de equilíbrio e, como já mencionado, podemos definir um parâmetro de ordem em função da entropia-MOENE para a nossa situação fora do equilíbrio termodinâmico, dada pela eq.(4.11). Mais adiante, a figura 4.17 mostrará esse parâmetro.

As figuras 4.13 e 4.14 mostram a derivada da entropia-MOENE com relação ao tempo escalonado τ , nas evoluções do estado de equilíbrio para o estacionário e do estacionário para o equilíbrio, respectivamente. Na figura 4.13 vemos que não se nota a diferença entre a produção de entropia-MOENE para $\lambda=0$ e para $\lambda=1$. A figura 4.15 evidencia essa diferença. Nota-se que a produção de entropia-MOENE é maior para o caso $\lambda=0$. Isso era esperado já que a entropia-MOENE atinge um maior valor nesse caso. Isso está de acordo com a relação entre ordem e entropia discutida anteriormente. A figura 4.14 mostra a evolução da produção de entropia-MOENE do estado estacionário para o equilíbrio com a fonte desligada ($S=0$). Vê-se que a taxa de diminuição da entropia-MOENE

para $\lambda=1$ é bem maior do que para $\lambda=0$ nos primeiros 3×10^{-2} “segundos escalonados” (este valor está em unidades escalonadas) se tornando um pouco menor durante os próximos 27×10^{-2} “segundos escalonados”, de modo que o tempo de relaxação da entropia-MOENE para o equilíbrio é, praticamente, o mesmo para ambos os casos com ou sem a não-linearidade. Com relação à [figura 4.13](#), a pouca diferença, na escala do gráfico, entre as situações $\lambda=0$ e $\lambda=1$ se dá devido a alta intensidade da fonte que prepondera na produção de entropia-MOENE. Na relaxação para o equilíbrio com a fonte desligada, vemos o efeito da não-linearidade, em comparação com a situação sem ela, na produção de entropia-MOENE.

A [figura 4.16](#) mostra algumas curvas da entropia-MOENE no regime estacionário em função da intensidade da fonte. Cada curva está associada a um valor de λ entre 0 e 1. Como mencionado na análise da [figura 4.2](#), somente a partir de uma intensidade da fonte limiar é que o efeito Fröhlich ocorre significativamente ou, em outras palavras, que o efeito de ordenamento das populações dos modos de vibrações polares do sistema ocorre. Isso é visto neste gráfico também. A partir do limiar de intensidade da ordem de 1000 começamos a ver as diferenças entre os valores atingidos no regime estacionário para os diferentes valores de λ . Nesta figura constatamos que quanto maior a não-linearidade menor será a entropia-MOENE e maior será o ordenamento do sistema. Maior não-linearidade no sentido de que nas equações de transporte os termos não-lineares tenham pesos relativos maiores. A partir deste gráfico retiramos os valores para fazer o [gráfico 4.17](#) do parâmetro de ordem em função de λ para a intensidade da fonte que foi utilizada nos gráficos anteriores ($S=260000$). Vemos aqui que o ordenamento tende a um limite, isto é, aumentos indefinidos do parâmetro λ não implicam em aumento correspondente na ordenação do sistema, o que é esperado já que todo sistema tem características e limites próprios como, por exemplo, no

nosso caso, a relação s/α que delimita a largura da “caixa” onde se encontram os modos mais populados.

As figuras 4.18, 4.19, 4.20, 4.21, 4.22a e 4.22b se referem à verificação dos critérios de evolução temporal de sistemas longe do equilíbrio termodinâmico e de estabilidade de estados estacionários. As figuras de 4.18 a 4.21 mostram a derivada temporal da produção de entropia-MOENE nos processos de evolução do equilíbrio para o estacionário e do estacionário para o equilíbrio para os casos $\lambda=0$ e $\lambda=1$. Em cada figura temos as curvas de derivada total da produção de entropia-MOENE e os termos d_Q e d_F , cuja soma fornece a derivada total. A eq.(3.52) mostra que o critério de evolução temporal se satisfaz sempre. As respectivas figuras mostram isso. Na figura 4.18 o termo d_F se confunde com a derivada total. Isso aparece na figura 4.19 que difere do anterior por ser para $\lambda=1$, enquanto que o primeiro é para $\lambda=0$. Entre esses dois gráficos não observamos diferença devido à mesma razão pela qual as duas curvas da figura 4.13 são, praticamente, idênticas. Sabe-se que em sistemas onde são bem definidas a entropia e produção de entropia devido a interações internas e devido a interações externas podemos observar o critério de estabilidade aplicando o teorema de Lyapounov que diz que para um estado estacionário caracterizado por uma função V , o tal estado será estável se o produto $V \times (dV/dt) \leq 0$. Neste caso deve-se testar a função produção de entropia interna. Se o produto acima se verificar, com essa função, nas vizinhanças do estado estacionário, então tal estado é estável. Mas para o nosso sistema foram definidas as funções entropia-MOENE e a produção de entropia-MOENE do subsistema formado pelos fonons ópticos da cadeia, e não se pode separá-las em parte interna e externa. Porém, pela figura 4.13 a função produção de entropia-MOENE é positiva próximo do estado estacionário, e pelas figuras 4.18 e 4.19, a sua derivada temporal é negativa. Vemos, então que o produto da função produção de entropia-MOENE pela sua derivada é menor que zero. Porém, não podemos,

ainda, concluir que o estado estacionário é estável, pois o critério, escrito da maneira acima, só é válido quando se pode separar as respectivas funções em parte interna e externa. Portanto, vamos tomar o referido fato como uma indicação de que o tal estado estacionário deve ser estável, deixando a confirmação para adiante. No processo de evolução do estado estacionário para o equilíbrio o critério de evolução é satisfeito pela mesma análise feita anteriormente através das figuras 4.20 e 4.21. Através da comparação da produção de entropia-MOENE e sua derivada presentes nas figuras 4.14, 4.20 e 4.21 vemos que se satisfaz aquele produto discutido acima sobre o critério de estabilidade. Ficamos com a mesma conclusão dada ao caso anterior. Vemos nas figuras 4.20 e 4.21 a diferença do sistema com e sem a não-linearidade nos processos de relaxação para o equilíbrio.

As figuras 4.22a e 4.22b mostram a função excesso de produção de entropia-MOENE de acordo com a eq.(3.54) para a evolução temporal a partir de uma situação inicial de valor igual a -10% dos valores das populações dos modos de vibrações polares no regime estacionário, com a fonte ligada (figura 4.22a), e o mesmo com +10% (figura 4.22b). Para verificar o critério, basta sabermos o sinal desta função. Como o sinal dela é positivo nas duas situações, então o respectivo estado estacionário é estável.

Assim finalizamos a demonstração teórica da descrição da população dos modos de vibrações polares num sistema com uma fonte externa de energia, e podendo interagir anarmonicamente com um meio elástico contínuo. No próximo capítulo será feita uma proposta de medição das propriedades estudadas até aqui.

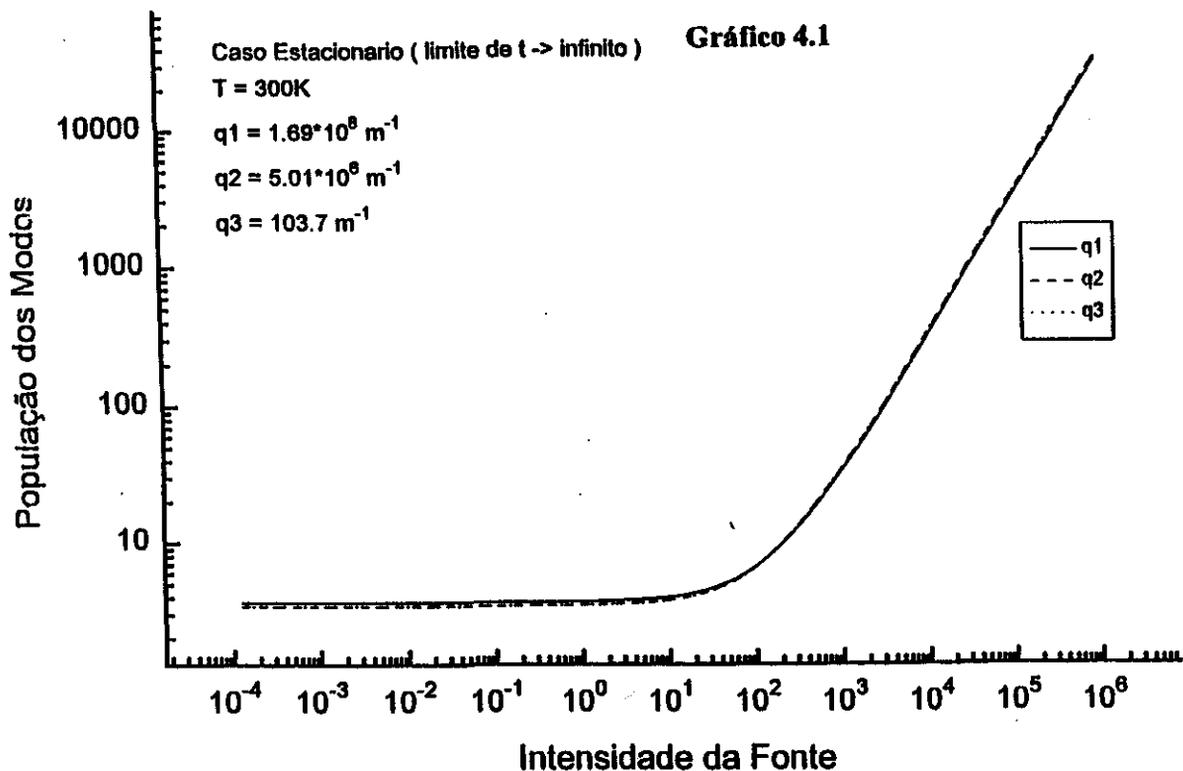


Fig. 4.1: Dependência da população dos modos de vibrações polares em função da intensidade da fonte para a temperatura do banho e três valores distintos de q , de ordem de grandeza diferentes, dados no canto superior esquerdo. $\lambda=0$.

Gráfico 4.2

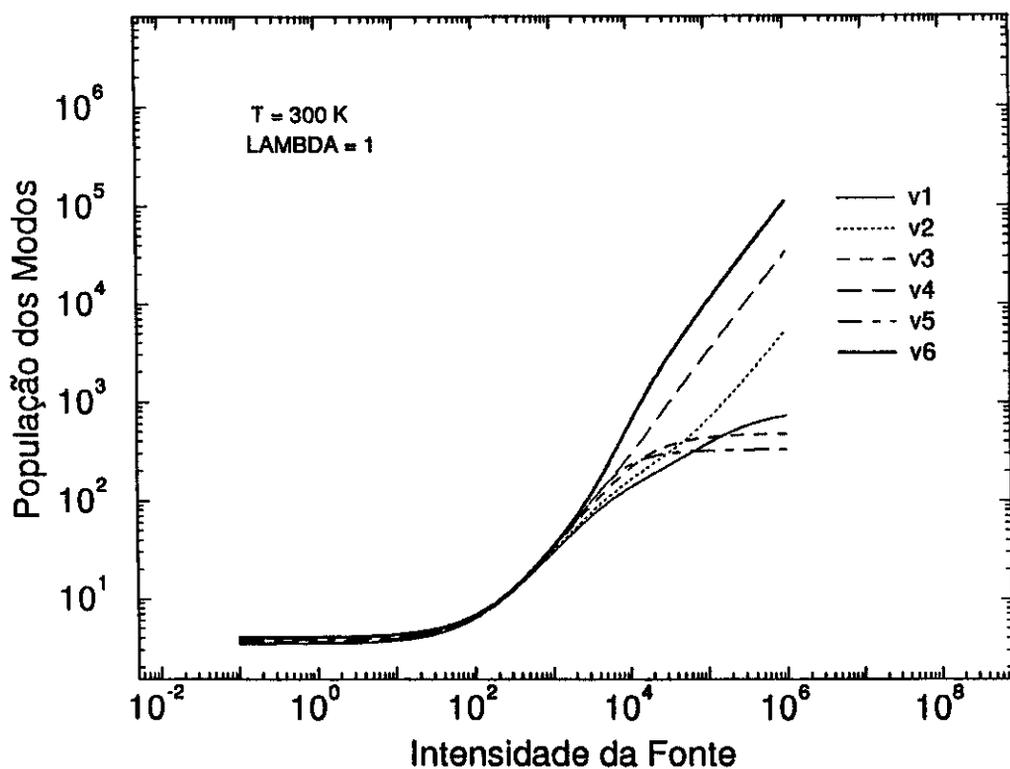


Fig. 4.2: Dependência da população dos modos de vibrações polares em função da intensidade da fonte para a temperatura do banho dada no canto superior esquerdo.

$\lambda=1$.

Gráfico 4.3

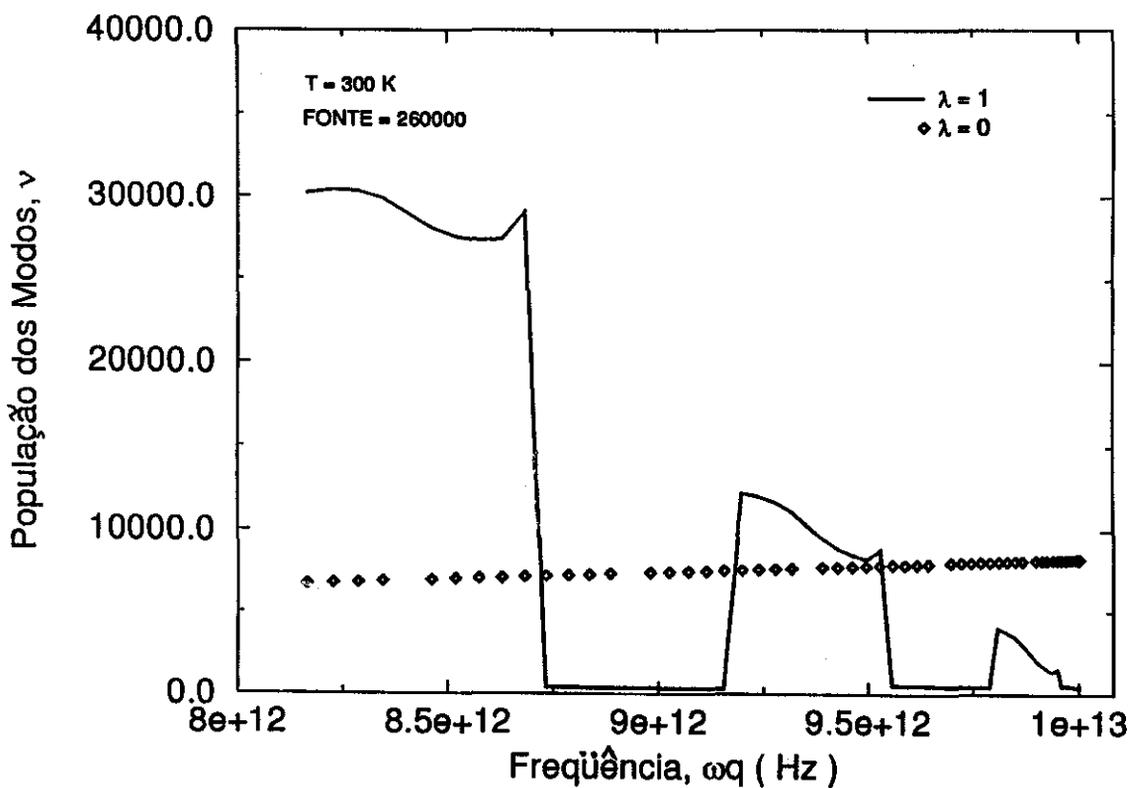


Fig. 4.3: Dependência das populações dos modos estacionários em função da frequência da vibração, para os parâmetros dados no canto superior esquerdo. A curva cheia se refere ao sistema com a não-linearidade ($\lambda=1$). A curva formada pelos pontos discretos se refere ao sistema sem a não-linearidade ($\lambda=0$).

Gráfico 4.4

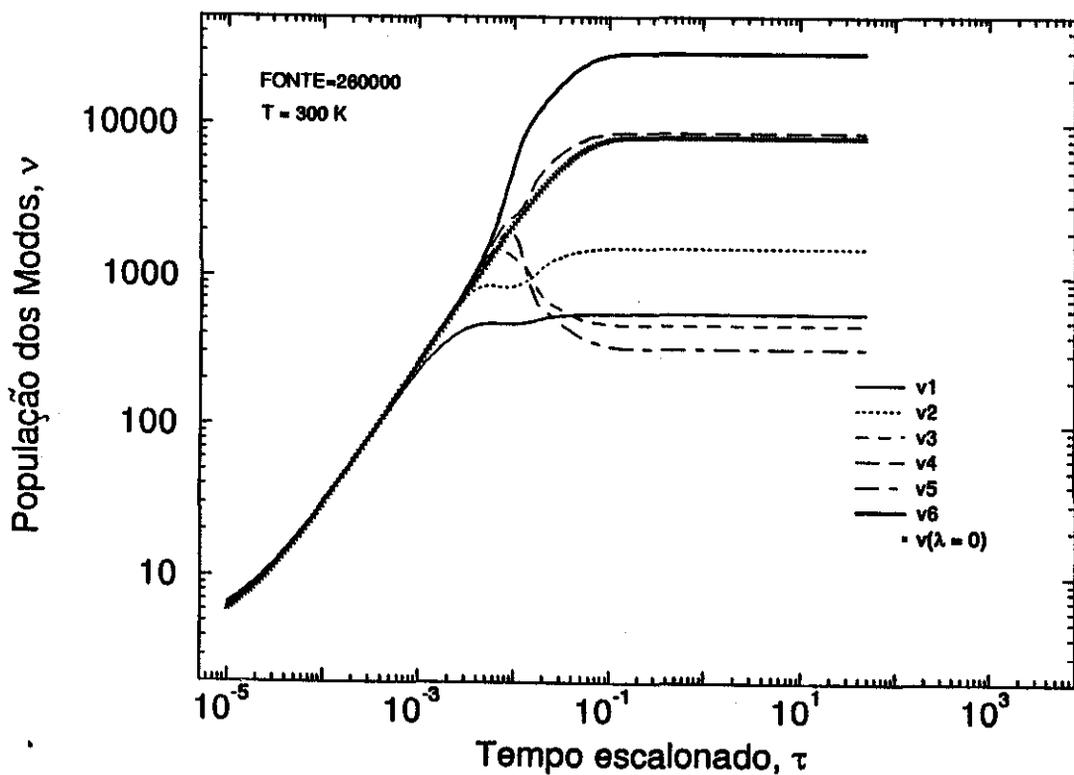


Fig. 4.4: Evolução temporal da população dos modos para os parâmetros dados no canto superior esquerdo. A curva formada pelos pontos em “x” se referem a $\lambda=0$. As outras curvas se referem a $\lambda=1$. Evolução do estado de equilíbrio para o estacionário.

Gráfico 4.5

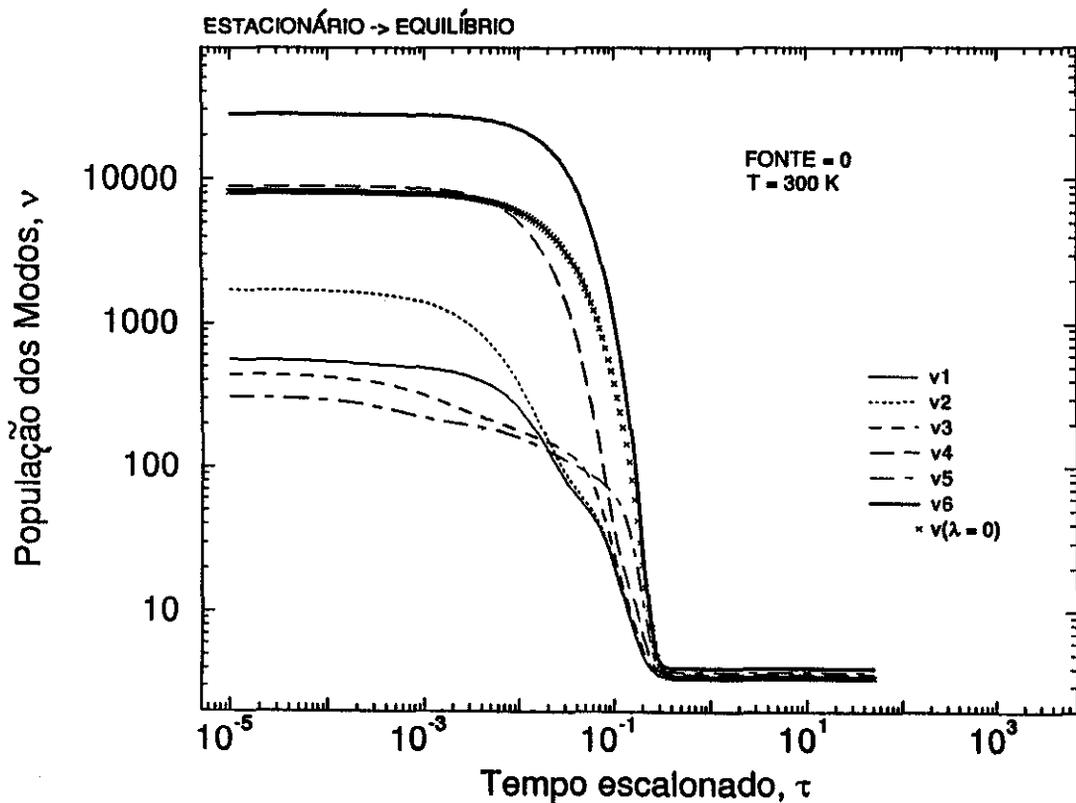


Fig. 4.5: Evolução temporal da população dos modos para os parâmetros dados no canto superior esquerdo. A curva formada pelos pontos em “x” se referem a $\lambda=0$. As outras curvas se referem a $\lambda=1$. Evolução do estado estacionário para o de equilíbrio.

Gráfico 4.6

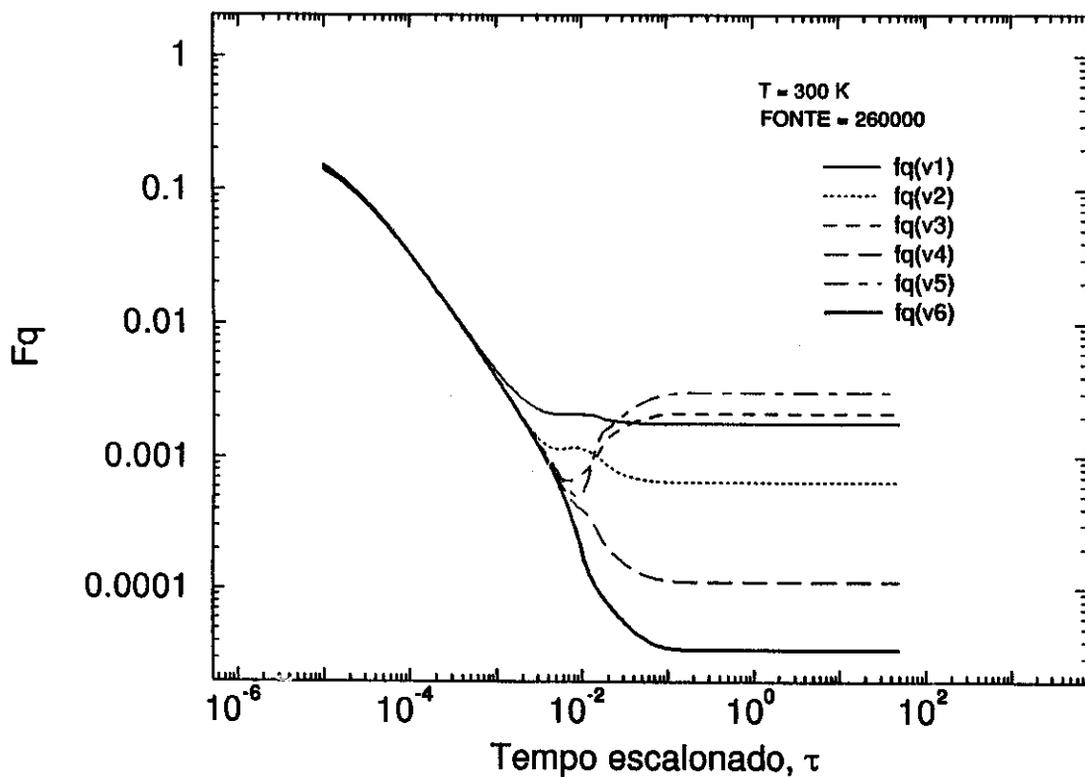


Fig. 4.6: Evolução temporal da variável termodinamicamente conjugada à população dos modos. A intensidade da fonte é $S=260000$. Evolução do estado de equilíbrio para o estacionário.

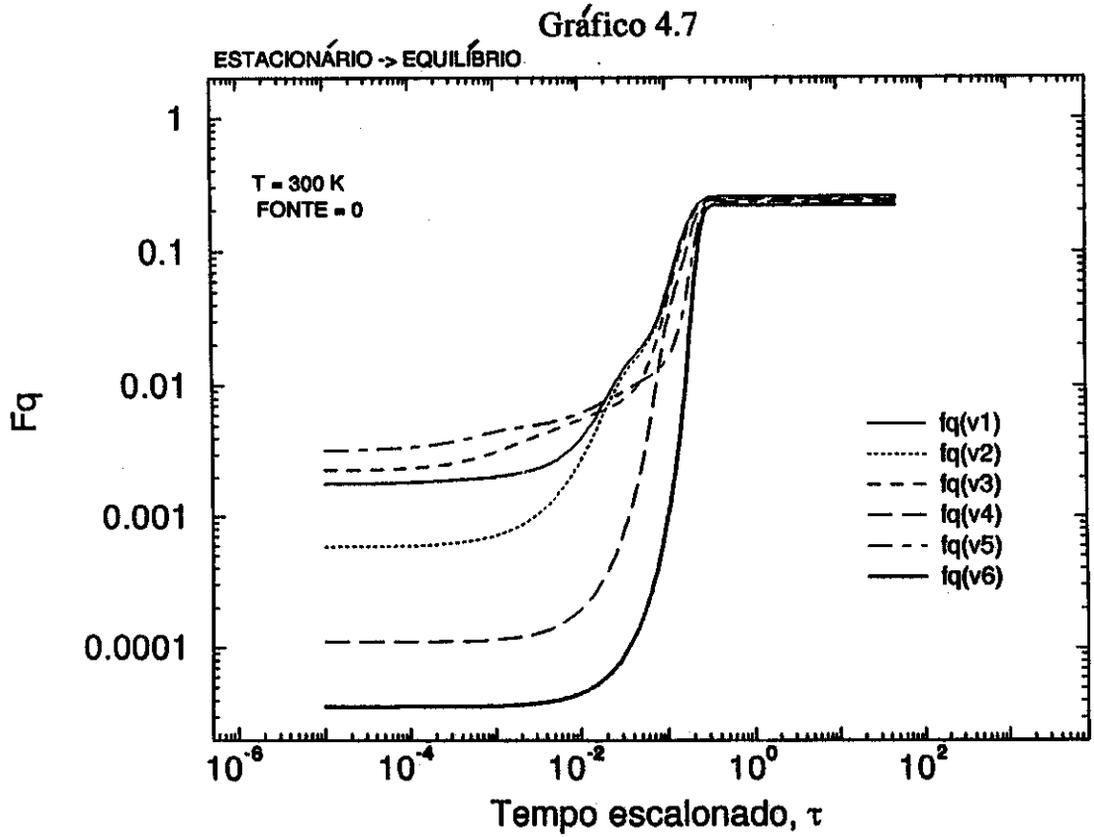


Fig. 4.7: Evolução temporal da variável termodinamicamente conjugada à população dos modos. Evolução do estado estacionário para o de equilíbrio.

Gráfico 4.8

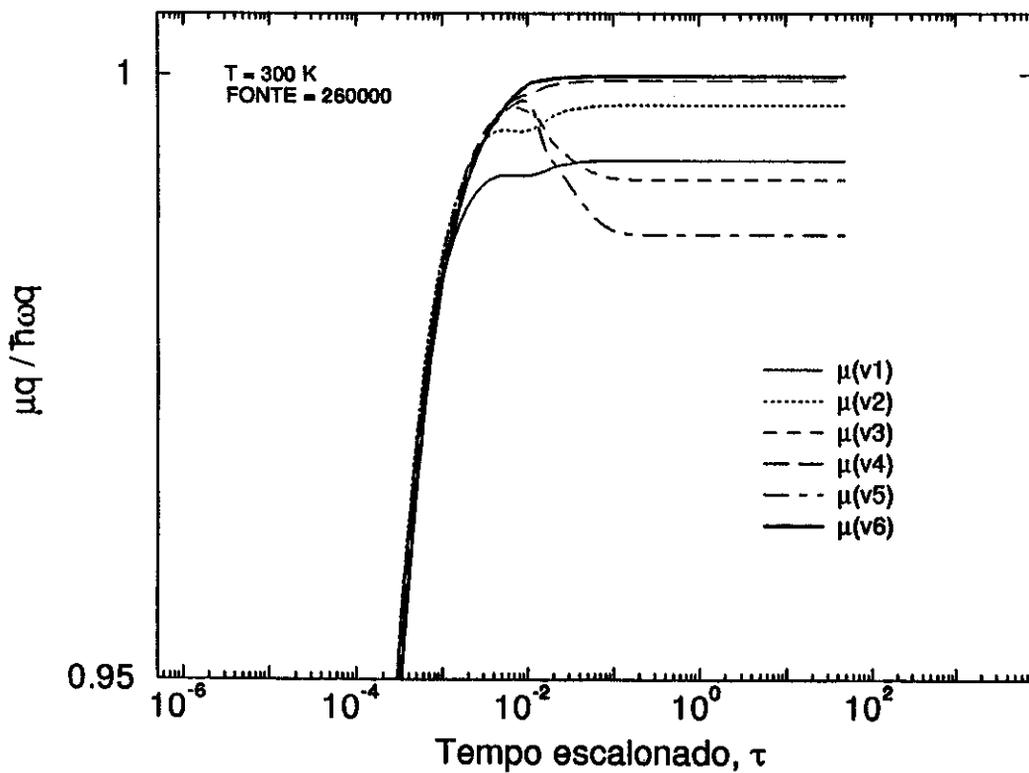


Fig. 4.8: Evolução temporal do estado de equilíbrio para o estacionário do pseudo-potencial químico, com os parâmetros dados no canto superior esquerdo.

Gráfico 4.9a

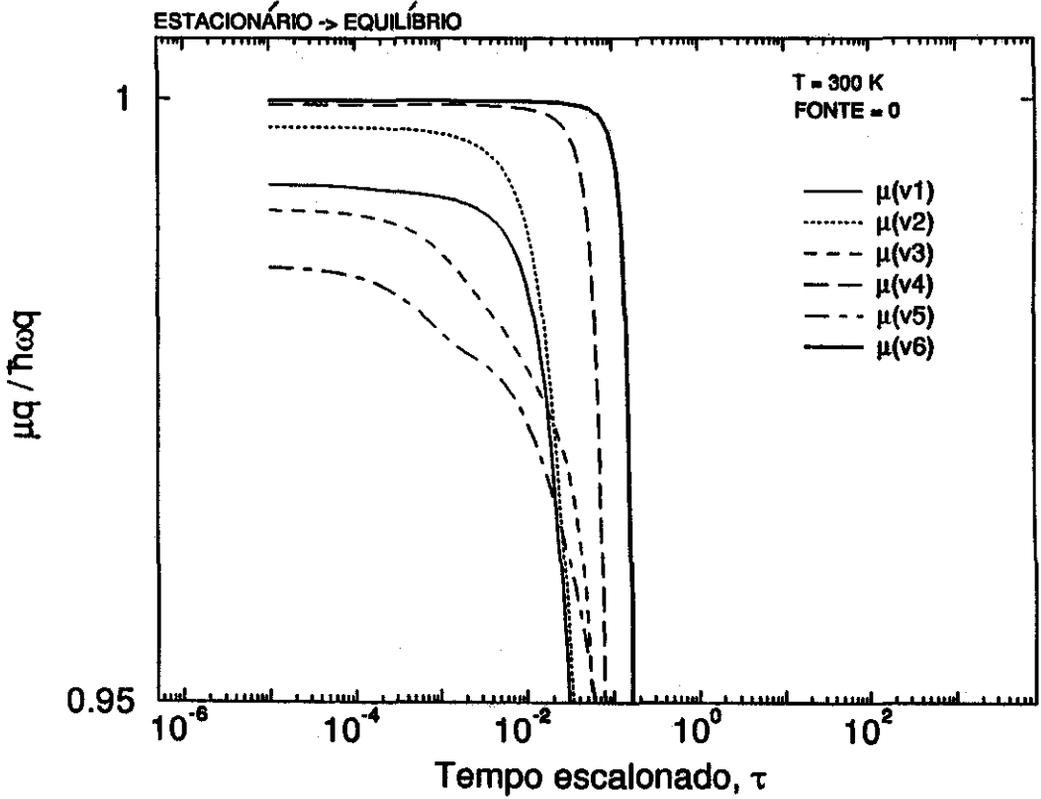


Fig. 4.9a: Evolução temporal do estado estacionário para o de equilíbrio do pseudo-potencial químico, com os parâmetros dados no canto superior direito.

Gráfico 4.9b

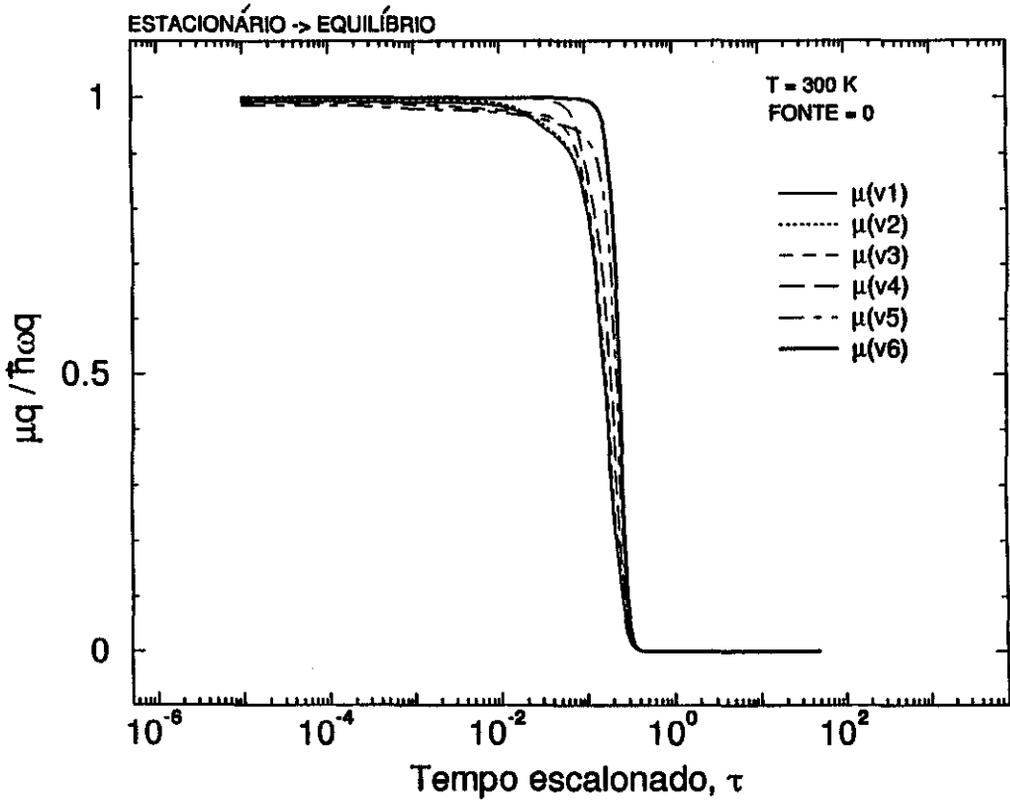


Fig. 4.9b: Idem só que em escala total.

Gráfico 4.10

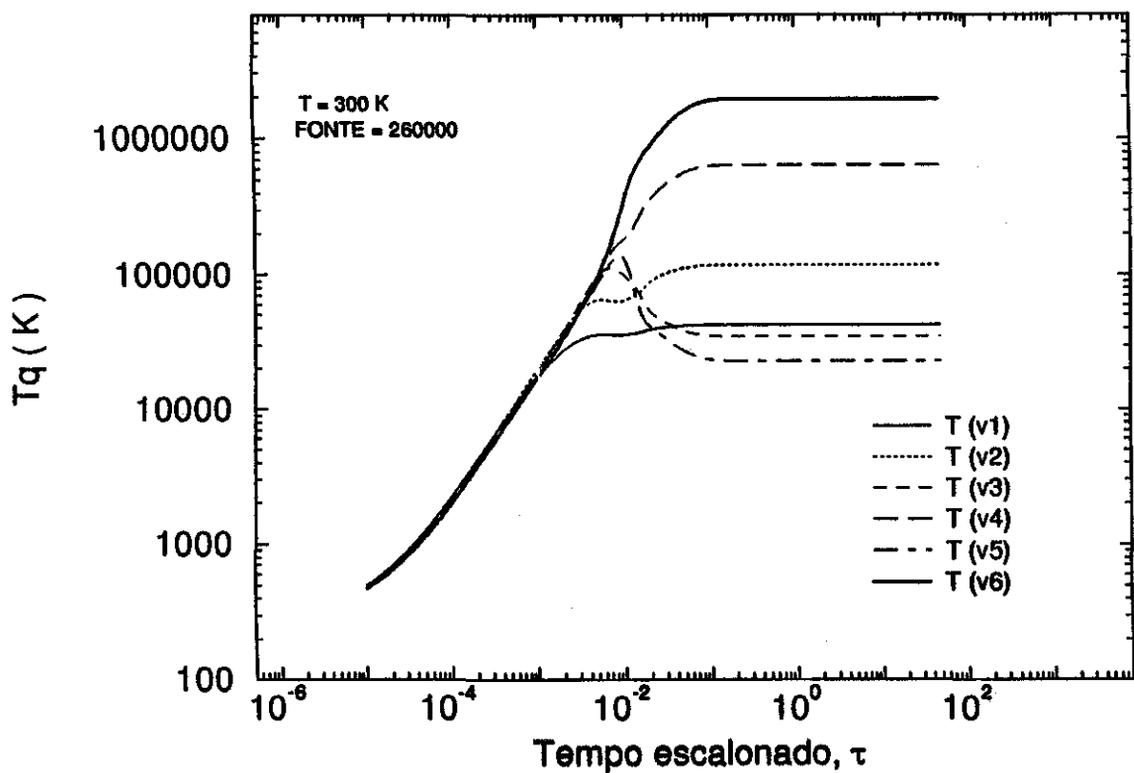


Fig. 4.10: Evolução temporal do estado de equilíbrio para o estacionário da pseudo-temperatura do sistema, com os parâmetros dados no canto superior esquerdo.

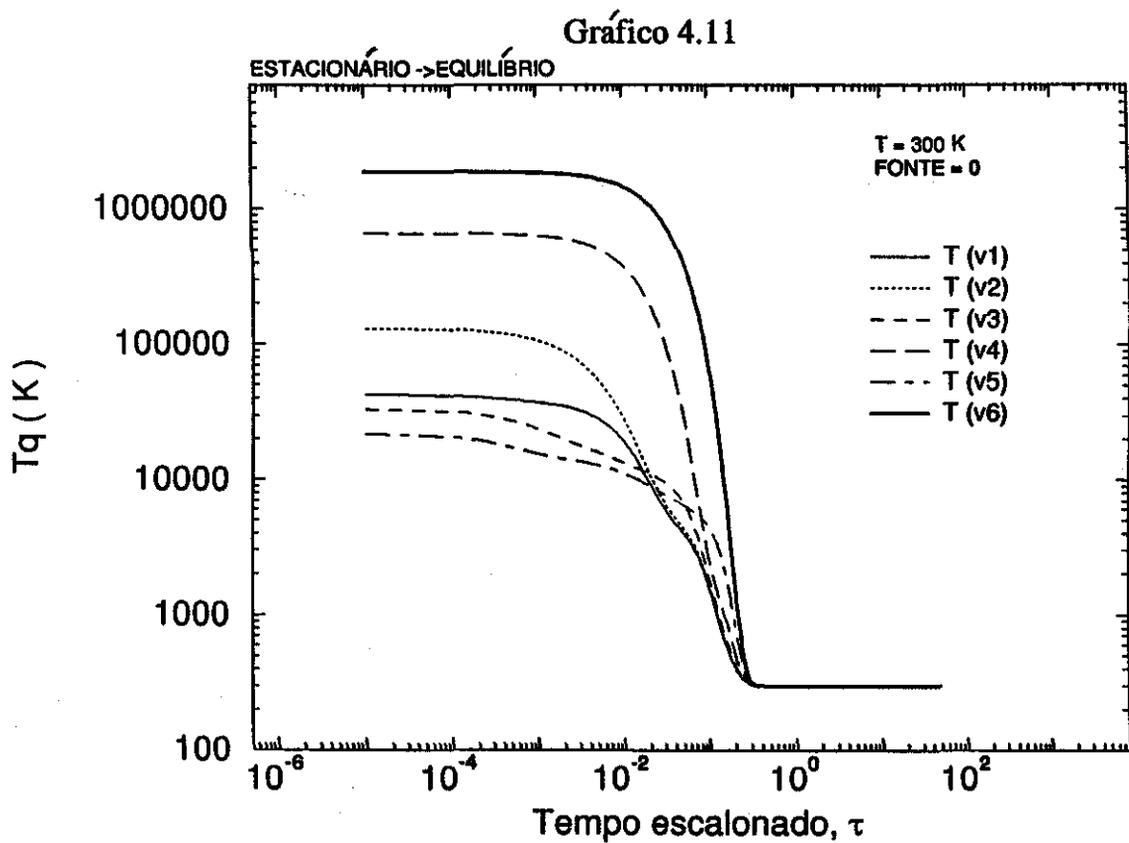


Fig. 4.11: Evolução temporal do estado estacionário para o de equilíbrio da pseudo-temperatura do sistema, com os parâmetros dados no canto superior direito.

Gráfico 4.12

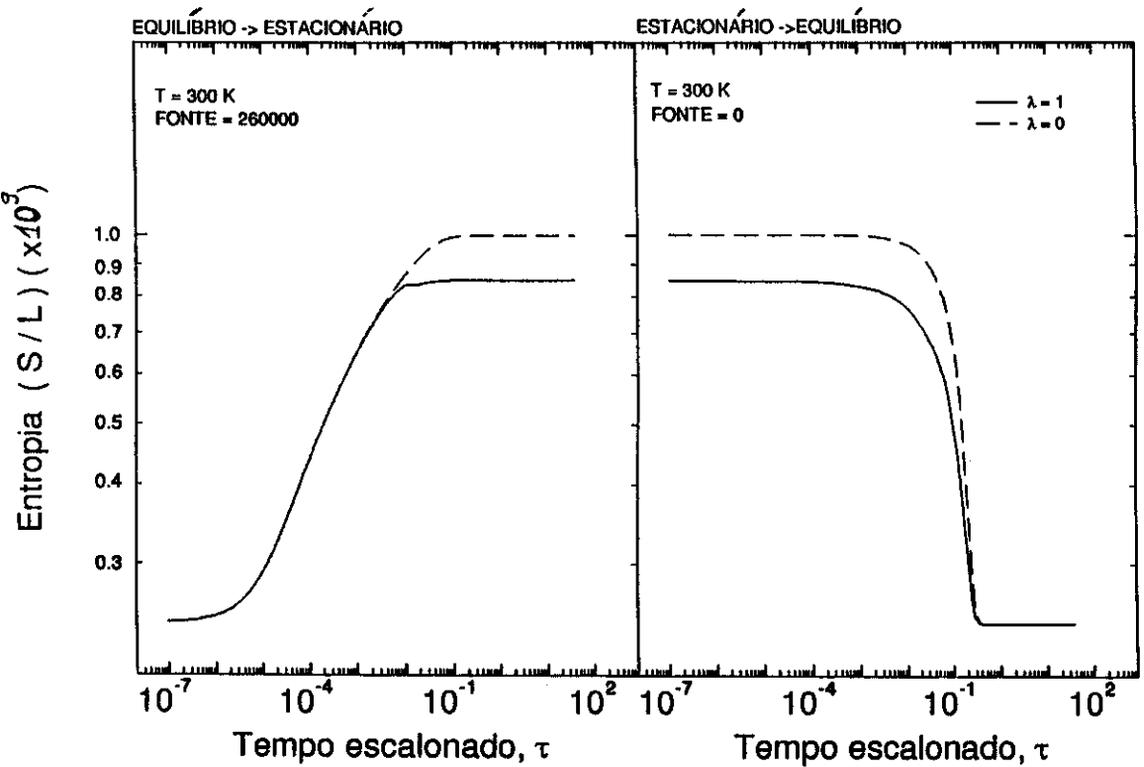


Fig. 4.12: Evolução temporal da entropia-MOENE. Os tipos de processos de evolução estão escritos acima dos gráficos e os parâmetros estão dados nos cantos superiores esquerdos de cada um. As curvas cheias e pontilhadas correspondem a $\lambda=1$ e $\lambda=0$, respectivamente.

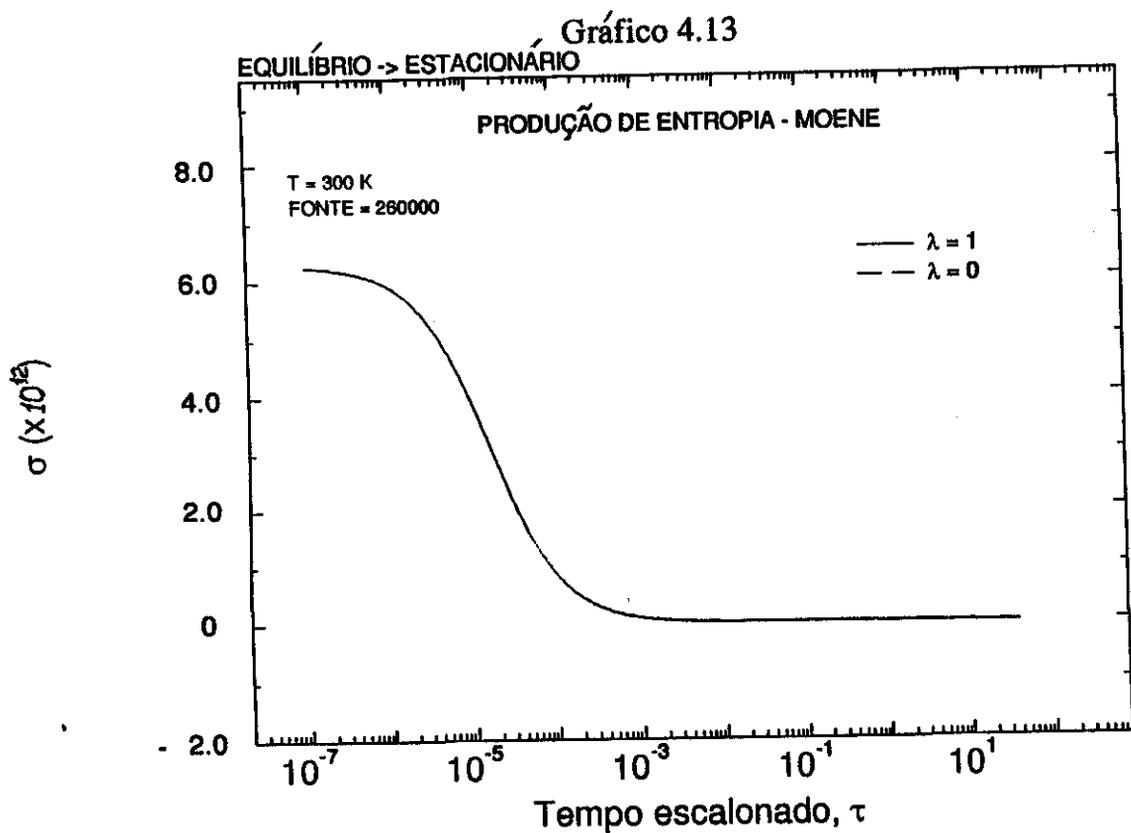


Fig. 4.13: Evolução temporal do estado de equilíbrio para o estacionário da produção de entropia-MOENE, para os parâmetros no canto superior esquerdo.

Gráfico 4.14

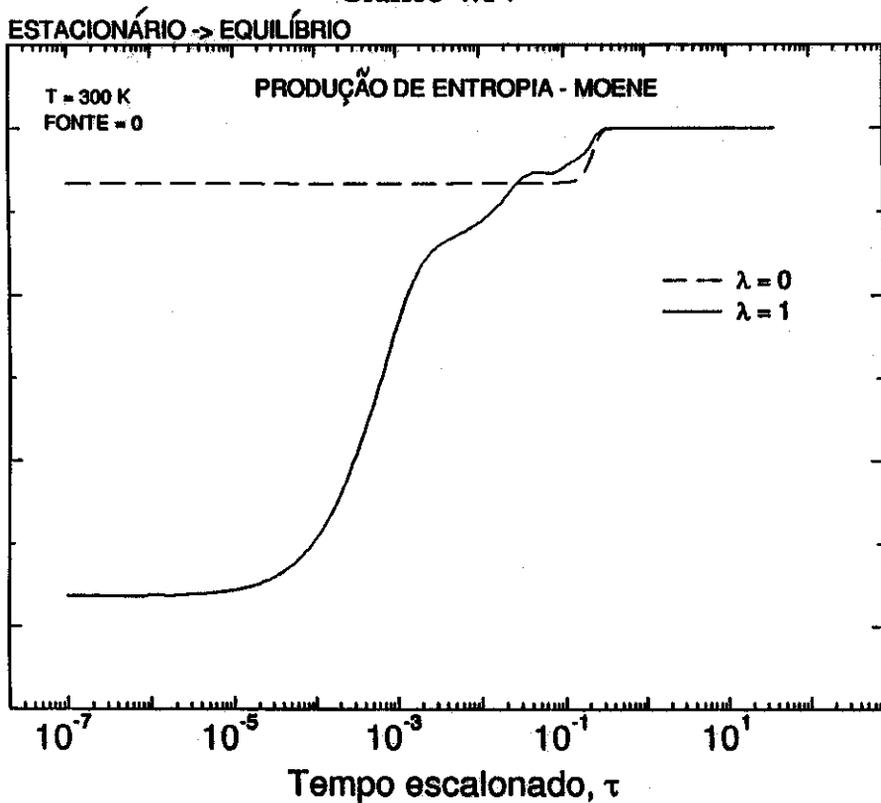


Fig. 4.14: Evolução temporal do estado estacionário para o de equilíbrio da produção de entropia-MOENE, para os parâmetros no canto superior esquerdo.

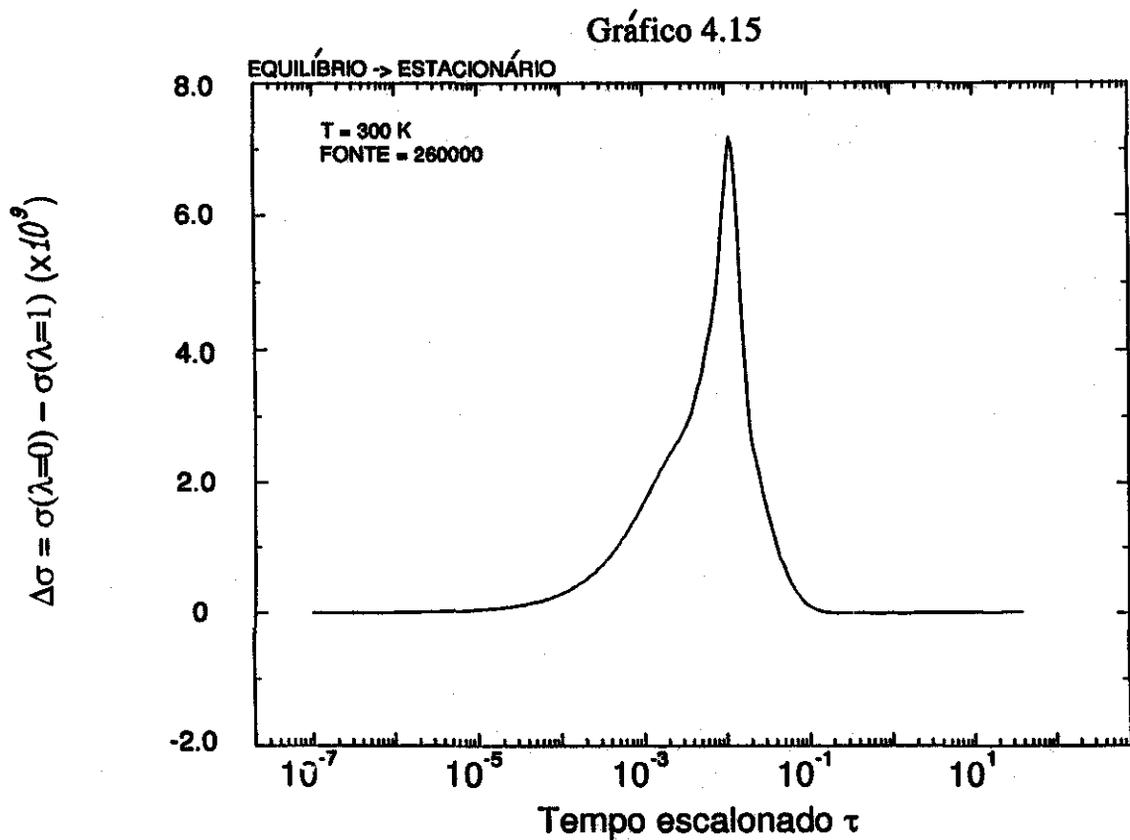


Fig. 4.15: Diferença entre a produção de entropia-MOENE para $\lambda=0$ e $\lambda=1$ na evolução temporal do estado de equilíbrio para o estacionário.

Gráfico 4.16

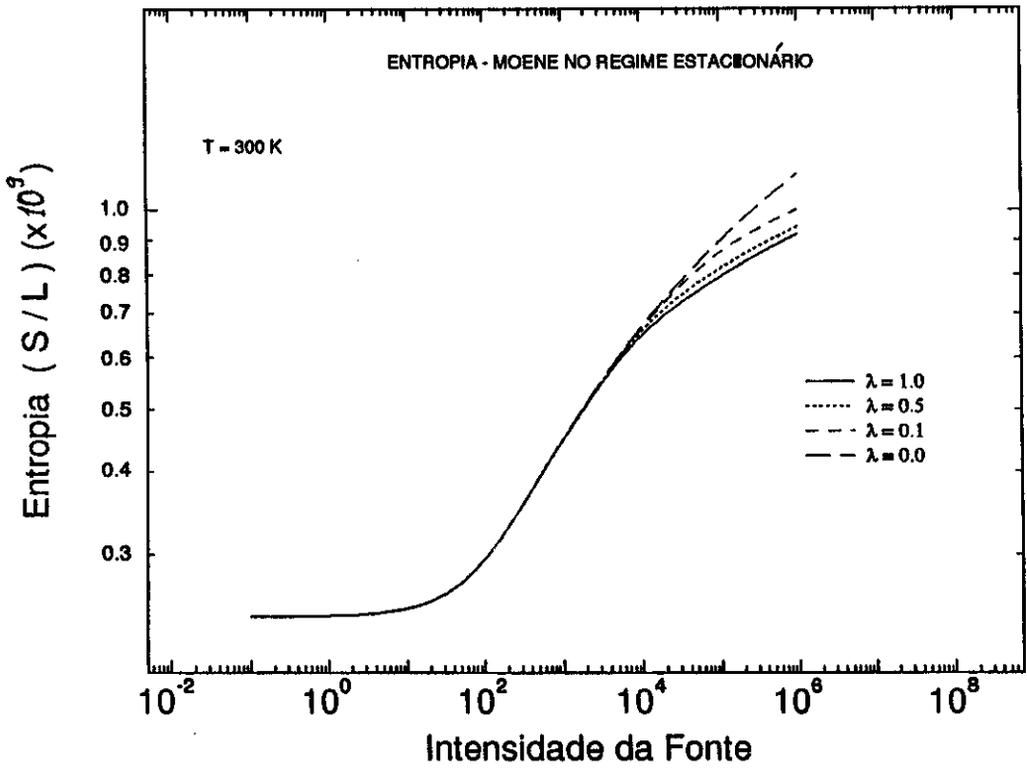


Fig. 4.16: Variação da entropia-MOENE no regime estacionário com a intensidade da fonte. A temperatura do banho é $T=300\text{K}$. Cada curva corresponde a um valor de λ .

Gráfico 4.17

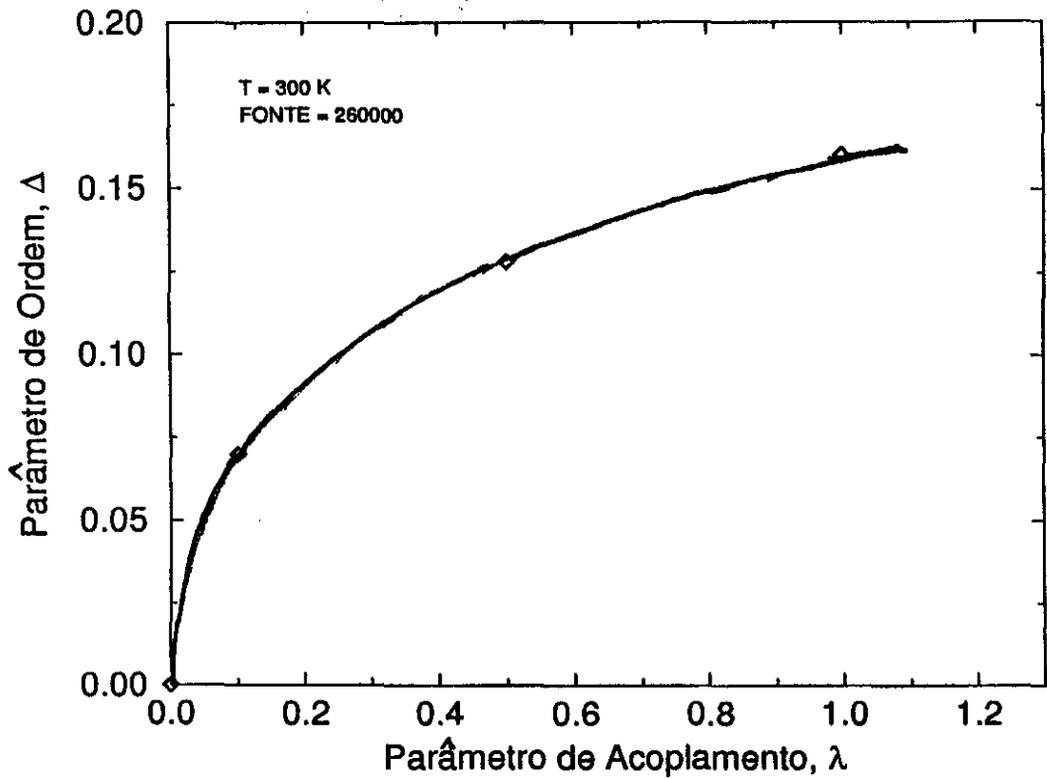


Fig. 4.17: Parâmetro de ordem em função de λ , calculado com os parâmetros dados no canto superior esquerdo.

Gráfico 4.18

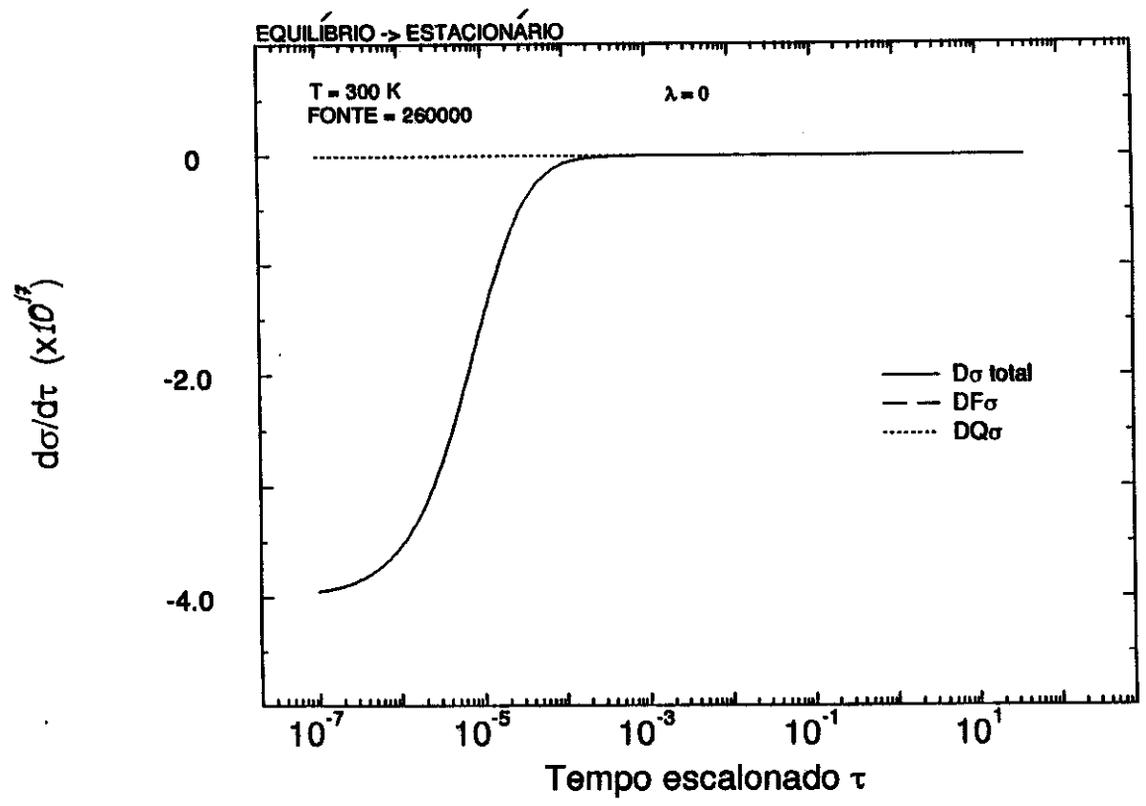


Fig. 4.18: Derivada temporal da produção de entropia-MOENE e seus termos $d_Q\sigma$ e $d_F\sigma$ em função do tempo, calculados com os parâmetros dados no canto superior esquerdo e na situação $\lambda=0$. Evolução do equilíbrio para o estacionário.

Gráfico 4.19

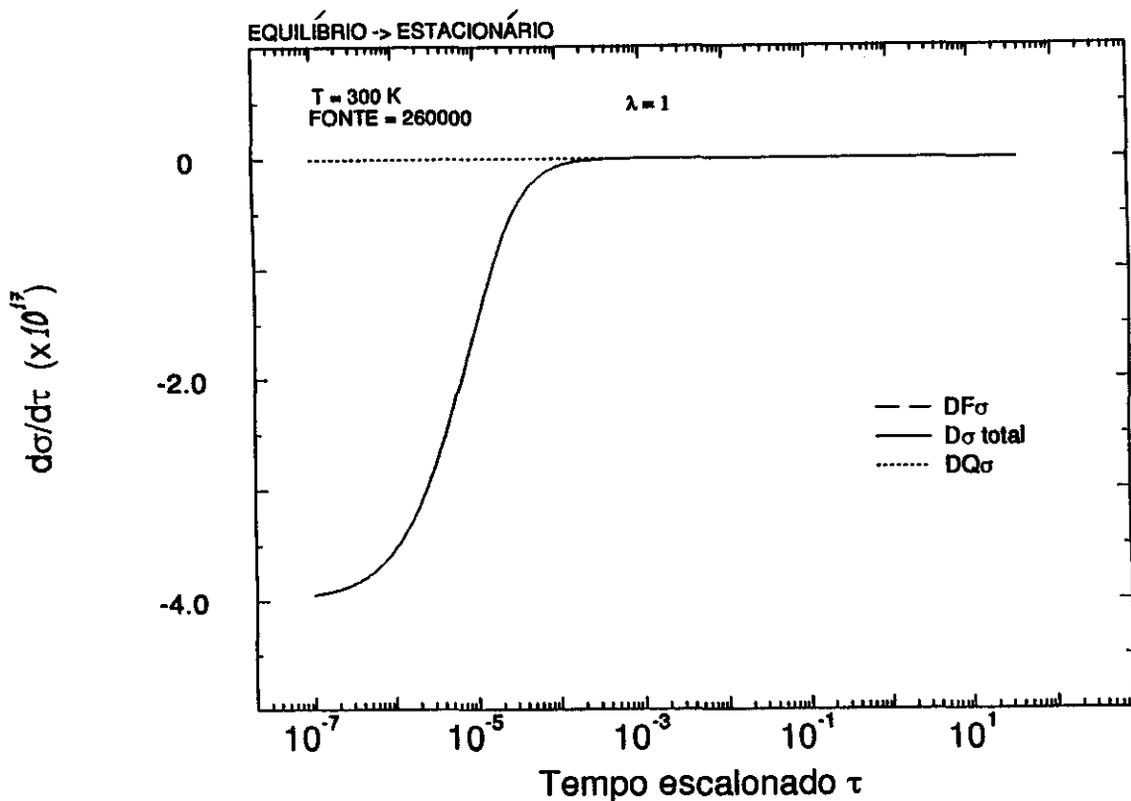


Fig. 4.19: Derivada temporal da produção de entropia-MOENE e seus termos $d_Q\sigma$ e $d_F\sigma$ em função do tempo, calculados com os parâmetros dados no canto superior esquerdo e na situação $\lambda=1$. Evolução do equilíbrio para o estacionário.

Gráfico 4.20

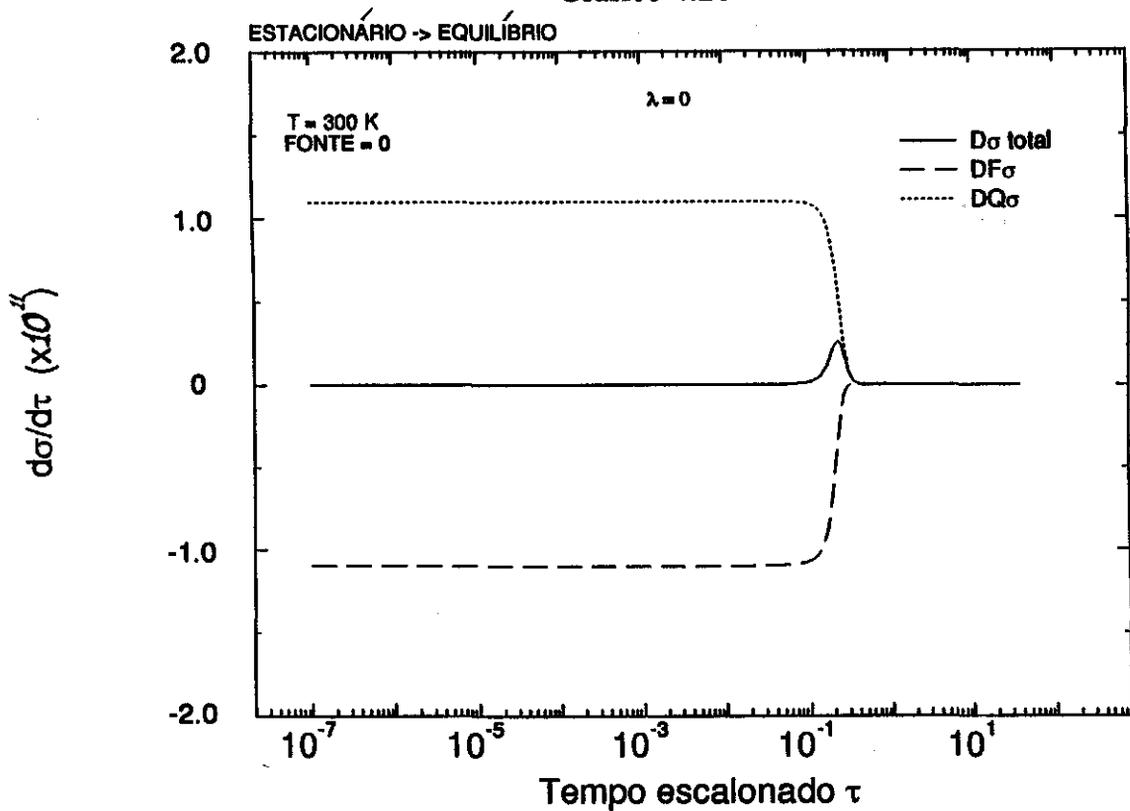


Fig. 4.20: Derivada temporal da produção de entropia-MOENE e seus termos $d_{Q\sigma}$ e $d_{f\sigma}$ em função do tempo, calculados com os parâmetros dados no canto superior esquerdo e na situação $\lambda=0$. Evolução do estacionário para o equilíbrio.

Gráfico 4.21

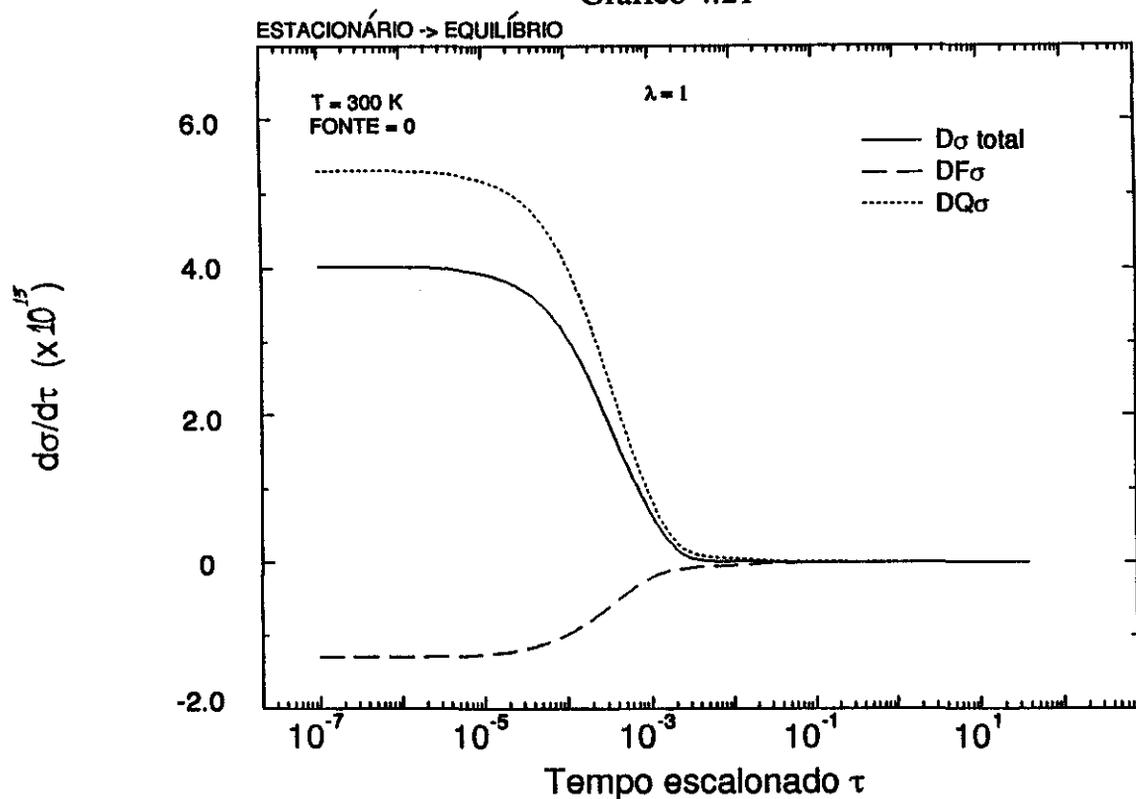


Fig. 4.21: Derivada temporal da produção de entropia-MOENE e seus termos $d_Q\sigma$ e $d_F\sigma$ em função do tempo, calculados com os parâmetros dados no canto superior esquerdo e na situação $\lambda=1$. Evolução do estacionário para o equilíbrio.

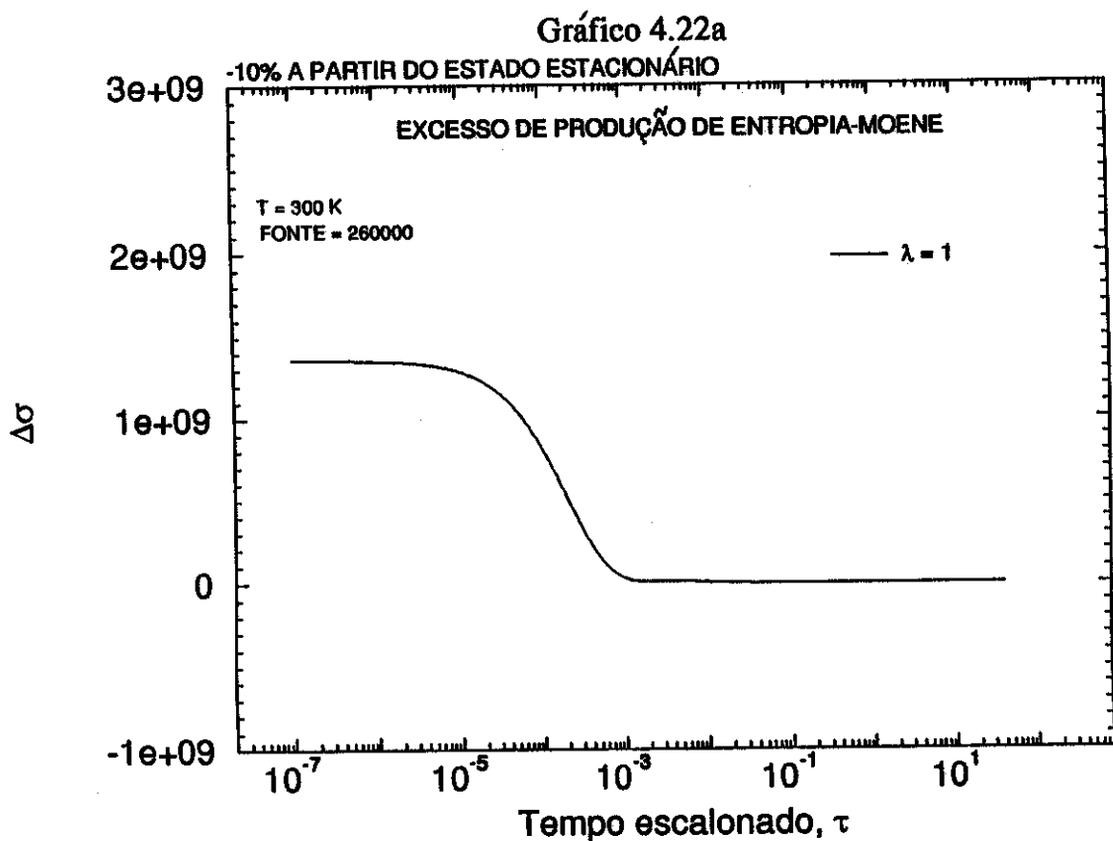


Fig. 4.22a: Excesso de produção de entropia-MOENE para uma flutuação de -10% do estado estacionário, calculado com os parâmetros dados no canto superior esquerdo e para $\lambda=1$.

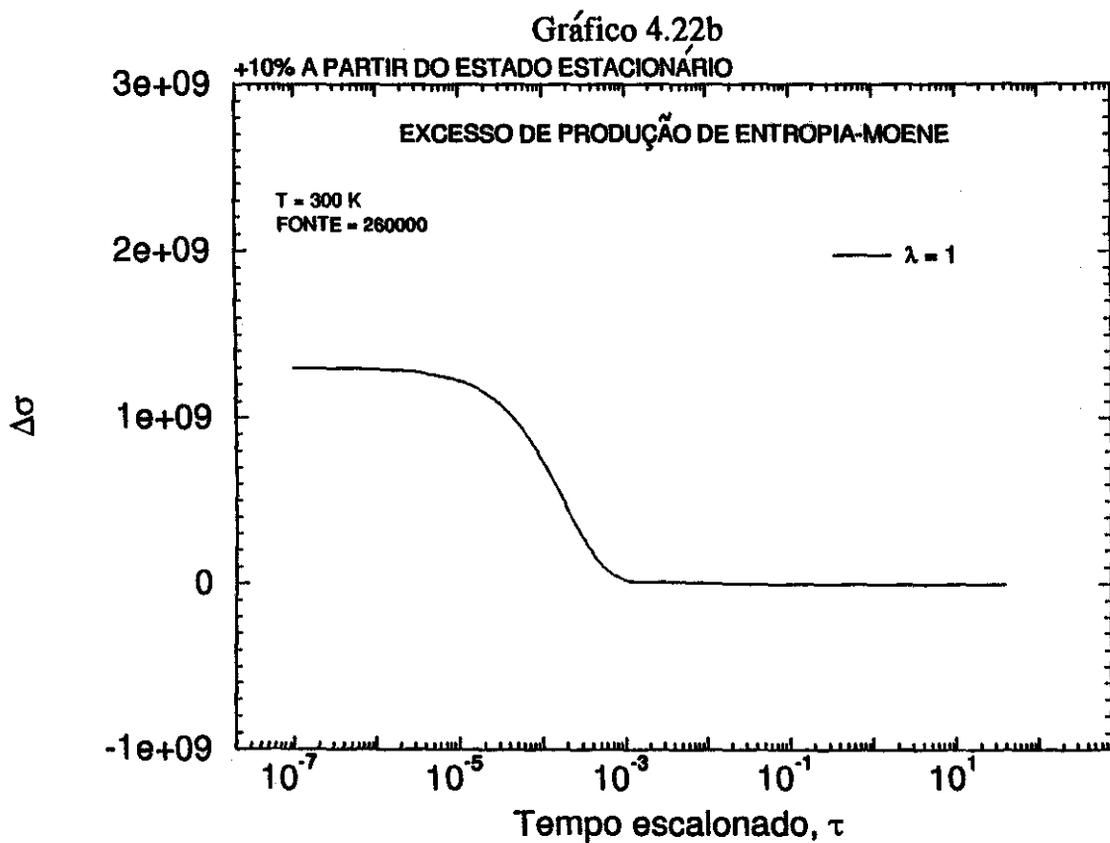


Fig. 4.22b: Excesso de produção de entropia-MOENE para uma flutuação de +10% do estado estacionário, calculado com os parâmetros dados no canto superior esquerdo e para $\lambda=1$.

RESUMO:

- Consideramos, para os cálculos, valores típicos para biopolímeros;
- Resolvemos analiticamente a equação diferencial para as populações dos modos de vibrações polares da cadeia (eq.(3.41)) para $\lambda = 0$. Esta equação não apresenta solução analítica para $\lambda \neq 0$;
- Fizemos uma aproximação para o cálculo da entropia-MOENE e da produção de entropia-MOENE para ambos os casos $\lambda = 0$ e $\lambda \neq 0$. Definimos, também, um Parâmetro de Ordem em função de λ para a entropia-MOENE no estado estacionário;
- Foram feitas as curvas de todas as funções obtendo-se os seguintes resultados principais:
 - Verificação do efeito Fröhlich que se caracteriza por ser um efeito análogo à condensação do tipo Bose-Einstein com os fonons ópticos do nosso sistema. Importante frizar que este efeito se dá devido a existência de termos não-lineares nas equações de evolução das populações dos modos de vibrações polares;
 - A relação entre ordem no sistema e entropia permanece válida nesta situação fora do equilíbrio termodinâmico. Através da definição de um parâmetro análogo ao Parâmetro de Ordem verificamos que a não-linearidade nas equações de evolução é o fator causador do ordenamento observado;
 - Verificou-se os critérios de evolução temporal e de estabilidade de estados estacionários estáveis, concluindo que o nosso estado estacionário é estável.

5. PROPOSTA EXPERIMENTAL

5.1 Introdução

Espalhamento de luz ou partículas é uma das grandes ferramentas para o estudo da matéria, sua estrutura e propriedades. Em particular a espectroscopia Raman permite o estudo que estamos fazendo, já que nos fornece uma medida direta da população dos modos de vibrações polares de um dado sistema. Se trabalharmos com espalhamento de fótons, a faixa de frequências que estarão envolvidas no processo se relacionam com vetores de onda do sistema que estão distantes do extremo da zona de Brillouin, ou seja, com $|\vec{q}| \cong 0$, i. e., próximo ao centro da zona. No entanto, queremos obter medidas sobre as populações dos modos cujos vetores de onda estão próximos do extremo da zona de Brillouin. Podemos, então, utilizar o espalhamento de neutrons já que, através dele, podemos ter acesso a população dos modos de vetor de onda maior.

Abaixo vamos fazer uma breve revisão da teoria de processos de espalhamentos, seguindo a clássica apresentação devido a R.Loudon⁽⁵⁾. A descrição abaixo é feita para o espalhamento de fótons, porém é válida para o de neutrons.

5.2 Teoria de Processos de Espalhamento

O espalhamento Raman é um processo que envolve a destruição de um fóton incidente de frequência ω_i , a criação de um outro fóton espalhado ω_s , e a criação ou destruição de um fonon de frequência ω . A componente Stokes (ou Anti-Stokes) é definida pelo fenômeno de criação (ou destruição) de um fonon no processo. Temos que $\omega_i = \omega_s + \omega$ para a componente Stokes e $\omega_i = \omega_s - \omega$ para a

Anti-Stokes. Abaixo, um diagrama que ilustra o processo mais comum⁽⁵⁾ de espalhamento de fótons por fonons :

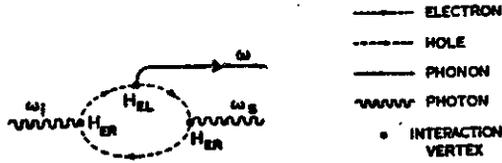


Fig. 5.1

onde H_{EL} indica interação elétron-fonon ;

H_{ER} indica interação elétron-fóton ;

Vamos agora, considerar a geometria de espalhamento. A figura 5.2 mostra os vetores k_i , k_s e q que são os vetores de onda da luz incidente, luz espalhada e do fonon, respectivamente. A direção de q é fixa pois o sistema é quasi-unidimensional. Conservação de energia e momento nos levam à :

$$\omega_i = \omega_s + \omega_q, \quad (5.1)$$

$$\vec{k}_i = \vec{k}_s + \vec{q}, \quad (5.2)$$

onde ω_q é a frequência do fonon com vetor de onda q .

Desde que é pequena a diferença entre ω_i e ω_s temos que $|\vec{k}_i|$ e $|\vec{k}_s|$ são aproximadamente iguais. Isto faz com que tenhamos :

$$q = 2k_i \sin \frac{\theta}{2}, \quad (5.3)$$

onde θ é o ângulo de espalhamento (ver fig. 5.2).

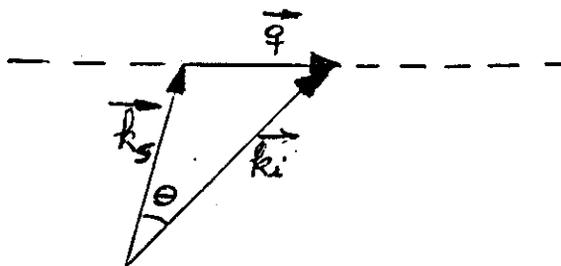


Fig. 5.2

No caso unidimensional temos que a direção de q é fixa. A linha tracejada mostra a direção da cadeia unidimensional. Define-se, então, a eficiência de espalhamento E_F como sendo a razão entre o número de fótons espalhados ω_s produzidos por unidade de tempo e por unidade de área que estão num ângulo sólido $d\Omega$ em torno da direção de observação, e o número de fótons incidentes por unidade de tempo e por unidade de área. A eficiência de espalhamento na componente Stokes é dada, portanto, por :

$$E_{FS} = C(\nu_q + 1), \quad (5.4)$$

e a da componente Anti-Stokes :

$$E_{FA} = C\nu_q, \quad (5.5)$$

onde C é uma constante que depende do sistema e envolve⁽⁵⁾ parâmetros e propriedades do material como comprimento, densidade, polarizabilidade das moléculas, etc.

Finalmente chegamos à expressão final que nos interessa. Dividindo a eq.(5.4) pela eq.(5.5) temos que :

$$r \equiv \frac{E_{FS}}{E_{FA}} = \frac{\nu_q + 1}{\nu_q}, \quad (5.6)$$

ou seja, medindo-se a intensidade do espalhamento Raman nas componentes Stokes e Anti-Stokes obtemos um valor para a população dos fonons que espalharam a luz. Explicitamente ficamos com :

$$\nu_q = \frac{1}{r-1}. \quad (5.7)$$

Podemos, também, escrever a variável termodinamicamente conjugada à população dos modos, F_q , e as duas novas variáveis μ_q e T_q em função da relação entre as intensidades de espalhamento nas componentes Stokes e Anti-Stokes :

$$F_q(\tau) = \ln r, \quad (5.8)$$

$$\frac{\mu_q(\tau)}{\hbar\omega_q} = 1 - \frac{\ln r}{\beta\hbar\omega_q}, \quad (5.9)$$

$$T_q(\tau) = \frac{\hbar\omega_q}{\kappa \ln r}. \quad (5.10)$$

5.3 Experimento

Vamos, agora, descrever a proposta experimental para a medição de v_q e determinação das demais grandezas estudadas nesta monografia. A figura 5.3, abaixo, mostra o esquema de um processo de espalhamento.

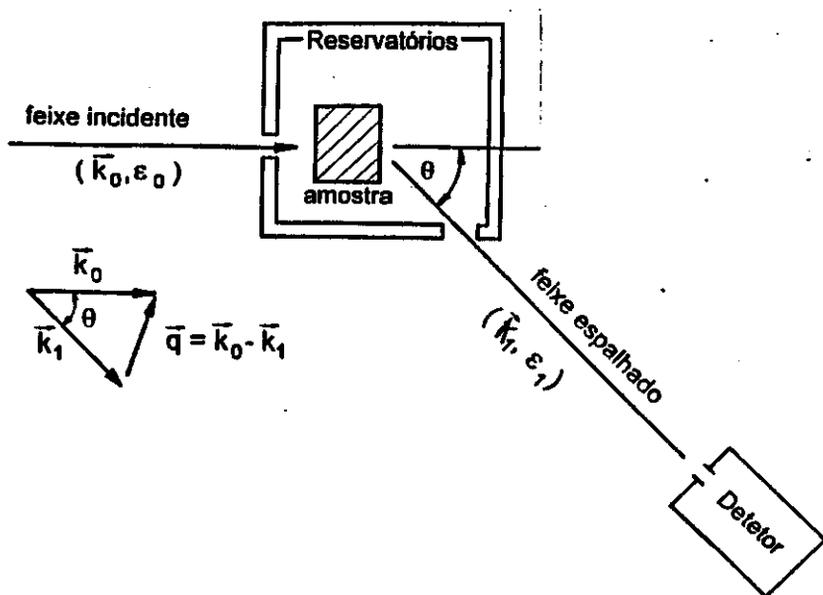


Fig. 5.3

θ é o ângulo de espalhamento. Se fixamos o vetor de onda k_i da radiação incidente temos que variar este ângulo para obtermos informações referentes aos vários q da rede, conforme a eq.(5.3).

A amostra deve ser preparada de uma forma quase unidimensional; tem que estar em contato com um banho térmico; e deve haver o bombeamento de energia que pode ser feita por processos metabólicos⁽³⁾.

Para mostrar que é possível ser feita a experiência que propomos para o nosso modelo, a figura 5.4, abaixo, mostra algumas linhas obtidas⁽¹³⁾ com espectroscopia Raman na faixa de radiação visível em um sistema formado por determinadas células vivas num meio ambiente provido de alimentação. Essas linhas apareceram justamente nos momentos que antecedem a divisão celular. Neste artigo, o autor comenta o interesse e as dificuldades práticas em se pesquisar o comportamento físico dos sistemas vivos *in vivo* já que é nesta condição que se observa todo o comportamento complexo destes sistemas. O nosso modelo estuda as vibrações polares de um polímero sob certas condições as quais podemos encontrar no interior de uma célula, como sejam, a fonte de energia via processos metabólicos, como a hidrólise de ATP. Acreditamos que experimentos com espectroscopia Raman possam nos dar informações com as quais possamos estudar e aprender um pouco mais sobre os sistemas vivos.

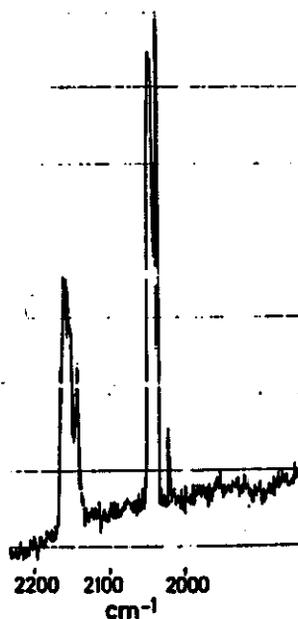


Fig. 5.4 Linhas obtidas com espectroscopia Raman que apareceram no espectro de células do tipo *Escherichia coli*, um pouco antes do processo de divisão celular começar. Laser de comprimento de onda 5145 Å.

A partir da medida das intensidades das componentes Stokes e Anti-Stokes podemos obter a população dos modos de vibrações polares, ν_q , e determinar algumas grandezas termodinâmicas estudadas no capítulo 3 e 4. Lembramos que estamos considerando, apenas, medidas das populações dos modos de vibrações polares no regime estacionário, já que o tempo que o sistema leva para atingir este estado é da ordem de 10ps. Por isso não poderemos determinar, por este processo, a produção de entropia-MOENE. Excetuando-se a entropia-MOENE, todas as outras grandezas como a variável termodinamicamente conjugada à ν_q (F_q) e as duas propostas para interpretação desta (μ_q e T_q) podem ser determinadas para cada valor de q (vetor de onda da rede). Para a entropia-MOENE, no caso $\lambda=0$, basta medirmos a população dos modos para algum valor de q , na primeira zona de Brillouin, e determinar o seu valor usando a eq.(4.7). Para $\lambda=1$, precisamos medir seis valores de ν correspondentes a seis valores de q pertencentes ao conjunto $\bar{q}_i \equiv \{\bar{q}_1, \bar{q}_2, \bar{q}_3, \bar{q}_4, \bar{q}_5, \bar{q}_6\}$ onde $q_{i+1} - q_i = (s/\alpha)$, e usar a eq.(4.9) para determinar a entropia-MOENE.

RESUMO:

- Propomos o espalhamento Raman como experiência para se medir as populações dos modos de vibrações polares do sistema;
- Foi descrito o processo de espalhamento Raman com radiações eletromagnéticas. Porém a teoria é válida para o espalhamento de neutrons;
- Obtemos o resultado de que através da medida das intensidades de espalhamento Stokes e Anti-Stokes podemos obter, diretamente, a população do modo que espalhou a radiação;
- Escrevemos a grandeza termodinamicamente conjugada à população dos modos F_q , o pseudo-potencial químico e a pseudo-temperatura em função da relação entre as intensidades Stokes e Anti-Stokes. As eqs(5.8), (5.9) e (5.10) mostram essas expressões, respectivamente;
- Descrevemos o experimento e mostramos um exemplo prático obtido com células de *Escherichia coli* em um meio ambiente provido de alimentação;
- Para a determinação da entropia-MOENE, é preciso fazer-se medidas da população dos modos para seis vetores de onda, e usar a eq.(4.9) para obter o valor.

6. CONCLUSÃO

Aumenta, nos dias de hoje, a importância da interdisciplinaridade como algo necessário a uma melhor compreensão da natureza. Biólogos, físicos e químicos, cada vez mais, têm se unido para estudarem certos processos complexos como a vida. Ao apresentarmos esta tese estamos procurando dar uma simples contribuição ao assunto, estudando, via modelagem mecânica, os aspectos e comportamentos físicos de um sistema que está presente no macrosistema ao qual chamamos vida.

Como apontado por Fröhlich⁽³⁾, sistemas biológicos são relativamente estáveis, do ponto de vista microscópico, como, por exemplo, as vibrações dos átomos que são, praticamente, as mesmas encontradas para os sistemas não-biológicos. Em algumas condições, quando o sistema está muito longe do equilíbrio termodinâmico surgem propriedades coletivas de organização que requerem uma descrição em termos de macroconceitos que estão fora do domínio do esquema puramente mecanicista. Estas propriedades surgem como consequência da fonte de energia (metabolismo) e representam efeitos não-lineares, gerando um comportamento complexo que pode ser de grande importância em bioenergética. Nós consideramos isso neste presente trabalho que se constitui, então, no estudo das propriedades físicas de um sistema formado por uma cadeia quase-linear de moléculas orgânicas, periodicamente repetidas, cujo exemplo encontramos em uma proteína α -helicoidal dada na figura 3.1 no capítulo 3 desta tese. A energia entra no sistema por processos metabólicos externos e a cadeia possui modos longitudinais de vibrações polares (como associado à oscilação "CO-stretching" da cadeia da fig.3.1) , com um correspondente modelo mecânico descrito no capítulo 3. A mais, consideramos que os modos polares interagem, anarmonicamente, com um meio elástico contínuo que descreve o

ambiente à sua volta. Utilizou-se um método teórico consistindo numa generalização do formalismo de Gibbs, da Mecânica Estatística, aplicada, agora, a uma situação de não-equilíbrio. Foi feita, então, uma breve apresentação desse método (MOENE) e da Teoria Cinética baseada no MOENE. Fizemos o estudo comparativo entre o sistema com ($\lambda \neq 0$) e sem ($\lambda = 0$) a não-linearidade nas equações de evolução para a população dos modos. Para ambos os casos resolvemos a equação diferencial, encontramos a solução para a população dos modos em função do tempo, calculamos a variável termodinamicamente conjugada à ela (F_q), fizemos duas propostas para interpretação desta, e calculamos duas grandezas termodinâmicas quais sejam a entropia-MOENE e a produção desta entropia. Verificamos a presença do efeito Fröhlich que se caracteriza por ser um efeito análogo à condensação do tipo Bose-Einstein com os fonons ópticos do nosso sistema. Este efeito se dá devido a presença da não-linearidade nas equações de transporte, confirmando a característica complexa do sistema, como mencionada na introdução. Além disso estudamos os critérios de evolução temporal de processos irreversíveis e o critério de estabilidade de estados estacionários. Fizemos os gráficos com as curvas de todas as funções e, por fim, propomos uma experiência para determinação destas grandezas, através de espectroscopia Raman, onde conseguimos medir a população dos modos.

Os resultados numéricos obtidos estão de acordo com o comportamento esperado, sendo de grande importância o fato de conseguirmos recuperar o estado de equilíbrio quando desligamos a fonte após o sistema ter atingido o estado estacionário. Isso mostra que o modelo está de acordo com o que se observa experimentalmente. Outro resultado de interesse é a relação entre ordem e entropia que para o nosso sistema fora do equilíbrio termodinâmico o resultado é idêntico à situação de equilíbrio.

Experimentos de física e química são de difícil realização em sistemas biológicos sob condições fisiológicas normais. Espalhamento Raman tem demonstrado ser bastante útil no estudo de sistemas vivos, e podemos mencionar o artigo de revisão de Webb⁽¹³⁾, onde são apresentados diversos exemplos, em particular, o espalhamento Raman com laser para estudar células vivas. Neste artigo ele comenta primeiro a importância de se usar radiações na faixa entre o infra-vermelho e o visível, com o objetivo de manter as células vivas. Enfatiza a importância de se estudar o comportamento em vivo das células pois os bioquímicos já conhecem bem a estrutura das moléculas que compõem-na e isso não explica totalmente o funcionamento delas. Como resultado ele encontrou algumas linhas fortes no espectro de uma cultura de determinado tipo de célula poucos instantes antes do início da fase de divisão celular. Não vamos aqui fazer ligação direta do resultado do artigo com o nosso estudo pois o nosso sistema não é uma aproximação para uma célula, mas sim para um polímero em determinadas condições. No entanto, de acordo com o artigo, só foram obtidas algumas linhas no espectro mencionado quando as células foram submetidas a um meio ambiente que fornecia-lhes alimento. Ou seja, uma fonte de energia externa foi necessária para que as linhas aparecessem. Pelo nosso modelo, o efeito Fröhlich ocorre quando a intensidade da fonte atinge um valor acima de um limiar, isto é, o sistema precisa ser “bem alimentado” e isso está de acordo com o experimento.

Por fim, os resultados acima descritos resultam do sucesso da ligação entre Termodinâmica Estatística não-linear de não-equilíbrio e a Biologia, levando-nos a parafrasear Herbert Fröhlich dizendo que é particularmente auspicioso ver que sistemas biológicos podem apresentar comportamentos complexos que podem ser descritos em termos de apropriados conceitos físicos.

APÊNDICE A

Expressões para comutadores e dependência temporal de alguns operadores

Para o cálculo dos valores médios dos comutadores da eq.(3.22) temos que calcular separadamente os comutadores:

$$\begin{aligned} [\hat{H}_{11}, \hat{v}_q] &= [\hat{H}_{11}, a_q^+ a_q] \\ &= \sum_q \{A_{qq'} a_q b_{q'} b_{q+q'}^+ - A_{qq'}^* a_q^+ b_{q+q'} b_{q'}^+ - A_{q-q',q} a_q^+ b_{q-q'} b_{q'}^+ + A_{q-q',q}^* a_q b_{q'}^+ b_{q-q'}^+\}, \end{aligned} \quad (A1)$$

$$\begin{aligned} [\hat{H}_{12}, \hat{v}_q] &= [\hat{H}_{12}, a_q^+ a_q] \\ &= \sum_q \{B_{qq'} a_q^+ a_q b_{q'-q} - B_{qq'} a_q^+ a_q b_{q-q'} + B_{qq'}^* a_q^+ a_q b_{q-q'}^+ - B_{qq'}^* a_q^+ a_q b_{q'-q}^+\}, \end{aligned} \quad (A2)$$

$$\begin{aligned} [\hat{H}_{13}, \hat{v}_q] &= [\hat{H}_{13}, a_q^+ a_q] \\ &= 2 \sum_q \{B_{qq'} a_q a_q b_{q'+q}^+ - B_{qq'}^* a_q^+ a_q^+ b_{q'+q}\}, \end{aligned} \quad (A3)$$

$$[\hat{H}_{14}, \hat{v}_q] = [\hat{H}_{14}, a_q^+ a_q] = D_q a_q b_q^+ - D_q^* a_q^+ b_q. \quad (A4)$$

Os valores médios destes comutadores são nulos pois :

$$\begin{aligned} \langle abb^+ \rangle_0 &= \langle a \rangle_0 \langle bb^+ \rangle_0, \\ \langle a^+ ab \rangle_0 &= \langle a^+ a \rangle_0 \langle b \rangle_0, \\ \langle aab^+ \rangle_0 &= \langle aa \rangle_0 \langle b^+ \rangle_0, \end{aligned} \quad (A5)$$

$$e \langle a \rangle_0 = \langle a^+ \rangle_0 = \langle b \rangle_0 = \langle b^+ \rangle_0 = 0.$$

Agora, vamos escrever, explicitamente, a dependência temporal dos termos que compõem a eq.(3.24) :

$$\hat{H}_{11}(t)_0 = \sum_{qq'} \{ A_{qq'} e^{i(-\omega_q - \Omega_{q'} + \Omega_{q+q'})t} a_q b_{q'} b_{q+q'}^+ + A_{qq'} e^{i(\omega_{q+q'} - \Omega_q - \Omega_{q'})t} a_{q+q'} b_q b_{q'} + C.C. \}, \quad (A6)$$

$$\hat{H}_{12}(t)_0 = \sum_{qq'} \{ B_{qq'} e^{i(\omega_q - \omega_{q'} - \Omega_{q-q'})t} a_q^+ a_{q'} b_{q-q'} + C.C. \}, \quad (A7)$$

$$\hat{H}_{13}(t)_0 = \sum_{qq'} \{ B_{qq'} e^{i(-\omega_q - \omega_{q'} + \Omega_{q+q'})t} a_q a_{q'} b_{q+q'}^+ + C.C. \}, \quad (A8)$$

$$\hat{H}_{14}(t)_0 = \sum_q \{ D_q e^{i(-\omega_q - \omega_{q'} + \Omega_{q+q'})t} a_q a_{q'} b_{q+q'}^+ + C.C. \}. \quad (A9)$$

APÊNDICE B

Simplificação das funções delta de conservação de energia.

Para fazer a simplificação recorreremos a seguinte equação matemática:

$$\delta(f(x)) = \sum_i \frac{\delta(x - x_i)}{|f'(x_i)|}. \quad (\text{B1})$$

Onde x_i é a i -ésima raiz da função f , e a relação só é válida se existir a derivada de f no ponto x_i e esta não for nula.

Para simplificar as quatro funções delta vamos definir as 4 funções f da seguinte maneira:

$$\delta(f_1(q')) \equiv \delta(\omega_q + \Omega_{q'} - \Omega_{q+q'}) = \delta(\omega_0 - \alpha q^2 + s(|q'| - |q' + q|)), \quad (\text{B2})$$

$$\delta(f_2(q')) \equiv \delta(\omega_q - \Omega_{q'} - \Omega_{q-q'}) = \delta(\omega_0 - \alpha q^2 + s(|q'| + |q' - q|)), \quad (\text{B3})$$

$$\delta(f_3(q')) \equiv \delta(\omega_q - \omega_{q'} - \Omega_{q-q'}) = \delta(\alpha(q'^2 - q^2) - s|q' - q|), \quad (\text{B4})$$

$$\delta(f_4(q')) \equiv \delta(\omega_q - \omega_{q'} + \Omega_{q'-q}) = \delta(\alpha(q'^2 - q^2) + s|q' - q|), \quad (\text{B5})$$

onde utilizamos as relações de dispersão para as frequências das vibrações polares do sistema e das vibrações acústicas do banho, eqs.(3.34) e (3.35).

Vamos, então, resolver separadamente cada função f presente em cada função delta.

a) $f_1(q')$

Vamos fazer a análise separando q em dois intervalos:

i) $q < 0$:

A função f_1 pode ser escrita da seguinte maneira:

$$f_1(q') = \begin{cases} \omega_0 - \alpha q^2 + sq, I_1 \leftrightarrow q' < 0 \\ \omega_0 - \alpha q^2 + sq + 2sq', I_2 \leftrightarrow 0 \leq q' < -q \\ \omega_0 - \alpha q^2 - sq, I_3 \leftrightarrow q' \geq -q \end{cases} \quad (B6)$$

Precisamos, conforme a eq.(B1), achar as raízes de $f_1(q')$:

Única raiz: $q'_s = \frac{\alpha q^2 - sq - \omega_0}{2s}$ correspondente a f_1 válida dentro do intervalo I_2

acima. Para que esta raiz exista q deve estar compreendido entre q_1 e q_2 dados por:

$$q_1 = q_1 (q' = -q_1) \rightarrow \alpha q_1^2 - sq_1 - \omega_0 = -2sq_1 \quad q_2 = q_2 (q' = 0) \rightarrow \alpha q_2^2 - sq_2 - \omega_0 = 0$$

$$\rightarrow q_1 = \frac{s}{2\alpha} \sqrt{\left(\frac{s}{2\alpha}\right)^2 + \frac{\omega_0}{\alpha}} \quad e \quad \rightarrow q_2 = \frac{s}{2\alpha} \sqrt{\left(\frac{s}{2\alpha}\right)^2 + \frac{\omega_0}{\alpha}}$$

Se $q_1 < q \leq q_2$ não se satisfizer q' não vai satisfazer o intervalo I_2 . Na resolução das equações do segundo grau que aparecem ao se calcularem q_1 e q_2 foi escolhida, tanto para q_1 quanto para q_2 , a solução que satisfizesse a condição: $q < 0$.

A derivada de $f_1(q')$ é igual a $2s$. Portanto, para este item i), temos como resultado final:

$$\delta(f_1(q')) = \frac{1}{2s} \delta(q' - q'_s), \quad \text{válido para } q_1 < q < q_2. \quad (\text{B7})$$

Note que para $q = q_2$ não existe a derivada de $f_1(q')$.

ii) $q \geq 0$:

Agora, a função f_1 pode ser escrita da seguinte maneira:

$$f_1(q') = \begin{cases} \omega_0 - \alpha q^2 + sq, I_1 \leftrightarrow q' < -q \\ \omega_0 - \alpha q^2 - sq - 2sq', I_2 \leftrightarrow -q \leq q' < 0 \\ \omega_0 - \alpha q^2 - sq, I_3 \leftrightarrow q' \geq 0 \end{cases} \quad (\text{B8})$$

Única raiz: $q'_s = \frac{-\alpha q^2 - sq + \omega_0}{2s}$ correspondente a f_1 válida dentro do intervalo I_2

acima. Para que esta raiz exista q deve estar compreendido entre Q_1 e Q_2 dados por:

$$\begin{aligned} Q_1 = Q_1(q' = 0) &\rightarrow -\alpha Q_1^2 - sQ_1 + \omega_0 = 0 & Q_2 = Q_2(q' = -Q_2) &\rightarrow -\alpha Q_2^2 - sQ_2 + \omega_0 = -2sQ_2 \\ \rightarrow Q_1 &= \frac{s}{2\alpha} + \sqrt{\left(\frac{s}{2\alpha}\right)^2 + \frac{\omega_0}{\alpha}} = -q_2 & \text{e} & \\ \rightarrow Q_2 &= \frac{s}{2\alpha} + \sqrt{\left(\frac{s}{2\alpha}\right)^2 + \frac{\omega_0}{\alpha}} = -q_1 \end{aligned}$$

Se $Q_1 < q \leq Q_2$ não se satisfizer q' não vai satisfazer o intervalo I_2 . Na resolução das equações do segundo grau que aparecem ao se calcularem Q_1 e Q_2 foi escolhida, tanto para Q_1 quanto para Q_2 , a solução que satisfizesse a condição deste item: $q > 0$.

A derivada de $f_1(q')$ é igual a $2s$. Portanto, para este ítem i), temos como resultado final:

$$\delta(f_1(q')) = \frac{1}{2s} \delta(q' - q'_b), \quad \text{válido para } Q_1 < q < Q_2, \text{ ou } -q_2 < q < -q_1. \quad (\text{B9})$$

Note que para $q = Q_2 = -q_1$ não existe a derivada de $f_1(q')$.

O resultado final para a delta de f_1 fica da seguinte forma:

$$\delta(\omega_q + \Omega_{q'} - \Omega_{q+q'}) = \begin{cases} \frac{1}{2s} \delta(q' - q'_a) [\theta(q - q_1) - \theta(q - q_2)], \rightarrow 0 \leq q' < |q| \\ \frac{1}{2s} \delta(q' - q'_b) [\theta(q + q_2) - \theta(q + q_1)], \rightarrow -|q| \leq q' < 0 \end{cases} \quad (\text{B10})$$

onde θ é a função de Heaviside. Antes de passarmos para a próxima função delta, vamos analisar a equação acima. Para o primeiro termo, que é somente válido para $q < 0$, q'_a é menor que zero pois:

$$q'_a = \frac{\alpha q^2 - sq - \omega_0}{2s} = \frac{-(\omega_0 - \alpha q^2) - sq}{2s} = \frac{-\omega_q + s|q|}{2s} = \frac{-\omega_q + \Omega_q}{2s} < 0.$$

Como, para este termo, $q' > 0$ então $\delta(q' - q'_a) = 0$ para todo q' , e este termo é nulo. De maneira análoga, para o segundo termo da eq.(B10), $q' < 0$ e q'_b é maior que zero, fazendo com que $\delta(q' - q'_b) = 0$ também. Portanto:

$$\delta(\omega_q + \Omega_{q'} - \Omega_{q+q'}) = 0. \quad (\text{B11})$$

Para o cálculo das outras três funções seguem-se os mesmos passos do cálculo feito para $\delta(f_1(q'))$. Apresentaremos, portanto, apenas os resultados finais:

b) $f_2(q')$

$$\delta(\omega_q - \Omega_{q'} - \Omega_{q-q'}) = \frac{1}{2s} [\delta(q' + q'_s) + \delta(q' + q'_s)] [\theta(q - q_2) - \theta(q + q_2)] \quad (\text{B12})$$

c) $f_3(q')$

$$\delta(\omega_q - \omega_{q'} - \Omega_{q-q'}) = \begin{cases} \frac{1}{|2\alpha q - s|} \delta(q' + q - s/\alpha) [1 - \theta(q - s/2\alpha)], \rightarrow q' \geq q \\ \frac{1}{|2\alpha q + s|} \delta(q' + q + s/\alpha) \theta(q + s/2\alpha), \rightarrow q' < q \end{cases} \quad (\text{B13})$$

d) $f_4(q')$

$$\delta(\omega_q - \omega_{q'} + \Omega_{q'-q}) = \begin{cases} \frac{1}{|2\alpha q + s|} \delta(q' + q + s/\alpha) [1 - \theta(q + s/2\alpha)], \rightarrow q' \geq q \\ \frac{1}{|2\alpha q - s|} \delta(q' + q - s/\alpha) \theta(q - s/2\alpha), \rightarrow q' < q \end{cases} \quad (\text{B14})$$

APÊNDICE C

Cálculo da entropia-MOENE em função das populações dos modos.

A partir da eq.(3.49) vamos chegar a expressão dada pela eq.(3.50). Para isso vamos precisar da eq.(3.46):

$$F_q(\tau) = \ln \left(1 + \frac{1}{v_q(\tau)} \right). \quad (C1)$$

Vamos precisar, também, da expressão para $\phi(t)$, da eq.(2.6), escrita em termos do operador estatístico $\bar{\rho}(t,0)$ da eq.(3.16):

$$\phi(t) = \ln \bar{Z}(t), \quad (C2)$$

onde $\bar{Z}(t) = \text{Tr} \left\{ e^{-\sum_q F_q v_q} \right\}$. (C3)

Para calcularmos esta função de partição de não-equilíbrio, vamos proceder analogamente ao cálculo da função de partição do ensemble Grand Canônico.

Ficamos então com:

$$\ln \bar{Z}(t) = -\sum_q \ln [1 - e^{-F_q}]. \quad (C4)$$

Agora, podemos substituir a expressão acima na eq.(3.49):

$$\bar{S}(t) = \sum_q (-\ln[1 - e^{-F_q(t)}] + F_q(t)v_q(t)). \quad (C5)$$

Ao substituir a eq.(C1) na equação acima, ficamos com a expressão final dada pela eq.(3.50).

APÊNDICE D

Nas páginas seguintes seguem os programas que resolvem as equações acopladas (eq.(3.41)). Este programa é de autoria de Marcus V. Sousa que é, atualmente, aluno de doutoramento do grupo de Mecânica Estatística de Processos Irreversíveis do Departamento de Física do Estado Sólido e Ciência dos Materiais do Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas.

Os programas foram desenvolvidos para serem executados usando-se o Software Mathematica. O primeiro programa (*ModEst.ma*) calcula os valores das populações dos modos no regime estacionário em função da intensidade da fonte. O segundo (*EvoTemp2.ma*) calcula os valores das populações dos modos em função do tempo, para uma dada intensidade da fonte.

Ambos os programas resolvem as equações diferenciais com ou sem a não-linearidade através do parâmetro λ . Todas as outras grandezas estudadas podem ser obtidas em função dos valores para as populações dos modos.

```

<<Graphics'Graphics'
Clear[gamaopt,a,qb,alfa,T,s,salfa,beta,q0,q,w,W,v0,
      vr,v,gamma,k1,k2,eqs,eqst,x0,geral,
      solution,equacoes,S1];
Unprotect [Abs];
Abs[x_ /; NumberQ[x] && Im[x] == 0] := x /; x >= 0;
Abs[x_ /; NumberQ[x] && Im[x] == 0] := -x /; x < 0;
Abs[(x_)*(y_)] := Abs[x]*Abs[y];
Protect [Abs];

Unprotect [Degrau];
Degrau [x_] := 0 /; x<=0;
Degrau [x_] := 1 /; x>0;
Protect [Degrau];

w0 = 10^13;
gamaopt=0.187 w0;
a = 100*10^-10 ;      (* [100 Angstrom] *)
qb = SetPrecision[N[Pi/a].10];
alfa=gamaopt/(qb^2);
Print["alfa = ",alfa];
T = 300 ;
s = 10^3;
salfa = s/alfa;
salfa=SetPrecision[salfa,10];
kb=1.380657 10^-23;  (* Constante de Boltzmann *)
hcortado=N[(6.6260754*10^-34)/(2*Pi),7];
beta = 1/(kb T);

q0=0.0;
Print["q0 = ",q0];

q1=N[-salfa/2-Sqrt[(salfa/2)^2+w0/alfa]];
q2=N[salfa/2-Sqrt[(salfa/2)^2+w0/alfa]];

lambda = 1.0;

Geraq[x0_] := Module[{i,x,nm,Q},
  nm=Floor[(qb-x0)/salfa];
  x[1]=x0+nm salfa;
  x[n_] := x[n-1]-salfa;
  Q={};
  i=1;
  While[Abs[x[i]] <= qb, Q=Union[Q, {x[i]}, SameTest->Equal]; i++];

```

```

Union[Abs [Q], SameTest->Equal]];

q=Geraq[q0];
neq=Length[q];

index[x_] := Module[{aux},
  aux=Position[q,y_/;y==x];
  If[aux=={}, 0, aux[[1,1]]];

Fonte=Table[0, {i, neq}];
Fonte[[1]]=S1;
Fonte

w[qq_] := w0 - alfa qq^2;
SetAttributes[w, Listable];

W[qq_] := s Abs[qq];
SetAttributes[W, Listable];

v0[qq_] := N[1/( Exp[beta hcortado w[qq]] - 1)];

vr[qq_] := N[1/( Exp[beta hcortado W[qq]] - 1)];

v[0][t]=0;
gamma [qq_] := N[ 2.0/( v0[qq] *
  (Exp[0.5 beta hcortado Abs[s qq - w[qq]]] - 1) *
  (Exp[0.5 beta hcortado Abs[s qq + w[qq]]] - 1))];

Format [v[x_][y_]] := Subscripted [v[x], 1][y];
Format[v[x_]'[y_]] := SequenceForm[ Subscripted[v[x], 1], "'",
  "\", y, "]"];

k1[Q_] := N[lambda/(2 Abs[Q]/salfa -1)];
k2[Q_] := N[lambda/(2 Abs[Q]/salfa +1)];

Off[Part::partw];
Off[Part::pspec];
eqs := ExpandAll[ Table[

i1:=index[Abs[q[[j]]-salfa]];
i2:=index[Abs[q[[j]]+salfa]];

d1:=(1-Degrau[q[[j]]-qB)];
d2:=(1-Degrau[q[[j]]-qB+salfa)];

```

```

f1:=N[1.0/(1-Exp[beta hcortado s (2 q[[j]] - salfa)]]);
f2:=N[1.0/(1-Exp[-beta hcortado s (2 q[[j]] - salfa)]]);
f3:=N[1.0/(1-Exp[-beta hcortado s (2 q[[j]] + salfa)]]);
f4:=N[1.0/(1-Exp[beta hcortado s (2 q[[j]] + salfa)]]);

v[j]'[t] == Fonte[[j]] - gamma[q[[j]]]*( v[j][t]-v0[q[[j]]] )*
      (Degrau[q[[j]]-q2] - Degrau[q[[j]]+q2])
      + k1[q[[j]]]*(f1 v[j][t] + f2 v[i1][t] +
      v[j][t] v[i1][t])*d1
      - k2[q[[j]]]*(f3 v[j][t] + f4 v[i2][t] +
      v[j][t] v[i2][t])*d2

,{j,neq}]] ;

```

```
(*Modos Estacionarios*)
```

```
Table [v[i]'[t]=0,{i,neq}];
```

```
eqst = List @ (Reverse /@ eqs)
```

```
x0 = Table [{v[j][t], v0[q[[j]]]}, {j,neq}];
```

```
equacoes = eqst ~ Join ~ x0;
```

```
geral = {};
```

```
SetOptions[FindRoot,MaxIterations->5000,AccuracyGoal->5
];
```

```
Do[
```

```
  S1:=10^4;
```

```
  solution = FindRoot @@ equacoes;
```

```
  x0 = Table[{v[j][t],v[j][t]/.solution}, {j,neq}];
```

```
  gtab = {S1} ~ Join ~ Table[v[j][t]/.solution, {j,neq}];
```

```
  geral = geral ~ Join ~ gtab;
```

```
  equacoes = eqst ~ Join ~ x0;
```

```
  , {i,-1,6,0.01}];
```

```
Print ["Gravando..."];
```

```
Clear[tmp];
```

```
tmp=OpenWrite ["ModoL1.dat"];
```

```
SetOptions [tmp,PageWidth->256,FormatType->InputForm];
```

```
geral = Partition [geral,neq+1];
```

```
Write[tmp,geral];
```

```
Close[tmp];
```

```

<<Graphics'Graphics'
Clear[gamaopt,a,qb,alfa,T,s,salfa,beta,q0,q,w,W,v0,
      vr,v,gamma,k1,k2,eqs,
      geral,cndi,var,vart,eqt,t,S1,resol];
Clear[conjeq];
Clear[t,ti,tf,vi];

Unprotect [Abs];
Abs[x_ /; NumberQ[x] && Im[x] == 0] := x /; x >= 0;
Abs[x_ /; NumberQ[x] && Im[x] == 0] := -x /; x < 0;
Abs[(x_)*(y_)] := Abs[x]*Abs[y];
Protect [Abs];

Unprotect [Degrau];
Degrau [x_] := 0 /; x<=0;
Degrau [x_] := 1 /; x>0;
Protect [Degrau];

w0 = 10^13;
gamaopt=0.187 w0;
a = 100*10^-10;      (* [100 Angstrom]; *)
qb = SetPrecision[N[Pi/a],10];
alfa=gamaopt/(qb^2);
Print["alfa = ",alfa];
T = 300;
s = 10^3;
salfa = s/alfa;
salfa=SetPrecision[salfa,10];
kb=1.380657 10^-23;  (* Constante de Boltzmann *)
hcortado=N[(6.6260754*10^-34)/(2*Pi),7];
beta = 1/(kb T);

q0 = 0.0;
Print["q0 = ",q0];

q1=N[-salfa/2-Sqrt[(salfa/2)^2+w0/alfa]];
q2=N[salfa/2-Sqrt[(salfa/2)^2+w0/alfa]];

lambda = 1.0;

GeraQ[x0_] := Module[{i,x,nm,Q},
  nm=Floor[(qb-x0)/salfa];
  x[1]=x0+nm salfa;

```

```

x[n_] := x[n-1] - salfa;
Q = {};
i = 1;
While[Abs[x[i]] <= qB, Q = Union[Q, {x[i]}, SameTest -> Equal]; i++];
Union[Abs[Q], SameTest -> Equal] ];

q = GeraQ[q0];
Print["q = ", q];
neq = Length[q];
Print["Numero de equacoes = ", neq];

index[x_] := Module[{aux},
  aux = Position[q, y_ /; y == x];
  If[aux == {}, 0, aux[[1, 1]]];

Fonte = Table[0, {i, neq}];
Fonte[[1]] = 260000.0;

w[qq_] := w0 - alfa qq^2;
SetAttributes[w, Listable];

W[qq_] := s Abs[qq];
SetAttributes[W, Listable];

v0[qq_] := N[1 / ( Exp[beta hcortado w[qq]] - 1)];

vr[qq_] := N[1 / ( Exp[beta hcortado W[qq]] - 1)];

v[0][t] = 0;
gamma [qq_] := N[ 2.0 / ( v0[qq] *
  (Exp[0.5 beta hcortado Abs[s qq - w[qq]]] - 1) *
  (Exp[0.5 beta hcortado Abs[s qq + w[qq]]] - 1))];

Format[v[x_][y_]] := Subscripted [v[x], 1][y];
Format[v[x_]'[y_]] := SequenceForm[ Subscripted[v[x], 1], "'",
  "[", y, "]" ];

k1[Q_] := N[lambda / (2 Abs[Q] / salfa - 1)];
k2[Q_] := N[lambda / (2 Abs[Q] / salfa + 1)];

Off[Part::partw];
Off[Part::pspec];
eqs := ExpandAll[ Table[

```

```

i1:=index[Abs[q[[j]]-salfa]];
i2:=index[Abs[q[[j]]+salfa]];

d1:=(1-Degrau[q[[j]]-qB]);
d2:=(1-Degrau[q[[j]]-qB+salfa]);

f1:=N[1.0/(1-Exp[beta hcortado s (2 q[[j]] - salfa)]]);
f2:=N[1.0/(1-Exp[-beta hcortado s (2 q[[j]] - salfa)]]);
f3:=N[1.0/(1-Exp[-beta hcortado s (2 q[[j]] + salfa)]]);
f4:=N[1.0/(1-Exp[beta hcortado s (2 q[[j]] + salfa)]]);

v[j]'[t] == Fonte[[j]] - gamma[q[[j]]] ( v[j][t]-v0[q[[j]]] )*
          (Degrau[q[[j]]-q2] - Degrau[q[[j]]+q2])
          + k1[q[[j]]] (f1 v[j][t] + f2 v[i1][t] +
                        v[j][t] v[i1][t]) d1
          - k2[q[[j]]] (f3 v[j][t] + f4 v[i2][t] +
                        v[j][t] v[i2][t]) d2

,{j,neq}]] ;

cndi = Table [ v[j][0]==v0[q[[j]]],{j,neq}];

(* Quando a condicao inicial e' o estado estacionario:

cndi = {v[1][0]==560, v[2][0]==1700, v[3][0]==440,
        v[4][0]==9000, v[5][0]==310, v[6][0]==28000};

*)

eqt = Join [eqs,cndi];
var = Table [v[i],{i,neq}];
vart = Table [v[i][t],{i,neq}];

conjeq:=Simplify /@ (eqt)

```

```
(* Resolucao numerica das equacoes *)
```

```
ti = 0;
tfl = 3;
tf = 49.;
tz=Log[49.0]/Log[10.];
vi = {t,ti,tf};

resol = Simplify[ NDSolve[conjeq,var,vi,MaxSteps->3000,
                    WorkingPrecision->30] ];

Module[{t},
  lista = Table[t=10.^i;
    {t, Table [ v[j][t]/.resol ,{j,neq}]},{i,-5,tz,.03}];
];

lista=Flatten[lista];
lista1 = Partition [lista,neq+1];
Print["Gravando..."];
Clear[tmp];
tmp=OpenWrite["tempoL1.dat"];
SetOptions[tmp,PageWidth->256,FormatType->InputForm];
Write[tmp,lista1];
Close[tmp];
```

BIBLIOGRAFIA

1. Davydov, A. S. *Biology and Quantum Mechanics.*, Oxford, Pergamon, 1982.
2. Ferrari, C.A. , (1977) Tese de Doutorado (UNICAMP, Campinas).
3. Fröhlich, H. The Biological Effects of Microwaves and Related Questions. In : *Advances in Electronics and Electron Physics.* New York, Academic, 1980, v.53, p.85-162.
4. Lauck, L., Vasconcellos, A. R. and Luzzi, R., *Physica A*, **168**, 789 (1990).
5. Loudon, R. , *Adv. in Phys.*, **13**, 423 (1964).
6. Luzzi, R. e A. R. Vasconcellos, *Tópicos em Termodinâmica Estatística de Processos Dissipativos*, Notas de Física IFGW Nº 8, Campinas, (São Paulo), UNICAMP, 1994.
7. Luzzi, R. and Vasconcellos, A. R. , *Fortschr. Phys. / Prog. Phys.* **38**, 887(1990).
8. Nicolis, G., in *The New Physics*, P. Davies editor, Cambridge University Press, 1989.

9. Nicolis, G. and Prigogine, I., *Selforganization in nonequilibrium systems*. New York, Wiley-Interscience, 1971.
10. Penrose, O. , *Rep. Prog. Phys.* 42, 1938 (1979).
11. Sousa, M.V.M, *Condensação do Tipo Bose-Einstein de Vibrações Polares Não-Equilibradas em Biopolímeros: o Efeito Fröhlich*, (1993) Tese de Mestrado (UNICAMP, Campinas).
12. Tenan, M. A., Vasconcellos, A. R. and Luzzi, R., *Fortschr. Phys.* 45, 1-37, 1997.
13. Webb, S. J., *Physics Reports* 60, 201 (1980).
14. Ziman, J. M., *Electrons and Phonons*, 4^a ed., Oxford University Press, 1972.
15. Zubarev, D. N., *Nonequilibrium Statistical Thermodynamics*, New York, Plenum, 1974; Zubarev, D. N. , Morosov, V. N. and Röpke, G. , *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes*, Vol. 1 : Basic Concepts, Kinetic Theory. Berlin, Akademie Verlag, 1996.
16. Zubarev, D. N. and Kalashnikov, V. P. *Theor. Math. Phys.*, 1, 108 (1970).

17. Zwanzig, R. Kinam(México)3, 5(1981). 'Where do we go from here',
em: *Perspectives in Statistical Physics*, H. J. Ravechè, Amsterdam,
North Holland, 1981.