

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”

TESE DE DOUTORADO

Solução Exata da Equação de Kramers para
uma Partícula Browniana Carregada sob Ação
de Campos Elétrico e Magnético Externos e
Aplicações à Hidrotermodinâmica

Tania Patricia Simões Yamaki

Orientador: Dr. Roberto Eugenio Lagos Monaco

Co-orientador: Dr. Roberto Antonio Clemente

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida pela aluna

Tania Patricia Simões Yamaki e aprovada pela Comissão Julgadora.

*Roberto Lagos
Campinas, 27 de Janeiro de 2011*

CAMPINAS, SÃO PAULO

DEZEMBRO/2010

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW – UNICAMP**

Y14s

Yamaki, Tania Patricia Simões

Solução exata da equação de Kramers para uma partícula Browniana carregada sob ação de campos elétrico e magnético externos e aplicações à hidrotermodinâmica / Tania Patricia Simões Yamaki -- Campinas, SP : [s.n.], 2010.

Orientador: Roberto Eugenio Lagos Monaco.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.

1. Movimento Browniano. 2. Kramers, Equação de. 3. Fokker-Planck, Equação de. 4. Hidrotermodinâmica. I. Monaco, Roberto Eugenio Lagos. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física “Gleb Wataghin”. III. Título.

(ysv/ifgw)

- **Titulo em inglês:** Exact solution of Kramers equation for a charged Brownian particle under the action of external electric and magnetic fields and applications to the hydrothermodynamics.
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 - 1. Brownian motion
 - 2. Kramers equation
 - 3. Fokker-Planck equation
 - 4. Hydrothermodynamics
- **Área de Concentração:** Física Estatística e Termodinâmica
- **Titulação:** Doutor em Ciências
- **Banca Examinadora:**
 - Prof. Roberto Eugenio Lagos Monaco
 - Prof. Bernardo Laks
 - Prof. José Antonio Roversi
 - Prof. Makoto Yoshida
 - Prof. Mickel Abreu de Ponte
- **Data da Defesa:** 10-12-2010
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE TANIA PATRICIA SIMÕES YAMAKI – RA 014719, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN” DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 10/12/2010.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Roberto Eugenio Lagos Monaco – IGCE/UNESP-RC
(Orientador da Candidata)

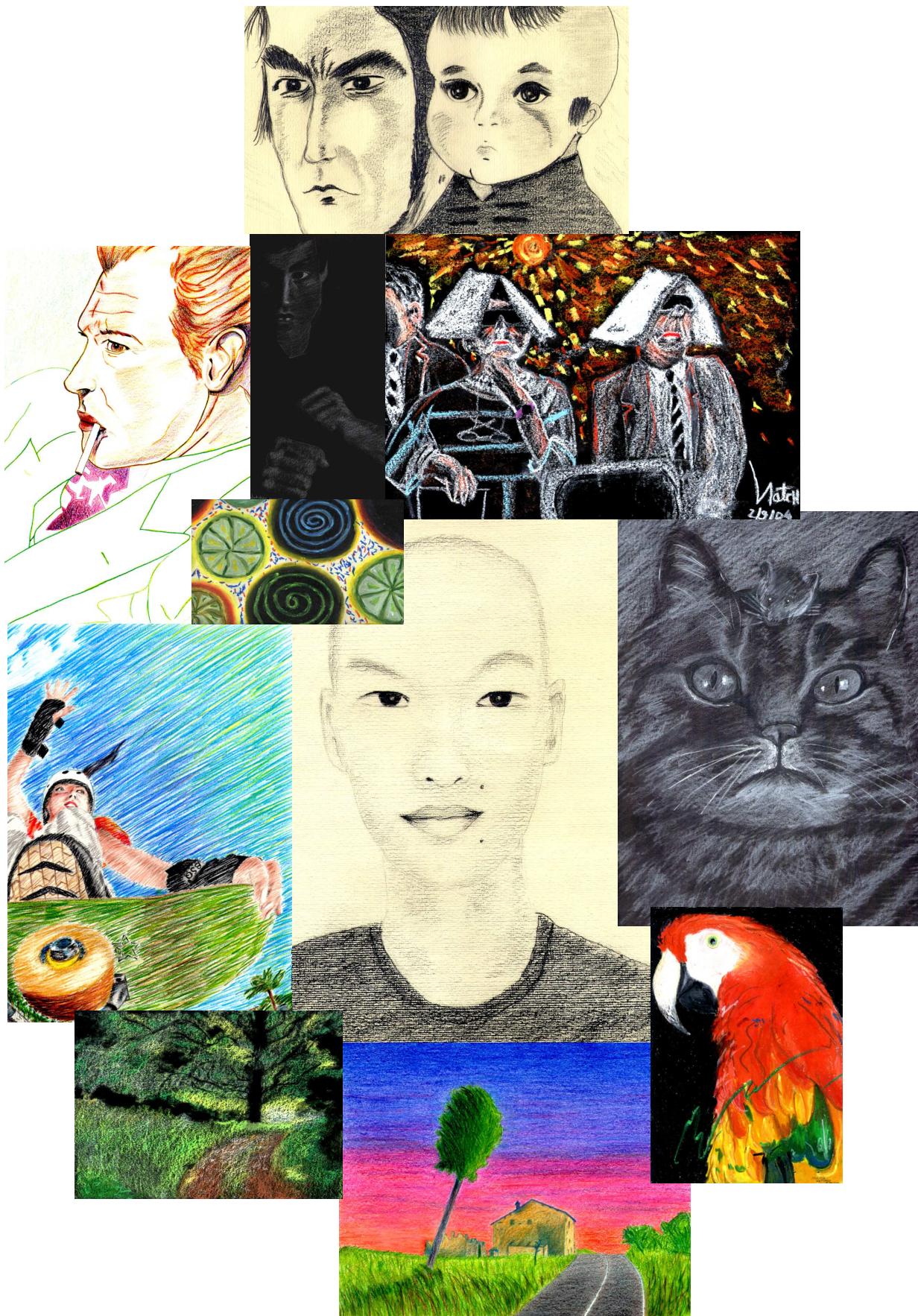
Prof. Dr. Bernardo Laks – DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. José Antonio Roversi – DEQ/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Mickel Abreu de Ponte – IFSC/USP

Prof. Dr. Makoto Yoshida – IGCE/UNESP-RC

*Ao meu pai, Sandoval Simões, por suas
orações incessantes ao Pai Celeste em favor de
minha segurança, de minha saúde física e espiritual
e desta tese, a qual não chegou a ver concluída em vida.*



Agradecimentos

Agradeço a Deus por ter me encaminhado à Campinas e me permitido conhecer ali pessoas lindas e realizar sonhos antigos. Agradeço a Ele por ter tornado possível este trabalho. Agradeço aos professores Bernardo Laks, Guillermo Cabrera, José Antonio Roversi, Makoto Yoshida, Mickel Abreu de Ponte e Roberto Clemente (meu co-orientador), por suas valiosas sugestões nas bancas de Pré-Requisito e Defesa. Agradeço ao professor Roberto Lagos pela orientação e oportunidade de trabalho, além de sua prontidão amiga para ajudar em momentos difíceis da vida. Agradeço aos amigos Carol Moura e Elvis Lira, por sua companhia, amizade e por terem se revelado anjos em minha vida. Agradeço, inclusive, ao Elvis pelo socorro nos problemas de formatação desta tese. Agradeço aos amigos que me ajudaram com palavras, explicações e companhia para sucos e degustações bem compartilhados: Andréia Hisi (amiga e irmã), Célio Moura, Edilson Cafuzzo, Enver Fernández, Lázaro Macedo, Pablo Paredez, Ricardo Sato e Tatiana Tomiosso. Agradeço ao pessoal da secretaria de pós graduação do IFGW, em especial ao Armando e à Maria Ignez por toda a gentileza e cuidado com que sempre me atenderam. Agradeço ao amigo e irmão Mickel por ter se oferecido para ler minhas contas integralmente (e muito pacientemente) e por me introduzir a uma notação mais simples para todos os cálculos integrais. Agradeço ainda à Cíntia por ter me recebido com alegria em sua casa, nos períodos em que estive em São Carlos. Agradeço à minha família pela paciência em todas as minhas ausências e pelas orações em todo o tempo: à Lourdes, minha mãe, Daril, Rosani e Sandra, meus irmãos, aos cunhados Emiel, Rosa e Cláudia. Também agradeço à amiga e mãe dos meus sobrinhos, Gracinda de Oliveira, por toda sua torcida por mim, pelas conversas divertidíssimas

e por me receber em sua casa com toda a hospitalidade possível. Agradeço ao meu esposo, Marcelo, pela paciência, companheirismo e por não me deixar desesperar nos momentos de tristeza e dor. Agradeço a todos os que oraram e jejuaram por mim durante estes anos. Sei que o galardão de todos é grande. Agradeço, por fim, ao CNPq, pelo apoio financeiro.

Resumo

Após apresentarmos uma revisão dos principais modelos teóricos para o movimento Browniano, consideramos em particular o caso de uma partícula Browniana carregada sob ação de campos elétrico e magnético. A obtenção de uma solução analítica para este caso, resolvendo a equação de Kramers para a distribuição de probabilidades de uma partícula no espaço de fase, foi sugerida em 1943 por Chandrasekhar, mas até os anos noventa do século passado, o problema foi raramente considerado na literatura. Obtivemos a solução fundamental exata deste problema, e analisamos algumas aplicações. Consideramos uma classe particular de soluções, aquelas com perfil inicial Gaussiano (no espaço de fase), sendo a solução uma convolução de Gaussianas (a solução fundamental ou propagador, e o perfil inicial). Calculamos algumas grandezas hidrodinâmicas e termodinâmicas a partir da expressão exata para a distribuição de probabilidades de uma partícula Browniana, a saber, a densidade de partículas, as densidades de fluxo de partículas, de energia, de fluxo de energia, de entropia e também a temperaura efetiva do gás Browniano, que pode ser obtida a partir das densidades de partícula e energia cinética. Publicamos em 2005 a solução fundamental exata e algumas aplicações no regime assintótico.

Abstract

After presenting a sketch of the several theoretical approaches to the Brownian motion model, we consider a charged Brownian particle under electric and magnetic fields. A path to solve analitically Kramers equation, for the particle distribution probability in phase space, was suggested in 1943 by Chandrasekhar, nevertheless until the nineties of last century, this problem was rarely considered. We present the exact fundamental solution and analyze some applications. We consider a particular class of solutions, namely, with a gaussian initial profile (in phase space), thus the resulting solution is a convolution of gaussians (both the fundamental solution or propagator, and the initial profile). Then we compute some hydrodinamical and thermodynamical densities from the exact expression for the probability distribution of a Brownian particle, for example, particle density, matter flux density, energy density, energy flux density, entropy density, among others, and some derived quantities suchs as the effective temperature of the Brownian gas. In 2005 we published part of these results, namely the fundamental solution and some application on the asymptotic regime.

Sumário

1	Introdução	1
2	Teoria do Movimento Browniano	7
2.1	Modelo de Einstein	9
2.2	Equação de Langevin	12
2.3	Equação de Fokker-Planck Uma equação de transportes no espaço de velocidades	17
2.4	Equação de Kramers A equação de Fokker-Planck no espaço de fase	21
2.5	Equação de Smoluchowski A equação de Kramers no limite de atrito intenso	24
2.6	Solução da equação de Kramers para uma partícula livre	26
3	Solução exata da equação de Kramers para uma partícula Browniana carregada, sob ação de campos elétrico e magnético	33
4	Aplicações dos resultados exatos	57
4.1	Grandezas Hidrodinâmicas e Termodinâmicas	62
4.1.1	Função Geratriz G_ℓ	72

4.1.2	Densidade de partículas n	75
4.1.3	Densidade de Fluxo de Partículas J	75
4.1.4	Densidade de Energia Cinética \mathcal{E}	76
4.1.5	Densidade de Fluxo de Energia $J_{\mathcal{E}}$	77
4.1.6	Densidade de Entropia S	78
4.2	Apresentação Gráfica dos Resultados	80
5	Conclusões	105
Apêndice A		109
Apêndice B		119
Referências Bibliográficas		135
Anexos		139

Capítulo 1

Introdução

Iniciamos este capítulo fazendo uma breve revisão histórica do Movimento Browniano, objetivando contextualizar os resultados por nós obtidos e divulgados em um artigo publicado em 2005 [1], bem como fazer uma revisão do estado da arte de maneira geral.

O interesse em se estudar movimento Browniano está ligado ao fato de que na natureza observamos comumente o fenômeno da difusão ou dispersão em fluidos devido à colisões da denominada partícula Browniana com as moléculas que compõem o fluido. O estudo de tal movimento é um tópico clássico em mecânica estatística e tem aplicações em diversas áreas da física e de outras ciências, tais como em biologia [2, 3, 4], química [5], finanças [6], e outros campos [7, 8, 9].

Chamamos de movimento Browniano, o movimento aleatório que pequenas partículas apresentam quando imersas em um fluido. Este tipo de movimento era bem conhecido dos biólogos que já tinham observado o movimento de partículas orgânicas em fluidos, e que achavam que tais movimentos tinham um caráter especificamente orgânico. Essa idéia permaneceu até que o botânico escocês Robert Brown relatou em 1828 o mesmo movimento para partículas de matéria inorgânica.

Robert Brown foi um dos maiores botânicos da Inglaterra em sua época. A ele atribui-se

a descoberta do núcleo das células das plantas e também a classificação de diversas espécies de plantas. Em 1828, Brown escreveu um artigo intitulado “A brief account of microscopical observations made in the months of June, July and August, 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies” [10, 11], em que descreve suas observações sobre o movimento de pólenes de plantas em um meio líquido. Segundo o artigo, enquanto examinava a forma destas partículas imersas em água, ele observou muitas delas em movimento, trocando de lugar no fluido e até girando em torno de seu eixo. Depois de observações repetidas, Brown percebeu que tais movimentos não surgiram de correntes no fluido, nem de sua gradual evaporação, mas pertenciam a própria partícula. Brown, então, examinou partículas de várias outras plantas (inclusive de plantas que haviam sido preservadas num herbário por cerca de um século), e observou movimentos similares em todos os casos. Repetiu as observações para materiais inorgânicos (fragmentos de vidros) que apresentaram o mesmo comportamento observado para materiais orgânicos, transferindo assim o problema do campo da Biologia para o campo da Física [10].

Após a observação de Brown, nos trinta anos que se seguiram, não houve interesse significativo por suas observações. Mas com o desenvolvimento da Termodinâmica e novo interesse pela teoria cinética dos gases por volta de 1850, houve um novo estímulo para pesquisas relacionando calor e movimento microscópico.

Christian Wiener é citado por alguns escritores [10] como o primeiro a associar o movimento Browniano ao movimento das moléculas num líquido, entretanto para ele a matéria consistia de átomos materiais e também de átomos de éter e o calor seria a energia cinética de ambos tipos de átomos. Giovanni Cantoni também atribuiu o movimento Browniano aos movimentos térmicos no líquido dizendo que tal fenômeno constituía uma bela demonstração experimental dos princípios fundamentais da teoria mecânica do calor (a honra do descobrimento da causa verdadeira do movimento Browniano também tem sido atribuída a ele).

Sumarizando a situação, em 1878 o movimento Browniano estava se tornando largamente conhecido e enquanto uma minoria dos cientistas da época ainda atribuía sua causa a efeitos

elétricos ou osmose, a maioria parecia pensar que ela deveria estar conectada a movimentos moleculares térmicos. Apesar disso, ainda não havia uma teoria quantitativa que pudesse testar a observação do fenômeno [10]. Ainda assim, até 1879 não houve muita atenção para desenvolver uma teoria quantitativa do movimento Browniano, baseado na teoria atômico-mecânica do calor. Uma curiosidade é que neste período houve uma completa ausência de publicações sobre movimento Browniano pelos teóricos cinéticos Clausius, Maxwell e Boltzmann.

O tratamento quantitativo definitivo para o fenômeno do movimento Browniano só veio com o trabalho de Einstein em 1905 [12]. Einstein usou uma equação de difusão cuja solução dá a probabilidade de distribuição de partículas no espaço e no tempo, e através desta, obteve o deslocamento quadrático médio da partícula como uma função do coeficiente de difusão. Ora, este resultado relaciona o deslocamento médio da partícula ao diâmetro da molécula no fluido, ou seja, quanto menor o diâmetro da molécula, menor o deslocamento da partícula. Portanto, segundo a relação obtida, o próprio fato de a partícula se mover implicava na existência das moléculas. Resumidamente, podemos ver que Einstein resolveu o problema Browniano associando a lei de Stokes (que pressupõe uma força de atrito atuando sobre a partícula) à difusão aleatória da velocidade da partícula [12, 13]. Mais tarde, Jean-Baptiste Perrin realizou um experimento validando a relação obtida por Einstein e confirmando definitivamente a proposta atomista [14]. Há de se citar aqui, mesmo que não muito conhecido, que o australiano William Sutherland, já havia obtido a relação de difusão obtida por Einstein, apresentando-a no ano de 1904 na conferência ANZAAS na Nova Zelândia [15, 16]. Sutherland publicou sua relação de difusão em uma revista internacional de Física [16] em 1905, alguns meses antes do resultado de Einstein ser publicado.

Um outro cientista, Paul Langevin, contemporâneo de Einstein chegou ao mesmo resultado, mas por outro caminho. Langevin raciocinou sobre a segunda lei de Newton. Ele imaginou a partícula inicialmente em repouso e uma força sendo aplicada à ela. Devido ao atrito com o fluido, a partícula deveria cessar seu movimento em algum tempo, mas como isso não era o observado, Langevin supôs que deveria existir alguma outra força, além do atrito, imprimindo

movimento à partícula [13, 17]. Assim, ele propôs a conhecida equação de Langevin. Resolvendo tal equação, Langevin obteve o deslocamento quadrático médio de uma partícula Browniana num fluido, que coincide com o resultado de Einstein. Quanto à força adicional, sugerida por Langevin, também chamada de força flutuante, não é possível afirmar sua forma precisa, mas podemos atribuir-lhe propriedades estatísticas. Outra característica da força referida é que existe uma relação entre ela e o termo dissipativo, relação também conhecida como teorema da Flutuação-Dissipação [18], que explica a relação entre a dissipação e as flutuações do sistema considerado. A abordagem de Langevin para o problema foi feita no espaço de velocidades, considerando como é o comportamento da velocidade média no tempo, e usando médias para isso. Existe uma abordagem para o problema no espaço de velocidades, assim como a de Langevin, mas com um caráter mais probabilístico (considerando a probabilidade de que no tempo t , a velocidade da partícula esteja entre v e $v+dv$). Essa abordagem é feita através da equação de Fokker-Planck [19], cuja versão no espaço de fase é conhecida como equação de Kramers [20]. A equação de Kramers para a partícula Browniana livre (sem forças externas) foi resolvida analiticamente por Chandrasekhar [19], em 1943.

No presente trabalho, resolvemos a equação de Kramers para uma partícula Browniana carregada, sob ação de campos magnético e elétrico externos. Antes de nosso trabalho, uma solução exata para a equação de Kramers, considerando um sistema assim, não tinha sido possível. A equação considerando apenas campo magnético foi solucionada exatamente [21] e para campo elétrico também [22]. Mas até aqui ninguém havia publicado a solução considerando ambos campos, simultaneamente. Assim sendo, o objetivo do presente trabalho é propor uma forma de resolução exata para tal sistema.

Sistemas Brownianos em que campos externos estão presentes, podem ser bem ilustrados com aplicações recentes como o caso dos motores Brownianos. Trata-se, resumidamente, de um sistema em que uma partícula Browniana se encontra sob um potencial dependente da posição (tipicamente, uma equação de Langevin com campo externo). Neste caso também, ocorre perda de energia por atrito e o ganho de energia via força estocástica e ambos são compensados em

média. Entretanto, em adição a esta dinâmica, a partícula absorve energia do meio que pode ser armazenada num depósito interno. Além disso a energia interna pode ser convertida em energia cinética a uma taxa dependente da velocidade. Também existe uma dissipação interna, que se assume ser proporcional à energia do depósito. A conversão de energia resulta em uma aceleração adicional da partícula Browniana na direção do movimento e este termo é adicionado à equação original de Langevin que se analisada agora, preserva a mesma forma da equação inicial (apenas com os termos dissipativos, flutuante e de campo externo), entretanto com uma pequena diferença na constante de atrito. Esta agora inclui um termo dependente da velocidade. Portanto, o valor do coeficiente de atrito muda de acordo com o valor da energia interna do depósito (que por sua vez é uma função da velocidade). Neste caso, o novo termo de atrito pode assumir um valor negativo, o que implica que a partícula é impulsionada com energia, funcionando como um motor [23] e daí o termo motor Browniano.

No Capítulo 2 desta tese, apresentamos a teoria base para este trabalho, incluindo os resultados de Einstein, Langevin e uma introdução mais detalhada à equação de Fokker-Planck (equação de transporte associada à equação de Langevin no espaço de velocidades), à equação de Kramers (equação de Fokker-Planck no espaço de fase) e à equação de Smoluchowski (equação de Kramers no regime assintótico ou de tempos longos, também equivalente ao caso de grande atrito). Também apresentamos, no caso da equação de Kramers, sua resolução como proposta por Chandrasekhar e algumas aplicações derivadas dessa.

No Capítulo 3 desenvolvemos a solução exata para a equação de Kramers, para uma partícula Browniana carregada e sob a ação de campos externos (elétrico e magnético), lembrando que a solução fundamental ou propagador (solução com perfil inicial de Delta de Dirac) foi aplicada a uma classe particular de soluções, a saber, aquelas com perfil inicial gaussiano (no espaço de fase). Alguns detalhes sobre os cálculos que figuram nesse capítulo são mostrados no Apêndice A.

No Capítulo 4 aplicamos os resultados obtidos no Capítulo 3, calculando na primeira parte algumas grandezas hidrodinâmicas e termodinâmicas, a saber, as densidades de partículas, de

fluxo de partículas, de energia, de entropia, além da temperatura efetiva do gás Browniano. As deduções e detalhes técnicos sobre convergência numérica, relativos às expressões obtidas, são incluídas no Apêndice B. Alguns dos nossos resultados são apresentados em gráficos, que são analisados segundo sua evolução no tempo e espaço e comparados ao resultado esperado para o caso de equilíbrio local.

No Capítulo 5 apresentamos as conclusões de nossos resultados e perspectivas de trabalhos a serem desenvolvidos.

Após o Capítulo 5, seguem os apêndices, as referências e uma seção de anexos que contém cópia do artigo publicado (ref. [1]), onde apresentamos a solução fundamental e algumas aplicações no regime assintótico, e um artigo que foi aceito para publicação na revista *Physica A*, onde alguns resultados deste trabalho foram utilizados. A referência [1] tem sido citada onze vezes na Literatura (referências [24] à [34]), destacando o caráter pioneiro de nosso trabalho.

Capítulo 2

Teoria do Movimento Browniano

Robert Brown em 1827, foi o primeiro pesquisador a constatar que os movimentos irregulares de todos os tipos de pequenas partículas em fluidos têm uma causa física e não biológica, como se pensava até a época. O que Robert Brown mostrou foi que a matéria, orgânica ou inorgânica, imersa num fluido (solvente), pode ser entendida como composta de partículas pequenas que exibem um mesmo tipo de movimento aleatório no solvente, movimento denominado doravante de Browniano. Estudos posteriores foram corroborando a idéia de que a matéria era composta de pequenos entes indivisíveis ou átomos, não sendo, portanto, contínua. Aceitar que o movimento das partículas era fruto de agitação térmica de moléculas que compunham o meio no qual as pequenas partículas estavam imersas, em última análise, era validar a proposta atomista. Isto de fato veio a acontecer definitivamente com o trabalho quantitativo sobre movimento Browniano que foi elaborado por Einstein e apresentado como sua tese de doutorado em 1905. Obtendo uma relação entre o tamanho das moléculas e o movimento das partículas suspensas, Einstein possibilitou a Jean-Baptiste Perrin a comprovação experimental da natureza discreta da matéria. Embora este trabalho de Einstein seja muitas vezes citado como o primeiro, sabemos, como mencionado na Introdução, que W. Sutherland publicou resultados semelhantes alguns meses antes, e que Bachelier havia proposto resultados similares em 1900, quando estudou a flutuação de preços na bolsa de Paris. Outro trabalho semelhante

ao de Einstein foi desenvolvido por Marian von Smoluchowski [35] e publicado em 1906. Nas abordagens de Einstein e Smoluchowski, o movimento Browniano é visto como um problema de flutuações randômicas e válidas somente quando ignorados os efeitos que ocorrem em intervalos de tempo da ordem do tempo de colisão. Para tratamentos mais gerais, podemos recorrer ao trabalho de Langevin que também propôs um tratamento para o fenômeno Browniano baseado na segunda lei de Newton (a abordagem de Einstein incluía uma distribuição de probabilidade no espaço de coordenadas, enquanto que Langevin obteve a versão estocástica da segunda lei de Newton, no espaço de velocidades) [36]. A abordagem de ambos considerava uma partícula em um meio, livre de forças externas. Uma versão em forma de equação diferencial parcial, da descrição do movimento Browniano de uma partícula livre no espaço de velocidades, foi obtida por A.D. Fokker e posteriormente, uma discussão mais geral foi proposta por M. Planck ([37] e [38]). Já a versão diferencial na configuração espacial foi proposta por Smoluchowski, desta vez em 1915 [39].

Uma outra abordagem foi proposta por Kramers [20], no espaço de fase, incluindo a presença de forças externas. Em particular, esta abordagem encontra muitas aplicações no campo da física, por exemplo o caso de uma partícula Browniana carregada sob ação de campos elétrico e magnético externos e neste contexto, se situa nossa tese. Obter uma solução exata para tal sistema é de grande relevância pois, além de servir como ponto de partida para problemas mais complexos, nos permitiria calcular quantidades interessantes como as densidades de diversas grandezas como: o fluxo de partículas, a energia cinética, a entropia e também a pressão local, bem como buscar possíveis aplicações em outros campos do conhecimento como na biofísica, por exemplo estudando motores moleculares. Neste capítulo, revisamos as descrições essenciais e clássicas do movimento Browniano, a saber, as teorias desenvolvidas por Einstein, Langevin, Smoluchowski e o formalismo de Fokker-Planck e Kramers.

2.1 Modelo de Einstein

Apesar de sabermos, como já introduzido no capítulo anterior, que Einstein não foi o pioneiro a desenvolver uma teoria formalmente correta para o problema Browniano, ainda é comum referenciar seu trabalho de 1905 como o introdutório neste contexto. Sendo assim, expomos a seguir, de forma breve, o desenvolvimento de Einstein para o problema.

Consideremos algumas partículas espalhadas irregularmente em um líquido (homogêneo), tal que o tamanho de tais partículas nos permita observar seus movimentos através de um microscópio. As partículas descreverão movimentos irregulares do tipo Browniano. Supondo que os movimentos irregulares observados para as partículas surjam do movimento (térmico) molecular, teremos um processo de difusão. Assumimos também que cada partícula executa um movimento independente do movimento das outras partículas, e que o movimento de uma partícula em dois intervalos de tempo diferentes são processos mutuamente independentes. A partir da equação de difusão (unidimensional) [13]

$$\frac{\partial f(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f(x,t)}{\partial x^2},$$

(onde D é o coeficiente de difusão e $f(x,t)$ é a função distribuição de partículas no espaço e no tempo), é possível obter uma solução denominada fundamental como sendo a gaussiana normalizada

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

Esta solução mostra como a distribuição de partículas se espalha no tempo, com a condição inicial $f(x,t=0) = \delta(x)$ e a condição de contorno $f(x \rightarrow \pm\infty, t) \rightarrow 0$.

De posse dessa função de distribuição, podemos calcular o deslocamento quadrático médio

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 f(x, t) dx = 2Dt \quad (2.1)$$

e definir o deslocamento médio da partícula sob a forma

$$\lambda_x = \sqrt{\langle x^2 \rangle} = \sqrt{2Dt}. \quad (2.2)$$

Além disso, para relacionar a difusão no líquido (devida a agitação térmica das moléculas) ao deslocamento observado para a partícula, Einstein obteve uma relação entre o coeficiente de difusão D e a mobilidade das partículas suspensas, considerando que a partícula de raio ρ , imersa no líquido de coeficiente de viscosidade η , movendo-se sob a ação da força gravitacional P , experimentará uma força oposta de origem hidrodinâmica (dada pela Lei de Stokes). Quando esta força equilibrar a força gravitacional P , a partícula cairá com velocidade limite igual a

$$v_0 = \frac{P}{6\pi\eta\rho}.$$

Se n é o número de partículas por unidade de volume, então nv_0 é o número de partículas que passam por unidade de área e por unidade de tempo, sob ação da gravidade. Sabendo que D é o coeficiente de difusão da partícula suspensa, então, devido à difusão, o número de partículas que passa por unidade de área no tempo é

$$-D \frac{\partial n}{\partial x}.$$

No equilíbrio dinâmico temos

$$nv_0 = \frac{nP}{6\pi\eta\rho} = -D \frac{\partial n}{\partial x}. \quad (2.3)$$

Desde que no equilíbrio a densidade de partículas sob ação da gravidade varie segundo a distribuição

$$n = n_0 \exp \left[-\frac{P(x - x_0) N_A}{RT} \right], \quad (2.4)$$

onde N_A é o número de Avogadro, T é a temperatura e R é a constante universal dos gases, podemos substituir a equação (2.4) na equação (2.3) chegando à expressão

$$D = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{6\pi\eta\rho} \quad (2.5)$$

onde o termo $6\pi\eta\rho$ é chamado de mobilidade. Ou seja, Einstein concluiu que o coeficiente de difusão depende apenas do coeficiente de viscosidade do fluido e do tamanho da partícula suspensa.

Utilizando a equação (2.5) na equação (2.2), é possível obter o deslocamento médio da partícula

$$\lambda_x = \sqrt{\frac{RT}{N_A} \frac{1}{3\pi\eta\rho} t}. \quad (2.6)$$

O coeficiente de viscosidade do fluido η é proporcional ao inverso do quadrado do diâmetro da molécula (até então hipotética) que constitui o fluido. Portanto, Einstein chegou à uma relação entre o deslocamento médio da partícula Browniana e o diâmetro das moléculas do fluido, sendo que quanto maior tal diâmetro, maior o deslocamento da partícula Browniana. Ora, tal constatação teórica implicaria no fato de que se as partículas Brownianas se movem (o que era observado experimentalmente), então as hipotéticas moléculas existiriam. Este foi o argumento cabal para a comprovação da hipótese atomista e pode-se dizer também que é o que torna este trabalho de Einstein extremamente importante para o contexto da Física como um todo. Outro feito importante, ligado à este trabalho de Einstein, foi a possibilidade do cálculo do número de

Avogadro. Einstein calculou o mesmo, utilizando a equação (2.6), entretanto obteve um valor cerca de 3 vezes menor que o correto (como foi averiguado depois). Tal diferença em seu resultado foi devida ao uso de um valor errado para o coeficiente de viscosidade, que foi corrigido em trabalhos posteriores.

2.2 Equação de Langevin

O tratamento proposto por Einstein considerava como variável a coordenada da partícula. Langevin, por sua vez, sugeriu um método alternativo ao de Einstein, através das equações de Newton, ou seja, considerou as mudanças na velocidade da partícula devido às colisões entre a partícula Browniana e as moléculas do fluido que o encerra.

Como mencionado anteriormente, o movimento das partículas Brownianas é mantido pelas flutuações nas colisões com as moléculas do meio no qual estão imersas. Não havendo, portanto, qualquer força externa, Langevin propôs uma equação fenomenológica para uma partícula livre, que pode ser escrita como

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -\vec{F}_S + \vec{F}(t). \quad (2.7)$$

Portanto, como Langevin sugeriu, a influência do meio na partícula pode ser dividida em duas partes: uma parte determinística (ou sistemática), que representa a força de atrito \vec{F}_S que a partícula Browniana experimenta e uma parte estocástica (ou termo flutuante), devida à força flutuante $\vec{F}(t)$, que caracteriza o movimento Browniano. O termo de frenamento (ou de atrito) \vec{F}_S é dado pela Lei de Stokes, a qual estabelece que a força que desacelera uma partícula esférica de raio ρ e massa m em um fluido é dada por

$$\vec{F}_S = m\Gamma\vec{v} = 6\pi\rho\eta\vec{v}, \quad (2.8)$$

onde Γ é denominado constante de dissipação (*damping*) da equação de Stokes e η é o coeficiente de viscosidade do fluido, como definido na seção anterior.

Para a parte flutuante, duas suposições são utilizadas:

- i) $\langle \vec{F}(t) \rangle = 0$, ou seja, a força média devida às colisões é nula.
- ii) $\langle \vec{F}(t)\vec{F}(t') \rangle = C\delta(t - t')$, ou seja, colisões sucessivas são independentes (não têm memória), onde $C = 6m\Gamma k_B T$ caracteriza a intensidade das flutuações (ruído), sendo k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura do fluido. O valor de C é calculado mediante a validade do teorema da equipartição de energia para tempos longos. A relação entre as flutuações (C) e a dissipação Γ é o famoso teorema da flutuação-dissipação [13].

A suposição i) implica que a força média exercida sobre a partícula Browniana não tem uma direção privilegiada, enquanto a segunda suposição implica que a partícula não tem memória das colisões sucessivas.

A aceleração flutuante das partículas Brownianas, devida à presença de $\vec{F}(t)$, é essencialmente randômica, no sentido de que as partículas Brownianas tendo as mesmas coordenadas e/ou velocidades iniciais, sofrerão acelerações que diferirão de partícula para partícula, tanto em magnitude, quanto em sua dependência do tempo.

O procedimento utilizado por Langevin objetivava, assim como Einstein, o deslocamento quadrático médio da partícula Browniana. Podemos fazer o mesmo, reescrevendo a equação (2.7) para o caso unidimensional, como segue

$$\ddot{x} = -\Gamma \dot{x} + \frac{F(t)}{m} \quad (2.9)$$

sendo que Γ é definido na equação (2.8), e \dot{x} denota a velocidade da partícula. O termo $F(t)/m$ é denominado ruído branco estocástico.

Multiplicando ambos membros da equação (2.9) por x , temos que:

$$x\ddot{x} = -\Gamma x\dot{x} + x \frac{F(t)}{m} \quad (2.10)$$

e considerando as relações

$$\begin{aligned} \frac{dx^2}{dt} &= 2x\dot{x} \\ \frac{d^2x^2}{dt^2} &= 2\dot{x}\dot{x} + 2x\ddot{x} = 2(\dot{x})^2 + 2x\ddot{x} \end{aligned}$$

obtemos

$$x\ddot{x} = \frac{1}{2} \frac{d^2x^2}{dt^2} - (\dot{x})^2. \quad (2.11)$$

A equação (2.11) pode ser escrita em função da equação (2.10) como

$$\frac{d^2x^2}{dt^2} - 2(\dot{x})^2 = -\Gamma \frac{dx^2}{dt} + \frac{2}{m} x F(t)$$

que após tomarmos a média, resulta

$$\frac{d^2 \langle x^2 \rangle}{dt^2} - 2 \langle \dot{x}^2 \rangle = -\Gamma \frac{d \langle x^2 \rangle}{dt} + \frac{2}{m} \langle x F(t) \rangle. \quad (2.12)$$

Usando a relação da equipartição de energia $m \langle \dot{x}^2 \rangle = k_B T$ e considerando que $\langle x F(t) \rangle = 0$ podemos simplificar a equação (2.12)

$$\frac{d^2 \langle x^2 \rangle}{dt^2} + \Gamma \frac{d \langle x^2 \rangle}{dt} - \frac{2}{m} k_B T = 0, \quad (2.13)$$

onde definiremos $c = 2k_B T/m$.

A solução da equação (2.13) para o deslocamento quadrático médio $\langle x^2 \rangle$ pode ser obtida mais facilmente pela transformação de variável $\frac{d\langle x^2 \rangle}{dt} = y$ de modo que a equação (2.13) se torna:

$$\dot{y} + \Gamma y - c = 0. \quad (2.14)$$

Fazendo $y' = \Gamma y - c$, temos que $\Gamma \dot{y} = \dot{y}'$ e portanto,

$$\dot{y}' + \Gamma y' = 0,$$

que resulta $y' = A e^{-\Gamma t}$ (A constante).

Considerando que em $t = 0$, $y(0) = 0$, temos que

$$t = 0 \Rightarrow y'(0) = A \Rightarrow \Gamma y(0) - c = A \Rightarrow A = -c.$$

Substituindo a solução $y'(t) = -ce^{-\Gamma t}$ na equação $y' = \Gamma y - c$, obtemos

$$y = \frac{2k_B T}{\Gamma m} (1 - e^{-\Gamma t}). \quad (2.15)$$

Lembrando que $y = \frac{d\langle x^2 \rangle}{dt}$, temos

$$\frac{d\langle x^2 \rangle}{dt} = \frac{2k_B T}{\Gamma m} (1 - e^{-\Gamma t})$$

que integrando de 0 a t, resulta na solução da equação (2.13):

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2k_B T}{\Gamma m} \left[t + \frac{1}{\Gamma} (e^{-\Gamma t} - 1) \right]. \quad (2.16)$$

Fazendo uma análise nos limites de tempo, temos os dois casos a seguir:

Se $t \rightarrow \infty$, temos que o deslocamento quadrático médio é proporcional ao tempo

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2}{\Gamma} \frac{k_B T}{m} t = \frac{1}{3\pi\rho\eta} k_B T t$$

onde utilizamos o valor de Γ definido na equação (2.8). Se compararmos a expressão acima à expressão (2.1), obtida por Einstein, verificamos que

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\rho\eta}$$

é o coeficiente de difusão obtido no método de Einstein (primeira versão do teorema de flutuação-dissipação).

Se $t \rightarrow 0$, expandimos a exponencial da equação (2.16) em uma série de Taylor em torno de $t = 0$, obtendo

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2k_B T}{\Gamma m} t + \frac{2k_B T}{\Gamma^2 m} \left[\left(1 - \Gamma t + \frac{\Gamma^2}{2!} t^2 - \frac{\Gamma^3}{3!} t^3 + \dots \right) - 1 \right].$$

Desprezando os termos superiores a t^3 , temos aproximadamente

$$\langle x^2 \rangle = \frac{k_B T}{m} t^2$$

que nos mostra que para tempos curtos, o deslocamento quadrático médio não depende da natureza do fluido (independe de Γ e consequentemente de η), ou seja, a dinâmica em tempos curtos é guiada pelo movimento inercial da partícula (antes de qualquer influência externa), o que é conhecido como regime balístico.

2.3 Equação de Fokker-Planck

Uma equação de transportes no espaço de velocidades

À toda equação de Langevin (equação diferencial estocástica para a velocidade \vec{v}) corresponde uma equação diferencial a derivadas parciais que determina a evolução temporal da distribuição probabilística de velocidades $f(v, t)$. Tal equação diferencial, determinística (não estocástica), é conhecida como a equação de Fokker-Planck e descreve como a distribuição de probabilidades evolui para o equilíbrio (regime assintótico) ou outro estado estacionário. No caso de equilíbrio termodinâmico, a solução assintótica da equação de Fokker-Planck corresponde à distribuição de Maxwell-Boltzmann [40]. Conhecendo a solução para todos os tempos, temos acesso à toda a história da evolução temporal das probabilidades, e podemos analisar assim como o sistema converge para o equilíbrio final ou outro estado estacionário se for o caso. A seguir apresentamos uma dedução da equação de Fokker-Planck.

A probabilidade de encontrar a partícula com velocidade v , no tempo $t + \tau$, satisfaz ([13]) a lei de evolução (o tempo τ é suficientemente pequeno, permitindo assim uma expansão de Taylor e suficientemente grande tal que permita várias colisões)

$$f(v, t + \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(v - \Delta, t) \phi(v - \Delta, \Delta) d\Delta, \quad (2.17)$$

onde $\phi(v - \Delta, \Delta)$ é a densidade de probabilidade de que a partícula de velocidade $v - \Delta$ seja encontrada com uma velocidade Δ . Expandindo $f(v, t + \tau)$ em torno de τ e $f(v - \Delta, t) \phi(v - \Delta, \Delta)$

em torno de Δ , temos:

$$f(v, t + \tau) = f(v, t) + \tau \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\tau^2}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} + \dots \quad (2.18)$$

$$f(v - \Delta, t) \phi(v - \Delta, \Delta) = f(v, t) \phi(v, \Delta) - \Delta \frac{\partial(f\phi)}{\partial v} + \frac{\Delta^2}{2} \frac{\partial^2(f\phi)}{\partial v^2}. \quad (2.19)$$

Tanto τ quanto Δ são considerados grandezas pequenas, tal que podemos desprezar os termos de ordem superior nas equações (2.18) e (2.19). Substituindo as equações (2.18) e (2.19) na equação (2.17) obtemos

$$\begin{aligned} f(v, t) + \tau \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\tau^2}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \left[f(v, t) \phi(v, \Delta) - \Delta \frac{\partial(f\phi)}{\partial v} + \frac{\Delta^2}{2} \frac{\partial^2(f\phi)}{\partial v^2} \right] d\Delta \\ &= f(v, t) \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(v, \Delta) d\Delta - \frac{\partial}{\partial v} \left[f \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta \phi(v, \Delta) d\Delta \right] \\ &\quad + \frac{\partial^2}{\partial v^2} \left[f(v, t) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Delta^2}{2} \phi(v, \Delta) d\Delta \right]. \end{aligned}$$

Considerando que a probabilidade é normalizada e nomeando os termos entre colchetes (denominados respectivamente de primeiro e segundo momento da distribuição ϕ) temos que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi(v, \Delta) d\Delta = 1 \quad (2.20)$$

$$\frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta \phi(v, \Delta) d\Delta = \frac{\langle \Delta(v) \rangle}{\tau} = M_1(v) \quad (2.21)$$

$$\frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Delta^2}{2} \phi(v, \Delta) d\Delta = \frac{\langle \Delta^2(v) \rangle}{2\tau} = M_2(v) \quad (2.22)$$

obtemos a conhecida equação de Fokker-Planck para a distribuição f :

$$\frac{\partial f(v, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial v} [M_1(v) f(v, t)] - \frac{\partial^2}{\partial v^2} [M_2(v) f(v, t)] = 0. \quad (2.23)$$

Na equação (2.23), $M_1(v)$ é chamado termo de arrasto e $M_2(v)$ é chamado termo de difusão (no espaço de fase).

Podemos aplicar a equação (2.23) ao caso do movimento Browniano, usando para isso a expressão de Langevin. Para calcularmos $M_1(v)$, consideramos a equação de Langevin

$$\frac{dv}{dt} = -\Gamma v + A(t), \quad (2.24)$$

onde $A(t) = F(t)/m$, $\Gamma = \lambda/m$ é a constante de dissipação ou amortecimento (*damping*), λ é o coeficiente de atrito e $F(t)$ é a força randômica.

Integrando a equação (2.24) no tempo de t a $t + \tau$, obtemos

$$v(t + \tau) - v(t) = -\Gamma v(t) \tau + \int_t^{t+\tau} A(t') dt'. \quad (2.25)$$

Chamando $\Delta = v(t + \tau) - v(t)$, vemos que a média temporal da equação (2.25) satisfaz a relação

$$\langle v(t + \tau) - v(t) \rangle = \langle \Delta \rangle = -\Gamma v(t) \tau,$$

que substituído na equação (2.21), resulta a expressão para o termo de arrasto

$$M_1(v) = \frac{\langle \Delta(v) \rangle}{\tau} = -\Gamma v.$$

Para calcular $M_2(t)$, podemos usar a equação (2.25) para calcular Δ^2 :

$$\Delta^2 = (\Gamma v \tau)^2 - 2\Gamma v \tau \int_t^{t+\tau} A(t') dt' + G_t^2(\tau), \quad (2.26)$$

onde $G_t(\tau) = \int_t^{t+\tau} A(t') dt'$.

Tomando a média $\langle \Delta^2 \rangle$ na expressão (2.26), observamos que o segundo termo do lado direito da equação se anula, pois estamos assumindo que $\langle A(t') \rangle = 0$. Além disso, como τ é muito pequeno, o termo $(\Gamma v \tau)^2$ pode ser desprezado, resultando apenas na expressão

$$\langle \Delta^2 \rangle = \langle G_t^2(\tau) \rangle \cong \int_t^{t+\tau} \left[\int_{t'}^{t'+\tau} \langle A(t') A(t'') \rangle dt'' \right] dt'.$$

Assumindo que a força randômica $F(t)$, ou ainda, $A(t)$ está correlacionada instantaneamente pela relação $\langle A(t') A(t'') \rangle = 2D\delta(t' - t'')$, então

$$M_2(t) = \frac{\langle \Delta^2(v) \rangle}{2\tau} = D,$$

que é denominado termo de difusão no espaço de velocidades.

O valor de D pode ser obtido integrando a equação (2.24) com um fator integrante $e^{\Gamma t}$

$$v(t) - v(0) e^{-\Gamma t} = e^{-\Gamma t} \int_0^t e^{\Gamma t'} A(t') dt'$$

que, elevado ao quadrado, pode ser rearranjado, e tomado o valor médio obtemos

$$\langle [v(t) - v(0) e^{-\Gamma t}]^2 \rangle = e^{-2\Gamma t} \int_0^t \left[\int_0^{t'} e^{\Gamma(t'+t'')} \langle A(t') A(t'') \rangle dt'' \right] dt'.$$

Usando $\langle A(t') A(t'') \rangle = 2D\delta(t' - t'')$ obtemos

$$\left\langle [v(t) - v(0)e^{-\Gamma t}]^2 \right\rangle = 2e^{-2\Gamma t} D \int_0^t e^{2\Gamma t'} dt' = \frac{D}{\Gamma} (1 - e^{-2\Gamma t}).$$

Tomando $\Gamma t \gg 1$ na expressão acima, verificamos que

$$\langle v(t)^2 \rangle = \frac{D}{\Gamma}$$

e considerando o teorema da equipartição de energia, tal que

$$\frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2}k_B T,$$

observamos que o coeficiente de difusão no espaço de velocidade é dado por $M_2 = D = \Gamma k_B T / m$. Substituindo M_1 e M_2 na equação (2.23), temos

$$\frac{\partial f(v,t)}{\partial t} - \Gamma \frac{\partial}{\partial v} [vf(v,t)] - \frac{\Gamma k_B T}{m} \frac{\partial^2}{\partial v^2} f(v,t) = 0. \quad (2.27)$$

Portanto a equação de Fokker-Planck quando aplicada à equação de Langevin resulta em uma equação de difusão com arrasto, no espaço de velocidades, também conhecida como processo de Ornstein-Uhlenbeck [10].

2.4 Equação de Kramers

A equação de Fokker-Planck no espaço de fase

A seguir introduziremos um problema clássico, estudado pela primeira vez no contexto da equação de Fokker-Planck em 1940 por Kramers, e no qual calculamos a probabilidade por unidade de tempo de que uma partícula escape de um poço potencial passando através de uma barreira. As aplicações para este tipo de problema são inúmeras, como mencionado no capítulo

de introdução, e entre elas figura a cinética química de reações [20], no próprio trabalho original de Kramers, em 1940.

Consideramos um conjunto de partículas com distribuição de probabilidade $f(p, q, t)$ no espaço de fase (espaço $q-p$). A evolução da distribuição de um tempo t a um outro tempo $t+\tau$ é dado por

$$f(p_1, q_1, t + \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(p - \Delta, q, t) \phi(p - \Delta, q, \Delta) d\Delta, \quad (2.28)$$

sendo ϕ análogo ao da seção anterior, entretanto para o espaço de fase. Na ausência de movimento Browniano, o movimento é determinístico e as equações de movimento, em termos das coordenadas generalizadas, são (por simplicidade, adotamos a massa $m = 1$)

$$\begin{aligned} \dot{q} &= p \\ \dot{p} &= \mathcal{F}(q), \end{aligned}$$

onde $\mathcal{F}(q)$ é a força atuando sobre as partículas. Assim a evolução temporal das coordenadas p e q , considerando um tempo pequeno τ , é dada por

$$\begin{aligned} q_1 &= q + p\tau \\ p_1 &= p + \mathcal{F}\tau, \end{aligned} \quad (2.29)$$

onde os pares ordenados (q, p) e (q_1, p_1) estão relacionados aos tempos t e $t+\tau$, respectivamente. Na presença do movimento Browniano, todos os incrementos possíveis em p devem ser considerados com probabilidade $\phi(p - \Delta, q, \Delta)$. Portanto, fazendo uma integração sobre todos os Δ na equação (2.28), usando as expressões (2.29), obtemos

$$f(p + \mathcal{F}\tau, q + p\tau, t + \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(p - \Delta, q, t) \phi(p - \Delta, q, \Delta) d\Delta. \quad (2.30)$$

Através de uma expansão em Taylor dos termos

$$f(p + \mathcal{F}\tau, q + p\tau, t + \tau) = f(p, q, t) + \frac{\partial f}{\partial p} \mathcal{F}\tau + \frac{\partial f}{\partial q} p\tau + \frac{\partial f}{\partial t} \tau + \dots \quad (2.31)$$

$$f(p - \Delta, q, t) \phi(p - \Delta, q, \Delta) = f(p, q, t) \phi(p, q, \Delta) - \frac{\partial(f\phi)}{\partial p} \Delta + \frac{1}{2} \frac{\partial^2(f\phi)}{\partial p^2} \Delta^2 + \dots, \quad (2.32)$$

podemos escrever o lado direito da equação (2.30) como

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} f(p - \Delta, q, t) \phi(p - \Delta, q, \Delta) d\Delta &= f \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(p, q, \Delta) d\Delta - \frac{\partial}{\partial p} \left[f \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta \phi(p, q, \Delta) d\Delta \right] \\ &\quad + \frac{\partial^2}{\partial p^2} \left[f \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Delta^2}{2} \phi(p, q, \Delta) d\Delta \right] \\ &= f(p, q, t) - \frac{\partial}{\partial p} [f(p, q, t) M_1(p, q) \tau] + \frac{\partial^2}{\partial p^2} [f(p, q, t) M_2(p, q) \tau]. \end{aligned} \quad (2.33)$$

Finalmente, substituindo as equações (2.31) e (2.33) na equação (2.30) obtemos

$$\frac{\partial f}{\partial t} + p \frac{\partial f}{\partial q} + \mathcal{F}(q) \frac{\partial f}{\partial p} + \frac{\partial}{\partial p} [f M_1(p, q)] - \frac{\partial^2}{\partial p^2} [f M_2(p, q)] = 0, \quad (2.34)$$

que é conhecida como equação de Klein-Kramers.

Sendo conhecidos $M_1 = -\Gamma v$ e $M_2 = D = \Gamma k_B T/m$, reintroduzindo o valor da massa e denotando $q = x$ e $p = v$, temos

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v \frac{\partial f}{\partial x} + \mathcal{F}(x) \frac{\partial f}{\partial v} - \Gamma \frac{\partial}{\partial v} [fv] - \frac{\Gamma k_B T}{m} \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} = 0. \quad (2.35)$$

que é a equação de Kramers para o modelo Browniano. Esta equação é uma generalização da equação de Fokker-Planck no espaço de fase, necessária no caso de forças externas \mathcal{F} não nulas.

2.5 Equação de Smoluchowski

A equação de Kramers no limite de atrito intenso

Nesta seção deduziremos uma equação de difusão para um *ensemble* de partículas descritas por uma função de distribuição de probabilidade $f(x, t)$, na qual as partículas executam um movimento determinístico em um campo de força, além de seu movimento Browniano característico. A evolução da distribuição, de um tempo t para um outro tempo $t + \tau$, é dada pela equação

$$f(x, t + \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x - \Delta, t) \phi(\Delta) d\Delta. \quad (2.36)$$

Considerando que o potencial externo atuante sobre a partícula Browniana é $V(x)$, a equação de movimento será dada por

$$\ddot{x} + \gamma \dot{x} + V'(x) = F(t), \quad (2.37)$$

em que $F(t)$ é a força randômica e $V'(x) = \frac{dV(x)}{dx}$.

Sob condição de atrito muito intenso (*overdamped*), no qual $\ddot{x} \ll \gamma \dot{x}$, podemos simplificar a equação (2.37) na forma

$$\gamma \dot{x} = -V'(x) + F(t). \quad (2.38)$$

O incremento determinístico em x no tempo τ , que corresponde ao primeiro termo do segundo membro da equação (2.38), pode ser calculado como

$$\frac{\partial x}{\partial t} \tau = -\frac{V'(x)}{\gamma} \tau. \quad (2.39)$$

Expandindo a função f em torno do tempo t , do lado esquerdo da equação (2.36), e em torno de x do lado direito, temos:

$$\begin{aligned} f(x, t) + \left[\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial x} \left(\frac{\partial x}{\partial t} \right) \right] \tau &= \int_{-\infty}^{+\infty} \left[f(x, t) - \frac{\partial f}{\partial x} \Delta + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \Delta^2 \right] \phi(\Delta) d\Delta \\ &= f(x, t) \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(\Delta) d\Delta - \frac{\partial f}{\partial x} \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta \phi(\Delta) d\Delta + \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} \Delta^2 \phi(\Delta) d\Delta. \end{aligned} \quad (2.40)$$

Pode-se mostrar também que

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(\Delta) d\Delta &= 1 \\ \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta \phi(\Delta) d\Delta &= 0 \\ \frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} \Delta^2 \phi(\Delta) d\Delta &= D. \end{aligned} \quad (2.41)$$

Portanto, substituindo a relação (2.39) na expressão (2.40) e usando as integrais em (2.41), obtemos

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[f \left(\frac{V'(x)}{\gamma} \right) \right] + D \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}, \quad (2.42)$$

onde D é o coeficiente de difusão (no espaço de coordenadas) e é dado por $k_B T / \gamma$, como na dedução de Einstein. A equação (2.42) é conhecida como equação de Smoluchowski que pode ser interpretada como uma projeção da equação de Kramers no espaço de coordenadas no regime de atrito intenso.

2.6 Solução da equação de Kramers para uma partícula livre

Quando não há campos externos, a equação de Kramers para o caso tridimensional é dada por (equação (2.35))

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial f}{\partial \vec{x}} - 3\Gamma f - \Gamma \vec{v} \frac{\partial}{\partial \vec{v}} [f] - \frac{\Gamma k_B T}{m} \frac{\partial^2 f}{\partial \vec{v}^2} = 0. \quad (2.43)$$

A solução geral da equação (2.43) pode ser expressa em termos de seis integrais independentes derivadas do sistema Lagrangiano [19]:

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = -\Gamma \vec{v}$$

$$\frac{d\vec{x}}{dt} = \vec{v},$$

cujas soluções são dadas por

$$\vec{I}_1 = \vec{v}e^{\Gamma t}$$

$$\vec{I}_2 = \vec{x} + \frac{\vec{v}}{\Gamma}.$$

Introduzindo novas variáveis definidas por:

$$\begin{aligned}\vec{\varphi} &= (\xi, \eta, \zeta) = \vec{v}e^{\Gamma t} \\ \vec{P} &= (X, Y, Z) = \vec{x} + \frac{\vec{v}}{\Gamma},\end{aligned}\tag{2.44}$$

podemos reescrever a equação (2.43) sob a forma

$$\frac{\partial f}{\partial t} = 3\Gamma f + q \left[e^{2\Gamma t} \nabla_{\vec{\varphi}}^2 f + \frac{2}{\Gamma} e^{\Gamma t} \nabla_{\vec{\varphi}} (\nabla_{\vec{P}} f) + \frac{1}{\Gamma^2} \nabla_{\vec{P}}^2 f \right],\tag{2.45}$$

onde $q = \Gamma k_B T / m$.

Denotando $\chi = f e^{-3\Gamma t}$, podemos simplificar a equação (2.45) para uma forma mais compacta

$$\frac{\partial \chi}{\partial t} = q \left[e^{2\Gamma t} \nabla_{\vec{\varphi}}^2 \chi + \frac{2}{\Gamma} e^{\Gamma t} \nabla_{\vec{\varphi}} (\nabla_{\vec{P}} \chi) + \frac{1}{\Gamma^2} \nabla_{\vec{P}}^2 \chi \right],$$

que em termos das variáveis definidas pelas equações (2.44), se escreve como:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \chi}{\partial t} = & q \left\{ e^{2\Gamma t} \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 \chi}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2 \chi}{\partial \zeta^2} \right) + \frac{2}{\Gamma} e^{\Gamma t} \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial \xi \partial X} + \frac{\partial^2 \chi}{\partial \eta \partial Y} + \frac{\partial^2 \chi}{\partial \zeta \partial Z} \right) + \right. \\ & \left. \frac{1}{\Gamma^2} \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \chi}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 \chi}{\partial Z^2} \right) \right\}\end{aligned}\quad (2.46)$$

A solução para a equação (2.46) foi demonstrada por Chandrasekhar em seu trabalho [19], no qual é citado o seguinte Lema: Sejam $\phi(t)$ e $\psi(t)$ duas funções arbitrárias do tempo. Se temos a equação

$$\frac{\partial \chi}{\partial t} = \phi^2(t) \frac{\partial^2 \chi}{\partial \xi^2} + 2\phi(t)\psi(t) \frac{\partial^2 \chi}{\partial \xi \partial X} + \psi^2(t) \frac{\partial^2 \chi}{\partial X^2}, \quad (2.47)$$

com as condições iniciais $\xi = 0$ e $X = 0$ em $t = 0$, então sua solução possui a forma da Gaussiana

$$\chi = \frac{1}{2\pi\Delta_g^{1/2}} \exp \left(-\frac{a\xi^2 + 2h\xi X + bX^2}{2\Delta_g} \right), \quad (2.48)$$

em que as funções temporais a , b , h e Δ são definidas por

$$a = 2 \int_0^t \psi^2(t) dt,$$

$$b = 2 \int_0^t \phi^2(t) dt,$$

$$h = -2 \int_0^t \phi(t)\psi(t) dt,$$

$$\Delta_g = ab - h^2.$$

Para aplicar tal Lema à equação (2.46), devemos observar que a mesma é separável em pares de variáveis (ξ, X) , (η, Y) e (ζ, Z) , de modo que podemos supor uma solução do tipo:

$$\chi = \chi_1(\xi, X) \chi_2(\eta, Y) \chi_3(\zeta, Z).$$

Cada uma das funções χ_1 , χ_2 e χ_3 satisfaz uma equação da forma da equação (2.47), onde podemos identificar (comparando as equações (2.47) e (2.46)) as funções

$$\phi(t) = q^{1/2} e^{\Gamma t},$$

$$\psi(t) = \frac{q^{1/2}}{\Gamma}.$$

Assim, a solução da equação (2.46), com condições iniciais $\vec{\varphi} = \vec{\varphi}_0$ e $\vec{P} = \vec{P}_0$ em $t = 0$, é

$$\chi = \frac{1}{8\pi^3 \Delta_g^{3/2}} \exp \left(-\frac{a |\vec{\varphi} - \vec{\varphi}_0|^2 + 2h (\vec{\varphi} - \vec{\varphi}_0) (\vec{P} - \vec{P}_0) + b |\vec{P} - \vec{P}_0|^2}{2\Delta_g} \right),$$

onde

$$a = 2 \int_0^t q \Gamma^{-2} dt = 2q \Gamma^{-2} t,$$

$$b = 2 \int_0^t q e^{2\Gamma t} dt = q \Gamma^{-1} (e^{2\Gamma t} - 1),$$

$$h = -2 \int_0^t q \Gamma^{-1} e^{\Gamma t} dt = -2q \Gamma^{-2} (e^{\Gamma t} - 1).$$

Pela equação (2.44) verificamos que

$$\vec{\phi}_0 = \vec{v}_0$$

$$\vec{P}_0 = \vec{x}_0 + \frac{\vec{v}_0}{\Gamma}$$

onde denotamos \vec{x}_0 e \vec{v}_0 , respectivamente, como vetor posição e vetor velocidade da partícula Browniana em $t=0$.

Por fim, a solução fundamental da equação (2.43), que expressa a distribuição de probabilidades para a partícula Browniana, pode ser escrita como

$$f = \frac{e^{3\Gamma t}}{8\pi^3 \Delta_g^{3/2}} \exp \left[-\frac{a |\vec{\phi} - \vec{\phi}_0|^2 + 2h (\vec{\phi} - \vec{\phi}_0) (\vec{P} - \vec{P}_0) + b |\vec{P} - \vec{P}_0|^2}{2\Delta_g} \right],$$

que alternativamente também pode ser expressa sob a forma

$$f = \frac{1}{8\pi^3 (FG - H^2)^{3/2}} \exp \left\{ -\frac{[F |\vec{S}|^2 - 2H \vec{R} \cdot \vec{S} + G |\vec{R}|^2]}{2(FG - H^2)} \right\}. \quad (2.49)$$

Na equação (2.49) definimos

$$FG - H^2 = (ab - h^2) e^{-2\Gamma t} = \Delta_g e^{-2\Gamma t},$$

e usamos a notaçāo

$$\vec{\phi} - \vec{\phi}_0 = e^{\Gamma t} \vec{S},$$

$$\vec{P} - \vec{P}_0 = \vec{R} + \frac{1}{\Gamma} \vec{S},$$

em que

$$\vec{R} = \vec{x} - \vec{x}_0 - \frac{1}{\Gamma} \vec{v}_o (1 - e^{-\Gamma t})$$

$$\vec{S} = \vec{v} - \vec{v}_0 e^{-\Gamma t}$$

$$F = q\Gamma^{-3} (2\Gamma t - 3 + 4e^{-\Gamma t} - e^{-2\Gamma t})$$

$$G = q\Gamma^{-1} (1 - e^{-2\Gamma t})$$

$$H = q\Gamma^{-2} (1 - e^{-\Gamma t})^2$$

No próximo capítulo desenvolvemos a resolução para o caso em que a partícula sente um potencial devido a forças elétrica e magnética (forças mecânicas também podem ser adicionadas, mas não utilizamos neste trabalho).

Capítulo 3

Solução exata da equação de Kramers para uma partícula Browniana carregada, sob ação de campos elétrico e magnético

A resolução analítica da equação de Kramers para uma partícula Browniana, sob ação de campos elétrico e magnético externos, foi sugerida em 1943 por Chandrasekhar [19] mas até aqui ainda não demonstrada. Neste capítulo, desenvolveremos uma resolução exata da equação de Kramers para uma partícula Browniana sob ação de campos elétrico e magnético.

Consideramos a equação de Kramers [20]:

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial P}{\partial \vec{x}} + \frac{\vec{F}}{m} \frac{\partial P}{\partial \vec{v}} = -\frac{1}{m} \frac{\partial (\vec{F}_d P)}{\partial \vec{v}} + \frac{\lambda k_B T_R}{m} \frac{\partial^2 P}{\partial \vec{v}^2}, \quad (3.1)$$

onde o coeficiente de atrito λ é o inverso do tempo de colisão τ , m é a massa da partícula e T_R é a temperatura do reservatório com o qual a partícula mantém contato. A função $P = P(\vec{x}, \vec{v}, t)$ representa a distribuição de probabilidade de encontrar a partícula na posição \vec{x} , com velocidade \vec{v} no tempo t , \vec{F}_d é a força de atrito e \vec{F} denota a soma das forças externas.

Assim, denotaremos $\vec{F}_d = -\lambda \vec{v} m$ como a força dissipativa de Stokes. Definiremos também a velocidade térmica a partir da lei de equipartição da energia:

$$mv_T^2 = k_B T_R,$$

em que consideramos a constante de Boltzmann $k_B \equiv 1$.

Para simplificar a apresentação da equação (3.1), definiremos as novas variáveis adimensionais,

$$t' = \frac{t}{\tau}, \vec{v}' = \frac{\vec{v}}{v_T}, \vec{x}' = \frac{\vec{x}}{l}, v_T = \frac{l}{\tau} = \lambda l, \quad (3.2)$$

onde l é o deslocamento da partícula entre duas colisões sucessivas (caminho livre médio).

Usando a mudança de variáveis dada pelas igualdades em (3.2), podemos reescrever cada termo da equação (3.1), em função das novas variáveis como segue

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\partial P}{\partial t'} \frac{\partial t'}{\partial t} = \frac{1}{\tau} \frac{\partial P}{\partial t'},$$

$$\frac{\partial P}{\partial \vec{x}} = \frac{\partial P}{\partial \vec{x}'} \frac{\partial \vec{x}'}{\partial \vec{x}} = \frac{1}{l} \frac{\partial P}{\partial \vec{x}'},$$

$$\frac{\partial P}{\partial \vec{v}} = \frac{\partial P}{\partial \vec{v}'} \frac{\partial \vec{v}'}{\partial \vec{v}} = \frac{1}{v_T} \frac{\partial P}{\partial \vec{v}'}. \quad (3.3)$$

Mas como $\vec{F}_d = -\lambda \vec{v} m$, reescrivemos o termo dissipativo que aparece na equação (3.1) como

$$-\frac{1}{m} \frac{\partial (\vec{F}_d P)}{\partial \vec{v}} = \lambda \frac{\partial (\vec{v} P)}{\partial \vec{v}},$$

ao passo que em termos das variáveis definidas na equação (3.2), escrevemos

$$\frac{\partial (\lambda \vec{v} P)}{\partial \vec{v}} = \lambda \frac{\partial (\vec{v} P)}{\partial \vec{v}'} \frac{\partial \vec{v}'}{\partial \vec{v}} = \frac{\lambda}{v_T} \frac{\partial (\vec{v} P)}{\partial \vec{v}'}.$$

Entretanto, definimos $\vec{v}' = \frac{\vec{v}}{v_T}$, ou seja, $\vec{v} = \vec{v}' v_T$. O que implica que

$$\lambda \frac{\partial}{\partial \vec{v}} (\vec{v} P) = \frac{\lambda v_T}{v_T} \frac{\partial (\vec{v}' P)}{\partial \vec{v}'},$$

resultando na igualdade

$$\frac{\lambda T_R}{m} \frac{\partial^2 P}{\partial \vec{v}^2} = \lambda \frac{m v_T^2}{m k_B} \frac{\partial^2 P}{\partial \vec{v}^2} = \frac{\lambda v_T^2}{k_B} \frac{\partial^2 P}{\partial \vec{v}^2}.$$

Sabendo que

$$\frac{\partial^2 P}{\partial \vec{v}^2} = \frac{\partial}{\partial \vec{v}} \left(\frac{1}{v_T} \frac{\partial P}{\partial \vec{v}'} \right)$$

e

$$\frac{\partial}{\partial \vec{v}} = \frac{\partial}{\partial \vec{v}'} \frac{\partial \vec{v}'}{\partial \vec{v}} = \frac{1}{v_T} \frac{\partial}{\partial \vec{v}'}$$

então a derivada de segunda ordem em \vec{v} se torna

$$\frac{\partial^2 P}{\partial \vec{v}^2} = \frac{1}{v_T^2} \frac{\partial^2 P}{\partial \vec{v}'^2}.$$

Substituindo as expressões acima na equação (3.1), temos

$$\frac{1}{\tau} \frac{\partial P}{\partial t'} + \frac{v_T \vec{v}'}{l} \frac{\partial P}{\partial \vec{x}'} + \frac{F}{m} \frac{1}{v_T} \frac{\partial P}{\partial \vec{v}'} = \lambda \frac{\partial (\vec{v}' P)}{\partial \vec{v}'} + \frac{\lambda v_T^2}{k_B} \frac{1}{v_T^2} \frac{\partial^2 P}{\partial \vec{v}'^2}. \quad (3.4)$$

Definiremos a força externa como

$$\vec{F} = \vec{F}(\vec{v}, t) = \vec{F}_{mec} + e\vec{E} + \frac{e}{c} \vec{v} \times \vec{B},$$

onde \vec{F}_{mec} denota uma força mecânica, o termo $e\vec{E}$ denota a força elétrica e o termo $(e\vec{v} \times \vec{B})/c$ representa a força magnética. Substituindo a força \vec{F} na equação (3.4), obtemos

$$\frac{1}{\tau} \frac{\partial P}{\partial t'} + \frac{1}{\tau} \vec{v}' \frac{\partial P}{\partial \vec{x}'} + \frac{1}{mv_T} \left(\vec{F}_{mec} + e\vec{E} + \frac{e}{c} \vec{v} \times \vec{B} \right) \frac{\partial P}{\partial \vec{v}'} = \frac{1}{\tau} \frac{\partial (\vec{v}' P)}{\partial \vec{v}'} + \frac{1}{\tau} \frac{\partial^2 P}{\partial \vec{v}'^2}. \quad (3.5)$$

Definiremos agora a aceleração \vec{a} devida às forças elétrica e mecânica, com potencial ϕ associado, e a aceleração \vec{a}_{mag} (devida à força magnética):

1. Temos $\tilde{\vec{a}} = \frac{1}{m} \left(\vec{F}_{mec} + e\vec{E} \right) = -\frac{\partial \phi}{\partial \vec{x}}$ como a aceleração devida à força elétrica e mecânica (com dimensões).

Para tornar $\tilde{\vec{a}}$ adimensional, usamos as variáveis já definidas na equação (3.2): $v_T \vec{a} = \tau \tilde{\vec{a}}$

$$\vec{a} = \frac{\tau}{mv_T} \left(\vec{F}_{mec} + e\vec{E} \right). \quad (3.6)$$

2. Temos $\tilde{\vec{a}}_{mag} = \frac{1}{m} \left(\frac{e}{c} \vec{v} \times \vec{B} \right) = \vec{v} \times \vec{\omega}$ como a aceleração devida à força magnética (com dimensões).

Para tornar $\tilde{\vec{a}}_{mag}$ adimensional reescrevemos sob a forma $\tilde{\vec{a}}_{mag} = \vec{v} \times \vec{\omega}$, onde $\vec{\omega} = e\vec{B}/mc$ (função de \vec{x} e t) é a freqüência de ciclotrônico com dimensões e usamos novamente as

variáveis (3.2): $\vec{v}' = \vec{v}/v_T$ e $\vec{\Omega} = \tau\vec{\omega}$ ou seja,

$$\vec{a}_{mag} = \frac{v_T}{\tau} \vec{v}' \times \vec{\Omega} = \frac{v_T}{\tau} \vec{v}' \times \omega \hat{\omega}, \quad (3.7)$$

onde $\omega = \omega_c \tau$ e $\omega_c = |\vec{\omega}|$.

Substituindo a expressão (3.7) na equação (3.5) temos:

$$\frac{1}{\tau} \frac{\partial P}{\partial t'} + \frac{1}{\tau} \vec{v}' \frac{\partial P}{\partial \vec{x}'} + \left[\frac{\vec{a}}{\tau} + \frac{v_T \vec{v}' \times \omega \hat{\omega}}{\tau} \right] \frac{\partial P}{\partial \vec{v}'} = \frac{1}{\tau} \frac{\partial (\vec{v}' P)}{\partial \vec{v}'} + \frac{1}{\tau} \frac{\partial^2 P}{\partial \vec{v}'^2}. \quad (3.8)$$

Eliminando o índice linha por conveniência e definindo o eixo z como a direção do campo magnético ($\hat{\omega} = \hat{z}$), a equação (3.8) pode ser reescrita como:

$$\frac{1}{\tau} \frac{\partial P}{\partial t} + \frac{1}{\tau} \vec{v} \frac{\partial P}{\partial \vec{x}} + \frac{\vec{a}}{\tau} \frac{\partial P}{\partial \vec{v}} = -\frac{1}{\tau} \vec{v} \times \omega \hat{z} \frac{\partial P}{\partial \vec{v}} + \frac{1}{\tau} \frac{\partial (\vec{v} P)}{\partial \vec{v}} + \frac{1}{\tau} \frac{\partial^2 P}{\partial \vec{v}^2}$$

ou ainda por

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial P}{\partial \vec{x}} + \vec{a} \frac{\partial P}{\partial \vec{v}} = \frac{\partial}{\partial \vec{v}} [\vec{v} + (\omega \hat{z} \times \vec{v})] P + \frac{\partial^2 P}{\partial \vec{v}^2}, \quad (3.9)$$

que é a equação (3.1) em termos das variáveis adimensionais.

Doravante todas as variáveis são adimensionais, exceto quando o contrário estiver explícito.

Com a mudança de variáveis, o fator λ foi absorvido pelas variáveis renormalizadas. Podemos reescrever o termo entre parênteses, na equação anterior, de tal forma a definir um novo Λ que encerra o termo dissipativo tipo Stokes e o termo relativo ao campo magnético [21]. Explicitando o termo entre parêntesis na equação acima, temos:

$$\omega \hat{z} \times \vec{v} = -\omega v_y \hat{x} + \omega v_x \hat{y} = \omega (-v_y \hat{x} + v_x \hat{y}).$$

Dessa forma, o termo entre colchetes na equação (3.9) pode então ser renomeado como:

$$\Lambda \vec{v} = \vec{v} + \omega \hat{z} \times \vec{v} = (v_x - \omega v_y) \hat{x} + (v_y + \omega v_x) \hat{y} + v_z \hat{z}.$$

No caso de campo magnético nulo, temos $\Lambda = I$ (matriz identidade) na forma adimensional e $\Lambda = \lambda I$ na forma dimensional.

Podemos expressar $\Lambda \vec{v}$ na forma matricial como:

$$\begin{bmatrix} 1 & -\omega & 0 \\ \omega & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{bmatrix} = \Lambda \vec{v} = \vec{v} + \vec{\Omega} \times \vec{v}.$$

No artigo publicado ([1]), utilizamos uma notação mais compacta (ref. [41]), definida por

$$|x\rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad |y\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad |z\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix},$$

além dos projetores (tensoriais)

$$\hat{e}_1 = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = |z\rangle \langle z|$$

$$\hat{e}_2 = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} = |x\rangle\langle x| + |y\rangle\langle y|$$

$$\hat{e}_3 = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} = |x\rangle\langle y| - |y\rangle\langle x|.$$

Portanto, podemos expressar $\Lambda\vec{v}$ também sob a forma:

$$\Lambda\vec{v} = (\hat{e} - \omega\hat{e}_3)\vec{v},$$

onde $\hat{e} = \hat{e}_1 + \hat{e}_2$, como utilizado no artigo.

Por fim, a forma compacta da equação de Kramers é dada por

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \vec{v}\frac{\partial P}{\partial \vec{x}} + \vec{a}\frac{\partial P}{\partial \vec{v}} = \frac{\partial}{\partial \vec{v}}(\Lambda\vec{v}P) + \frac{\partial^2 P}{\partial \vec{v}^2}. \quad (3.10)$$

A equação (3.10) foi resolvida por Chandrasekhar ([19]) para o caso particular em que Λ é a matriz identidade e $\vec{a} = 0$ (sem campos externos) [19]. A resolução para o caso geral foi apenas sugerida na mesma referência.

O caso em que $\vec{a} = 0$ e o campo magnético está presente, foi resolvido por Czopnik e Garbaczewski [21]. O procedimento adotado em seu artigo é brevemente resumido a seguir.

Considerando a presença de um campo magnético externo, a equação (3.10) apresenta uma matriz $\Lambda \neq I$ (como tratado na equação de Kramers resolvida no Capítulo 2, seção 2.6). Assim, o processo de resolução deve ser refeito, uma vez que não podemos usar a solução obtida por Chandrasekhar.

O modelo que considera o atrito linear (no caso da equação de Langevin para a partícula

livre) pode ser adotado ao caso da difusão de partículas na presença de um campo magnético constante que atua sobre as partículas via força de Lorentz. A equação (dimensional) de Langevin para o movimento é expressa como

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = -\lambda\vec{v} + \frac{e}{mc}\vec{v} \times \vec{B} + \vec{A}(t) \quad (3.11)$$

onde e é a carga elétrica da partícula de massa m .

Para simplificar, assumiremos um campo magnético constante na direção \hat{z} , tal que $\vec{B} = (0, 0, B)$. Desta forma, a equação (3.11) pode ser reescrita como:

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = -\Lambda\vec{v} + \vec{A}(t), \quad (3.12)$$

onde a matriz Λ possui a forma

$$\Lambda = \begin{bmatrix} \lambda & -\omega_c & 0 \\ \omega_c & \lambda & 0 \\ 0 & 0 & \lambda \end{bmatrix}. \quad (3.13)$$

A solução para a equação (3.12) pode ser obtida formalmente e expressa como

$$\vec{v}(t) - e^{-\Lambda t}\vec{v}_0 = \int_0^t e^{-\Lambda(t-s)}\vec{A}(s) ds. \quad (3.14)$$

Chamaremos o lado esquerdo da igualdade na equação (3.14) de \vec{S} , assim como realizado na referência [21]. Desta forma temos

$$\vec{S} = \vec{v}(t) - e^{-\Lambda t}\vec{v}_0 = \int_0^t \psi(s)\vec{A}(s) ds, \quad (3.15)$$

onde $\psi(s) = e^{-\Lambda(t-s)}$.

Ora, as propriedades estatísticas de \vec{S} são idênticas àquelas do segundo membro da equação (3.14), assim o problema de deduzir a expressão para a densidade de probabilidade $P(\vec{v}, t|\vec{v}_0)$ é equivalente ao de deduzir a distribuição de probabilidade para o vetor randômico \vec{S} . No Apêndice A apresentamos as justificativas para os resultados mostrados a seguir.

A distribuição probabilística de velocidades de \vec{S} , com condição inicial $\vec{v}(t=0) = \vec{v}_0$, é uma gaussiana com média zero, cuja variância é igual a

$$\sigma^2 = 2D \int_0^t e^{-2\lambda(t-s)} ds = \frac{k_B T}{m} (1 - e^{-2\lambda t}) \quad (3.16)$$

e é dada por

$$P(\vec{v}, t|\vec{v}_0) = \frac{1}{[2\pi \frac{k_B T}{m} (1 - e^{-2\lambda t})]^{3/2}} \exp\left(-\frac{|\vec{v} - e^{-\Lambda t} \vec{v}_0|^2}{2\frac{k_B T}{m} (1 - e^{-2\lambda t})}\right). \quad (3.17)$$

Passemos a um procedimento análogo, só que agora para o processo espacial, em que definimos o deslocamento espacial sob a forma

$$\vec{x} - \vec{x}_0 = \int_0^t \vec{v}(t') dt'.$$

Usando $\vec{v}(t)$ como dado na equação (3.14), temos que

$$\vec{v}(t) = e^{-\Lambda t} \vec{v}_0 + \int_0^t e^{-\Lambda(t-s)} \vec{A}(s) ds \quad (3.18)$$

Quando integramos a equação (3.18) no tempo, resulta

$$\vec{x} - \vec{x}_0 - \Lambda^{-1} (1 - e^{-\Lambda t}) \vec{v}_0 = \int_0^t \Lambda^{-1} (1 - e^{\Lambda(s-t)}) \vec{A}(s) ds$$

ou, usando a notação $\Omega \equiv \Lambda^{-1} (1 - e^{-\Lambda t})$ e $\phi(s) \equiv \Lambda^{-1} (1 - e^{\Lambda(s-t)})$, obtemos

$$\vec{R} = \vec{x} - \vec{x}_0 - \Omega \vec{v}_0 = \int_0^t \phi(s) \vec{A}(s) ds. \quad (3.19)$$

Como temos $\vec{B} = B\hat{z}$, a simetria cilíndrica nos permite considerar separadamente os processos no plano xy e na direção do eixo z. Assim, para o processo planar, temos

$$e^{-\Lambda t} = e^{-\lambda t} \begin{pmatrix} \cos(\omega_c t) & \sin(\omega_c t) \\ -\sin(\omega_c t) & \cos(\omega_c t) \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad \Lambda^{-1} = \frac{1}{\lambda^2 + \omega_c^2} \begin{pmatrix} \lambda & \omega_c \\ -\omega_c & \lambda \end{pmatrix}$$

que ainda estão com dimensões.

Finalmente, como no caso do espaço de velocidades, podemos obter (ver equação (5.6) do Apêndice A) a distribuição de probabilidade (dimensional) do vetor randômico (planar) \vec{R} , a saber

$$P(\vec{x}, t | \vec{x}_0, t_0 = 0, \vec{v}_0) = \frac{1}{4\pi \frac{k_B T}{m} \frac{\lambda}{\lambda^2 + \omega_c^2} (t + \theta)} \exp \left(-\frac{|x - x_0 - \Omega v_0|^2}{4 \frac{k_B T}{m} \frac{\lambda}{\lambda^2 + \omega_c^2} (t + \theta)} \right), \quad (3.20)$$

onde

$$\theta = \frac{1}{2\lambda} (1 - e^{-2\lambda(t-s)}) - \frac{2}{\lambda^2 + \omega_c^2} \{ \lambda + e^{-\lambda t} [-\lambda \cos(\omega_c t) + \omega_c \sin(\omega_c t)] \}.$$

Dado que os vetores \vec{S} e \vec{R} têm distribuição gaussiana com média zero, temos que a distribuição de probabilidade conjunta $W(\vec{S}, \vec{R})$ é determinada pela matriz de variâncias e covariâncias: $C = (c_{ij}) = (\langle x_i x_j \rangle)$, com $x = (S_1, S_2, R_1, R_2)$. Em função de \vec{S} e \vec{R} , a matriz de covariâncias é dada por

$$C = \begin{pmatrix} \langle S_1S_1 \rangle & \langle S_1S_2 \rangle & \langle S_1R_1 \rangle & \langle S_1R_2 \rangle \\ \langle S_2S_1 \rangle & \langle S_2S_2 \rangle & \langle S_2R_1 \rangle & \langle S_2R_2 \rangle \\ \langle R_1S_1 \rangle & \langle R_1S_2 \rangle & \langle R_1R_1 \rangle & \langle R_1R_2 \rangle \\ \langle R_2S_1 \rangle & \langle R_2S_2 \rangle & \langle R_2R_1 \rangle & \langle R_2R_2 \rangle \end{pmatrix}, \quad (3.21)$$

enquanto a distribuição (planar) de probabilidades de \vec{S} e \vec{R} é dada por

$$W_2(\vec{S}, \vec{R}) = W(\vec{x}) = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{1}{\det C} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{1}{2} \sum_{ij} C_{ij}^{-1} x_i x_j \right), \quad (3.22)$$

onde C_{ij}^{-1} denota as componentes da matriz inversa.

Para obter as matrizes C e C^{-1} explicitamente, precisamos calcular os valores esperados que aparecem na matriz (3.21). Definindo cada um destes valores esperados (calculados no Apêndice A, da equação (5.7) até a equação (5.10)) como g, f, h e k , temos:

$$C = \begin{pmatrix} g & 0 & h & -k \\ 0 & g & k & h \\ h & k & f & 0 \\ -k & h & 0 & f \end{pmatrix} \quad e \quad C^{-1} = \frac{1}{\det C} (fg - h^2 - k^2) \begin{pmatrix} f & 0 & -h & k \\ 0 & f & -k & -h \\ -h & -k & g & 0 \\ k & -h & 0 & g \end{pmatrix}.$$

A probabilidade definida pela equação (3.22) pode ser reescrita como:

$$W_2(\vec{S}, \vec{R}) = \frac{1}{4\pi^2 (fg - h^2 - k^2)} \exp \left(-\frac{\left[f |\vec{S}|^2 + g |\vec{R}|^2 - 2h \vec{S} \cdot \vec{R} + 2k (\vec{S} \times \vec{R}) \right]}{2(fg - h^2 - k^2)} \right), \quad (3.23)$$

com dimensões para o plano XY e onde \vec{S} e \vec{R} são dados pelas equações (3.15) e (3.19), respec-

tivamente.

A solução na direção z é a mesma obtida por Chandrasekhar (mostrada no Capítulo 2, equação (2.49)), quando particularizamos para uma dimensão apenas, ou seja,

$$W_1(z, v, t) = W_1(S, R) = \left[\frac{1}{4\pi^2(FG - H^2)} \right]^{1/2} \exp \left\{ -\frac{GR^2 - 2HRS + FS^2}{2(FG - H^2)} \right\}, \quad (3.24)$$

onde $R = z - v_0(1 - e^{-\lambda t})\lambda^{-1}$, $S = v - v_0e^{-\lambda t}$, $F = (D/\lambda)(2\lambda t - 3 + 4e^{-\lambda t} - e^{-2\lambda t})$, $G = D\lambda(1 - e^{-2\lambda t})$ e $H = D(1 - e^{-\lambda t})^2$.

Desta forma, a distribuição de probabilidades resultante será

$$W = W_2(\vec{S}, \vec{R}) W_1(S, R),$$

onde $W_2(\vec{S}, \vec{R})$ é dada pela equação (3.23) e $W_1(S, R)$ é dada pela equação (3.24).

Supondo agora que partimos da equação (3.10), ou seja, que o termo relativo ao campo elétrico foi adicionado ao nosso sistema, temos uma equação cuja forma foi utilizada por Ferrari [22], para o caso em que Λ é a matriz identidade (dissipação devida ao atrito com o fluido apenas). Sendo assim, como foi sugerido no artigo de Ferrari, introduzimos as novas variáveis:

$$\begin{cases} \vec{R} = \vec{x} - \int_0^t \langle \vec{v} \rangle_{t'} dt' \\ \vec{V} = \frac{d\vec{R}}{dt} = \frac{d\vec{x}}{dt} - \langle \vec{v} \rangle_t = \vec{v} - \langle \vec{v} \rangle_t, \end{cases} \quad (3.25)$$

onde $\langle \vec{v} \rangle_t$ é a velocidade média (no tempo t) da partícula Browniana, que é dada pela solução da equação

$$\frac{d\langle \vec{v} \rangle_t}{dt} - \vec{a} + \Lambda \langle \vec{v} \rangle_t = 0. \quad (3.26)$$

Portanto

$$\langle \vec{v} \rangle_t = \frac{1}{\Lambda} (1 - e^{-\Lambda t}) \vec{a} + e^{-\Lambda t} \vec{v}_0, \quad (3.27)$$

e sua integral temporal é dada por

$$\int_0^t \langle \vec{v} \rangle_{t'} dt' = \frac{1}{\Lambda} \left[t - \frac{1}{\Lambda} (1 - e^{-\Lambda t}) \right] \vec{a} + \frac{1}{\Lambda} (1 - e^{-\Lambda t}) \vec{v}_0, \quad (3.28)$$

onde \vec{a} é a aceleração devida a um campo elétrico constante no tempo e uniforme no espaço.

Passando a equação (3.10) para o espaço (\vec{R}, \vec{V}) , utilizando (3.25), temos que se $P^*(\vec{R}(t), \vec{V}(t), t)$ é a função de distribuição no espaço (\vec{R}, \vec{V}) , no tempo t , então

$$P(\vec{x}, \vec{v}, t) d\vec{x}d\vec{v} = P^*(\vec{R}(t), \vec{V}(t), t) d\vec{R}d\vec{V} \left| J(\vec{R}, \vec{V}) \right|,$$

onde o jacobiano $|J(\vec{R}, \vec{V})|$ é dado por

$$\left| J(\vec{R}, \vec{V}) \right| = \begin{vmatrix} \frac{\partial \vec{R}}{\partial \vec{x}} & \frac{\partial \vec{R}}{\partial \vec{v}} \\ \frac{\partial \vec{V}}{\partial \vec{x}} & \frac{\partial \vec{V}}{\partial \vec{v}} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = 1.$$

Temos portanto que

$$P(\vec{x}, \vec{v}, t) = P^*(\vec{R}(t), \vec{V}(t), t) = P^*\left(\vec{x} - \int_0^t \langle \vec{v} \rangle_{t'} dt', \vec{v} - \langle \vec{v} \rangle_t, t\right).$$

Passando a derivada temporal da equação (3.10) para o espaço (\vec{R}, \vec{V}) , notamos que

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \left(\frac{\partial P^*}{\partial t} \right)_{\vec{x}, \vec{v}} = \frac{\partial P^*}{\partial \vec{R}} \frac{\partial \vec{R}}{\partial t} + \frac{\partial P^*}{\partial \vec{V}} \frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + \frac{\partial P^*}{\partial t} = -\langle \vec{v} \rangle_t \frac{\partial P^*}{\partial \vec{R}} - \frac{d \langle \vec{v} \rangle_t}{dt} \frac{\partial P^*}{\partial \vec{V}} + \frac{\partial P^*}{\partial t}.$$

Se lembarmos das novas variáveis definidas na expressão (3.25), segue que:

$$\frac{\partial}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial R_i}, \frac{\partial}{\partial v_i} = \frac{\partial}{\partial V_i}, \frac{\partial^2}{\partial v_i^2} = \frac{\partial^2}{\partial V_i^2} \quad (i = 1, 2, 3)$$

Portanto, podemos reescrever a equação (3.10) no espaço (\vec{R}, \vec{V}) como segue:

$$-\langle \vec{v} \rangle_t \frac{\partial P^*}{\partial \vec{R}} - \frac{d \langle \vec{v} \rangle_t}{dt} \frac{\partial P^*}{\partial \vec{V}} + \frac{\partial P^*}{\partial t} + (\vec{V} + \langle \vec{v} \rangle_t) \frac{\partial P^*}{\partial \vec{R}} + \vec{a} \frac{\partial P^*}{\partial \vec{V}} = \frac{\partial}{\partial \vec{V}} \Lambda (\vec{V} + \langle \vec{v} \rangle_t) P^* + \frac{\partial^2 P^*}{\partial \vec{V}^2},$$

ou ainda,

$$\frac{\partial P^*}{\partial t} + \vec{V} \frac{\partial P^*}{\partial \vec{R}} = \left(\frac{d \langle \vec{v} \rangle_t}{dt} - \vec{a} + \Lambda \langle \vec{v} \rangle_t \right) \frac{\partial}{\partial \vec{V}} P^* + \frac{\partial \vec{V} \Lambda P^*}{\partial \vec{V}} + \frac{\partial^2 P^*}{\partial \vec{V}^2}. \quad (3.29)$$

Notamos que a equação acima tem a mesma forma da solução obtida por Chandrasekhar para o caso sem campos externos [19], desde que

$$\frac{d \langle \vec{v} \rangle_t}{dt} - \vec{a} + \Lambda \langle \vec{v} \rangle_t = 0,$$

o que reduz a equação (3.29) à forma

$$\frac{\partial P^*}{\partial t} + \vec{V} \frac{\partial P^*}{\partial \vec{R}} = \Lambda \frac{\partial \vec{V} P^*}{\partial \vec{V}} + \frac{\partial^2 P^*}{\partial \vec{V}^2}. \quad (3.30)$$

Portanto a equação (3.10) (com campo elétrico não nulo) foi reduzida à forma da equação de Fokker-Planck (no espaço (\vec{R}, \vec{V})) para o caso livre de campos externos, cuja solução foi obtida por Chandrasekhar (ref. [19]) em 1943:

$$P^* (\vec{R}, \vec{V}, t | \vec{R}_0, \vec{V}_0) = \frac{n_{tot}}{8\pi^3 (FG - H^2)^{3/2}} \exp \left\{ \frac{-G |\vec{R} - \vec{R}_0|^2 - 2H (\vec{R} - \vec{R}_0) \vec{V} + F |\vec{V}|^2}{2(FG - H^2)} \right\}, \quad (3.31)$$

onde

$$F \equiv \frac{k_B T}{m \Lambda^2} (2\Lambda t - 3 + 4e^{-\Lambda t} - e^{-2\Lambda t}) \quad (3.32)$$

$$G \equiv \frac{k_B T}{m} (1 - e^{-2\Lambda t}) \quad (3.33)$$

$$H \equiv \frac{k_B T}{m \Lambda} (1 - e^{-\Lambda t})^2. \quad (3.34)$$

Aqui, Λ é um escalar e vemos que para o caso em que apenas o campo elétrico está ligado, a única diferença com relação à solução para ausência de campos (obtida por Chandrasekhar) é com relação às variáveis, ou seja, considerar a presença de campo elétrico no sistema é equivalente à trocar as variáveis (\vec{x}, \vec{v}) pelas novas variáveis (\vec{R}, \vec{V}) , mantendo, entretanto, o formato da solução de Chandrasekhar. Porém, como estamos interessados na resolução do problema incluindo também o campo magnético, devemos utilizar a solução obtida por Czopnik [21] (equação (3.23), anteriormente demonstrada e que conserva as mesmas variáveis que a resolução de Chandrasekhar) entretanto com as novas variáveis (\vec{R}, \vec{V}) sugeridas por Ferrari [22] e agora considerando o Λ como a matriz adimensional dada por

$$\Lambda = \begin{bmatrix} 1 & -\omega & 0 \\ \omega & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (3.35)$$

Todavia, como Λ não é diagonal, devemos primeiramente diagonalizá-la e para isto consideraremos a relação $\Lambda = SDS^{-1}$ (onde D é a matriz diagonal de Λ e S é uma matriz de transformação a determinar). Se $\Lambda = SDS^{-1}$, então $D = S^{-1}\Lambda S$. Precisamos, portanto, dos autovalores da matriz Λ que podem ser obtidos da equação $\text{Det}(\Lambda - I\epsilon) = 0$ (a matriz diagonal D é composta pelos autovalores na diagonal principal), onde ϵ são os autovalores a serem

determinados. Partindo da equação

$$\text{Det}(\Lambda - I\epsilon) = \begin{vmatrix} (1-\epsilon) & -\omega & 0 \\ \omega & (1-\epsilon) & 0 \\ 0 & 0 & (1-\epsilon) \end{vmatrix} = 0,$$

verificamos que os autovalores são da forma $\epsilon_1 = 1 + i\omega$, $\epsilon_2 = 1 - i\omega$ e $\epsilon_3 = 1$, de modo que a matriz diagonal de Λ é

$$D = \begin{bmatrix} 1 + i\omega & 0 & 0 \\ 0 & 1 - i\omega & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

Os autovetores, do tipo $\vec{u} = (a, b, c)$, são obtidos fazendo $\Lambda\vec{u} = \epsilon\vec{u}$, ou ainda $(\Lambda - I\epsilon)\vec{u} = 0$ para cada autovalor ϵ , portanto, para ϵ_1 obtemos $\vec{u}_1 = (a, -ia, 0)$, para ϵ_2 , $\vec{u}_2 = (a, ia, 0)$ e para ϵ_3 , $\vec{u}_3 = (0, 0, 1)$. Determinados os dois autovetores, as colunas da matriz S são compostas pelos autovetores na forma

$$S = \begin{bmatrix} a & a & 0 \\ -ia & ia & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix},$$

cuja inversa é dada por

$$S^{-1} = \begin{bmatrix} a & ia & 0 \\ a & -ia & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

Para obter um valor para o parâmetro arbitrário a , podemos usar a relação $D = S^{-1}\Lambda S$, de forma que, resolvendo o sistema, chegamos aos valores $a = \pm\frac{1}{\sqrt{2}}$ e $b = \mp\frac{i}{\sqrt{2}}$, que resulta na

matriz

$$S = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ -\frac{i}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

Uma vez obtida a matriz S, podemos reescrever \vec{R} e \vec{V} em função de Λ para ter expressa a solução da equação (3.10) completamente (ou seja, com todos os campos externos).

Na referência [22] são definidas as novas variáveis (equações (3.25))

$$\vec{V} \equiv \vec{v} - \langle \vec{v} \rangle_t = \frac{d\vec{R}}{dt} \quad (3.36)$$

$$\vec{R} \equiv \vec{x} - \int_0^t \langle \vec{v} \rangle_{t'} dt' \quad (3.37)$$

tal que

$$\vec{R}(\vec{x}, 0) = \vec{x}$$

$$\vec{R}_0 \equiv \vec{R}(\vec{x}_0, 0) = \vec{x}_0$$

$$\vec{V}(\vec{v}, 0) = \vec{v} - \langle \vec{v} \rangle_0 = \vec{v} - \vec{v}_0$$

onde, para um campo \vec{E} constante no tempo e uniforme no espaço, temos

$$\langle \vec{v} \rangle_t = \Lambda^{-1} (1 - e^{-\Lambda t}) \vec{a} + e^{-\Lambda t} \vec{v}_0 \quad (3.38)$$

que é a solução da equação (3.26). Além disso, no espaço (\vec{R}, \vec{V}) , temos que a condição inicial

$$\text{é } P(\vec{R}, \vec{V}, 0) = n_{tot} \delta(\vec{R} - \vec{R}_0) \delta(\vec{V}).$$

Para expressar a equação (3.23) em função de Λ , precisamos escrever as novas variáveis em função de Λ :

1. Variável $\vec{R} = \vec{x} - \int_0^t \langle \vec{v} \rangle_{t'} dt'$:

A expressão para a integral que aparece em \vec{R} é dada pela equação (3.28)

$$\int_0^t \langle \vec{v} \rangle_{t'} dt' = \Lambda^{-1} [t - \Lambda^{-1} (1 - e^{-\Lambda t})] \vec{a} + \Lambda^{-1} (1 - e^{-\Lambda t}) \vec{v}_0$$

de forma que \vec{R} pode ser reescrito como

$$\vec{R} = \vec{x} - M \vec{a} t + M^2 (1 - \Theta) \vec{a} - M (1 - \Theta) \vec{v}_0.$$

onde $M = \Lambda^{-1}$, $\Theta = e^{-\Lambda t}$ e \vec{a} é a aceleração conservativa (com potencial associado ϕ) dada pela equação (3.6). Portanto, é em \vec{a} que aparece o campo elétrico externo (a contribuição magnética aparece em Λ).

2. Variável $\vec{V} = \vec{v} - \langle \vec{v} \rangle_t = \frac{d\vec{R}}{dt}$:

Notamos que

$$\frac{d\vec{R}}{dt} = \frac{d\vec{x}}{dt} + \frac{d}{dt} \left(M \frac{d\phi}{d\vec{x}} t \right) - \frac{d}{dt} \left[M (1 - \Theta) \left(M \frac{d\phi}{d\vec{x}} + \vec{v}_0 \right) \right]$$

$$\frac{d\vec{R}}{dt} = \vec{v} + M \frac{d\phi}{d\vec{x}} + M^2 \frac{d\phi}{d\vec{x}} \frac{d\Theta}{dt} - M \frac{d\vec{v}_0}{dt} + M \frac{d\Theta \vec{v}_0}{dt}$$

$$\frac{d\vec{R}}{dt} = \vec{v} + M \frac{d\phi}{d\vec{x}} + M^2 \frac{d\phi}{d\vec{x}} (-\Lambda e^{-\Lambda t}) + M \vec{v}_0 (-\Lambda e^{-\Lambda t}).$$

Como $M = \Lambda^{-1}$ e $M\Lambda = I$, temos que

$$\frac{d\vec{R}}{dt} = \vec{v} + M \frac{d\phi}{d\vec{x}} - M \frac{d\phi}{d\vec{x}} e^{-\Lambda t} - \vec{v}_0 e^{-\Lambda t}$$

$$\frac{d\vec{R}}{dt} = \vec{V} = \vec{v} - M(1 - \Theta) \vec{a} - \Theta \vec{v}_0,$$

onde \vec{a} é dada pela equação (3.6).

Por fim, obtidos \vec{R} e \vec{V} , podemos substituir na solução (equação (3.23)) e obter a solução geral explícita para o sistema no plano. Entretanto, como nos resultados estão presentes as grandezas Λ e $e^{-\Lambda t}$, também precisamos obter uma expressão para $e^{-\Lambda t}$.

Para este propósito, consideramos a expressão válida para qualquer função ϕ :

$$\phi(\Lambda) = S\phi(D)S^{-1} \quad (3.39)$$

que quando aplicada ao caso $\phi(\Lambda) = e^{-\Lambda t} = S\phi(D)S^{-1}$:

$$\phi(\Lambda) = \begin{bmatrix} \frac{1}{2}(e^{-\epsilon_1 t} + e^{-\epsilon_2 t}) & \frac{i}{2}(e^{-\epsilon_1 t} - e^{-\epsilon_2 t}) & 0 \\ -\frac{i}{2}(e^{-\epsilon_1 t} - e^{-\epsilon_2 t}) & \frac{1}{2}(e^{-\epsilon_1 t} + e^{-\epsilon_2 t}) & 0 \\ 0 & 0 & e^{-\epsilon_3 t} \end{bmatrix}$$

$$e^{-\Lambda t} = \Theta = \begin{bmatrix} e^{-t} \cos(\omega t) & e^{-t} \sin(\omega t) & 0 \\ -e^{-t} \sin(\omega t) & e^{-t} \cos(\omega t) & 0 \\ 0 & 0 & e^{-t} \end{bmatrix} = e^{-t} \begin{bmatrix} \cos(\omega t) & \sin(\omega t) & 0 \\ -\sin(\omega t) & \cos(\omega t) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (3.40)$$

Utilizando as relações para \hat{e}_1 , \hat{e}_2 e \hat{e}_3 , podemos reescrever as equações (3.32), (3.33) e (3.34):

$$F(\Lambda) = \frac{[F(\lambda_1) + F(\lambda_2)]}{2} \hat{e}_2 + \frac{i[F(\lambda_1) - F(\lambda_2)]}{2} \hat{e}_3 + F(\lambda_3) \hat{e}_1$$

$$G(\Lambda) = \frac{[G(\lambda_1) + G(\lambda_2)]}{2} \hat{e}_2 + \frac{i[G(\lambda_1) - G(\lambda_2)]}{2} \hat{e}_3 + G(\lambda_3) \hat{e}_1$$

$$H(\Lambda) = \frac{[H(\lambda_1) + H(\lambda_2)]}{2} \hat{e}_2 + \frac{i[H(\lambda_1) - H(\lambda_2)]}{2} \hat{e}_3 + H(\lambda_3) \hat{e}_1.$$

Da mesma forma, $e^{-\Lambda t} = \Theta = e^{-t} [\cos(\omega t) \hat{e}_2 + \sin(\omega t) \hat{e}_3 + \hat{e}_1]$.

Uma outra grandeza necessária para os cálculos, é Λ^{-1} . Assim podemos calculá-la como segue:

$$\Lambda \Lambda^{-1} = I = \begin{bmatrix} 1 & -\omega & 0 \\ \omega & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (3.41)$$

Resolvendo a equação (3.41), obtemos

$$\Lambda^{-1} = M = \frac{1}{1 + \omega^2} \begin{bmatrix} 1 & \omega & 0 \\ -\omega & 1 & 0 \\ 0 & 0 & (1 + \omega^2) \end{bmatrix} = \hat{e}_1 + \alpha(\hat{e}_2 + \omega \hat{e}_3), \quad (3.42)$$

onde definimos

$$\alpha = \frac{1}{1 + \omega^2}.$$

Finalmente, podemos escrever a solução fundamental, denotada por P_F , como aquela que satisfaaz a condição inicial

$$P(\vec{x}, \vec{v}, t = 0 | \vec{x}_0, \vec{v}_0) = \delta(\vec{x} - \vec{x}_0) \delta(\vec{v} - \vec{v}_0)$$

e as condições de fronteira $P_F(\vec{x}, \vec{v}, t) \rightarrow 0$ nos limites $|\{\vec{x}\}| |\{\vec{v}\}| \rightarrow \infty$, dada por

$$P_F(\vec{x}, \vec{v}, t | \vec{x}_0, \vec{v}_0) = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^3 \frac{1}{\Delta \sqrt{\Delta^*}} \exp \left(-\frac{1}{2} \Phi \right), \quad (3.43)$$

onde

$$\Phi = \Phi_d - \Phi_s - \Phi_a$$

e

$$\Phi_d = \vec{V}^\dagger A_v \vec{V} + \vec{R}^\dagger A_r \vec{R}$$

$$\Phi_s = \vec{V}^\dagger A_m \vec{R} + \vec{R}^\dagger A_m \vec{V}$$

$$\Phi_a = 2Q^\dagger (\vec{R} \times \vec{V}).$$

Os tensores que aparecem nas expressões acima são da forma

$$A_\alpha = \frac{a_\alpha}{\Delta} \hat{e}_2 + \frac{a_\alpha^*}{\Delta^*} \hat{e}_1$$

$$Q = \frac{k}{\Delta} \hat{\omega},$$

onde temos que os a_α , k e Δ são dados por

$$a_r = g = 1 - b_e^2$$

$$a_m = h = \alpha (1 - 2b_e b_c + b_e^2)$$

$$a_v = f = \alpha \{a_r + 2t - 4\alpha [1 + b_e (\omega b_s - b_c)]\}$$

$$k = \alpha (2b_e b_s - \omega a_r)$$

$$\Delta = a_v a_r - a_m^2 - k^2,$$

com $b_e = \exp(-t)$, $b_c = \cos(\omega t)$ e $b_s = \sin(\omega t)$.

Os termos g , h , f e k são elementos da matriz (3.21), calculados no Apêndice A (equações (5.7) a (5.10)) e os termos nos quais aparece * foram calculados considerando campo magnético nulo ($\omega = 0$).

Lembrando que os vetores $\vec{R} = (r_1, r_2, r_3)$ e $\vec{V} = (v_1, v_2, v_3)$ têm componentes dadas pelas novas variáveis obtidas

$$\vec{R} = \vec{x} - M \vec{a} t + M^2 (1 - \Theta) \vec{a} - M (1 - \Theta) \vec{v}_0 - \vec{x}_0 \quad (3.44)$$

$$\vec{V} = \vec{v} - M (1 - \Theta) \vec{a} - \Theta \vec{v}_0, \quad (3.45)$$

podemos expressar a solução geral, com condição inicial dada $P_0(\vec{x}_0, \vec{v}_0)$ e condições de fronteira $P(\vec{x}, \vec{v}, t) \rightarrow 0$ nos limites $|\{\vec{x}\}| |\{\vec{v}\}| \rightarrow \infty$:

$$P(\vec{x}, \vec{v}, t) = \int P_F(\vec{x}, \vec{v}, t | \vec{x}_0, \vec{v}_0) P_0(\vec{x}_0, \vec{v}_0) d\vec{x}_0 d\vec{v}_0.$$

Lembrando da definição de uma gaussiana em três dimensões

$$g(\vec{y}) = \left(\frac{1}{2\pi\sigma^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{(\vec{y}-\bar{y})^2}{2\sigma^2}},$$

onde σ é o desvio padrão e \bar{y} é o valor médio para a distribuição, estudaremos somente o caso de perfil inicial dado pelo produto de duas gaussianas, uma representando a distribuição espacial e outra a distribuição de velocidades: $P_0(\vec{x}_0, \vec{v}_0) = g_x(\vec{x}_0) g_v(\vec{v}_0)$.

A distribuição espacial está centrada na origem (definindo a origem em zero), com desvio padrão L , e dada como segue:

$$g_x(\vec{x}_0) = N \left(\frac{1}{2\pi L^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\vec{x}_0^2}{2L^2}}.$$

A distribuição de velocidades iniciais tem valor médio \bar{V}_0 e o desvio padrão definido como T_0/m , onde T_0 pode ser interpretado como a temperatura inicial para esta distribuição (m é a massa da partícula Browniana), e dada pela expressão:

$$g_v(\vec{v}_0) = N \left(\frac{m}{2\pi T_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m(\vec{v}_0 - \bar{v}_0)^2}{2T_0}}.$$

Para escrever tais gaussianas em forma adimensional usaremos as notações dadas em (3.2), utilizadas anteriormente:

$$g_{x_0} = N \left(\frac{1}{2\pi L^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\vec{x}_0^2 \tilde{l}^2}{2}}$$

$$g_{v_0} = N \left(\frac{m}{2\pi T_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{(\vec{v}_0 - \bar{v}_0)^2 u^2}{2}},$$

onde $\tilde{l} = \frac{l}{L}$ e $u^2 = \frac{mv_T^2}{T_0} = \frac{T_R}{T_0}$ (T_R é a temperatura do reservatório e T_0 é a temperatura inicial).

Desta forma escrevemos resumidamente a solução geral, normalizada

$$P(\vec{x}, \vec{v}, t) = \chi \int \exp \left[-\beta \vec{x}_0^2 - \tilde{\gamma} (\vec{v}_0 - \vec{\Psi}_0)^2 - \frac{1}{2} \Phi \right] d\vec{x}_0 d\vec{v}_0, \quad (3.46)$$

onde $\beta = \frac{\tilde{l}^2}{2}$, $\tilde{\gamma} = \frac{u^2}{2}$ e

$$\chi = \mathcal{N} \left(\frac{lv_T}{2\pi} \right)^3 \frac{1}{\Delta \sqrt{\Delta^*}} = N \tilde{l}^3 u^3 \left(\frac{1}{2\pi} \right)^3 \left(\frac{1}{2\pi} \right)^3 \frac{1}{\Delta \sqrt{\Delta^*}}.$$

Obtida a solução geral, é possível calcular uma série de grandezas Termodinâmicas, como a densidade de partículas n , a densidade de entropia, entre outros, constituindo assim uma aplicação do resultado obtido à Física. Tal procedimento envolve uma série de integrações (convoluções de gaussianas), cujos resultados são mostrados e devidamente analisados no próximo capítulo.

Capítulo 4

Aplicações dos resultados exatos

Estamos em posse da solução geral para a equação de Kramers para uma partícula Browniana carregada na presença de campos elétrico e magnético constantes, dadas as condições iniciais gaussianas, e condições de fronteira nulas no infinito do espaço de fase.

A integral dada pela equação (3.46) deverá ser calculada para as 3 dimensões (x,y,z). Observando que as integrais são similares para cada uma das dimensões, introduzimos uma mudança de variáveis para facilitar a apresentação dos resultados. As variáveis definidas no final do capítulo anterior serão denotadas como

$$\vec{x} = \{x\} = \{x_m; m = 1, 2, 3\},$$

$$\vec{v} = \{v\} = \{v_m; m = 1, 2, 3\},$$

$$\vec{x}_0 = \{\bar{x}\} = \{\bar{x}_m; m = 1, 2, 3\},$$

$$\vec{v}_0 = \{\bar{v}\} = \{\bar{v}_m; m = 1, 2, 3\}.$$

Escrevemos assim as condições iniciais gaussianas como

$$P_0(\{\bar{x}\}, \{\bar{v}\}) = N \left(\frac{1}{2\pi L^2} \right)^{3/2} \left(\frac{m}{2\pi T_0} \right)^{3/2} \exp \left[- \sum_m \left(\frac{\bar{x}_m^2}{2L^2} + \frac{m(\bar{v}_m - \mathbb{V}_m)^2}{2T_0} \right) \right]$$

onde T_0 é a temperatura inicial, m é a massa da partícula Browniana, N é o número de partículas e onde \bar{x}_m, \bar{v}_n se referem à posição e à velocidade iniciais (denotados no capítulo anterior como \vec{x}_0 e \vec{v}_0 , respectivamente).

Tornando adimensional, podemos reescrever:

$$\begin{aligned} P_0(\{\bar{x}\}, \{\bar{v}\}) &= N \left(\frac{1}{2\pi L^2} \right)^{3/2} \left(\frac{1}{2\pi v'^2} \right)^{3/2} \exp \left\{ - \sum_m \left[\frac{\bar{x}_m^2 l^2}{2L^2} + \frac{m(\bar{v}_m v_T - \mathbb{V}_m v_T)^2}{2T_0} \right] \right\} \\ &= N \left(\frac{1}{2\pi L^2} \right)^{3/2} \left(\frac{1}{2\pi v'^2} \right)^{3/2} \exp \left[- \sum_m \left(\frac{\bar{x}_m^2 \tilde{l}^2}{2} + \frac{(\bar{v}_m - \mathbb{V}_m)^2 u^2}{2} \right) \right], \end{aligned}$$

onde definimos o comprimento $\tilde{l} = l/L$ e a velocidade $u = v_T/v'$ adimensionais, onde $v'^2 = v_T^2 = T_0/m$ é a velocidade térmica, associada à temperatura T_0 , $l = v_T \tau$ é o caminho livre médio e τ é o tempo entre colisões.

Assim obtemos a fórmula geral

$$P_0(\{\bar{x}\}, \{\bar{v}\}) = \mathcal{N} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_m [\tilde{l}^2 \bar{x}_m^2 + u^2 (\bar{v}_m - \mathbb{V}_m)^2] \right\} \quad (4.1)$$

onde

$$\mathcal{N} = N \left(\frac{1}{2\pi L^2} \right)^{3/2} \left(\frac{1}{2\pi v'^2} \right)^{3/2}.$$

Lembrando também as matrizes (3.42) e (3.40) definidas no Capítulo 3

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} \alpha & \alpha\omega & 0 \\ -\alpha\omega & \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\Theta = \begin{pmatrix} e^{-t} \cos(\omega t) & \mu_2 & 0 \\ -\mu_2 & e^{-t} \cos(\omega t) & 0 \\ 0 & 0 & e^{-t} \end{pmatrix}$$

e definindo a matriz $\mathbf{C} = \mathbf{M}(1 - \Theta)$, que explicitamente se torna:

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} \alpha(\mu_1 + \omega\mu_2) & \alpha(\omega\mu_1 - \mu_2) & 0 \\ -\alpha(\omega\mu_1 - \mu_2) & \alpha(\mu_1 + \omega\mu_2) & 0 \\ 0 & 0 & 1 - e^{-t} \end{pmatrix}, \quad (4.2)$$

onde

$$\mu_1 = 1 - e^{-t} \cos(\omega t)$$

$$\mu_2 = e^{-t} \sin(\omega t),$$

também redefiniremos o termo Φ que aparece na equação (3.46) e que é função das mesmas matrizes. Para isso, primeiramente, consideramos que os índices m (mI, mII) e n (nI) variam de 1 à 3. Por questão de simplicidade, vamos definir os vetores

$$A_m = x_m - \left(\sum_n M_{mn} a_n \right) t + \sum_n M_{mn} \left[\sum_{n'} M_{nn'} \left(a_{n'} - \sum_{m'} \Theta_{n'm'} a_{m'} \right) \right] \quad (4.3)$$

$$B_m = v_m - \sum_n M_{mn} \left(a_n - \sum_{m'} \Theta_{nm'} a_{m'} \right) = v_m - N_m \quad (4.4)$$

e também

$$R_m = A_m - \bar{x}_m - \sum_n C_{mn} \bar{v}_n \quad (4.5)$$

$$V_m = B_m - \sum_n \Theta_{mn} \bar{v}_n \quad (4.6)$$

onde o termo a_m refere-se à aceleração dada por:

$$\mathbf{a} = \frac{\tau}{mv_T} (\mathbf{F}_{mec} + e\mathbf{E}),$$

onde $\tau = l/v_T$ é o tempo de colisão, \mathbf{F}_{mec} é a força mecânica, e é a carga elétrica, e \mathbf{E} é o campo elétrico.

A solução fundamental P_F (equação (3.43)), é dada por

$$P_F(\{x\}, \{v\}, t | \{\bar{x}\}, \{\bar{v}\}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{1}{\Delta \sqrt{\Delta^0}} \exp \left(-\frac{1}{2} \sum_m \Phi_m \right), \quad (4.7)$$

sendo

$$\Phi_1 = \sum_m (d_m V_m^2 + f_m R_m^2) \quad (4.8)$$

$$\Phi_2 = 2 \sum_m g_m V_m R_m \quad (4.9)$$

$$\Phi_3 = \frac{2K}{\Delta} \sum_{m,n} \varepsilon_{3mn} R_m V_n \quad (4.10)$$

$$d_m = d(\delta_{m1} + \delta_{m2}) + d^0 \delta_{m3} \quad (4.11)$$

$$f_m = f(\delta_{m1} + \delta_{m2}) + f^0 \delta_{m3} \quad (4.12)$$

$$g_m = g(\delta_{m1} + \delta_{m2}) + g^0 \delta_{m3} \quad (4.13)$$

e

$$\begin{aligned}
d &= \alpha \frac{1}{\Delta} [1 - e^{-2t} + 2t - 4\alpha(\mu_1 + \omega\mu_2)] \\
d^0 &= \frac{1}{\Delta^0} [1 - e^{-2t} - 4(1 - e^{-t}) + 2t] \\
f &= \frac{1}{\Delta} (1 - e^{-2t}) \\
f^0 &= \frac{1}{\Delta^0} (1 - e^{-2t}) \\
g &= \alpha \frac{1}{\Delta} [2\mu_1 - (1 - e^{-2t})] \\
g^0 &= \frac{1}{\Delta^0} (1 - e^{-t})^2
\end{aligned}$$

onde

$$\begin{aligned}
K &= \alpha [2\mu_2 - \omega(1 - e^{-2t})] \\
\Delta &= 2\alpha(1 - e^{-2t})(t + 2\alpha) - 8\alpha^2\mu_1 \\
\Delta^0 &= 2(1 - e^{-t}) [t(1 + e^{-t}) - 2(1 - e^{-t})].
\end{aligned}$$

Pode-se verificar que $\Delta^0 \geq 0$ uma vez que o valor mínimo de

$$t(1 + e^{-t}) - 2(1 - e^{-t})$$

é zero para $t = 0$.

Lembrando que ε_{mn3} representa o símbolo de Levi-Civita, que é definido como

$$\varepsilon_{123} = \varepsilon_{312} = \varepsilon_{231} = 1 \text{ (permutações pares)} \quad (4.14)$$

$$\varepsilon_{132} = \varepsilon_{321} = \varepsilon_{213} = -1 \text{ (permutações ímpares)} \quad (4.15)$$

$$\varepsilon_{122} = \varepsilon_{133} = \varepsilon_{211} = \varepsilon_{233} = \varepsilon_{311} = \varepsilon_{322} = \varepsilon_{111} = \varepsilon_{222} = \varepsilon_{333} = 0 , \quad (4.16)$$

notamos que

$$\sum_m \Phi_m = \sum_m \left[d_m V_m^2 + 2g_m V_m R_m + f_m R_m^2 + \frac{2K}{\Delta} \sum_n \varepsilon_{3mn} R_m V_n \right].$$

4.1 Grandezas Hidrodinâmicas e Termodinâmicas

Definimos nesta seção algumas grandezas Termodinâmicas que calculamos utilizando a solução geral obtida e dada pela equação (3.46). Antes de prosseguir com estas definições, usaremos uma nova notação para a solução geral (3.46), chamando-a a partir de agora de densidade de probabilidade ρ :

$$P(\vec{x}, \vec{v}, t) = \rho(\{x\}, \{v\}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} d\{\bar{x}\} d\{\bar{v}\} P_F(\{x\}, \{v\}, t | \{\bar{x}\}, \{\bar{v}\}) P_0(\{\bar{x}\}, \{\bar{v}\}).$$

Integrando a densidade de probabilidades dada acima, podemos encontrar os diversos momentos na velocidade, obtendo assim a densidade de partículas n do sistema

$$n(\{x\}, t) = \int d\{v\} \rho(\{x\}, \{v\}, t),$$

a densidade de fluxo de partículas \mathbf{J}

$$\mathbf{J}(\{x\}, t) = \int d\{v\} \{v\} \rho(\{x\}, \{v\}, t),$$

a densidade de energia cinética \mathcal{E}

$$\mathcal{E}(\{x\}, t) = \frac{3}{2} n(\{x\}, t) \theta(\{x\}, t) = \frac{1}{2} \int d\{v\} \{v\}^2 \rho(\{x\}, \{v\}, t),$$

a densidade de fluxo de energia $\mathbf{J}_\varepsilon(\{x\}, t)$

$$\mathbf{J}_\varepsilon(\{x\}, t) = \frac{1}{2} \int d\{v\} \{v\} \{v\}^2 \rho(\{x\}, \{v\}, t)$$

e densidade de entropia s

$$s(\{x\}, t) = - \int d\{v\} \rho(\{x\}, \{v\}, t) \ln k \rho(\{x\}, \{v\}, t), \quad (4.17)$$

onde definimos $\theta(\{x\}, t)$ como a temperatura efetiva local do gás Browniano [1] e k é uma constante aditiva na entropia escolhida tal que, sob condições de equilíbrio térmico (tempos longos e campos externos nulos), recuperamos o estado de equilíbrio [1]:

$$\ln k = -1 + 3 \ln \frac{h}{\tau T_R}.$$

Lembrando que h (constante de Planck), τ (tempo de colisão) e T_R (temperatura do reservatório) aparecem aqui com dimensões.

Para obtermos as grandezas Termodinâmicas mencionadas precisamos antes obter uma ex-

pressão para $\rho(\{x\}, \{v\}, t)$, ou seja, integrar a equação nas variáveis \vec{x}_0 e \vec{v}_0 . Começamos escrevendo a densidade de probabilidade explicitamente:

$$\begin{aligned}\rho(\{x\}, \{v\}, t) &= \int_{-\infty}^{\infty} d\{\bar{x}\} d\{\bar{v}\} P_F(\{x\}, \{v\}, t | \{\bar{x}\}, \{\bar{v}\}) P_0(\{\bar{x}\}, \{\bar{v}\}) \\ &= \chi \int_{-\infty}^{\infty} d\{\bar{x}\} d\{\bar{v}\} \exp \left\{ - \sum_m \left[\beta \bar{x}_m^2 + \tilde{\gamma} (\bar{v}_m - \mathbb{V}_m)^2 + \frac{1}{2} \Phi_m \right] \right\} \\ &= \chi \int_{-\infty}^{\infty} d\{\bar{x}\} d\{\bar{v}\} \exp \left\{ - \sum_m \left[\beta \bar{x}_m^2 + \tilde{\gamma} (\bar{v}_m - \mathbb{V}_m)^2 + \frac{1}{2} d_m V_m^2 \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + g_m V_m R_m + \frac{1}{2} f_m R_m^2 + \frac{K}{\Delta} \sum_n \varepsilon_{3mn} R_m V_n \right] \right\}\end{aligned}$$

onde

$$\chi = \mathcal{N} \left(\frac{lv_T}{2\pi} \right)^3 \frac{1}{\Delta \sqrt{\Delta^0}} = N \tilde{l}^3 u^3 \left(\frac{1}{2\pi} \right)^3 \left(\frac{1}{2\pi} \right)^3 \frac{1}{\Delta \sqrt{\Delta^0}}.$$

Utilizando as definições (4.5) e (4.6), obtemos

$$\begin{aligned}\rho(\{x\}, \{v\}, t) &= \chi \int_{-\infty}^{\infty} d\{\bar{x}\} d\{\bar{v}\} \exp \left\{ - \sum_m \left[\beta \bar{x}_m^2 + \tilde{\gamma} (\bar{v}_m - \mathbb{V}_m)^2 + \frac{1}{2} d_m V_m^2 \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + g_m V_m R_m + \frac{1}{2} f_m R_m^2 + \frac{K}{\Delta} \sum_n \varepsilon_{3mn} R_m V_n \right] \right\} \\ &= \chi \int_{-\infty}^{\infty} d\{\bar{x}\} d\{\bar{v}\} \exp \left\{ - \sum_m \left[\beta \bar{x}_m^2 + \tilde{\gamma} (\bar{v}_m - \mathbb{V}_m)^2 \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1}{2} d_m \left(B_m - \sum_n \Theta_{mn} \bar{v}_n \right)^2 + g_m \left(B_m - \sum_n \Theta_{mn} \bar{v}_n \right) \left(A_m - \sum_n C_{mn} \bar{v}_n - \bar{x}_m \right) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1}{2} f_m R_m^2 + \frac{K}{\Delta} \sum_n \varepsilon_{3mn} \left(A_m - \bar{x}_m - \sum_n C_{mn} \bar{v}_n \right) \left(B_n - \sum_{n'} \Theta_{nn'} \bar{v}_{n'} \right) \right] \right\}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\rho(\{x\}, \{v\}, t) = & \chi \int_{-\infty}^{\infty} d\{\bar{x}\} d\{\bar{v}\} \exp \left\{ - \sum_m \left[\left(\beta + \frac{1}{2} f_m \right) \bar{x}_m^2 + \left(g_m \left(\sum_n \Theta_{mn} \bar{v}_n - B_m \right) \right. \right. \right. \\
& + f_m \left(\sum_n C_{mn} \bar{v}_n - A_m \right) + \frac{K}{\Delta} \sum_n \varepsilon_{3mn} \left(\sum_{n'} \Theta_{nn'} \bar{v}_{n'} - B_n \right) \left. \right) \bar{x}_m \\
& + \tilde{\gamma} (\bar{v}_m - \mathbb{V}_m)^2 + \frac{1}{2} d_m \left(B_m - \sum_n \Theta_{mn} \bar{v}_n \right)^2 + \frac{1}{2} f_m \left(A_m - \sum_n C_{mn} \bar{v}_n \right)^2 \\
& + g_m \left(B_m - \sum_n \Theta_{mn} \bar{v}_n \right) \left(A_m - \sum_n C_{mn} \bar{v}_n \right) \\
& \left. \left. \left. + \frac{K}{\Delta} \sum_n \varepsilon_{3mn} \left(A_m - \sum_n C_{mn} \bar{v}_n \right) \left(B_n - \sum_{n'} \Theta_{nn'} \bar{v}_{n'} \right) \right] \right] \right\}.
\end{aligned}$$

Definindo

$$\begin{aligned}
\Omega_m &= \beta + \frac{1}{2} f_m \\
\varsigma_{mn} &= g_m \Theta_{mn} + f_m C_{mn} + \frac{K}{\Delta} \sum_{n'} \varepsilon_{3mn} \Theta_{n'n} \\
\xi_m &= f_m A_m + g_m B_m + \frac{K}{\Delta} \sum_n \varepsilon_{3mn} B_n \\
\Pi_m(\{\bar{v}_n\}) &= \sum_n \varsigma_{mn} \bar{v}_n - \xi_m,
\end{aligned}$$

podemos escrever

$$\begin{aligned}
\rho(\{x\}, \{v\}, t) = & \chi \int_{-\infty}^{\infty} d\{\bar{v}\} \exp \left\{ - \sum_m \left[\tilde{\gamma} (\bar{v}_m - \mathbb{V}_m)^2 + \frac{1}{2} d_m \left(B_m - \sum_n \Theta_{mn} \bar{v}_n \right)^2 \right. \right. \\
& + \frac{1}{2} f_m \left(A_m - \sum_n C_{mn} \bar{v}_n \right)^2 + g_m \left(B_m - \sum_n \Theta_{mn} \bar{v}_n \right) \left(A_m - \sum_n C_{mn} \bar{v}_n \right) \\
& \left. \left. + \frac{K}{\Delta} \sum_n \varepsilon_{3mn} \left(A_m - \sum_n C_{mn} \bar{v}_n \right) \left(B_n - \sum_{n'} \Theta_{nn'} \bar{v}_{n'} \right) \right] \right\} \\
& \times \int_{-\infty}^{\infty} d\{\bar{x}\} \exp \left\{ - \sum_m [\Omega_m \bar{x}_m^2 + \Pi_m(\{\bar{v}_n\}) \bar{x}_m] \right\}.
\end{aligned}$$

Reescrevendo o termo $\int_{-\infty}^{\infty} d\{\bar{x}\} \exp \{- \sum_m [\Omega_m \bar{x}_m^2 + \Pi_m(\{\bar{v}_n\}) \bar{x}_m]\}$, que aparece na última

expressão, temos:

$$\begin{aligned}
& \int_{-\infty}^{\infty} d\{\bar{x}\} \exp \left\{ -\sum_m [\Omega_m \bar{x}_m^2 + \Pi_m(\{\bar{v}_n\}) \bar{x}_m] \right\} \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} d\{\bar{x}\} \exp \left\{ -\sum_m \left[\left(\sqrt{\Omega_m} \bar{x}_m \right)^2 + \Pi_m(\{\bar{v}_n\}) \bar{x}_m \right] \right\} \\
&= \exp \left\{ \sum_m \left(\frac{\Pi_m(\{\bar{v}_n\})}{2\sqrt{\Omega_m}} \right)^2 \right\} \int_{-\infty}^{\infty} d\{\bar{x}\} \exp \left\{ -\sum_m \left[\left(\sqrt{\Omega_m} \bar{x}_m + \frac{\Pi_m(\{\bar{v}_n\})}{2\sqrt{\Omega_m}} \right)^2 \right] \right\} \\
&= \prod_m \left\{ \exp \left[\left(\frac{\Pi_m(\{\bar{v}_n\})}{2\sqrt{\Omega_m}} \right)^2 \right] \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{x} \exp \left[-\left(\sqrt{\Omega_m} \bar{x}_m + \frac{\Pi_m(\{\bar{v}_n\})}{2\sqrt{\Omega_m}} \right)^2 \right] \right\}.
\end{aligned}$$

Utilizando a seguinte transformação

$$\hat{x}_m = \sqrt{\Omega_m} \bar{x}_m + \frac{\Pi_m(\{\bar{v}_n\})}{2\sqrt{\Omega_m}},$$

verificamos que

$$d\hat{x}_m = \sqrt{\Omega_m} d\bar{x}_m$$

de modo que reescrevemos

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{\infty} d\bar{x} \exp \left[-\left(\sqrt{\Omega_m} \bar{x}_m + \frac{\Pi_m(\{\bar{v}_n\})}{2\sqrt{\Omega_m}} \right)^2 \right] &= \frac{1}{\sqrt{\Omega_m}} \int_{-\infty}^{\infty} d\hat{x} \exp(-\hat{x}_m^2) \\
&= \sqrt{\frac{\pi}{\Omega_m}}
\end{aligned}$$

e assim

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{\infty} d\{\bar{x}\} \exp \left\{ -\sum_m [\Omega_m \bar{x}_m^2 + \Pi_m(\{\bar{v}_n\}) \bar{x}_m] \right\} &= \prod_m \left\{ \sqrt{\frac{\pi}{\Omega_m}} \exp \left[\left(\frac{\Pi_m(\{\bar{v}_n\})}{2\sqrt{\Omega_m}} \right)^2 \right] \right\} \\
&= \pi^{3/2} \frac{1}{\sqrt{\Omega_1 \Omega_2 \Omega_3}} \exp \left[\sum_m \left(\frac{\Pi_m(\{\bar{v}_n\})}{2\sqrt{\Omega_m}} \right)^2 \right],
\end{aligned}$$

desde que

$$\Omega_m > 0.$$

Portanto, verificamos que

$$\begin{aligned}
\rho(\{x\}, \{v\}, t) &= \pi^{3/2} \chi \frac{1}{\sqrt{\Omega_1 \Omega_2 \Omega_3}} \int_{-\infty}^{\infty} d\{\bar{v}\} \exp \left\{ - \sum_m \left[\tilde{\gamma} (\bar{v}_m - \mathbb{V}_m)^2 + \frac{1}{2} d_m \left(B_m - \sum_n \Theta_{mn} \bar{v}_n \right)^2 \right. \right. \\
&\quad + \frac{1}{2} f_m \left(A_m - \sum_n C_{mn} \bar{v}_n \right)^2 + g_m \left(B_m - \sum_n \Theta_{mn} \bar{v}_n \right) \left(A_m - \sum_{n'} C_{mn'} \bar{v}_{n'} \right) \\
&\quad \left. \left. + \frac{K}{\Delta} \sum_n \varepsilon_{3mn} \left(A_m - \sum_n C_{mn} \bar{v}_n \right) \left(B_n - \sum_{n'} \Theta_{nn'} \bar{v}_{n'} \right) \right] \right\} \exp \left\{ \sum_m \frac{1}{4\Omega_m} \left[\sum_n \varsigma_{mn} \bar{v}_n - \xi_m \right]^2 \right\} \\
&= \pi^{3/2} \chi \frac{1}{\sqrt{\Omega_1 \Omega_2 \Omega_3}} \int_{-\infty}^{\infty} d\{\bar{v}\} \exp \left\{ - \sum_m \left[\tilde{\gamma} (\bar{v}_m - \mathbb{V}_m)^2 + \frac{1}{2} d_m \left(B_m - \sum_n \Theta_{mn} \bar{v}_n \right)^2 \right. \right. \\
&\quad + \frac{1}{2} f_m \left(A_m - \sum_n C_{mn} \bar{v}_n \right)^2 + g_m \left(A_m - \sum_{n'} C_{mn'} \bar{v}_{n'} \right) \left(B_m - \sum_n \Theta_{mn} \bar{v}_n \right) \\
&\quad \left. \left. + \frac{K}{\Delta} \sum_n \varepsilon_{3mn} \left(A_m - \sum_n C_{mn} \bar{v}_n \right) \left(B_n - \sum_{n'} \Theta_{nn'} \bar{v}_{n'} \right) \right] \right\} \exp \left\{ \sum_m \frac{1}{4\Omega_m} \left[\sum_n \varsigma_{mn} \bar{v}_n - \xi_m \right]^2 \right\}.
\end{aligned}$$

Manipulando alguns termos da expressão anterior, temos

$$\tilde{\gamma} (\bar{v}_m - \mathbb{V}_m)^2 = \tilde{\gamma} \bar{v}_m^2 - 2\tilde{\gamma} \bar{v}_m \mathbb{V}_m + \tilde{\gamma} \mathbb{V}_m^2, \quad (4.18)$$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2} d_m \left(B_m - \sum_n \Theta_{mn} \bar{v}_n \right)^2 &= \frac{1}{2} d_m \left(B_m - \sum_n \Theta_{mn} \bar{v}_n \right) \left(B_m - \sum_{n'} \Theta_{mn'} \bar{v}_{n'} \right) \\
&= \frac{1}{2} d_m \sum_{n,n'} \Theta_{mn} \Theta_{mn'} \bar{v}_n \bar{v}_{n'} - d_m B_m \sum_n \Theta_{mn} \bar{v}_n + \frac{1}{2} d_m B_m^2,
\end{aligned} \quad (4.19)$$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2}f_m \left(A_m - \sum_n C_{mn} \bar{v}_n \right)^2 &= \frac{1}{2}f_m \left(A_m - \sum_n C_{mn} \bar{v}_n \right) \left(A_m - \sum_{n'} C_{mn'} \bar{v}_{n'} \right) \\
&= \frac{1}{2}f_m \sum_{n,n'} C_{mn} C_{mn'} \bar{v}_n \bar{v}_{n'} - f_m A_m \sum_n C_{mn} \bar{v}_n + \frac{1}{2}f_m A_m^2,
\end{aligned} \tag{4.20}$$

$$\begin{aligned}
&g_m \left(A_m - \sum_{n'} C_{mn'} \bar{v}_{n'} \right) \left(B_m - \sum_n \Theta_{mn} \bar{v}_n \right) \\
&= g_m A_m B_m + g_m \sum_{n,n'} C_{mn'} \Theta_{mn} \bar{v}_n \bar{v}_{n'} - g_m \sum_n (A_m \Theta_{mn} + B_m C_{mn}) \bar{v}_n,
\end{aligned} \tag{4.21}$$

$$\begin{aligned}
&\frac{K}{\Delta} \sum_n \varepsilon_{3mn} \left(A_m - \sum_n C_{mn} \bar{v}_n \right) \left(B_n - \sum_{n'} \Theta_{nn'} \bar{v}_{n'} \right) \\
&= \frac{K}{\Delta} \sum_n \varepsilon_{3mn} A_m B_n + \frac{K}{\Delta} \sum_n \varepsilon_{3mn} \left(\sum_{m',n'} C_{mm'} \Theta_{nn'} \bar{v}_{n'} \bar{v}_{m'} \right) \\
&\quad - \frac{K}{\Delta} \sum_n \varepsilon_{3mn} \left[\sum_{n'} (A_m \Theta_{nn'} + B_n C_{mn'}) \bar{v}_{n'} \right],
\end{aligned} \tag{4.22}$$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{4\Omega_m} \left[\sum_n \varsigma_{mn} \bar{v}_n - \xi_m \right]^2 &= \frac{1}{4\Omega_m} \left[\sum_n \varsigma_{mn} \bar{v}_n - \xi_m \right] \left[\sum_{n'} \varsigma_{mn'} \bar{v}_{n'} - \xi_m \right] \\
&= \frac{1}{4\Omega_m} \sum_{n,n'} \varsigma_{mn} \varsigma_{mn'} \bar{v}_n \bar{v}_{n'} - \frac{1}{2\Omega_m} \xi_m \sum_n \varsigma_{mn} \bar{v}_n + \frac{1}{4\Omega_m} \xi_m^2,
\end{aligned} \tag{4.23}$$

e podemos reescrever

$$\begin{aligned}
\rho(\{x\}, \{v\}, t) &= \pi^{3/2} \chi \frac{1}{\sqrt{\Omega_1 \Omega_2 \Omega_3}} \int_{-\infty}^{\infty} d\{\bar{v}\} \\
&\times \exp \left\{ - \sum_{m,n} \left[\tilde{\gamma} \delta_{mn} + \frac{1}{2} \sum_{n'} \left(d_{n'} \Theta_{n'n} \Theta_{n'm} + f_{n'} C_{n'n} C_{n'm} + 2g_{n'} C_{n'm} \Theta_{n'n} - \frac{\varsigma_{n'n} \varsigma_{n'm}}{2\Omega_{n'}} \right) \right. \right. \\
&+ \frac{K}{\Delta} \sum_{m',n'} \varepsilon_{3n'm'} C_{n'm} \Theta_{m'm} \left. \right] \bar{v}_n \bar{v}_m + \sum_m \left[2\tilde{\gamma} \mathbb{V}_m + \sum_n [(d_n B_n + g_n A_n) \Theta_{nm} \right. \\
&\left. \left. + (f_n A_n + g_n B_n) C_{nm} - \frac{\xi_n \varsigma_{nm}}{2\Omega_n} \right] + \frac{K}{\Delta} \sum_{n,n'} \varepsilon_{3n'm} (A_{n'} \Theta_{nm} + B_n C_{n'm}) \right] \bar{v}_m \\
&- \sum_m \left[\frac{1}{2} d_m B_m^2 + \frac{1}{2} f_m A_m^2 + g_m A_m B_m + \tilde{\gamma} \mathbb{V}_m^2 - \frac{\xi_m^2}{4\Omega_m} + \frac{K}{\Delta} \sum_n \varepsilon_{3mn} A_m B_n \right] \left. \right\}.
\end{aligned}$$

Se definirmos

$$\begin{aligned}
\kappa &= \sum_m \left[\frac{1}{2} d_m B_m^2 + \frac{1}{2} f_m A_m^2 + g_m A_m B_m + \tilde{\gamma} \mathbb{V}_m^2 - \frac{\xi_m^2}{4\Omega_m} + \frac{K}{\Delta} \sum_n \varepsilon_{3mn} A_m B_n \right] \\
\eta_m &= 2\tilde{\gamma} \mathbb{V}_m + \sum_n \left[(d_n B_n + g_n A_n) \Theta_{nm} + (f_n A_n + g_n B_n) C_{nm} - \frac{\xi_n \varsigma_{nm}}{2\Omega_n} \right] + \frac{K}{\Delta} \sum_{n,n'} \varepsilon_{3n'm} (A_{n'} \Theta_{nm} + B_n C_{n'm}) \\
Q_{mn} &= \tilde{\gamma} \delta_{mn} + \frac{1}{2} \sum_{n'} \left(d_{n'} \Theta_{n'n} \Theta_{n'm} + f_{n'} C_{n'n} C_{n'm} + 2g_{n'} \Theta_{n'n} C_{n'm} - \frac{\varsigma_{n'n} \varsigma_{n'm}}{2\Omega_{n'}} \right) + \frac{K}{\Delta} \sum_{m',n'} \varepsilon_{3n'm'} C_{n'n} \Theta_{m'm}
\end{aligned}$$

podemos escrever

$$\rho(\{x\}, \{v\}, t) = \pi^{3/2} \chi \frac{1}{\sqrt{\Omega_1 \Omega_2 \Omega_3}} \exp(-\kappa) \int_{-\infty}^{\infty} d\{\bar{v}\} \exp \left(- \sum_{m,n} Q_{mn} \bar{v}_n \bar{v}_m + \sum_m \eta_m \bar{v}_m \right). \quad (4.24)$$

Antes de prosseguir, faremos uma análise das componentes da matriz Q_{mn} para verificar a convergência da integral na equação (4.24). Esta análise pode ser vista no Apêndice B, na página 119.

Voltando à expressão (4.24), notamos que

$$\begin{aligned}
\rho(\{x\}, \{v\}, t) &= \pi^{3/2} \chi \frac{1}{\sqrt{\Omega_1 \Omega_2 \Omega_3}} \exp(-\kappa) \int_{-\infty}^{\infty} d\{\bar{v}\} \exp \left(- \sum_{m,n} Q_{mn} \bar{v}_n \bar{v}_m + \sum_m \eta_m \bar{v}_m \right) \\
&= \pi^{3/2} \chi \frac{1}{\sqrt{\Omega_1 \Omega_2 \Omega_3}} \exp(-\kappa) \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{v}_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{v}_2 \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{v}_3 \\
&\quad \exp \left[-Q_{11} (\bar{v}_1)^2 - (Q_{12} + Q_{21}) \bar{v}_1 \bar{v}_2 - Q_{22} (\bar{v}_2)^2 - Q_{33} (\bar{v}_3)^2 + \eta_1 \bar{v}_1 + \eta_2 \bar{v}_2 + \eta_3 \bar{v}_3 \right] \\
&= \pi^{3/2} \chi \frac{1}{\sqrt{\Omega_1 \Omega_2 \Omega_3}} \exp(-\kappa) \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{v}_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{v}_2 \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{v}_3 \\
&\quad \exp \left[-Q_{11} (\bar{v}_1)^2 + \eta_1 \bar{v}_1 - Q_{22} (\bar{v}_2)^2 + \eta_2 \bar{v}_2 - Q_{33} (\bar{v}_3)^2 + \eta_3 \bar{v}_3 \right] \\
&= \pi^{3/2} \chi \frac{1}{\sqrt{\Omega_1 \Omega_2 \Omega_3}} \exp(-\kappa) \prod_m \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{v}_m \exp \left[-Q_{mm} (\bar{v}_m)^2 + \eta_m \bar{v}_m \right] \right\}.
\end{aligned}$$

Mas como

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{\infty} d\bar{v}_m \exp \left[-Q_{mm} (\bar{v}_m)^2 + \eta_m \bar{v}_m \right] &= \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{v}_m \exp \left[- \left(\sqrt{Q_{mm}} \bar{v}_m \right)^2 + \eta_m \bar{v}_m \right] \\
&= \exp \left[\left(\frac{\eta_m}{2\sqrt{Q_{mm}}} \right)^2 \right] \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{v}_m \exp \left[- \left(\sqrt{Q_{mm}} \bar{v}_m - \frac{\eta_m}{2\sqrt{Q_{mm}}} \right)^2 \right] \\
&= \exp \left[\left(\frac{\eta_m}{2\sqrt{Q_{mm}}} \right)^2 \right] \frac{1}{\sqrt{Q_{mm}}} \int_{-\infty}^{\infty} d\hat{v}_m \exp \left[-(\hat{v}_m)^2 \right] \\
&= \frac{\pi^{1/2}}{\sqrt{Q_{mm}}} \exp \left[\frac{(\eta_m)^2}{4Q_{mm}} \right],
\end{aligned}$$

podemos reescrever

$$\begin{aligned}
\rho(\{x_m\}, \{v_m\}, t) &= \pi^3 \chi \frac{1}{\sqrt{\Omega_1 \Omega_2 \Omega_3 Q_{11} Q_{22} Q_{33}}} \exp \left(\sum_m \frac{(\eta_m)^2}{4Q_{mm}} - \kappa \right) \\
&= \pi^3 \chi \frac{1}{\Omega_1 Q_{11} \sqrt{\Omega_3 Q_{33}}} \exp \left\{ - \sum_m \left[\frac{1}{2} d_m B_m^2 + \tilde{\gamma} V_m^2 - \frac{\eta_m^2}{4Q_{mm}} + \frac{1}{2} f_m A_m^2 \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + g_m A_m B_m + \frac{K}{\Delta} \sum_n \varepsilon_{3mn} A_m B_n - \frac{\xi_m^2}{4\Omega_m} \right] \right\} \tag{4.25}
\end{aligned}$$

onde

$$\begin{aligned}
\eta_m &= 2\tilde{\gamma}\mathbb{V}_m + \sum_n \left[(d_n B_n + g_n A_n) \Theta_{nm} + (f_n A_n + g_n B_n) C_{nm} - \frac{\xi_n \varsigma_{nm}}{2\Omega_n} \right] + \frac{K}{\Delta} \sum_{n,n'} \varepsilon_{3n'n} (A_{n'} \Theta_{nm} + B_n C_{n'm}) \\
\xi_m &= f_m A_m + g_m B_m + \frac{K}{\Delta} \sum_n \varepsilon_{3mn} B_n \\
\Omega_m &= \beta + \frac{1}{2} f_m.
\end{aligned}$$

Fazendo algumas manipulações na equação (4.25) (que podem ser vistas no Apêndice B, na página 129) e definindo o vetor Ξ_{nm} a seguir

$$\Xi_{nm} = \frac{2\Omega_n d_n - (g_n)^2}{2\Omega_n} \Theta_{nm} + \frac{\beta}{\Omega_n} g_n C_{nm} + \frac{K}{\Delta} \sum_{n'} \varepsilon_{3n'n} \frac{1}{\Omega_{n'}} \left(\beta C_{n'm} - \frac{K}{2\Delta} \sum_{m'} \varepsilon_{3n'm'} \Theta_{m'm} \right),$$

podemos reescrever a equação (4.25) como

$$\rho(\{x\}, \{v\}, t) = \pi^3 \chi \frac{1}{\Omega_1 Q_{11} \sqrt{\Omega_3 Q_{33}}} \exp \left[- \sum_m (T_m + B_m Y_m + B_m^2 Z_m) \right],$$

ou ainda

$$\begin{aligned}
\rho(\{x\}, \{v\}, t) &= \pi^3 \chi \frac{1}{\Omega_1 Q_{11} \sqrt{\Omega_3 Q_{33}}} \exp \left\{ - \sum_m [T_m + (v_m - N_m) Y_m + (v_m - N_m)^2 Z_m] \right\} \\
&= \pi^3 \chi \frac{1}{\Omega_1 Q_{11} \sqrt{\Omega_3 Q_{33}}} \exp \{-\mathbb{H}\}
\end{aligned} \tag{4.26}$$

onde

$$\mathbb{H} = \sum_m [(T_m - N_m Y_m + N_m^2 Z_m) + v_m (Y_m - 2N_m Z_m) + v_m^2 Z_m]$$

e onde definimos

$$\begin{aligned}
T_m &= \tilde{\gamma} \mathbb{V}_m^2 + \beta \frac{f_m}{2\Omega_m} A_m^2 - \frac{1}{4Q_{mm}} \left(2\tilde{\gamma} \mathbb{V}_m + \beta \sum_n \frac{A_n}{\Omega_n} \varsigma_{nm} \right)^2 \\
Y_m &= \beta \left(\frac{A_m}{\Omega_m} g_m + \frac{K}{\Delta} \sum_n \varepsilon_{3nm} \frac{A_n}{\Omega_n} - \sum_{n,n'} \frac{1}{2Q_{n'n'}} \frac{A_n}{\Omega_n} \varsigma_{nn'} \Xi_{mn'} \right) - \tilde{\gamma} \sum_n \Xi_{mn} \frac{\mathbb{V}_n}{Q_{nn}} \\
Z_m &= \frac{2\Omega_m d_m - (g_m)^2}{4\Omega_m} + \frac{1}{4Q_{mm}} (\Xi_{mm})^2 - \left[\frac{(\Xi_{12})^2}{4Q_{mm}} + \frac{1}{\Omega_m} \left(\frac{K}{2\Delta} \right)^2 \right] (1 - \delta_{m3}).
\end{aligned}$$

Para obter os momentos na velocidade, precisamos realizar as integrais da equação (4.26) para cada momento desejado. Para isso, consideramos um gerador único de momentos, apenas variando o grau da velocidade a ser integrada de acordo com o momento pretendido, o qual chamaremos de **Função Geratriz**.

4.1.1 Função Geratriz G_ℓ

Nossa função geratriz é uma equação que gera todos os momentos na velocidade, bastando para isso integrar a equação (4.26) na variável $\{v\}$ como é mostrado a seguir:

$$G_\ell(\{x\}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} d\{v\} (\vec{v})^\ell \rho(\{x\}, \{v\}, t).$$

Escrevendo $G_\ell(\{x\}, t)$ explicitamente em função da equação (4.26), obtemos

$$\begin{aligned}
G_\ell(\{x\}, t) &= \frac{(v_T)^{3+\ell} \pi^3 \chi}{\Omega_1 Q_{11} \sqrt{\Omega_3 Q_{33}}} \int_{-\infty}^{\infty} d\{v\} (\vec{v})^\ell \\
&\quad \exp \left\{ - \sum_m [(T_m - N_m Y_m + N_m^2 Z_m) + v_m (Y_m - 2N_m Z_m) + v_m^2 Z_m] \right\}
\end{aligned}$$

onde, se $\ell = 0$, temos o primeiro momento (densidade de partículas), $\ell = 1$, temos o segundo momento (densidade de fluxo de partículas), e assim por diante.

Antes de realizarmos as integrais, notamos que

$$\begin{aligned}
\vec{v} &= \lim_{\vec{\Psi} \rightarrow 0} [\nabla_{\Psi} \exp(\vec{v} \cdot \vec{\Psi})] = \lim_{\vec{\Psi} \rightarrow 0} [\nabla_{\Psi} \exp(v_x \Psi_x + v_y \Psi_y + v_z \Psi_z)] \\
&= \lim_{\vec{\Psi} \rightarrow 0} \left[\left(\frac{\partial}{\partial \Psi_x} \hat{i} + \frac{\partial}{\partial \Psi_y} \hat{j} + \frac{\partial}{\partial \Psi_z} \hat{k} \right) \exp(v_x \Psi_x + v_y \Psi_y + v_z \Psi_z) \right] \\
&= (v_x \hat{i} + v_y \hat{j} + v_z \hat{k}) \lim_{\vec{\Psi} \rightarrow 0} \exp(v_x \Psi_x + v_y \Psi_y + v_z \Psi_z) = \vec{v}.
\end{aligned}$$

Da mesma forma

$$\begin{aligned}
(\vec{v})^2 &= \lim_{\vec{\Psi} \rightarrow 0} [\nabla_{\Psi}^2 \exp(\vec{v} \cdot \vec{\Psi})] = \lim_{\vec{\Psi} \rightarrow 0} \left[\left(\frac{\partial^2}{\partial \Psi_x^2} + \frac{\partial^2}{\partial \Psi_y^2} + \frac{\partial^2}{\partial \Psi_z^2} \right) \exp(v_x \Psi_x + v_y \Psi_y + v_z \Psi_z) \right] \\
&= [(v_x)^2 + (v_y)^2 + (v_z)^2] \lim_{\vec{\Psi} \rightarrow 0} \exp(v_x \Psi_x + v_y \Psi_y + v_z \Psi_z) = (\vec{v})^2,
\end{aligned}$$

e também

$$\begin{aligned}
(\vec{v})^3 &= \lim_{\vec{\Psi} \rightarrow 0} [\nabla_{\Psi}^3 \exp(\vec{v} \cdot \vec{\Psi})] \\
&= \lim_{\vec{\Psi} \rightarrow 0} \left\{ \left[\left(\frac{\partial^3}{\partial \Psi_x^3} + 3 \frac{\partial^3}{\partial \Psi_x \partial \Psi_y^2} + 3 \frac{\partial^3}{\partial \Psi_x \partial \Psi_z^2} \right) \hat{i} + \left(3 \frac{\partial^3}{\partial \Psi_y \partial \Psi_x^2} + \frac{\partial^3}{\partial \Psi_y^3} + 3 \frac{\partial^3}{\partial \Psi_y \partial \Psi_z^2} \right) \hat{j} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \left(3 \frac{\partial^3}{\partial \Psi_z \partial \Psi_x^2} + 3 \frac{\partial^3}{\partial \Psi_z \partial \Psi_y^2} + \frac{\partial^3}{\partial \Psi_z^3} \right) \hat{k} \right] \exp(v_x \Psi_x + v_y \Psi_y + v_z \Psi_z) \right\} \\
&= \left\{ \left[v_x \left((v_x)^2 + 3(v_y)^2 + 3(v_z)^2 \right) \hat{i} + v_y \left(3(v_x)^2 + (v_y)^2 + 3(v_z)^2 \right) \hat{j} + v_z \left(3(v_x)^2 + 3(v_y)^2 + (v_z)^2 \right) \hat{k} \right] \right\} \\
&\quad \lim_{\vec{\Psi} \rightarrow 0} \exp(v_x \Psi_x + v_y \Psi_y + v_z \Psi_z) \\
&= (\vec{v})^2 \vec{v}.
\end{aligned}$$

Portanto, de um modo geral, ($\ell = 0, 1, 2, 3$), temos que

$$(\vec{v})^\ell = \lim_{\vec{\Psi} \rightarrow 0} [\nabla_{\Psi}^\ell \exp(\vec{v} \cdot \vec{\Psi})].$$

Assim podemos escrever que

$$\begin{aligned}
G_\ell(\{x\}, t) &= \frac{(v_T)^{3+\ell} \pi^3 \chi}{\Omega_1 Q_{11} \sqrt{\Omega_3 Q_{33}}} \lim_{\vec{\Psi} \rightarrow 0} \nabla_\Psi^\ell \int_{-\infty}^{\infty} d\{v\} \\
&\quad \exp \left\{ - \sum_m \left[(T_m - N_m Y_m + N_m^2 Z_m) + v_m (Y_m - 2N_m Z_m - \Psi_m) + v_m^2 Z_m \right] \right\} \\
\\
&= \frac{(v_T)^{3+\ell} \pi^3 \chi}{\Omega_1 Q_{11} \sqrt{\Omega_3 Q_{33}}} \lim_{\vec{\Psi} \rightarrow 0} \nabla_\Psi^\ell \\
&\quad \prod_m \left\{ \exp \left[-(T_m - N_m Y_m + N_m^2 Z_m) \right] \int_{-\infty}^{\infty} dv_m \exp \left\{ - [v_m (Y_m - 2N_m Z_m - \Psi_m) + v_m^2 Z_m] \right\} \right\} \\
\\
&= \frac{(v_T)^{3+\ell} \pi^3 \chi}{\Omega_1 Q_{11} \sqrt{\Omega_3 Q_{33}}} \lim_{\vec{\Psi} \rightarrow 0} \nabla_\Psi^\ell \prod_m \left\{ \exp \left[-(T_m - N_m Y_m + N_m^2 Z_m) \right] \right. \\
&\quad \left. \int_{-\infty}^{\infty} dv_m \exp \left\{ - \left[\left(\sqrt{Z_m} v_m + \frac{Y_m - 2N_m Z_m - \Psi_m}{2\sqrt{Z_m}} \right)^2 - \left(\frac{Y_m - 2N_m Z_m - \Psi_m}{2\sqrt{Z_m}} \right)^2 \right] \right\} \right\} \\
\\
&= \frac{(v_T)^{3+\ell} \pi^3 \chi}{\Omega_1 Q_{11} \sqrt{\Omega_3 Q_{33}}} \lim_{\vec{\Psi} \rightarrow 0} \nabla_\Psi^\ell \prod_m \\
&\quad \left\{ \frac{1}{\sqrt{Z_m}} \exp \left[\left(\frac{Y_m - 2N_m Z_m - \Psi_m}{2\sqrt{Z_m}} \right)^2 - (T_m - N_m Y_m + N_m^2 Z_m) \right] \int_{-\infty}^{\infty} d\hat{v}_m \exp(-\hat{v}_m^2) \right\} \\
\\
&= \frac{(v_T)^{3+\ell} \pi^3 \chi}{\Omega_1 Q_{11} \sqrt{\Omega_3 Q_{33}}} \lim_{\vec{\Psi} \rightarrow 0} \nabla_\Psi^\ell \prod_m \left\{ \frac{1}{\sqrt{Z_m}} \exp \left[\left(\frac{Y_m - 2N_m Z_m - \Psi_m}{2\sqrt{Z_m}} \right)^2 - (T_m - N_m Y_m + N_m^2 Z_m) \right] \pi^{1/2} \right\} \\
&= \frac{(v_T)^{3+\ell} \pi^3 \chi \pi^{3/2}}{\Omega_1 Q_{11} Z_1 \sqrt{\Omega_3 Q_{33} Z_3}} \lim_{\vec{\Psi} \rightarrow 0} \nabla_\Psi^\ell \exp \left\{ \sum_m \left[\left(\frac{Y_m - 2N_m Z_m - \Psi_m}{2\sqrt{Z_m}} \right)^2 - (T_m - N_m Y_m + N_m^2 Z_m) \right] \right\}.
\end{aligned}$$

E portanto, temos uma fórmula que pode “gerar” as grandezas termodinâmicas que nos propusemos a calcular neste trabalho:

$$G_\ell(\{x\}, t) = \frac{(v_T)^{3+\ell} \pi^3 \chi \pi^{3/2}}{\Omega_1 Q_{11} Z_1 \sqrt{\Omega_3 Q_{33} Z_3}} \lim_{\vec{\Psi} \rightarrow 0} \nabla_\Psi^\ell \exp \left\{ \sum_m \left[\left(\frac{Y_m - 2N_m Z_m - \Psi_m}{2\sqrt{Z_m}} \right)^2 - I_m \right] \right\} \quad (4.27)$$

onde

$$I_m = (T_m - N_m Y_m + N_m^2 Z_m).$$

A equação (4.27) é a **função geratriz** de densidades de probabilidade.

4.1.2 Densidade de partículas n

A densidade de partículas foi obtida através da equação (4.27) para $\ell = 0$, ou seja, $n(\{x\}, t) = G_0(\{x\}, t)$, que explicitamente é dada por:

$$\begin{aligned} n(\{x\}, t) &= \frac{(v_T)^3 \pi^3 \chi \pi^{3/2}}{\Omega_1 Q_{11} Z_1 \sqrt{\Omega_3 Q_{33} Z_3}} \lim_{\vec{\Psi} \rightarrow 0} \exp \left\{ \sum_m \left[\left(\frac{Y_m - 2N_m Z_m - \Psi_m}{2\sqrt{Z_m}} \right)^2 - I_m \right] \right\} \\ &= \frac{(v_T)^3 \pi^3 \chi \pi^{3/2}}{\Omega_1 Q_{11} Z_1 \sqrt{\Omega_3 Q_{33} Z_3}} \exp \left\{ \sum_m \left[\left(\frac{Y_m - 2N_m Z_m}{2\sqrt{Z_m}} \right)^2 - (T_m - N_m Y_m + N_m^2 Z_m) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (4.28)$$

A equação (4.28) é chamada de **densidade de probabilidade de partículas**, e uma visualização gráfica de como tal distribuição se comporta no tempo e como atuam os campos magnético e elétrico sobre ela são mostrados na segunda parte deste capítulo.

4.1.3 Densidade de Fluxo de Partículas J

Utilizando a equação (4.27) para $\ell = 1$, obtemos a densidade de fluxo de partículas, ou seja $\mathbf{J}(\{x\}, t) = G_1(\{x\}, t)$, que explicitamente em função da equação (4.26) resulta:

$$\begin{aligned}
\mathbf{J}(\{x\}, t) &= \frac{(v_T)^{3+1} \pi^3 \chi \pi^{3/2}}{\Omega_1 Q_{11} Z_1 \sqrt{\Omega_3 Q_{33} Z_3}} \lim_{\vec{\Psi} \rightarrow 0} \left(\frac{\partial}{\partial \Psi_x} \hat{i} + \frac{\partial}{\partial \Psi_y} \hat{j} + \frac{\partial}{\partial \Psi_z} \hat{k} \right) \\
&\quad \exp \left\{ \sum_m \left[\left(\frac{Y_m - 2N_m Z_m - \Psi_m}{2\sqrt{Z_m}} \right)^2 - (T_m - N_m Y_m + N_m^2 Z_m) \right] \right\} \\
&= -\frac{1}{2} \frac{(v_T)^4 \pi^3 \chi \pi^{3/2}}{2\Omega_1 Q_{11} Z_1 \sqrt{\Omega_3 Q_{33} Z_3}} \exp \left\{ \sum_m \left[\left(\frac{Y_m - 2N_m Z_m}{2\sqrt{Z_m}} \right)^2 - I_m \right] \right\} \\
&\quad \left(\frac{Y_1 - 2N_1 Z_1}{Z_1} \hat{i} + \frac{Y_2 - 2N_2 Z_1}{Z_1} \hat{j} + \frac{Y_3 - 2N_3 Z_3}{Z_3} \hat{k} \right). \tag{4.29}
\end{aligned}$$

A equação (4.29) nos dá a **densidade de probabilidade de fluxo de partículas**.

4.1.4 Densidade de Energia Cinética \mathcal{E}

Para calcular a densidade de energia cinética, usamos a equação (4.27) com $\ell = 2$, ou seja, teremos $\mathcal{E}(\{x\}, t) = G_2(\{x\}, t)$, como segue:

$$\begin{aligned}
&\mathcal{E}(\{x\}, t) \\
&= \frac{1}{2} \frac{(v_T)^{3+2} \pi^3 \chi \pi^{3/2}}{\Omega_1 Q_{11} Z_1 \sqrt{\Omega_3 Q_{33} Z_3}} \lim_{\vec{\Psi} \rightarrow 0} \left(\frac{\partial^2}{\partial \Psi_x^2} \hat{i} + \frac{\partial^2}{\partial \Psi_y^2} \hat{j} + \frac{\partial^2}{\partial \Psi_z^2} \hat{k} \right) \cdot (\hat{i} + \hat{j} + \hat{k}) \\
&\quad \exp \left\{ \sum_m \left[\left(\frac{Y_m - 2N_m Z_m - \Psi_m}{2\sqrt{Z_m}} \right)^2 - (T_m - N_m Y_m + N_m^2 Z_m) \right] \right\} \\
&= \frac{1}{2} \frac{(v_T)^{3+2} \pi^3 \chi \pi^{3/2}}{\Omega_1 Q_{11} Z_1 \sqrt{\Omega_3 Q_{33} Z_3}} \lim_{\vec{\Psi} \rightarrow 0} \left(\frac{\partial^2}{\partial \Psi_x^2} + \frac{\partial^2}{\partial \Psi_y^2} + \frac{\partial^2}{\partial \Psi_z^2} \right) \\
&\quad \exp \left\{ \sum_m \left[\left(\frac{Y_m - 2N_m Z_m - \Psi_m}{2\sqrt{Z_m}} \right)^2 - (T_m - N_m Y_m + N_m^2 Z_m) \right] \right\} \\
&= \frac{1}{4} \frac{(v_T)^5 \pi^3 \chi \pi^{3/2}}{\Omega_1 Q_{11} Z_1 \sqrt{\Omega_3 Q_{33} Z_3}} \\
&\quad \left\{ \frac{1}{Z_1} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{Y_1 - 2N_1 Z_1}{\sqrt{Z_1}} \right)^2 + 1 \right] + \frac{1}{Z_1} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{Y_2 - 2N_2 Z_1}{\sqrt{Z_1}} \right)^2 + 1 \right] + \frac{1}{Z_3} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{Y_3 - 2N_3 Z_3}{\sqrt{Z_3}} \right)^2 + 1 \right] \right\} \\
&\quad \exp \left\{ \sum_m \left[\left(\frac{Y_m - 2N_m Z_m}{2\sqrt{Z_m}} \right)^2 - (T_m - N_m Y_m + N_m^2 Z_m) \right] \right\}. \tag{4.30}
\end{aligned}$$

A equação (4.30) nos dá a **densidade de probabilidade de energia cinética**.

4.1.5 Densidade de Fluxo de Energia $\mathbf{J}_{\mathcal{E}}$

Utilizando $\ell = 3$ na equação (4.27), obtemos a densidade de fluxo de energia, como mostrado a seguir:

$$\begin{aligned}
 & \mathbf{J}_{\mathcal{E}}(\{x\}, t) \\
 = & \frac{(v_T)^{3+3} \pi^3 \chi \pi^{3/2}}{\Omega_1 Q_{11} Z_1 \sqrt{\Omega_3 Q_{33} Z_3}} \\
 & \left\{ \left[-\left(\frac{Y_1 - 2N_1 Z_1}{2Z_1} \right)^3 - 3 \frac{1}{2Z_1} \left(\frac{Y_1 - 2N_1 Z_1}{2Z_1} \right) \right] \hat{i} + \left[-\left(\frac{Y_2 - 2N_2 Z_1}{2Z_1} \right)^3 - 3 \frac{1}{2Z_1} \left(\frac{Y_2 - 2N_2 Z_1}{2Z_1} \right) \right] \hat{j} \right. \\
 + & \left. \left[-\left(\frac{Y_3 - 2N_3 Z_3}{2Z_3} \right)^3 - 3 \frac{1}{2Z_3} \left(\frac{Y_3 - 2N_3 Z_3}{2Z_3} \right) \right] \hat{k} \right\} \\
 & \exp \left\{ \sum_m \left[\left(\frac{Y_m - 2N_m Z_m}{2\sqrt{Z_m}} \right)^2 - (T_m - N_m Y_m + N_m^2 Z_m) \right] \right\}. \tag{4.31}
 \end{aligned}$$

A equação (4.31) nos dá a **densidade de probabilidade de fluxo de energia**.

4.1.6 Densidade de Entropia S

Para calcular a densidade de entropia, utilizamos a equação (4.17), o que resulta

$$\begin{aligned}
S(\{x\}, t) &= -\frac{(v_T)^3 \pi^3 \chi}{\Omega_1 Q_{11} \sqrt{\Omega_3 Q_{33}}} \int_{-\infty}^{\infty} d\{v\} \exp \left\{ -\sum_m [(T_m - N_m Y_m + N_m^2 Z_m) + v_m (Y_m - 2N_m Z_m) + v_m^2 Z_m] \right\} \\
&\quad \ln \left[\pi^3 \chi \frac{1}{\Omega_1 Q_{11} \sqrt{\Omega_3 Q_{33}}} \exp \left\{ -\sum_m [(T_m - N_m Y_m + N_m^2 Z_m) + v_m (Y_m - 2N_m Z_m) + v_m^2 Z_m] \right\} \right] \\
&= -\frac{(v_T)^3 \pi^3 \chi}{\Omega_1 Q_{11} \sqrt{\Omega_3 Q_{33}}} \int_{-\infty}^{\infty} d\{v\} \exp \left\{ -\sum_m [(T_m - N_m Y_m + N_m^2 Z_m) + v_m (Y_m - 2N_m Z_m) + v_m^2 Z_m] \right\} \\
&\quad \left\{ \ln \left[\pi^3 \chi \frac{1}{\Omega_1 Q_{11} \sqrt{\Omega_3 Q_{33}}} \right] - \sum_m [(T_m - N_m Y_m + N_m^2 Z_m) + v_m (Y_m - 2N_m Z_m) + v_m^2 Z_m] \right\} \\
&= -n(\{x\}, t) \ln \left[\frac{\pi^3 \chi}{\Omega_1 Q_{11} \sqrt{\Omega_3 Q_{33}}} \right] \\
&+ \frac{(v_T)^3 \pi^3 \chi}{\Omega_1 Q_{11} \sqrt{\Omega_3 Q_{33}}} \int_{-\infty}^{\infty} d\{v\} \sum_m [(T_m - N_m Y_m + N_m^2 Z_m) + v_m (Y_m - 2N_m Z_m) + v_m^2 Z_m] \\
&\quad \exp \left\{ -\sum_m \left[\frac{1}{2} d_m B_m^2 + \tilde{\gamma} V_m^2 - \frac{\eta_m^2}{4Q_{mm}} + \frac{1}{2} f_m A_m^2 + g_m A_m B_m + \frac{K}{\Delta} \sum_n \varepsilon_{3mn} A_m B_n - \frac{\xi_m^2}{4\Omega_m} \right] \right\} \\
&= -n(\{x\}, t) \ln \left[\frac{\pi^3 \chi}{\Omega_1 Q_{11} \sqrt{\Omega_3 Q_{33}}} \right] \\
&+ \sum_n (T_n - N_n Y_n + N_n^2 Z_n) \frac{(v_T)^3 \pi^3 \chi}{\Omega_1 Q_{11} \sqrt{\Omega_3 Q_{33}}} \int_{-\infty}^{\infty} d\{v\} \\
&\quad \exp \left\{ -\sum_m \left[\frac{1}{2} d_m B_m^2 + \tilde{\gamma} V_m^2 - \frac{\eta_m^2}{4Q_{mm}} + \frac{1}{2} f_m A_m^2 + g_m A_m B_m + \frac{K}{\Delta} \sum_n \varepsilon_{3mn} A_m B_n - \frac{\xi_m^2}{4\Omega_m} \right] \right\} \\
&+ \sum_n (Y_n - 2N_n Z_n) \frac{(v_T)^3 \pi^3 \chi}{\Omega_1 Q_{11} \sqrt{\Omega_3 Q_{33}}} \int_{-\infty}^{\infty} d\{v\} v_n \\
&\quad \exp \left\{ -\sum_m \left[\frac{1}{2} d_m B_m^2 + \tilde{\gamma} V_m^2 - \frac{\eta_m^2}{4Q_{mm}} + \frac{1}{2} f_m A_m^2 + g_m A_m B_m + \frac{K}{\Delta} \sum_n \varepsilon_{3mn} A_m B_n - \frac{\xi_m^2}{4\Omega_m} \right] \right\} \\
&+ \sum_n Z_n \frac{(v_T)^3 \pi^3 \chi}{\Omega_1 Q_{11} \sqrt{\Omega_3 Q_{33}}} \int_{-\infty}^{\infty} d\{v\} v_n^2 \\
&\quad \exp \left\{ -\sum_m \left[\frac{1}{2} d_m B_m^2 + \tilde{\gamma} V_m^2 - \frac{\eta_m^2}{4Q_{mm}} + \frac{1}{2} f_m A_m^2 + g_m A_m B_m + \frac{K}{\Delta} \sum_n \varepsilon_{3mn} A_m B_n - \frac{\xi_m^2}{4\Omega_m} \right] \right\}
\end{aligned}$$

e portanto

$$\begin{aligned}
S(\{x\}, t) &= n(\{x\}, t) \left[\sum_n (T_n - N_n Y_n + N_n^2 Z_n) - \ln \left(\frac{\pi^3 \chi}{\Omega_1 Q_{11} \sqrt{\Omega_3 Q_{33}}} \right) \right] \\
&\quad + \sum_n (Y_n - 2N_n Z_n) \mathbf{J}_n(\{x\}, t) + \sum_n Z_n K_n(\{x\}, t) \\
&= -n(\{x\}, t) \ln \left(\frac{\pi^3 \chi}{\Omega_1 Q_{11} \sqrt{\Omega_3 Q_{33}}} \right) \\
&\quad + \sum_n [(T_n - N_n Y_n + N_n^2 Z_n) n(\{x\}, t) + (Y_n - 2N_n Z_n) \mathbf{J}_n(\{x\}, t) + Z_n K_n(\{x\}, t)].
\end{aligned}$$

A última equação nos dá a **densidade de probabilidade de entropia**.

4.2 Apresentação Gráfica dos Resultados

Fizemos gráficos para a evolução no espaço e tempo da densidade de probabilidade de partículas, equação (4.28). Primeiramente, fixamos uma das coordenadas espaciais na origem ($z = 0$) e mantivemos os campos externos desligados ($\omega = 0$ e $\vec{a} = (0, 0, 0)$). Os gráficos da Figura 1 mostram que as partículas têm concentração maior na origem, no início dos tempos e à medida que este passa, o perfil inicial se difunde no espaço com diminuição da amplitude (ou seja, uma gaussiana que se difunde no espaço, diminuindo sua amplitude, aumentando seu desvio padrão e conservando assim seu volume). Utilizamos os incrementos de tempo $t = 0.5, 1, 3, 15, 30, 70, 150, 200$ u.t. (unidades de tempo adimensionais).

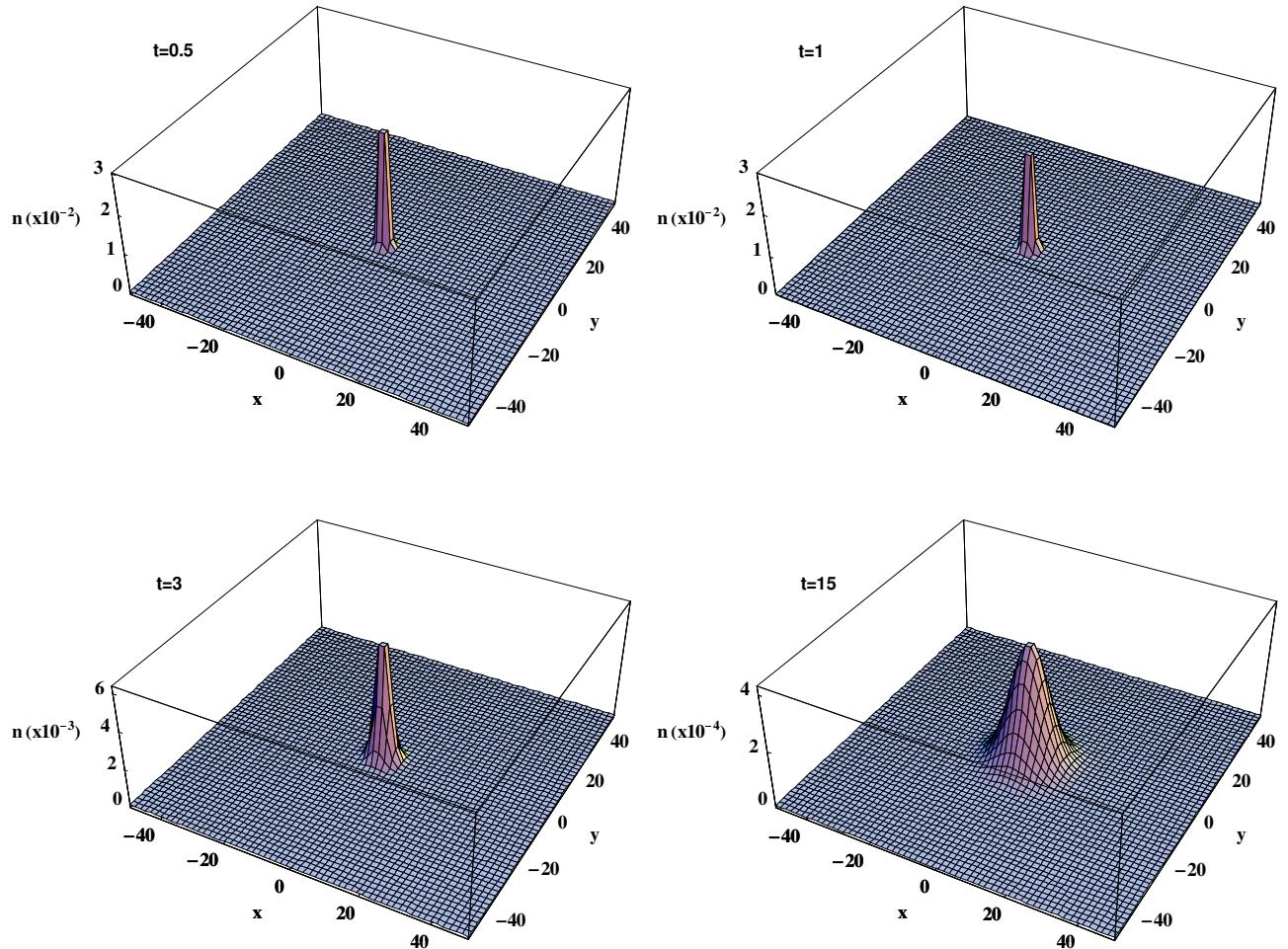


Figura 1. Evolução da densidade de partículas até $t = 15$ u.t sem campos externos.

Deixando o tempo transcorrer ainda mais, o processo de difusão continua até que a amplitude é imperceptível e uniforme (equilíbrio), como se vê na Figura 2.

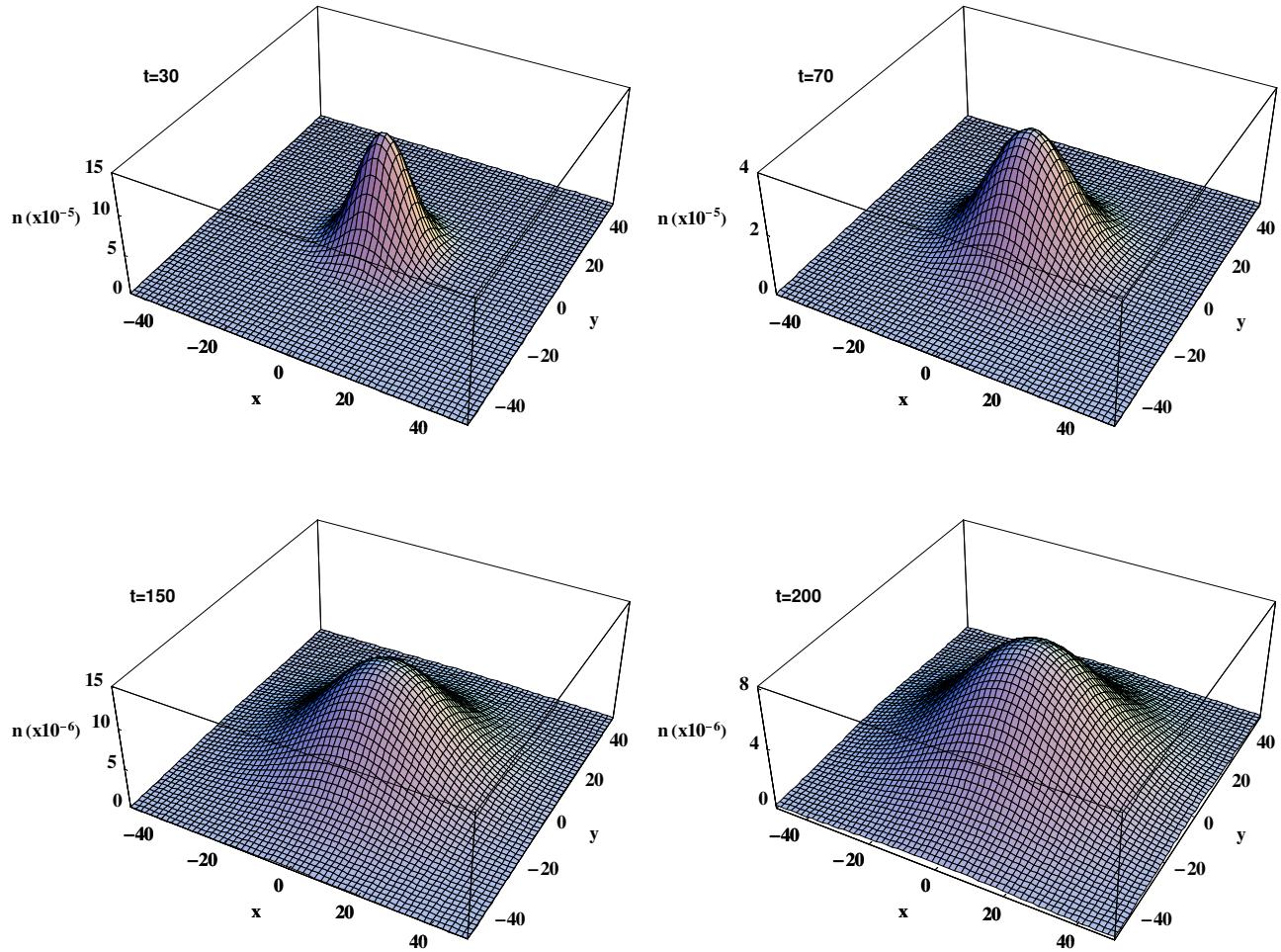


Figura 2. Evolução da densidade de partículas de $t = 30$ u.t. até $t = 200$ u.t sem campos externos.

Com as mesmas configurações adotadas para os gráficos anteriores, mas agora com o campo elétrico ligado na direção x, vemos que além da difusão observada anteriormente, o sistema apresentou um deslocamento progressivo no mesmo sentido, como vemos nas Figuras 3 e 4, a seguir:

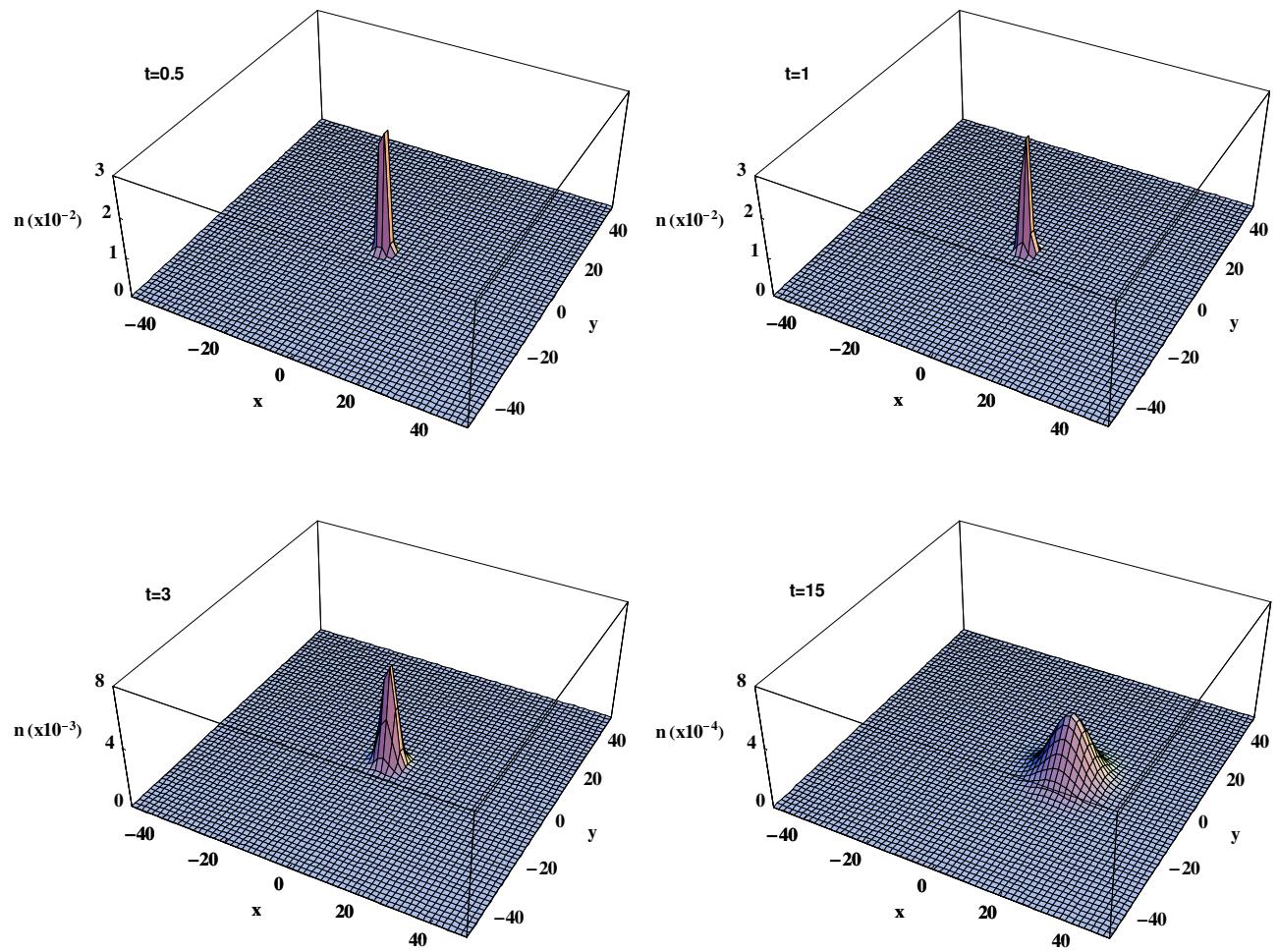


Figura 3. Deslocamento da gaussiana no sentido da aplicação do campo elétrico ($\omega = 0$ e $\vec{a} = (1, 0, 0)$).

Na Figura 4 podemos ver que para $t = 200$, a gaussiana está bastante distante da posição em que estava inicialmente ($x = 0$), no início dos tempos (Figura 3).

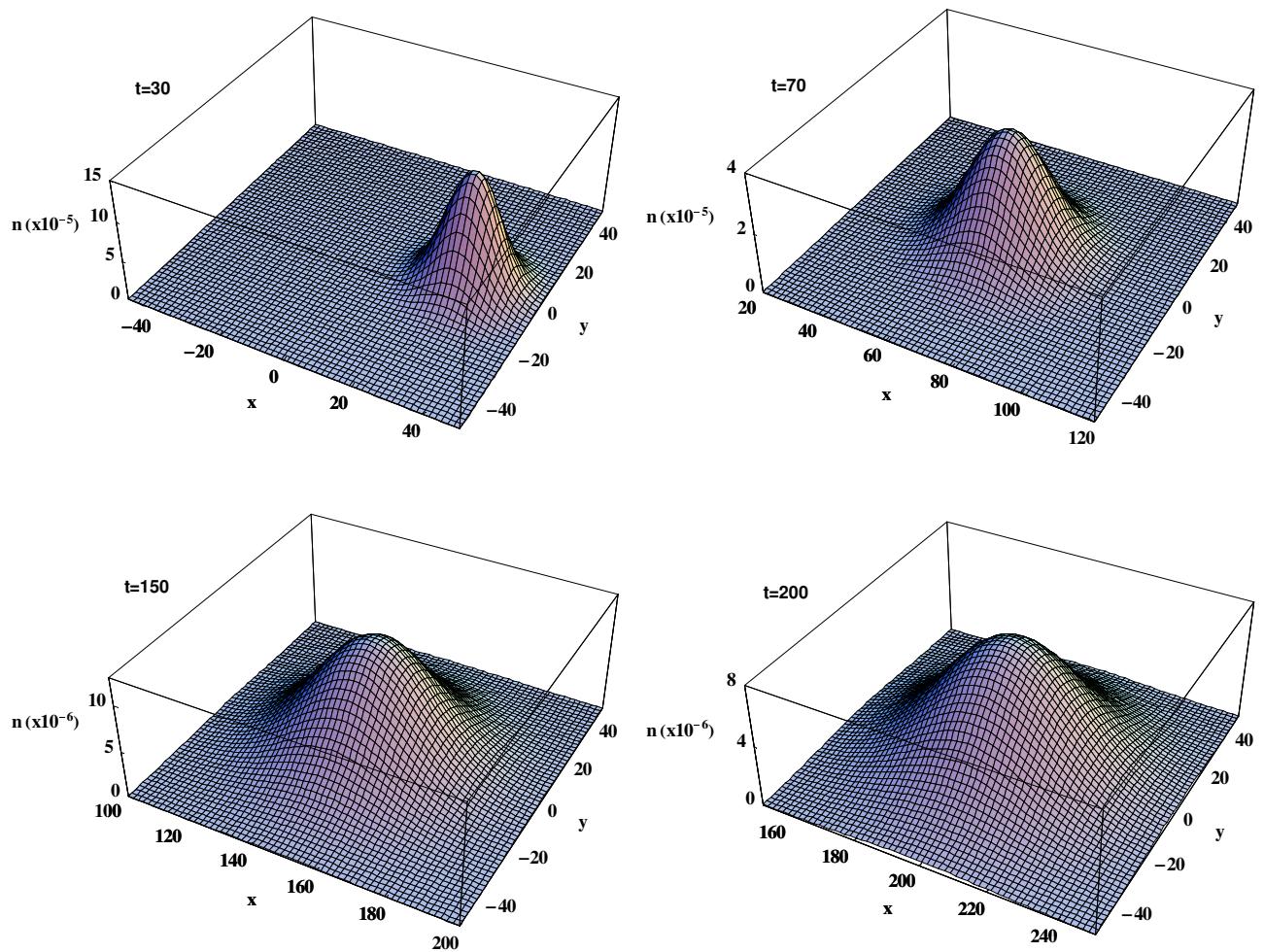


Figura 4. Deslocamento da gaussiana no sentido da aplicação do campo elétrico em tempos longos ($\omega = 0$ e $\vec{a} = (1, 0, 0)$).

Fixando o campo elétrico na direção y , o comportamento observado foi similar com deslocamento apenas nesta direção. Quando ligamos o campo elétrico nas três direções ($\vec{a} = (1, 1, 1)$), observamos novamente a difusão com o arraste, mas neste caso na direção diagonal. Na Figura 5 podemos ver tal deslocamento no espaço acompanhando o sentido do campo elétrico.

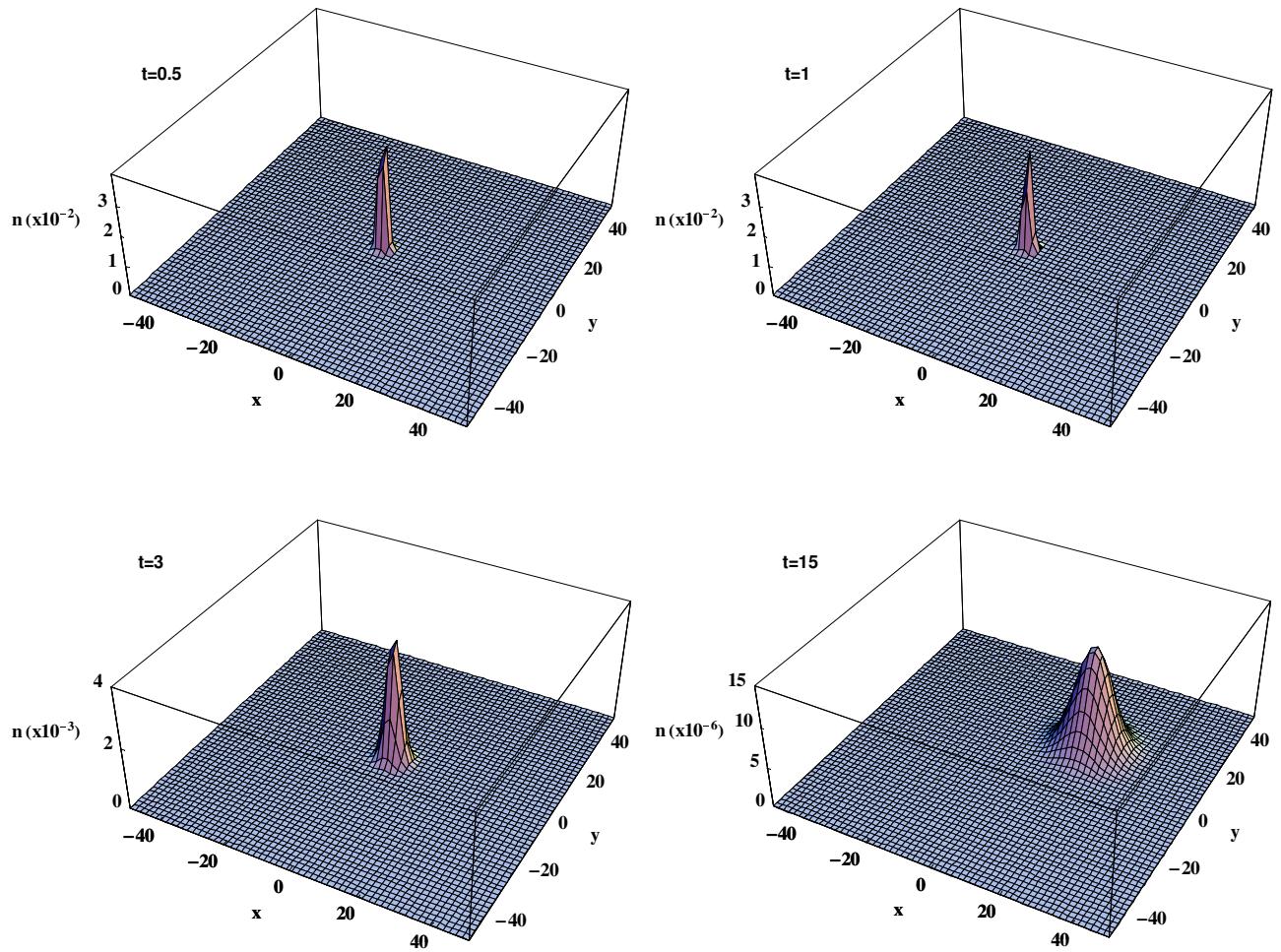


Figura 5. Difusão de partículas no espaço e deslocamento no sentido de aplicação do campo elétrico ($\omega = 0$ e $\vec{a} = (1, 1, 1)$).

A partir dos gráficos da Figura 6, vemos que mesmo transcorrido um tempo longo, o comportamento observado para o início dos tempos se mantém. Aqui notamos uma diminuição na amplitude um pouco mais rápida para tempos longos devido ao fato de que agora o módulo do campo elétrico é mais intenso.

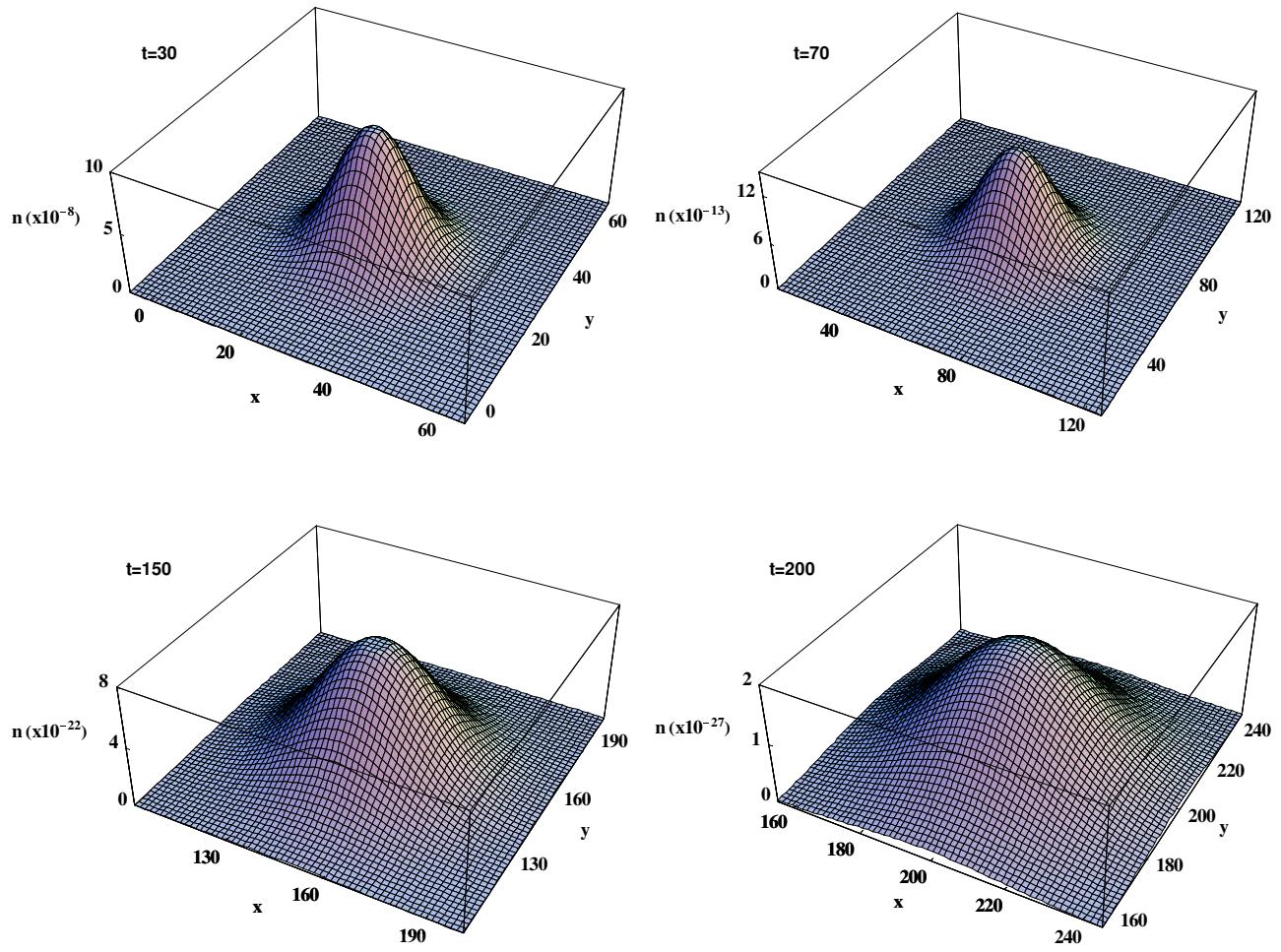


Figura 6. Difusão de partículas no espaço e deslocamento no sentido de aplicação do campo elétrico para tempos longos ($\omega = 0$ e $\vec{a} = (1, 1, 1)$).

Ou seja, na presença de campos elétricos, o perfil inicial da densidade se difunde mais rapidamente que o caso sem campos e o centro da gaussiana se desloca (é arrastado) na direção do campo aplicado.

A simulação do que acontece com a difusão de partículas no caso em que apenas o campo magnético está ligado (campo elétrico nulo), nos levou à observação do mesmo comportamento que para o caso com ambos os campos desligados, exceto pela diminuição da amplitude que foi mais lenta que no caso sem campos.

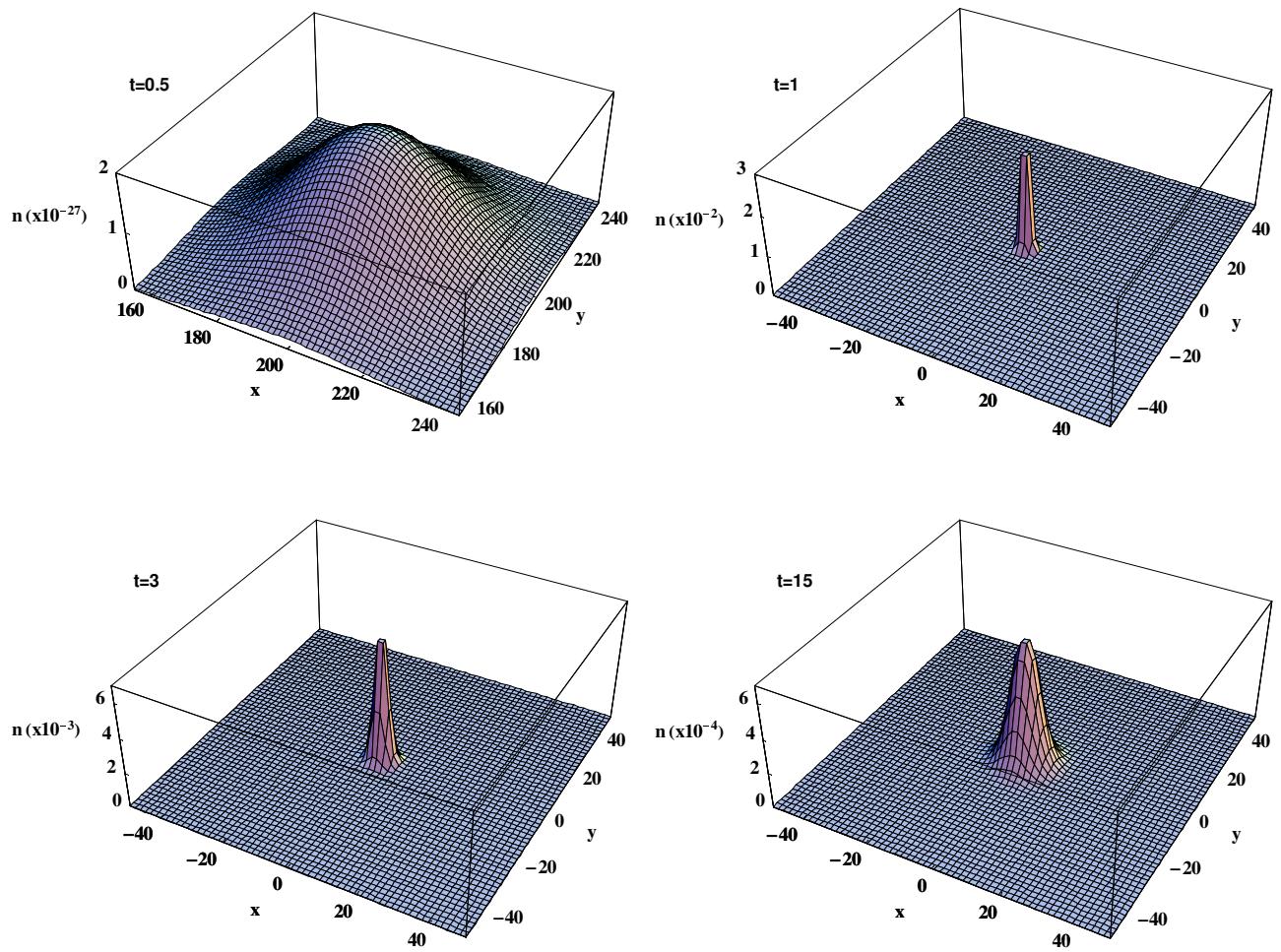


Figura 7. Difusão de partículas no espaço com apenas o campo magnético ligado ($\omega = 1$ e $\vec{a} = (0, 0, 0)$).

As Figuras 7 e 8 nos sugerem que a diminuição na amplitude é mais lenta que nos casos sem campo magnético, o que deve-se ao fato de o campo magnético fazer girar a partícula carregada em torno do eixo z .

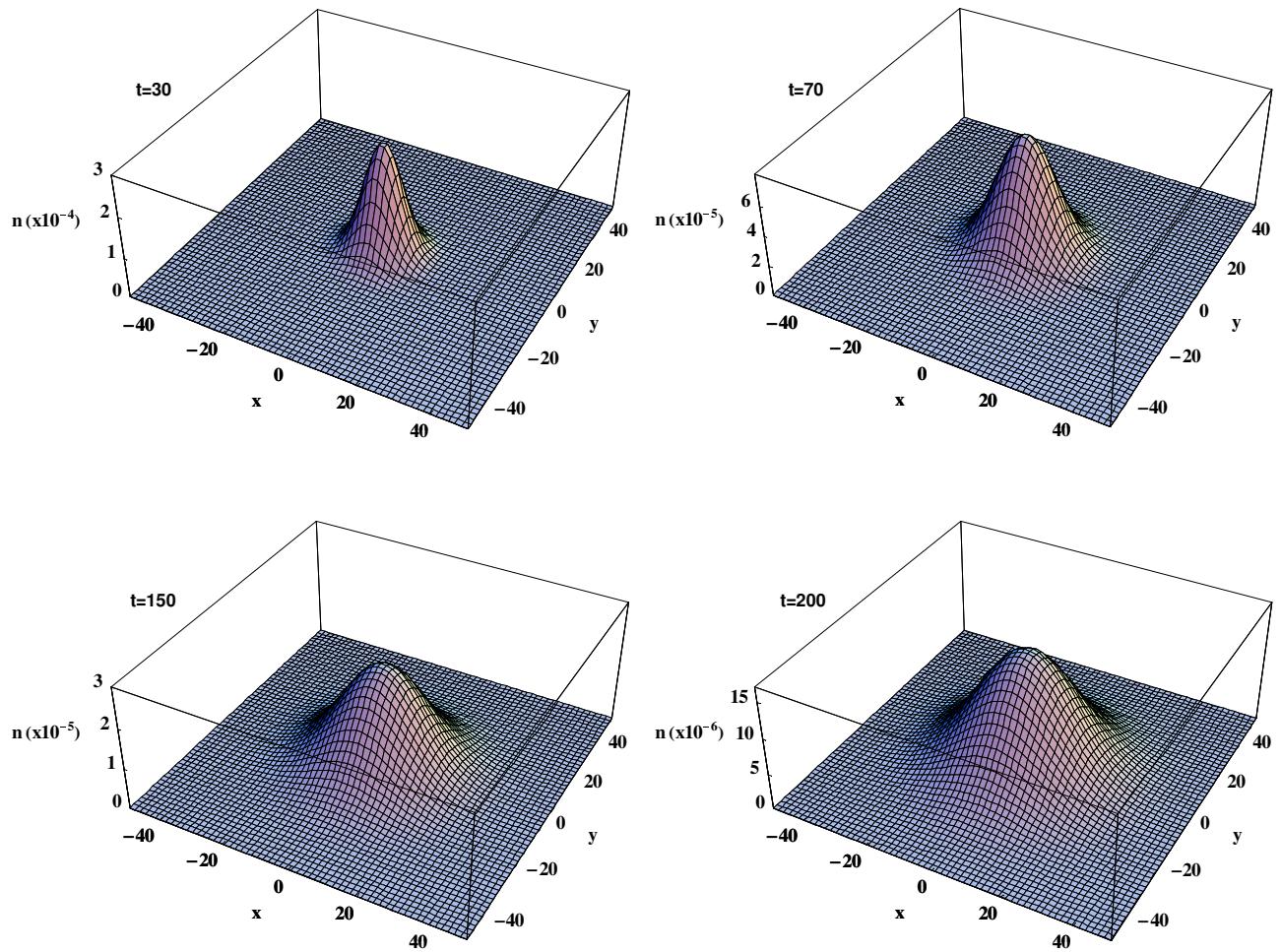


Figura 8. Difusão de partículas no espaço com apenas o campo magnético ligado em tempos longos ($\omega = 1$ e $\vec{a} = (0, 0, 0)$).

Devido à observação de um pequeno atraso na difusão, quando ligamos o campo magnético, fizemos um teste para o caso de campo magnético muito intenso ($\omega = 100$ e $\vec{a} = (0, 0, 0)$), a fim de confirmar tal atraso, como é mostrado nas Figuras 9 e 10.

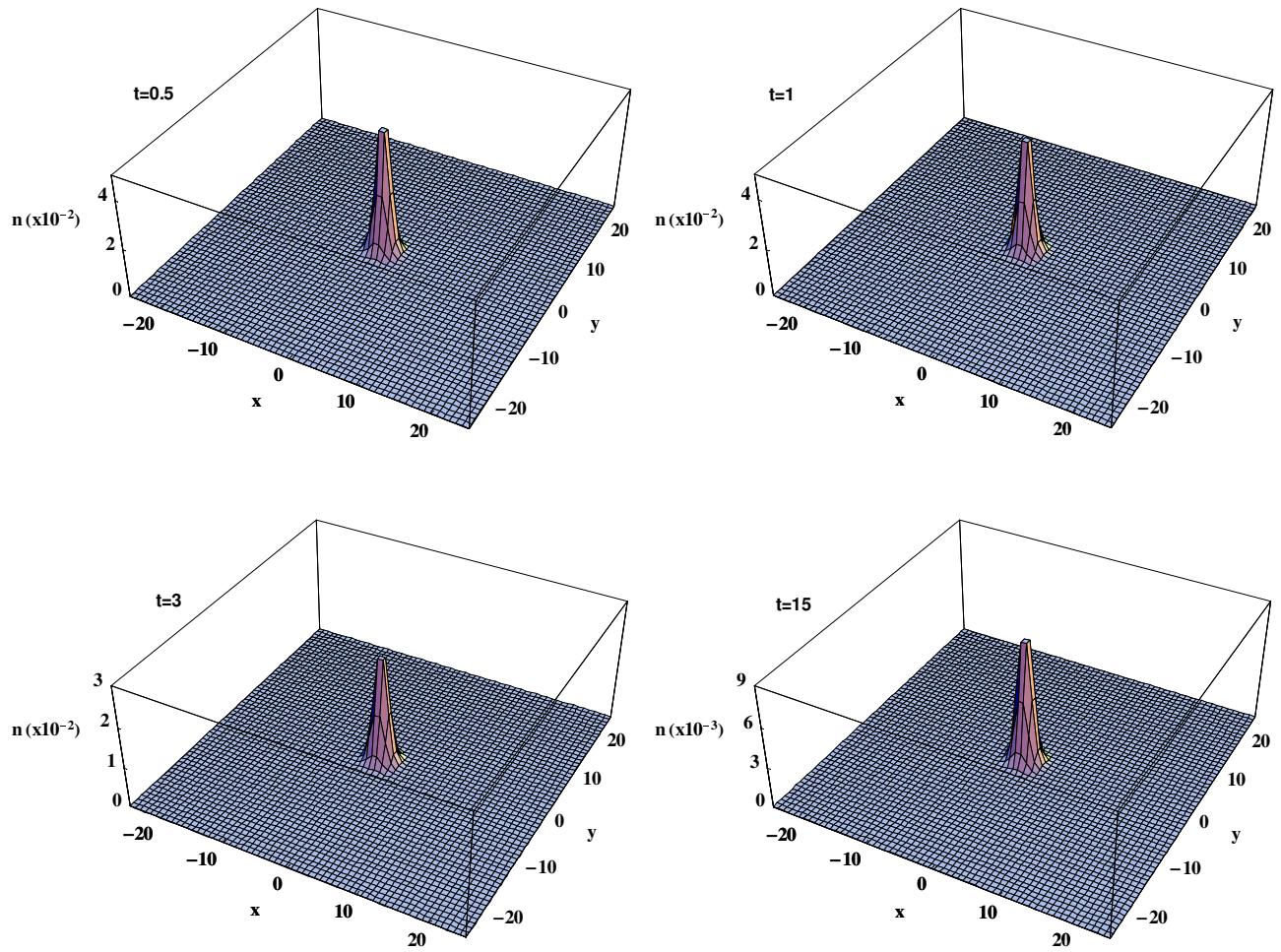


Figura 9. Difusão de partículas no espaço com campo magnético muito intenso ($\omega = 100$ e $\vec{a} = (0, 0, 0)$).

A Figura 9 nos mostra que mesmo transcorrido o tempo até $t = 15$, a diminuição da amplitude da gaussiana é muito mais lenta que no caso em que o campo magnético não é aplicado, como vemos na Figura 1.

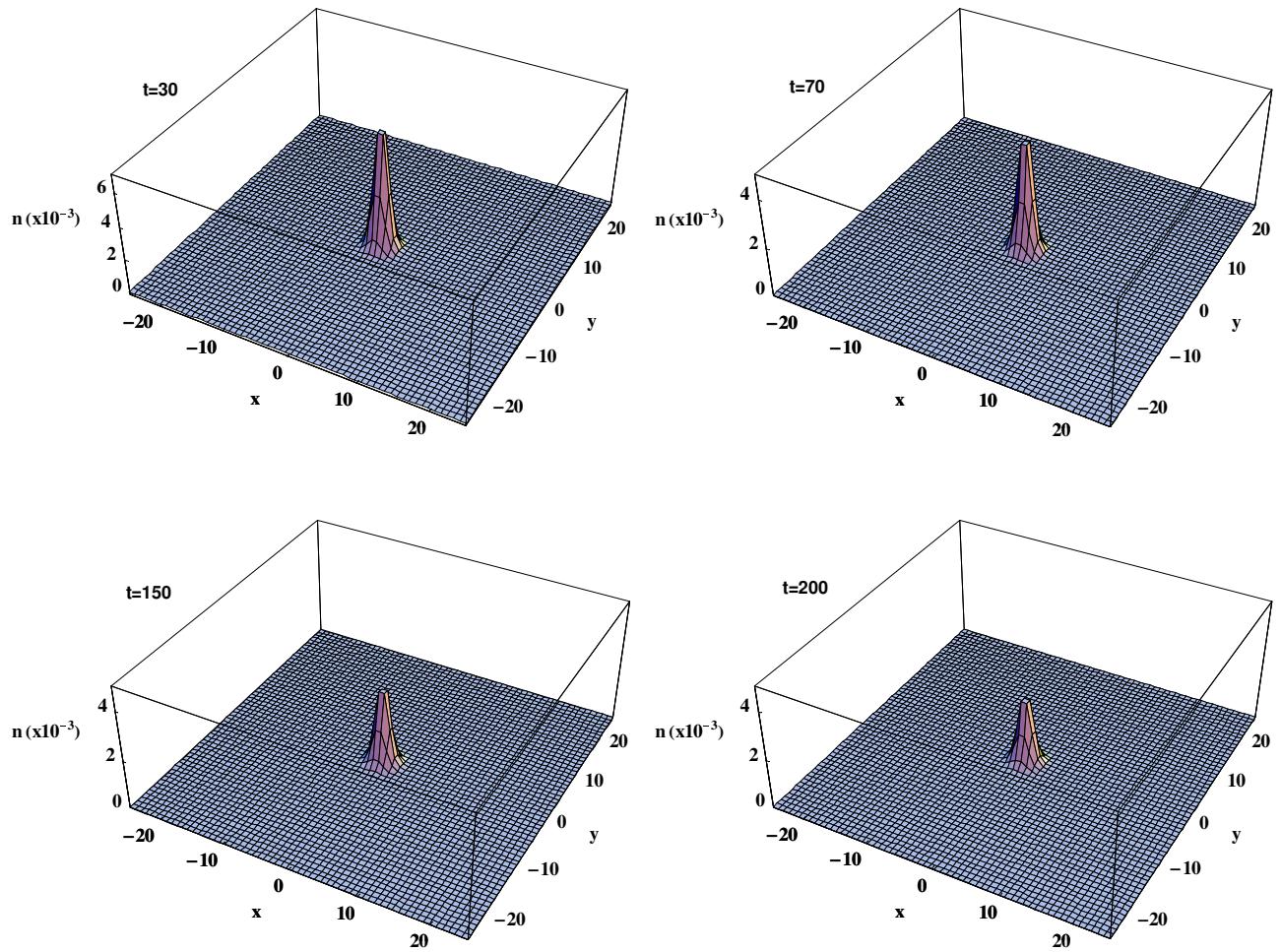


Figura 10. Difusão de partículas no espaço com campo magnético muito intenso ($\omega = 100$ e $\vec{a} = (0, 0, 0)$).

De maneira geral, comparando as Figuras 1 e 2 (caso sem campos) com as Figuras 9 e 10 (caso com campo magnético intenso), observamos que a difusão é inibida pela presença do campo magnético que causa uma espécie de confinamento.

Ligando o campo magnético e o campo elétrico na direção x, observamos uma diminuição da amplitude novamente mais lenta que na ausência do campo magnético e acrescido a isto um arraste no sentido positivo do x e negativo do y, como mostram as Figuras 11 e 12.

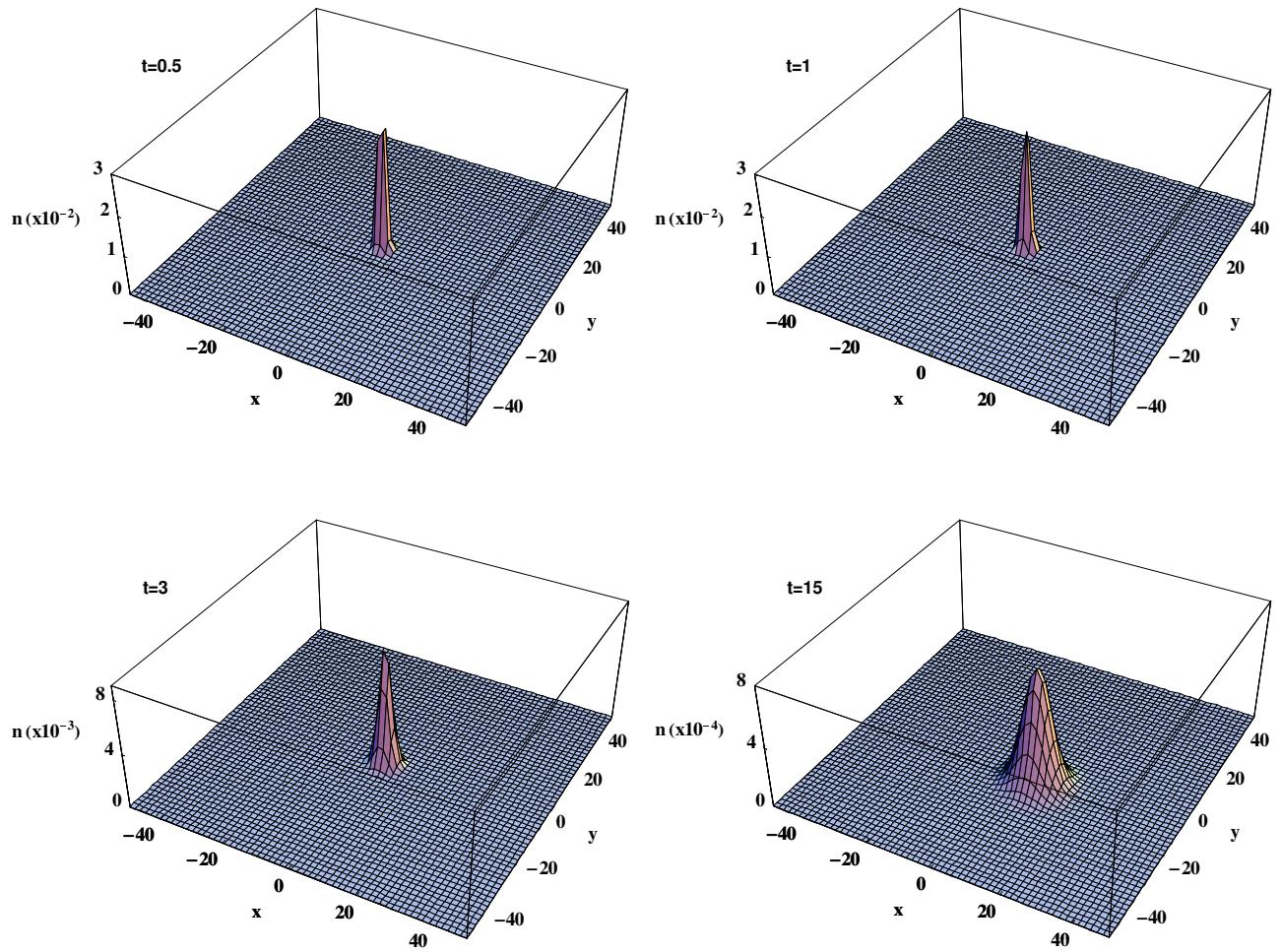


Figura 11. Difusão de partículas no espaço com campos magnético e elétrico ligados ($\omega = 1$ e $\vec{a} = (1, 0, 0)$).

As amplitudes das gaussianas na Figura 11 podem ser comparadas àquelas da Figura 2, indicando que mesmo com o campo elétrico ligado, e consequentemente ocorrendo o deslocamento na direção do mesmo, a presença do campo magnético inibe um pouco o processo de difusão no tempo.

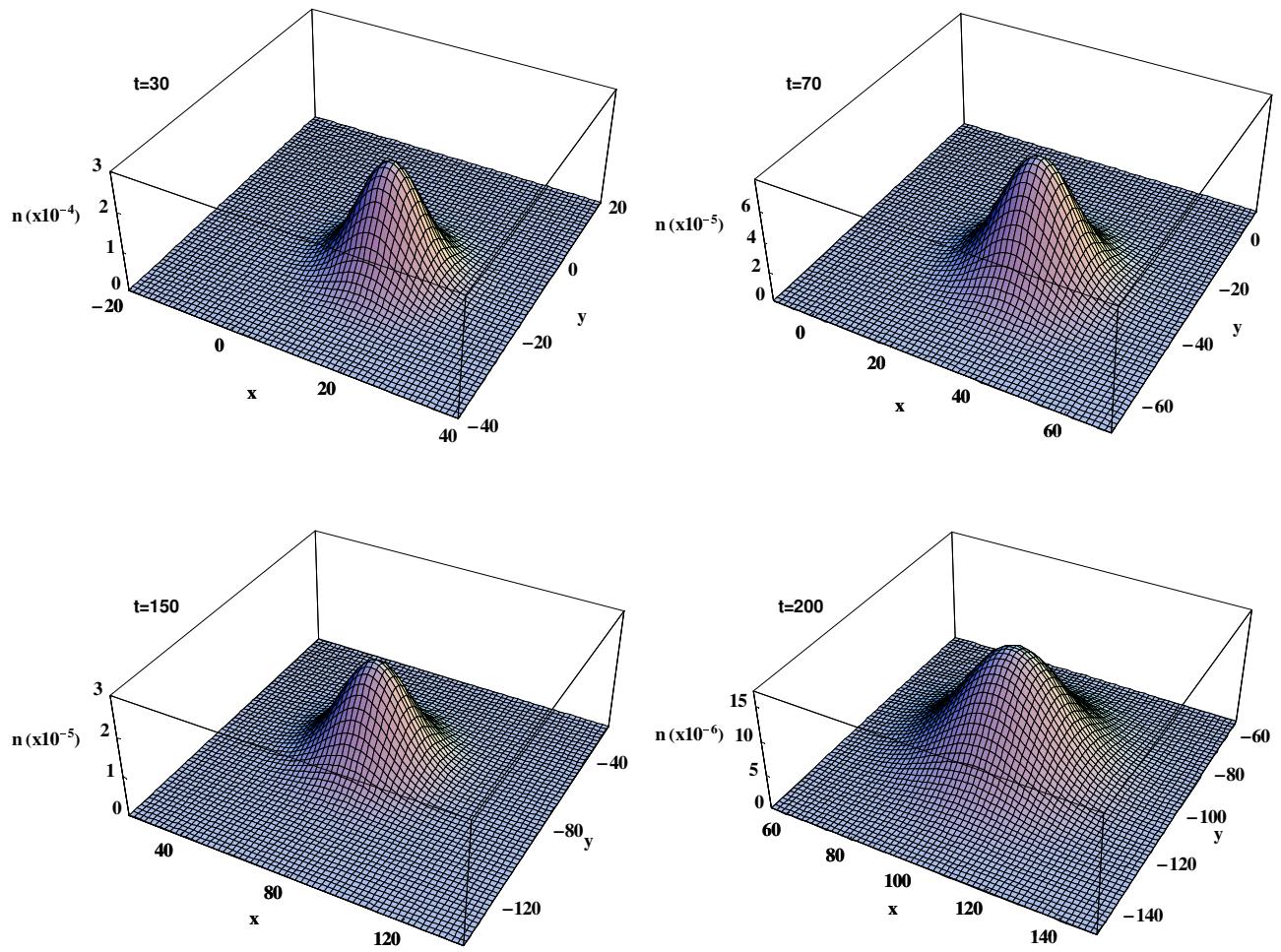


Figura 12. Difusão de partículas no espaço com campos magnético e elétrico ligado ($\omega = 1$ e $\vec{a} = (1, 0, 0)$).

Por fim, ligamos o campo elétrico nas três direções, aumentando assim o módulo do mesmo, e mantivemos o campo magnético ligado. O resultado foi uma diminuição mais rápida na amplitude em se comparando aos casos anteriores, e um deslocamento no sentido positivo de x (Figuras 13 e 14).

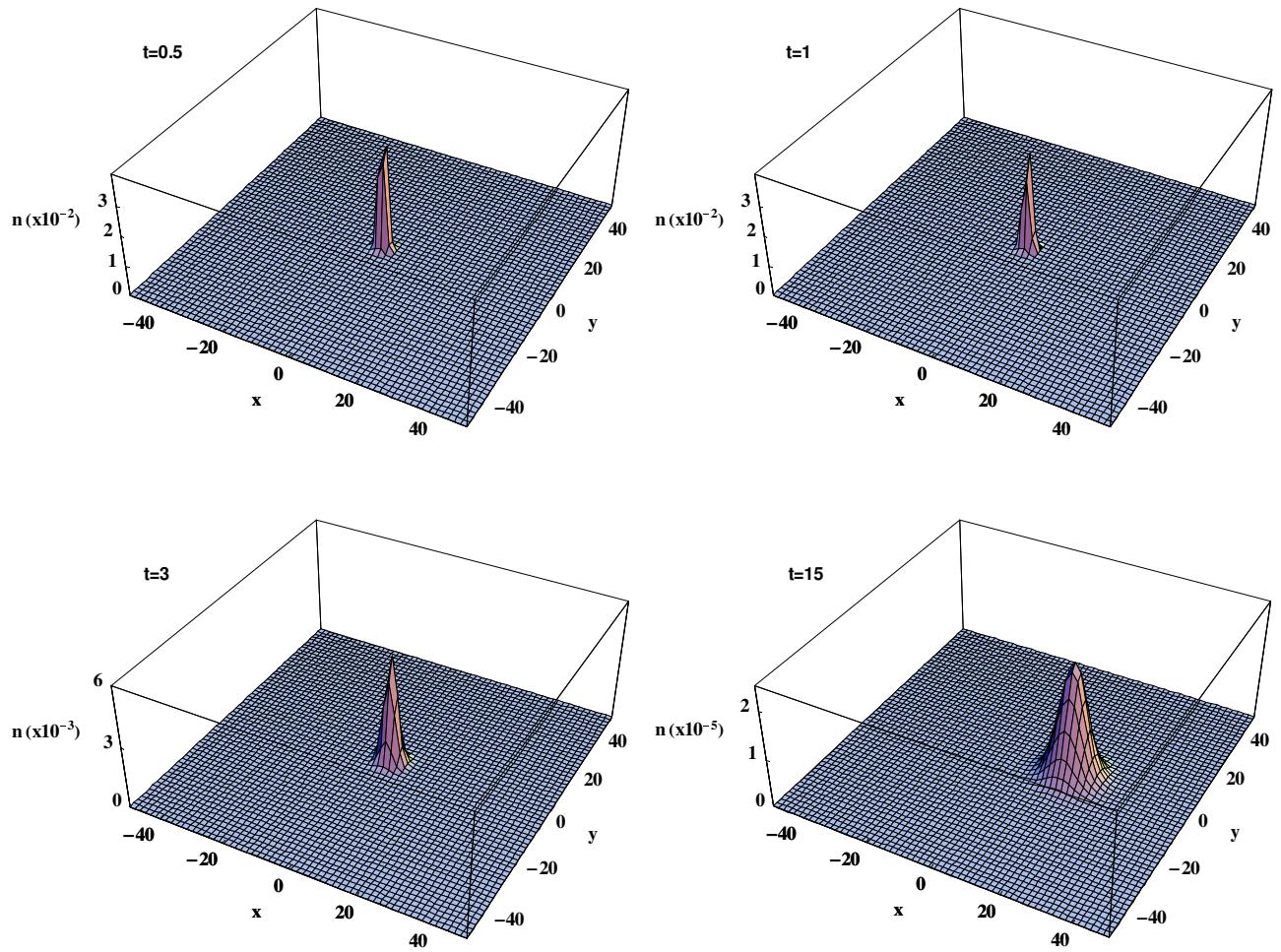


Figura 13. Difusão de partículas no espaço com campos magnético e elétrico ligado ($\omega = 1$ e $\vec{a} = (1, 1, 1)$).

A amplitude da gaussiana na Figura 14 para $t = 200$, se comparada à correspondente na Figura 12, mostrou que quando aumentamos o módulo do campo elétrico, a difusão ocorre de maneira mais intensa, nos levando a crer que com a presença de um campo elétrico mais intenso podemos acelerar o processo de difusão, contrariamente ao caso visto em que temos apenas campo magnético intenso e através dele atrasamos a difusão.

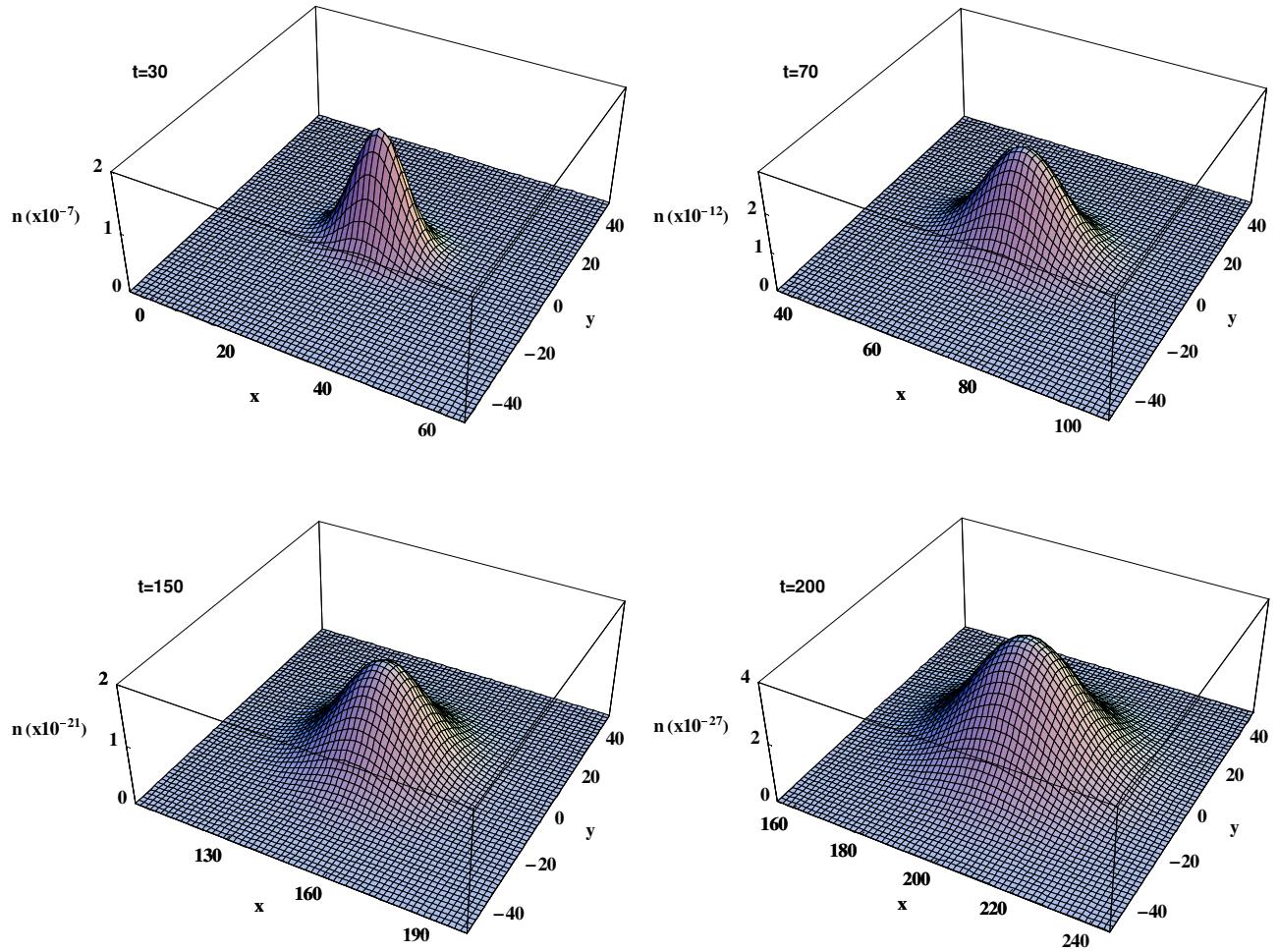


Figura 14. Difusão de partículas no espaço com campos magnético e elétrico ligado ($\omega = 1$ e $\vec{a} = (1, 1, 1)$)

Os gráficos confirmam as nossas expressões analíticas para a densidade de partículas e também confirmam o fato de que, sendo a solução fundamental e o perfil inicial ambos Gaussianas, a convolução das Gaussianas é também uma Gaussiana, com uma diminuição de amplitude, e aumento do desvio padrão, sendo o campo elétrico um termo de arraste do centro da Gaussiana na direção do mesmo e o campo magnético fazendo girar a distribuição de partículas em torno do eixo em que ele atua, com frequência ciclotrônica e reduzindo o tempo de diminuição da amplitude.

Fizemos alguns gráficos para a temperatura efetiva do gás Browniano, variando novamente

os parâmetros relativos ao campo magnético (ω), campo elétrico (\vec{d}), tempo (t) e espaço (\vec{x}). A expressão para a temperatura em função de tais parâmetros pode ser obtida através da relação

$$\theta(\vec{x}, t) = \frac{2}{3} \frac{\mathcal{E}(\vec{x}, t)}{n(\vec{x}, t)}$$

onde $\mathcal{E}(\vec{x}, t)$ é a densidade de energia cinética, dada pela equação (4.30), $n(\vec{x}, t)$ é a densidade de partículas dada pela equação (4.28) e onde assumimos o Teorema da Equipartição de Energia.

Os gráficos foram obtidos primeiramente fixando a origem em zero e fazendo o tempo variar de zero até 70 unidades de tempo (u.t.). A temperatura é dada em unidades de T_R (temperatura do reservatório), e os gráficos foram gerados considerando os dois casos: temperatura inicial menor e temperatura inicial maior que a temperatura do reservatório, representadas pelas curvas vermelha e azul, respectivamente.

A Figura 15 mostra como varia a temperatura quando os campos externos estão desligados. Se a partícula tem uma temperatura menor ou maior que a do reservatório, ela tende a assumir a mesma temperatura deste em tempos longos. Ambas as curvas abaixo tendem ao valor 1 (unidade de T_R).

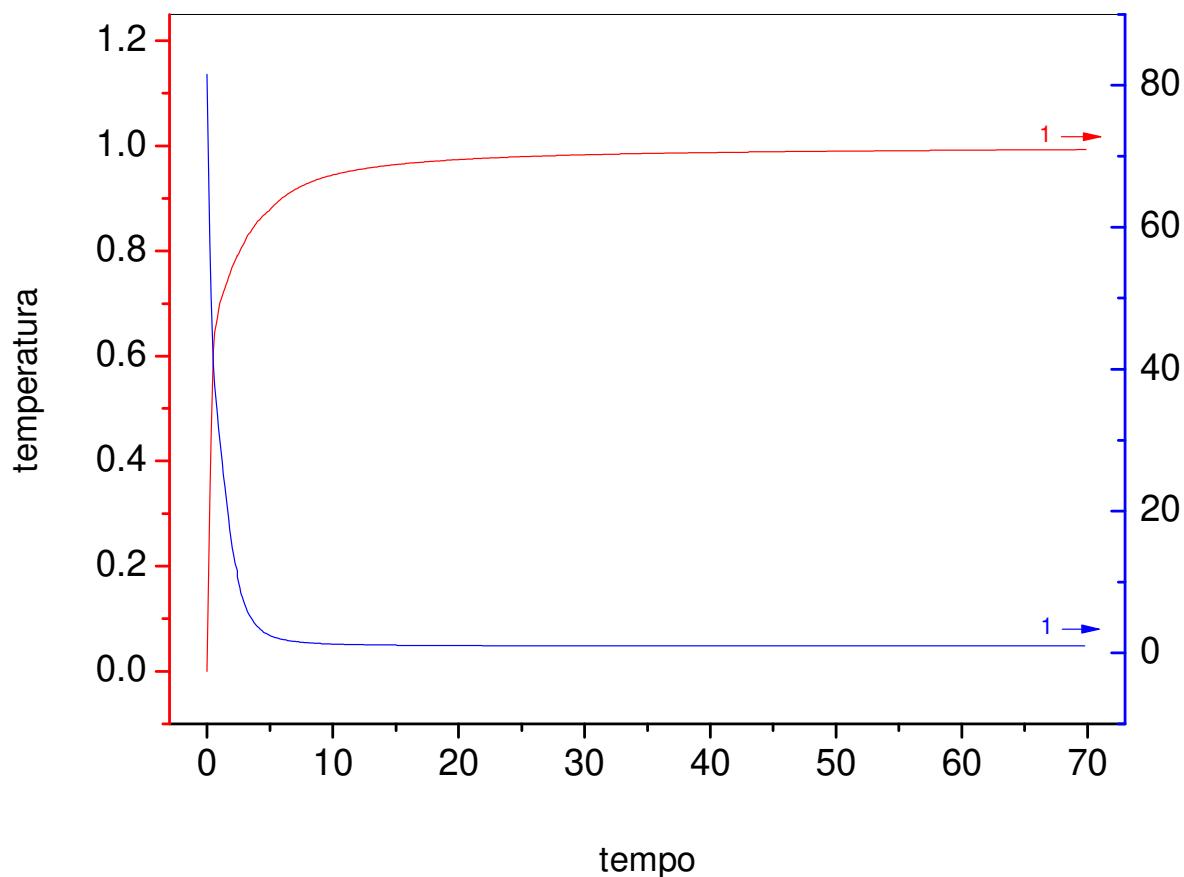


Figura 15. Gráficos do perfil de temperatura para campos desligados.

Quando ligamos o campo magnético ($\omega = 1$), observamos que não ocorre mudança no perfil da temperatura, e novamente ambas as curvas atingem o valor de temperatura igual a 1 (unidade de T_R), como pode ser visto na Figura 16.

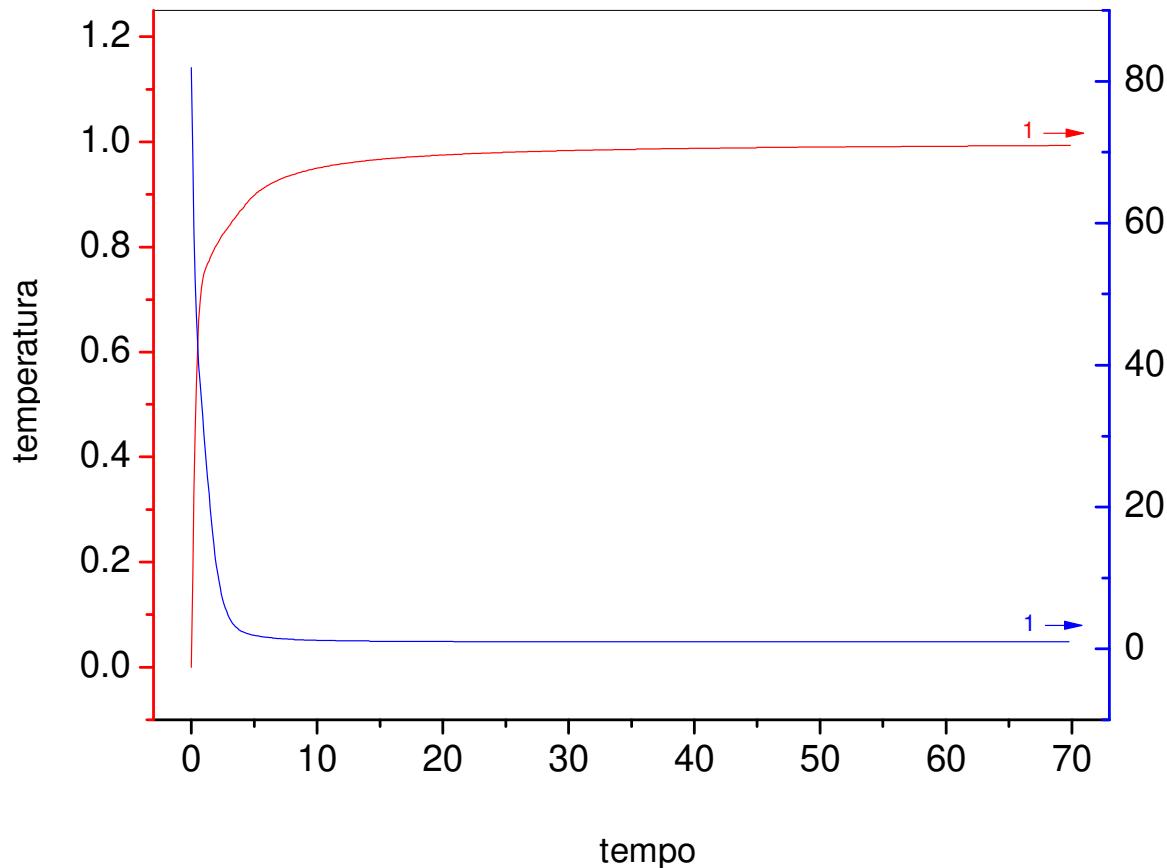


Figura 16. Gráficos do perfil de temperatura para campos elétrico desligado e magnético igual a 1.

Em seguida, variamos apenas o campo elétrico, mantendo o campo magnético desligado. Observamos que a temperatura alcança um valor máximo em torno de aproximadamente 1.8 (unidade de T_R) para o campo elétrico apenas em uma direção. A Figura 17 mostra o caso do campo elétrico ligado apenas na direção x ; os gráficos para o campo elétrico ligado nas direções y ou z são idênticos, visto que implicam em um mesmo módulo para o campo elétrico.

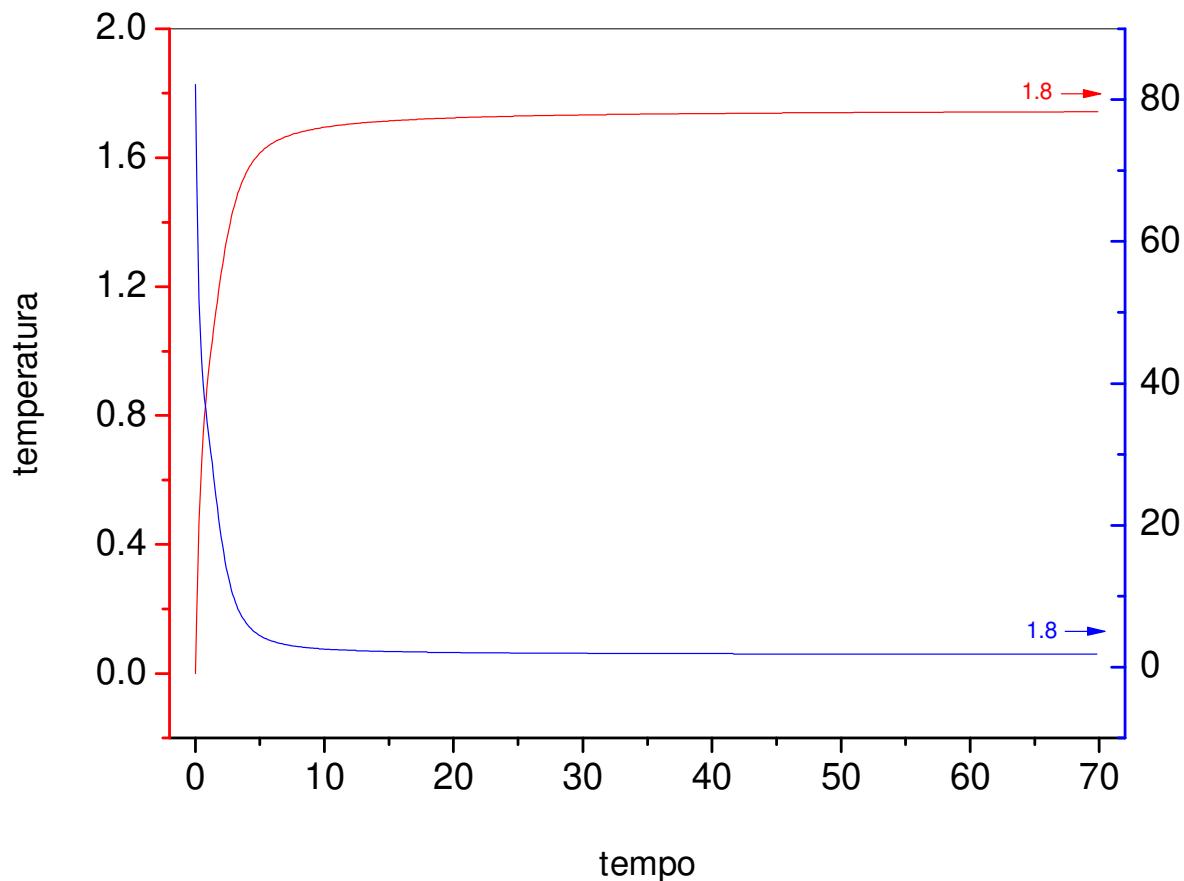


Figura 17. Gráficos do perfil de temperatura para o campo magnético desligado e o campo elétrico ligado e igual a 1 (em apenas uma direção).

Se o campo elétrico for ligado nas três direções $\vec{a} = (1, 1, 1)$, ou seja, se aumentarmos o módulo do campo elétrico, com o campo magnético desligado, a temperatura do sistema estabiliza em um valor de aproximadamente 3.3 (unidades de T_R), como mostra a Figura 18.

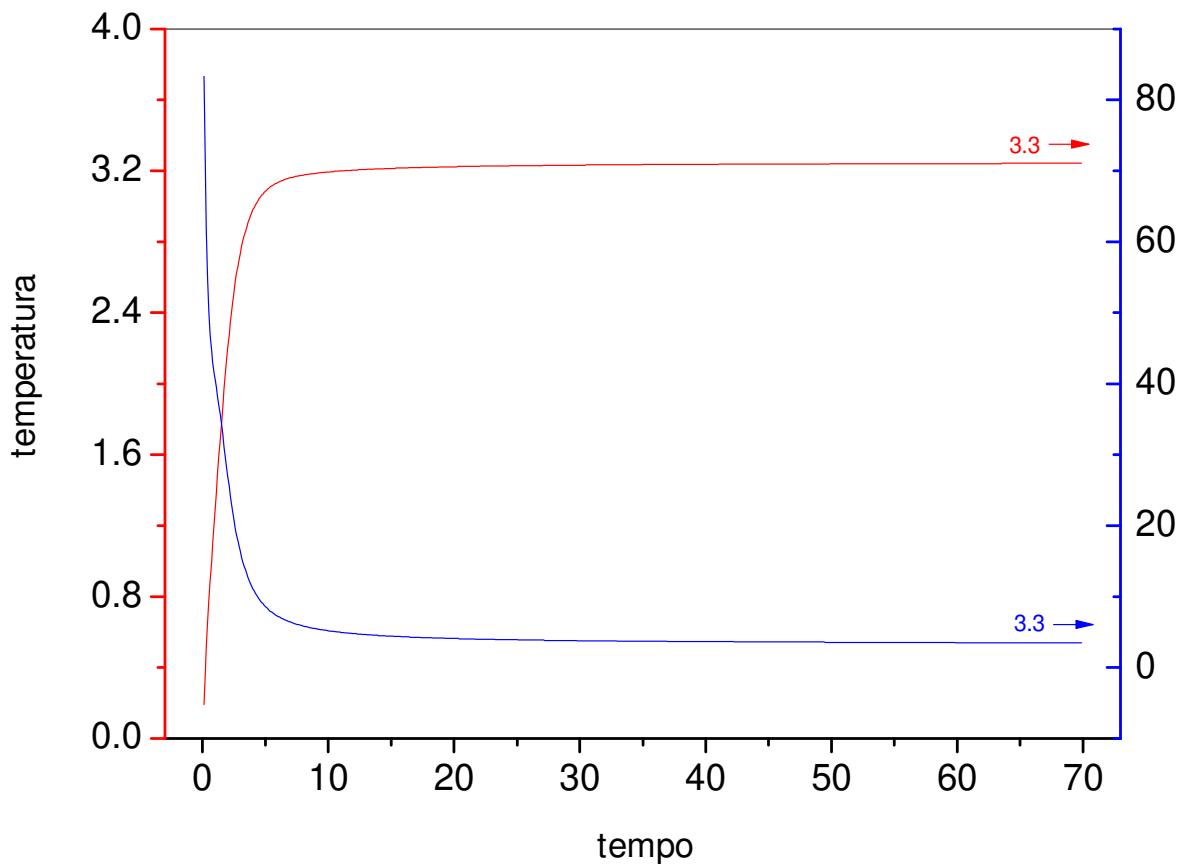


Figura 18. Gráficos do perfil de temperatura para o campo magnético desligado e o elétrico ligado nas três direções.

Combinamos também os campos elétrico e magnético, fazendo primeiramente $\omega = 1$ e ligando o campo elétrico em uma dimensão apenas. O resultado foi o mesmo para as direções x e y e a temperatura tende a 1.5 (unidades de T_R), como pode ser visto na Figura 19. Este comportamento pode ser comparado ao mostrado na Figura 17, indicando que o campo magnético modula o valor da temperatura final atingida.

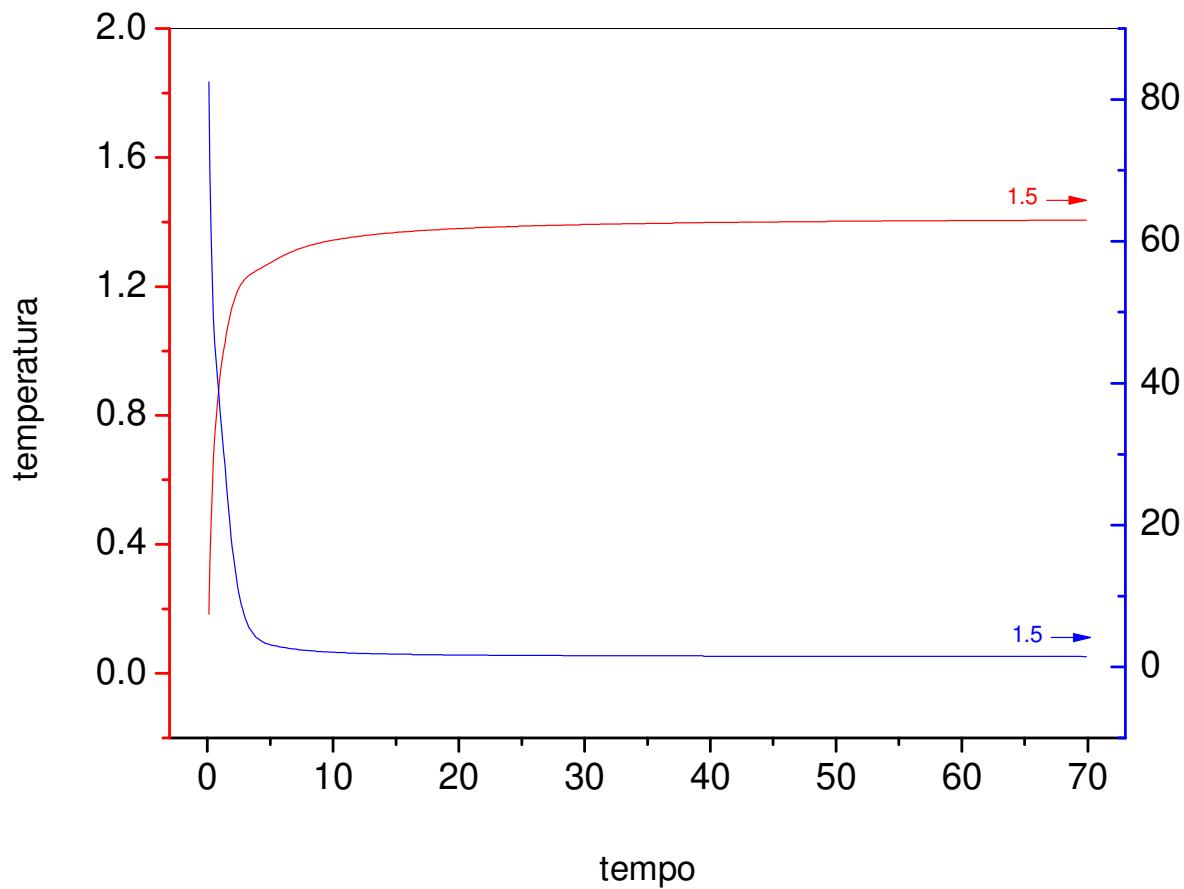


Figura 19. Gráficos do perfil de temperatura para o campo magnético igual a 1 e o elétrico ligado em uma direção (x ou y).

Entretanto, quando o campo magnético ($\omega = 1$) é ligado junto com o campo elétrico apenas na direção z , o comportamento permanece o mesmo que para o caso sem campo magnético ou seja, a temperatura tende a 1.8 (unidades de T_R), como mostra a Figura 20.

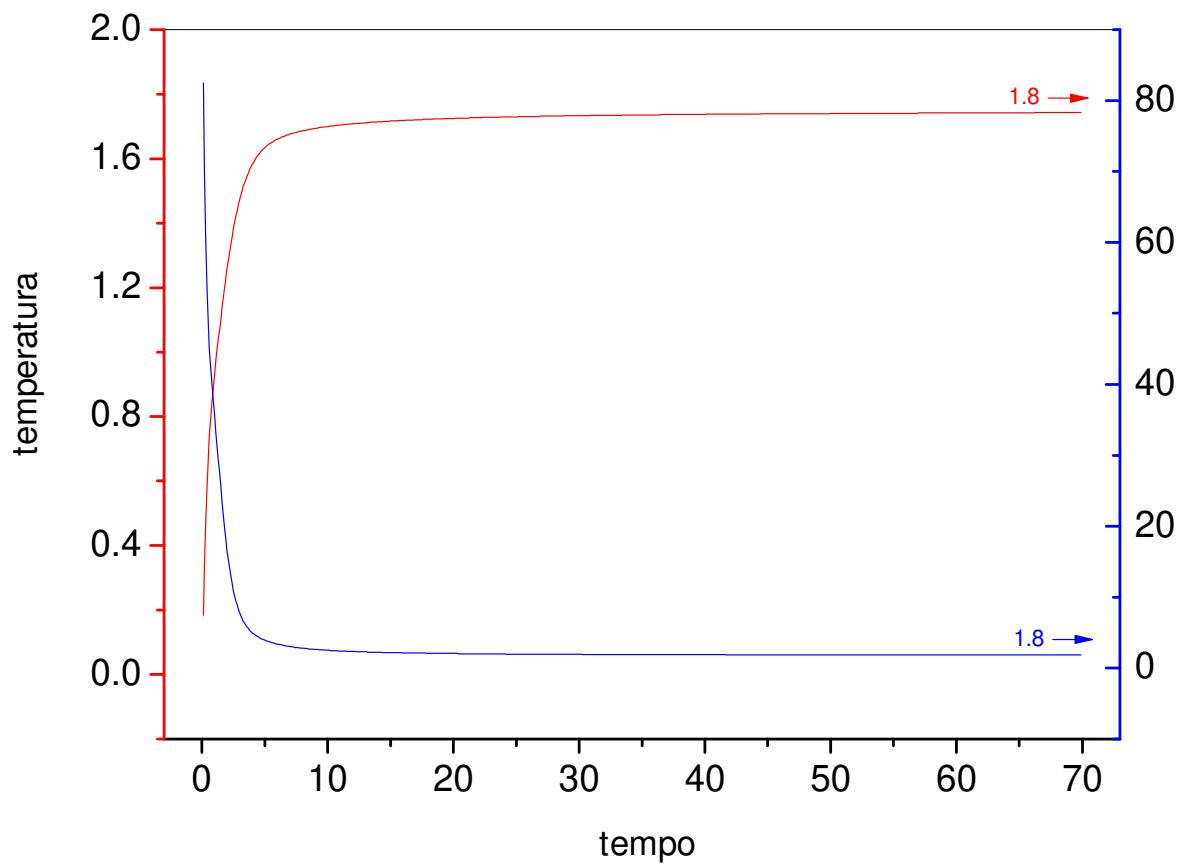


Figura 20. Gráficos do perfil de temperatura para o campo magnético igual a 1 e o elétrico ligado na direção z .

Quando fazemos $\omega = 1$ e ligamos o campo elétrico nas três direções ($\vec{a} = (1, 1, 1)$), a temperatura do sistema tende ao valor de 2.5. Os resultados aparecem na Figura 21.

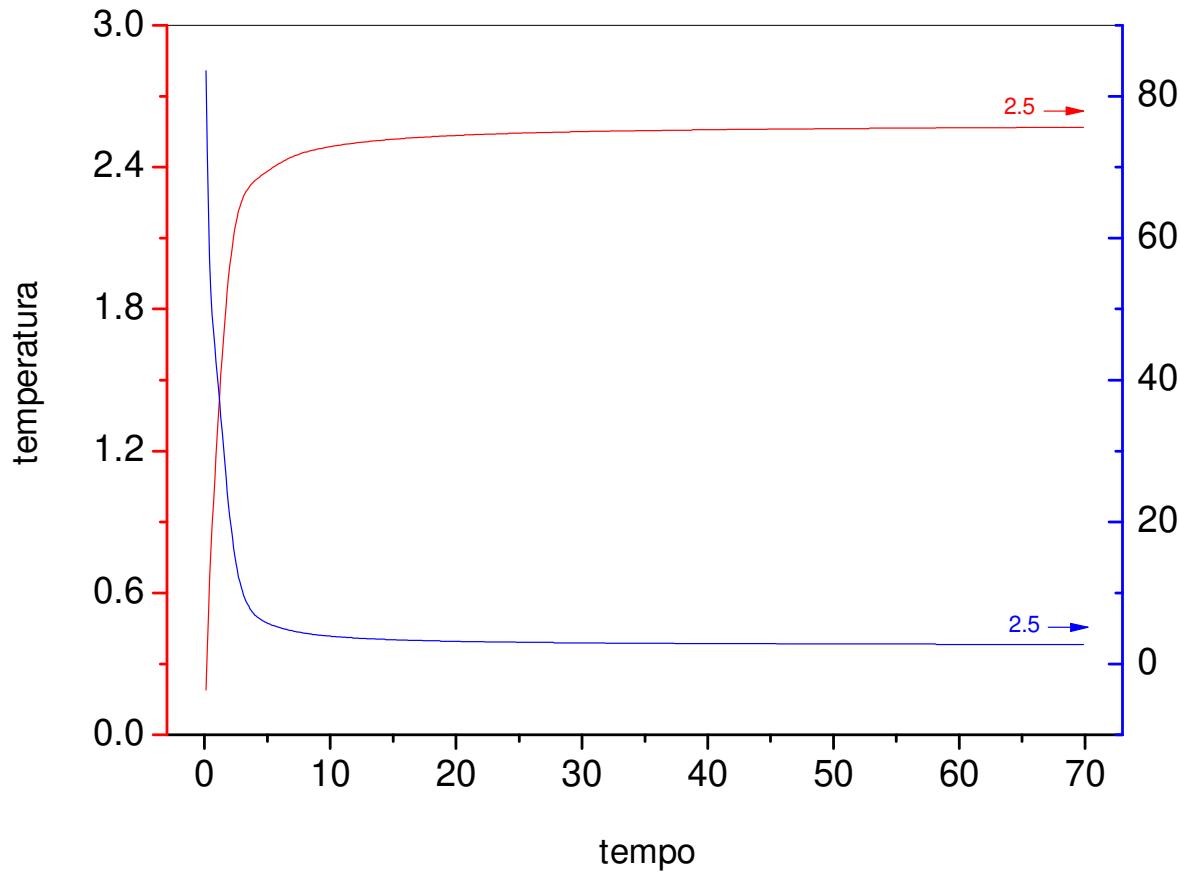


Figura 21. Gráficos do perfil de temperatura para os campos magnético e elétrico ligados ($\omega = 1$ e $\vec{a} = (1, 1, 1)$).

Com a análise dos gráficos de temperatura, pudemos observar que quando ligamos o campo elétrico com o campo magnético ligado, o valor máximo atingido pela temperatura é atenuado em se comparando com o caso em que atua apenas o campo elétrico. Entretanto, quando os campos estão ligados apenas na direção z, o valor atingido continua o mesmo que no caso em que não havia campo magnético. A temperatura efetiva sempre relaxa à temperatura de equilíbrio, na ausência de campos elétricos, e a um valor maior que a temperatura de equilíbrio na presença de campos elétricos, sendo de forma geral uma relaxação exponencial. Portanto, com campo elétrico não nulo, o valor final (assintótico) da temperatura é maior que no equilíbrio, nunca sendo um efeito maior que aquele para campo magnético nulo, como pode ser visto a

seguir pela expressão assintótica para a temperatura [1] (com dimensões):

$$\theta(\vec{x}, t) = \frac{T(\vec{x}, t)}{T_R} = 1 - \frac{1}{2t} + \frac{1}{3}u^2(\vec{x}, t) \quad (4.32)$$

expressão que depende dos campos externos através do fator $u(\vec{x}, t)$ (a velocidade hidrodinâmica), dada por (com dimensões)

$$u(\vec{x}, t) = V_D + V_F$$

onde

$$\mathbf{V}_D = \frac{1}{2t} (\mathbf{R} + \mathbf{R} \times \boldsymbol{\Omega})$$

e \mathbf{V}_F é obtido através da solução da seguinte equação com dimensões

$$\mathbf{V}_F = \frac{\tau}{m} \left(e\mathbf{E} + \frac{e}{c} \mathbf{V}_F \times \mathbf{B} \right).$$

Vemos, portanto, através do termo quadrático da equação (4.32), que o valor final da temperatura é de fato modulado pelo campo magnético, quando o campo elétrico está ligado.

Fizemos um último teste, aumentando muitíssimo o campo magnético em relação ao campo elétrico ($\omega = 100$ e $\vec{a} = (1, 1, 1)$) e os resultados são mostrados a seguir.

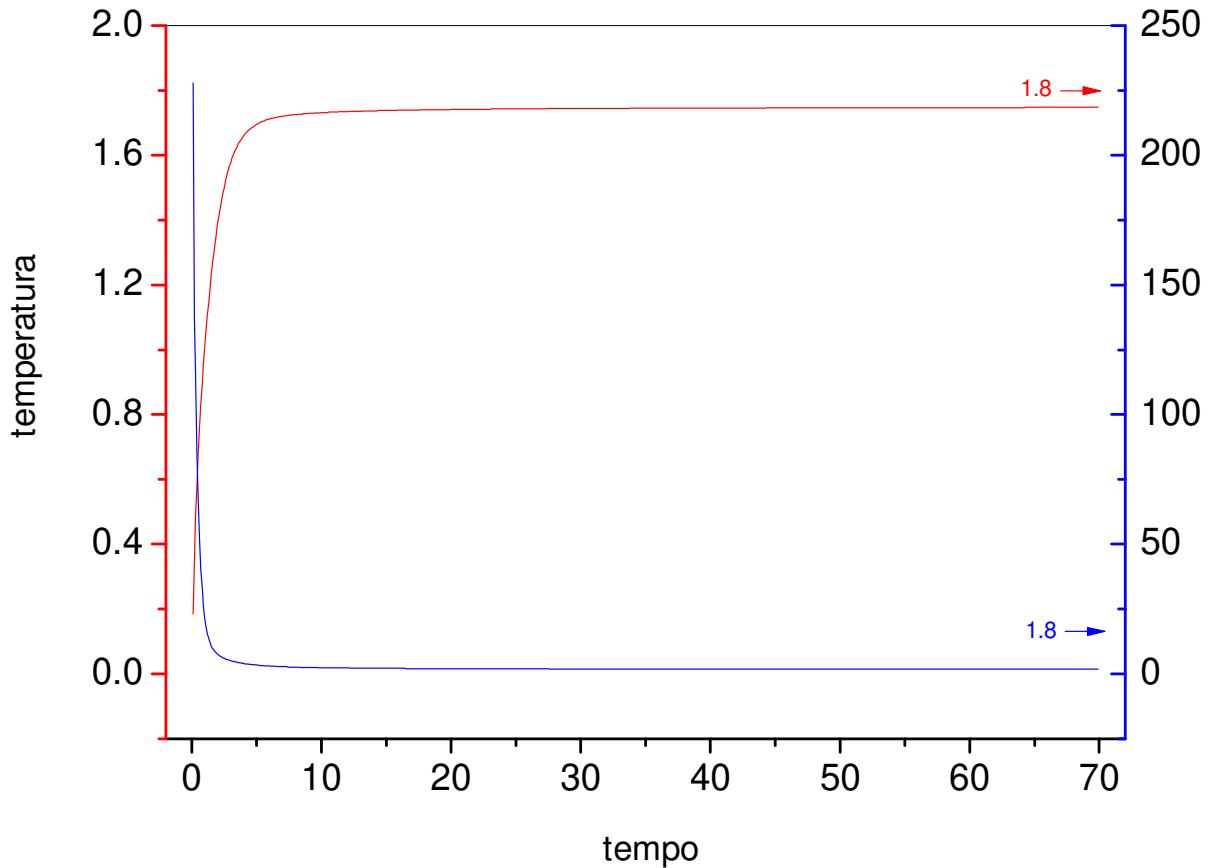


Figura 22. Gráficos do perfil de temperatura com o campo magnético muito mais intenso que o elétrico.

Observamos pela Figura 22 que quando o campo magnético é muito mais intenso que o campo elétrico (em módulo), as curvas apresentam o mesmo comportamento visto na Figura 20 em que o campo elétrico atua apenas na direção z .

Por fim, analisamos as curvas no início dos tempos a fim de observar a diferença entre as velocidades com que cada caso atinge a temperatura final (assintótica). Como vimos nas Figuras 15 e 16, sem o campo elétrico, o valor final da temperatura não é afetado pelo campo magnético, entretanto demora um pouco mais para alcançar o equilíbrio, o que pode ser notado comparando as curvas rosa, vermelha e preta com as demais (Figura 23), e o que confirma também nossos resultados assintóticos.

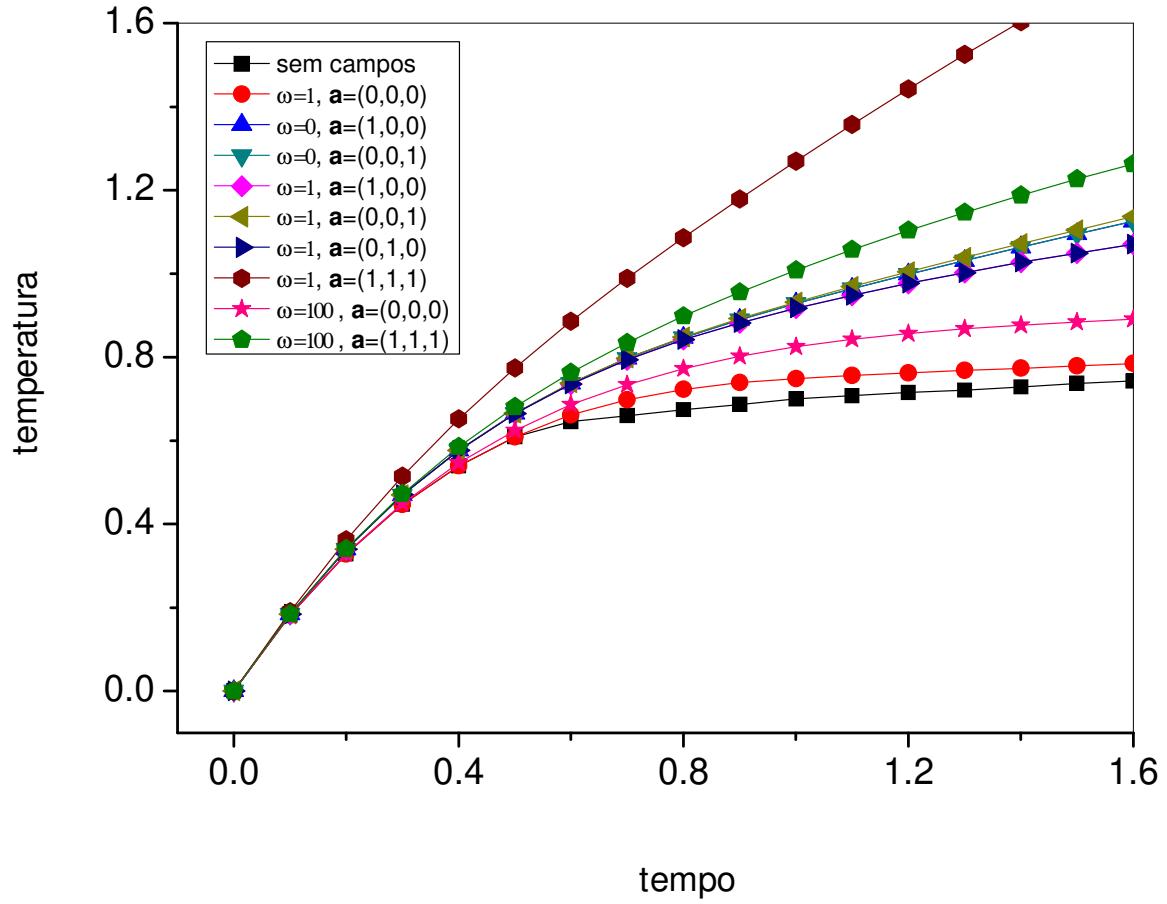


Figura 23. Comportamento dos perfis de temperatura no início dos tempos, para o caso de temperatura inicial menor que a do reservatório.

Na figura 23, podemos observar que quando o campo elétrico é ligado, as curvas ascendem mais rapidamente. Além disso, comparando o caso em que $\omega = 1$ e $\vec{a} = (1, 1, 1)$ com o caso em que $\omega = 100$ e $\vec{a} = (1, 1, 1)$, vemos que a presença de um campo magnético mais intenso torna a “chegada” ao equilíbrio mais lenta, quando o campo elétrico está presente. Em resumo, aumentando a intensidade do campo elétrico, o sistema atinge o limite assintótico mais rapidamente, muito embora, possamos controlar esta “velocidade” aumentando também o campo magnético.

Capítulo 5

Conclusões

Este trabalho foi iniciado com uma breve revisão histórica do Movimento Browniano. A seguir, fizemos uma sucinta revisão das principais abordagens teóricas: os trabalhos de Einstein e Smoluchowski, a formulação de Langevin e de Fokker-Planck, respectivamente denominadas (segundo Kubo [42]) a representação de Heisenberg do movimento Browniano (equações diferenciais, nesse caso estocásticas, para as variáveis dinâmicas) e a representação de Schrödinger (equação a derivadas parciais para a distribuição de probabilidades que descreve os valores esperados ou momentos das variáveis dinâmicas, sendo que, no nosso caso, as observáveis incluem variáveis denominadas hidrodinâmicas e termodinâmicas). A equação de Fokker-Planck, formulada inicialmente no espaço de velocidades, foi estendida ao espaço de fase (velocidades e coordenadas espaciais) por Kramers e Klein [20], e posteriormente por Chandrasekhar [19]. Kramers também mostrou que no limite de tempos longos (regime assintótico) ou de grande atrito, as equações se reduzem (integrando nas velocidades de forma apropriada, o que é conhecido como as acrobacias matemáticas de Kramers [19]) à equação de Smoluchowski, anterior à equação de Fokker-Planck. Por sua vez, a equação de Smoluchowski se reduz à equação de difusão na ausência de campos externos, ou seja, resultado original de Einstein.

Nos últimos anos, o movimento Browniano, um modelo já muito utilizado praticamente em todas as áreas das ciências exatas [43], teve sua relevância exaltada por sucessos em modelos

e interpretação de experimentos com os denominados biomotores (motores moleculares) ([15], [23]). Porém, sendo as partículas carregadas (íons) muito presentes em transporte celular e considerando que os biomotores parecem ser bem modelados como motores Brownianos, ao menos em uma primeira fase, o estudo de transporte de íons no esquema Browniano, considerando os efeitos de campos elétrico e magnético, parece quase inexistente na Literatura (exceto no estudo de plasma Browniano [21]). Neste contexto, decidimos estudar as consequências do campo elétrico e magnético na dinâmica de um gás Browniano. A relevância deste problema e o caminho para sua solução foram apresentados por Chandrasekhar em 1943 [19]. Porém, até os anos noventa, esse problema permaneceu ignorado.

Procuramos um caminho alternativo ao sugerido por Chandrasekhar. Em primeiro lugar, utilizamos os resultados de Ferrari [22] (incluindo campo elétrico, mas sem campo magnético) onde, com uma transformação de coordenadas (gauge ou calibre de Ferrari), o campo elétrico pode ser absorvido pelas equações resultando em uma equação para partícula livre (sem campo externo). Em segundo lugar, consideramos os resultados de Czopnik e Garbaczewski [21], que consideraram o campo magnético em uma direção apenas e seu efeito no plano perpendicular a esta. Os resultados foram compactados com o campo magnético calibrando o coeficiente de atrito, resultando numa partícula livre com um tensor de atrito (sendo sua parte não diagonal dependente do campo magnético). Operando ambos calibres na solução para uma partícula livre, obtida por Chandrasekhar [19], construímos e publicamos [1] a solução geral exata inédita para um gás Browniano sob campos elétrico e magnético homogêneos (não depende das coordenadas espaciais). Recentemente, o problema tem sido considerado por diversos autores com citações ao nosso trabalho pioneiro (referências [24] à [34]).

Nesse trabalho [1], estudamos essencialmente a solução fundamental (condição inicial como delta de Dirac). Depois de obter a solução fundamental, uma gaussiana generalizada no espaço de fase, estudamos soluções gerais com perfil inicial gaussiano. Como a solução geral é uma convolução da solução fundamental com a condição inicial, o caso estudado tem solução analítica (uma outra distribuição gaussiana, obtida através de um processo árduo e trabalhoso, porém

possível). As diversas grandezas relevantes (hidrodinâmicas e termodinâmicas) também podem ser geradas como integrações de gaussianas e derivadas paramétricas de uma função geradora de momentos. Apresentamos resultados para diversas grandezas relevantes. Também apresentamos alguns gráficos, visualizando os resultados e corroborando que a convolução de Gaussianas é também Gaussiana e que o alargamento das Gaussianas corresponde ao conhecido alargamento difusivo. Os efeitos dos campos também são observados: o campo elétrico desloca (arrasta) o centro da Gaussiana em sua direção, e o campo magnético gira a Gaussiana em torno do eixo que o contém, atrasando a difusão da mesma. Finalmente, apresentamos gráficos mostrando a relaxação da temperatura efetiva a um estado estacionário (de equilíbrio, caso o campo elétrico seja nulo) e a um estado estacionário diferente ao estado de equilíbrio, quando ligamos o campo elétrico.

Além da relevância em se obter soluções exatas, a importância é também de caráter prático. Essas soluções exatas amenizam enormemente problemas que envolvem diversas espécies de partículas Brownianas, que interagem através de reações químicas, por exemplo, onde soluções exatas não têm sido encontradas. Nesses casos, as diversas aproximações ou simulações numéricas podem ser iniciadas partindo de soluções analíticas.

A continuação de nossos trabalhos contempla, utilizar nossos resultados exatos em combinação com algumas aproximações, para estudar partículas Brownianas carregadas, que reagem quimicamente, por exemplo. Também podemos aplicar os resultados a sistemas hidrodinâmicos sem carga, mas sob forças de Coriolis. Outras aplicações envolvem estudar a validade de princípios variacionais na termodinâmica de processos irreversíveis. Alguns resultados e aplicações nessa direção serão publicados [44] (anexos).

Apêndice A

Cálculo dos elementos da matriz de variância e covariância

No Capítulo 3 (equação (3.15)), introduzimos a solução para a equação de Langevin sob ação de um campo magnético:

$$\vec{S} = \vec{v}(t) - e^{-\Lambda t} \vec{v}_0 = \int_0^t \psi(s) \vec{A}(s) ds.$$

Agora, dividiremos o intervalo de integração no tempo em um número grande (N) de pequenos subintervalos de tempo Δt ($\psi(s)$ é constante em cada subintervalo $(j\Delta t, \{j + i\}\Delta t)$ e igual a $\psi(j\Delta t)$). A expressão resultante, neste caso é

$$\vec{S} = \sum_{j=0}^{N-1} \psi(j\Delta t) \int_{j\Delta t}^{(j+1)\Delta t} \vec{A}(s) ds = \sum_{j=0}^{N-1} \psi(j\Delta t) \vec{B}(\Delta t) = \sum_{j=0}^{N-1} \vec{s}_j \quad (5.1)$$

onde $\psi(s) = e^{-\Lambda(t-s)}$.

Fisicamente, $\vec{B}(\Delta t)$ é a aceleração líquida que a partícula Browniana pode sofrer durante um intervalo Δt (refs. [19, 21]). Uma vez que temos o termo $\vec{A}(s)$ como um termo de ruído branco, podemos inferir que a distribuição de probabilidade de $\vec{B}(\Delta t)$ é gaussiana com média zero e variância $q = \lambda K_B T / m$, de forma que

$$w[\vec{B}(\Delta t)] = \left(\frac{1}{4\pi q \Delta t} \right)^{3/2} \exp \left(- \frac{|\vec{B}(\Delta t)|^2}{4q \Delta t} \right) \quad (5.2)$$

ou ainda, já que $\vec{s}_j = \psi(j\Delta t) \vec{B}(\Delta t) = \psi_j \vec{B}(\Delta t)$,

$$\tilde{w}[\vec{s}_j] = \det(\psi^{-1}) w(\psi^{-1} \vec{s}_j).$$

Como $\det \psi(s) = e^{-3\lambda(t-s)}$ e $\psi^{-1}(s) = U[-(t-s)] e^{\lambda(t-s)}$, temos

$$\tilde{w}[\vec{s}_j] = \left(\frac{1}{4\pi q \Delta t} \right)^{3/2} \frac{1}{e^{-3\lambda(t-j\Delta t)}} \exp \left(- \frac{|e^{\lambda(t-j\Delta t)} U[-(t-j\Delta t)] \vec{s}_j|^2}{4q \Delta t} \right)$$

e, portanto

$$\tilde{w}[\vec{s}_j] = \left(\frac{1}{4\pi q \Delta t} \frac{1}{e^{-2\lambda(t-j\Delta t)}} \right)^{3/2} \exp \left(- \frac{|\vec{s}_j|^2}{4q \Delta t e^{-2\lambda(t-j\Delta t)}} \right).$$

Os \vec{s}_j são variáveis randômicas mutuamente independentes, cuja distribuição é gaussiana com média zero e variância $\sigma_j^2 = 2q\Delta t e^{-2\lambda(t-j\Delta t)}$. Assim, a probabilidade de distribuição de \vec{S} (equação (5.1)) é também gaussiana com média zero. Sua variância é igual à soma de variâncias de \vec{s}_j , ou seja, $\sigma^2 = 2q \sum_j \Delta t e^{-2\lambda(t-j\Delta t)}$.

Tomando o limite de $N \rightarrow \infty$ chegamos a

$$\sigma^2 = 2q \int_0^t e^{-2\lambda(t-s)} ds = \frac{K_B T}{m} (1 - e^{-2\lambda t}).$$

Como $\vec{S} = \vec{v}(t) - e^{-\Lambda t} \vec{v}_0$ (equação (3.15)), a densidade de probabilidade de transição da velocidade da partícula Browniana, observada a condição inicial $\vec{v} = \vec{v}_0$ em $t_0 = 0$, é escrita como:

$$P(\vec{v}, t | \vec{v}_0) = \left(\frac{1}{2\pi \frac{K_B T}{m} (1 - e^{-2\lambda t})} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{|\vec{v}(t) - e^{-\Lambda t} \vec{v}_0|^2}{2\frac{K_B T}{m} (1 - e^{-2\lambda t})} \right). \quad (5.3)$$

Para o processo espacial, podemos proceder como para o caso anterior no espaço de velocidade. Assim, nós procuramos a distribuição de probabilidade do vetor randômico (planar) $\vec{R} = \int_0^t \phi(s) \vec{A}(s) ds$ (equação (3.19)), onde

$$\vec{R} = \vec{x} - \vec{x}_0 - \Omega \vec{v}_0.$$

Dividindo o intervalo de tempo $(0, t)$ em pequenos subintervalos para assegurar que $\phi(s)$ seja constante no intervalo $(j\Delta t, \{j+1\}\Delta t)$ e igual a $\phi(j\Delta t)$, obtemos

$$\vec{R} = \sum_{j=0}^{N-1} \phi(j\Delta t) \int_{j\Delta t}^{(j+1)\Delta t} \vec{A}(s) ds = \sum_{j=0}^{N-1} \phi(j\Delta t) \vec{B}(\Delta t) = \sum_{j=0}^{N-1} \vec{x}_j \quad (5.4)$$

onde $\vec{x}_j = \phi(j\Delta t) \vec{B}(\Delta t) = \phi_j \vec{B}(\Delta t)$.

Usando a equação (5.2), e considerando que $\vec{x}_j = \phi_j \vec{B}(\Delta t)$, obtemos a distribuição de probabilidades de \vec{x}_j :

$$\tilde{w}[\vec{x}_j] = \det[\phi_j^{-1}] w[\phi_j^{-1} \vec{x}_j] = \frac{1}{\det \phi_j} w[\phi_j^{-1} \vec{x}_j].$$

Como foi definido no Capítulo 3 que:

$$\begin{aligned} \phi(s) &\equiv \Lambda^{-1}(1 - e^{\Lambda(s-t)}) = \Lambda^{-1}[1 - e^{-\lambda(t-s)} U(t-s)] \\ &= \frac{1}{\lambda^2 + \omega^2} \begin{pmatrix} \lambda & \omega \\ -\omega & \lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 - e^{\lambda(s-t)} \cos \omega(s-t) & -e^{\lambda(s-t)} \sin \omega(s-t) \\ e^{\lambda(s-t)} \sin \omega(s-t) & 1 - e^{\lambda(s-t)} \cos \omega(s-t) \end{pmatrix}, \end{aligned}$$

onde

$$U(t) = \begin{pmatrix} \cos\omega t & \sin\omega t \\ -\sin\omega t & \cos\omega t \end{pmatrix},$$

podemos obter seu determinante

$$\det\phi(s) = \frac{1}{\lambda^2 + \omega^2} \left\{ 1 + e^{2\lambda(s-t)} - 2e^{\lambda(s-t)} \cos\omega(s-t) \right\}$$

e também podemos escrever $\phi^{-1}(s)$

$$\phi^{-1}(s) = \frac{1}{1 + e^{2\lambda(s-t)} - 2e^{\lambda(s-t)} \cos\omega(s-t)} [1 - e^{\lambda(s-t)} U\{-(s-t)\}] \Lambda.$$

Seguindo este padrão, podemos ver que a inversa da matriz ϕ_j tem a forma

$$\phi_j^{-1} = \frac{\tilde{A}_j}{\gamma_j}$$

onde

$$\tilde{A}_j = \begin{pmatrix} 1 - e^{\lambda(j\Delta t - t)} \cos\omega(j\Delta t - t) & -e^{\lambda(j\Delta t - t)} \sin\omega(j\Delta t - t) \\ e^{\lambda(j\Delta t - t)} \sin\omega(j\Delta t - t) & 1 - e^{\lambda(j\Delta t - t)} \cos\omega(j\Delta t - t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda & \omega \\ -\omega & \lambda \end{pmatrix}$$

e

$$\gamma_j = 1 + e^{2\lambda(j\Delta t - t)} - 2e^{\lambda(j\Delta t - t)} \cos\omega(j\Delta t - t),$$

o que resulta também

$$\det\phi_j^{-1} = (\det\phi_j)^{-1} = (\lambda^2 + \omega^2) \frac{1}{\gamma_j}$$

e como consequência, a distribuição de probabilidade de \vec{x}_j se torna

$$\tilde{w}[\vec{x}_j] = \frac{1}{\frac{1}{\lambda^2 + \omega^2} \gamma_j} \left(\frac{1}{4\pi q \Delta t} \right) \exp \left\{ -\frac{\left| \tilde{A}_j \begin{pmatrix} x_j^x \\ x_j^y \end{pmatrix} \right|^2}{\gamma_j^2 4q \Delta t} \right\},$$

onde

$$\left| \tilde{A}_j \begin{pmatrix} x_j^x \\ x_j^y \end{pmatrix} \right|^2 = (\lambda^2 + \omega^2) \gamma_j \left[(x_j^x)^2 + (x_j^y)^2 \right],$$

resultando finalmente

$$\tilde{w}[\vec{x}_j] = \frac{\lambda^2 + \omega^2}{4\pi q \Delta t \gamma_j} \exp \left\{ -\frac{(\lambda^2 + \omega^2) |\vec{x}_j|^2}{4q \Delta t \gamma_j} \right\}.$$

Desde que a distribuição de probabilidade acima é gaussinada com média zero e variância $\sigma_j^2 = 2q \Delta t \frac{\gamma_j}{\lambda^2 + \omega^2}$, o vetor randômico \vec{R} , por ser a soma das variáveis randômicas \vec{x}_j (equação (5.4)), tem a seguinte distribuição

$$w(\vec{R}) = \frac{1}{2\pi \Sigma_j \sigma_j^2} \exp \left\{ -\frac{(R_x^2 + R_y^2)}{2\Sigma_j \sigma_j^2} \right\}$$

sendo que $\sigma^2 = \Sigma_j \sigma_j^2 = 2q \Sigma_j \Delta t \frac{1}{\lambda^2 + \omega^2} \gamma_j$.

No limite de $\Delta t \rightarrow 0$ chegamos à integral

$$\sigma^2 = 2q \frac{1}{\lambda^2 + \omega^2} \int_0^t \gamma(s) ds.$$

Fazendo $\int_0^t \gamma(s) ds = t + \theta$, onde

$$\theta = \frac{1}{2\lambda} (1 - e^{-2\lambda(t-s)}) - \frac{2}{\lambda^2 + \omega^2} [\lambda + e^{-\lambda t} (-\lambda \cos \omega t + \omega \sin \omega t)] \quad (5.5)$$

podemos reescrever a densidade de probabilidade de transição para o processo espacial como

$$P(\vec{x}, t | \vec{x}_0, t_0 = 0, \vec{v}_0) = \frac{1}{4\pi \frac{K_B T}{m} \frac{\lambda}{\lambda^2 + \omega^2} (t + \theta)} \exp \left(-\frac{|\vec{x} - \vec{x}_0 - \Omega \vec{v}_0|^2}{4 \frac{K_B T}{m} \frac{\lambda}{\lambda^2 + \omega^2} (t + \theta)} \right) \quad (5.6)$$

onde

$$\Omega \equiv \Lambda^{-1} (1 - e^{-\Lambda t}) = \frac{1}{\lambda^2 + \omega^2} \left\{ \begin{pmatrix} \lambda & \omega \\ -\omega & \lambda \end{pmatrix} - e^{-\lambda t} \begin{pmatrix} \lambda & \omega \\ -\omega & \lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \omega t & \sin \omega t \\ -\sin \omega t & \cos \omega t \end{pmatrix} \right\},$$

já que $e^{-\Lambda t} = e^{-\lambda t} U(t)$.

Estamos interessados no processo completo para o espaço de fase, e não apenas nos processos espacial e para o espaço de velocidades, individualmente. Portanto, precisamos especificar a densidade de probabilidade de transição $P(\vec{x}, \vec{v}, t | \vec{x}_0, \vec{v}_0, t_0 = 0)$ do sistema considerando as condições iniciais $\vec{x} = \vec{x}_0$ e $\vec{v} = \vec{v}_0$ em $t = 0$, o que é equivalente a calcular a distribuição de probabilidade conjunta dos vetores \vec{S} e \vec{R} , dados pelas equações (3.15) e (3.19), respectivamente.

Como mencionado no Capítulo 3, tais vetores têm distribuições gaussianas com média zero e consequentemente a distribuição conjunta $W(\vec{S}, \vec{R})$ é determinada pela matriz de variâncias e covariâncias $C = (c_{ij}) = (\langle x_i, x_j \rangle)$, onde $x = (S_1, S_2, R_1, R_2)$ e $i, j = 1, 2, 3, 4$. A seguir está o cálculo dos elementos da matriz de covariâncias, mostrada no Capítulo 3.

Para calcular as integrais (elementos da matriz de covariâncias) observamos que $\langle A_i(s) \rangle = 0$ e $\langle A_i(s) A_j(s') \rangle = 2q \delta_{ij} \delta(s - s')$, onde $q = \frac{K_B T}{m} \lambda$:

Cálculo de g:

$$g \equiv \langle S_1 S_1 \rangle = \langle S_2 S_2 \rangle = \int_0^t \int_0^s e^{-2\lambda(t-s)} [\cos\omega(t-s) \cos\omega(t-s') \langle A_1(s) A_1(s') \rangle + \sin\omega(t-s) \sin\omega(t-s') \langle A_2(s) A_2(s') \rangle + 2 \cos\omega(t-s) \sin\omega(t-s') \langle A_1(s) A_2(s') \rangle] ds ds'$$

$$g = \int_0^t \int_0^s e^{-2\lambda(t-s)} [\cos\omega(t-s) \cos\omega(t-s') 2q\delta(s-s') + \sin\omega(t-s) \sin\omega(t-s') 2q\delta(s-s')] ds ds'$$

$$g = 2q \int_0^t e^{-2\lambda(t-s)} [\cos^2\omega(t-s) + \sin^2\omega(t-s)] ds$$

$$g = a_r = 2qe^{-2\lambda t} \int_0^t e^{-2\lambda s} ds = \frac{q}{\beta} (1 - e^{-2\lambda t}). \quad (5.7)$$

Cálculo de f:

$$f \equiv \langle R_1 R_1 \rangle = \langle R_2 R_2 \rangle = \left(\frac{1}{\lambda^2 + \omega^2} \right)^2 \int_0^t \int_0^s \left\{ \left[\lambda (1 - e^{-\lambda(t-s)} \cos\omega(t-s)) + \omega e^{-\lambda(t-s)} \sin\omega(t-s) \right] \right. \\ \left[\lambda (1 - e^{-\lambda(t-s')} \cos\omega(t-s')) + \omega e^{-\lambda(t-s')} \sin\omega(t-s') \right] \langle A_1(s) A_1(s') \rangle \\ + \left[-\lambda e^{-\lambda(t-s)} \sin\omega(t-s) + \omega (1 - e^{-\lambda(t-s)} \cos\omega(t-s)) \right] \\ \left. \left[-\lambda e^{-\lambda(t-s')} \sin\omega(t-s') + \omega (1 - e^{-\lambda(t-s')} \cos\omega(t-s')) \right] \langle A_2(s) A_2(s') \rangle \right\} ds ds'$$

$$f = \left(\frac{1}{\lambda^2 + \omega^2} \right)^2 2q \int_0^t \left\{ \left[\lambda (1 - e^{-\lambda(t-s)} \cos\omega(t-s)) + \omega e^{-\lambda(t-s)} \sin\omega(t-s) \right]^2 \right. \\ \left. + \left[-\lambda e^{-\lambda(t-s)} \sin\omega(t-s) + \omega (1 - e^{-\lambda(t-s)} \cos\omega(t-s)) \right]^2 \right\} ds$$

$$f = \left(\frac{1}{\lambda^2 + \omega^2} \right)^2 2q \int_0^t \left[(\lambda^2 + \omega^2) (1 - e^{-\lambda(t-s)} \cos \omega(t-s))^2 + (\omega^2 + \lambda^2) e^{-2\lambda(t-s)} \sin^2 \omega(t-s) \right] ds$$

$$f = \frac{2q}{\lambda^2 + \omega^2} \int_0^t [1 - 2e^{-\lambda(t-s)} \cos \omega(t-s) + e^{-2\lambda(t-s)}] ds$$

$$f = \frac{2q}{\lambda^2 + \omega^2} \left[t - I_1 + \frac{1}{2\lambda} (1 - e^{-2\lambda(t-s)}) \right] \quad (5.8)$$

$$\text{onde } I_1 = 2 \int_0^t e^{-\lambda(t-s)} \cos \omega(t-s) ds = \frac{2}{\lambda^2 + \omega^2} [\lambda + e^{-\lambda t} (-\lambda \cos \omega t + \omega \sin \omega t)].$$

Usando também a definição dada para θ na equação (5.5), temos

$$f = a_v = \frac{2q}{\lambda^2 + \omega^2} [t + \theta].$$

Cálculo de h :

$$\begin{aligned} h &\equiv \langle R_1 S_1 \rangle = \langle S_1 R_1 \rangle = \frac{1}{\lambda^2 + \omega^2} \int_0^t ds \int_0^s \left\{ \left[\lambda (1 - e^{-\lambda(t-s)} \cos \omega(t-s)) + \omega e^{-\lambda(t-s)} \sin \omega(t-s) \right] A_1(s) + \right. \\ &\quad \left. \left[-\lambda e^{-\lambda(t-s)} \sin \omega(t-s) + \omega (1 - e^{-\lambda(t-s)} \cos \omega(t-s)) \right] A_2(s) \right\} \left\{ e^{-\lambda(t-s')} [\cos \omega(t-s') A_1(s') + \right. \\ &\quad \left. \sin \omega(t-s') A_2(s')] \right\} ds' \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} h &= \frac{1}{\lambda^2 + \omega^2} \int_0^t ds \int_0^s \left\{ e^{-\lambda(t-s')} \cos \omega(t-s') \left[\lambda (1 - e^{-\lambda(t-s)} \cos \omega(t-s)) + \omega e^{-\lambda(t-s)} \sin \omega(t-s) \right] \langle A_1(s) A_1(s') \rangle + \right. \\ &\quad \left. e^{-\lambda(t-s')} \sin \omega(t-s') \left[-\lambda e^{-\lambda(t-s)} \sin \omega(t-s) + \omega (1 - e^{-\lambda(t-s)} \cos \omega(t-s)) \right] \langle A_2(s) A_2(s') \rangle \right\} ds' \end{aligned}$$

$$h = \frac{2q}{\lambda^2 + \omega^2} \int_0^t \left\{ e^{-\lambda(t-s)} \cos \omega(t-s) [\lambda(1 - e^{-\lambda(t-s)}) \cos \omega(t-s) + \omega e^{-\lambda(t-s)} \sin \omega(t-s)] + e^{-\lambda(t-s)} \sin \omega(t-s) [-\lambda e^{-\lambda(t-s)} \sin \omega(t-s) + \omega(1 - e^{-\lambda(t-s)}) \cos \omega(t-s)] \right\} ds$$

$$h = \frac{2q}{\lambda^2 + \omega^2} \int_0^t e^{-\lambda(t-s)} [\lambda \cos \omega(t-s) + \omega \sin \omega(t-s) - \lambda e^{-\lambda(t-s)}] ds$$

$$h = -\frac{2q}{\lambda^2 + \omega^2} \int_0^t [\lambda e^{-\lambda x} \cos \omega x + \omega e^{-\lambda x} \sin \omega x - \beta e^{-2\lambda x}] dx$$

onde $x = t - s$

$$h = a_m = \frac{q}{\lambda^2 + \omega^2} [1 + e^{-2\lambda t} - 2e^{-\lambda t} \cos \omega t]. \quad (5.9)$$

Cálculo de k:

$$\begin{aligned} k \equiv \langle R_1 S_2 \rangle &= -\langle R_2 S_1 \rangle = \frac{1}{\lambda^2 + \omega^2} \\ &\int_0^t ds \int_0^s \left\{ [\lambda(1 - e^{-\lambda(t-s)}) \cos \omega(t-s) + \omega e^{-\lambda(t-s)} \sin \omega(t-s)] A_1(s) + \right. \\ &\left. [-\lambda e^{-\lambda(t-s)} \sin \omega(t-s) + \omega(1 - e^{-\lambda(t-s)}) \cos \omega(t-s)] A_2(s) \right\} \\ &\left\{ e^{-\lambda(t-s')} [-\sin \omega(t-s') A_1(s') + \cos \omega(t-s') A_2(s')] \right\} ds' \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} k &= \frac{1}{\lambda^2 + \omega^2} \int_0^t ds \int_0^s \left\{ -e^{-\lambda(t-s')} \sin \omega(t-s') [\lambda(1 - e^{-\lambda(t-s)}) \cos \omega(t-s) + \omega e^{-\lambda(t-s)} \sin \omega(t-s)] \right. \\ &\langle A_1(s) A_1(s') \rangle + e^{-\lambda(t-s')} \cos \omega(t-s') \\ &\left. [-\lambda e^{-\lambda(t-s)} \sin \omega(t-s) + \omega(1 - e^{-\lambda(t-s)}) \cos \omega(t-s)] \langle A_2(s) A_2(s') \rangle \right\} ds' \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
k &= \frac{2q}{\lambda^2 + \omega^2} \int_0^t \left\{ -e^{-\lambda(t-s)} \sin \omega(t-s) [\lambda(1 - e^{-\lambda(t-s)}) \cos \omega(t-s)] + \right. \\
&\quad \left. e^{-\lambda(t-s)} \cos \omega(t-s) [-\lambda e^{-\lambda(t-s)} \sin \omega(t-s) + \omega(1 - e^{-\lambda(t-s)}) \cos \omega(t-s)] \right\} ds \\
k &= -\frac{2q}{\lambda^2 + \omega^2} \int_0^t e^{-\lambda(t-s)} [\lambda \sin \omega(t-s) - \omega \cos \omega(t-s) + \omega e^{-\lambda(t-s)}] ds \\
k &= \frac{q}{\lambda^2 + \omega^2} \left[2e^{-\lambda t} \sin \omega t - \frac{\omega}{\lambda} (1 - e^{-2\lambda t}) \right]. \tag{5.10}
\end{aligned}$$

Apêndice B

Análise da positividade dos elementos da matriz Q

Como iniciado no Capítulo 4, apresentamos aqui a análise da convergência da integral que aparece na equação (4.24) através da verificação do sinal dos elementos da matriz Q.

A matriz Q_{mn} é dada por

$$Q_{mn} = \tilde{\gamma} \delta_{mn} + \frac{1}{2} \sum_{n'} \left(d_{n'} \Theta_{n'n} \Theta_{n'm} + f_{n'} C_{n'n} C_{n'm} + 2g_{n'} \Theta_{n'n} C_{n'm} - \frac{\varsigma_{n'n} \varsigma_{n'm}}{2\Omega_{n'}} \right) + \frac{K}{\Delta} \sum_{m',n'} \varepsilon_{3n'm'} C_{n'm} \Theta_{m'm}$$

onde

$$\varsigma_{mn} = g_m \Theta_{mn} + f_m C_{mn} + \frac{K}{\Delta} \sum_{n'} \varepsilon_{3mn} \Theta_{n'n}.$$

Analisemos, primeiramente os elementos da diagonal ($m = n$):

$$Q_{mm} = \tilde{\gamma} + \frac{1}{2} \sum_{n'} \left(d_{n'} \Theta_{n'm}^2 + f_{n'} C_{n'm}^2 + 2g_{n'} \Theta_{n'm} C_{n'm} - \frac{\varsigma_{n'm}^2}{2\Omega_{n'}} \right) + \frac{K}{\Delta} \sum_{m',n'} \varepsilon_{3n'm'} C_{n'm} \Theta_{m'm}$$

de modo que

$$\begin{aligned} Q_{11} &= \tilde{\gamma} + \frac{1}{2} \sum_{n'} \left(d_{n'} \Theta_{n'1}^2 + f_{n'} C_{n'1}^2 + 2g_{n'} \Theta_{n'1} C_{n'1} - \frac{\varsigma_{n'1}^2}{2\Omega_{n'}} \right) + \frac{K}{\Delta} \sum_{m',n'} \varepsilon_{3n'm'} C_{n'1} \Theta_{m'1} \\ &= \tilde{\gamma} + \frac{K}{\Delta} (C_{11} \Theta_{21} - C_{21} \Theta_{11}) + \frac{1}{2} \left(d_1 \Theta_{11}^2 + d_2 \Theta_{21}^2 + d_3 \Theta_{31}^2 + f_1 C_{11}^2 + f_2 C_{21}^2 + f_3 C_{31}^2 \right. \\ &\quad \left. + 2g_1 \Theta_{11} C_{11} + 2g_2 \Theta_{21} C_{21} + 2g_3 \Theta_{31} C_{31} - \frac{\varsigma_{11}^2}{2\Omega_1} - \frac{\varsigma_{21}^2}{2\Omega_2} - \frac{\varsigma_{31}^2}{2\Omega_3} \right) \end{aligned}$$

onde

$$\begin{aligned}\varsigma_{11} &= g_1\Theta_{11} + f_1C_{11} + \frac{K}{\Delta}\Theta_{21} \\ \varsigma_{21} &= g_2\Theta_{21} + f_2C_{21} - \frac{K}{\Delta}\Theta_{11} \\ \varsigma_{31} &= g_3\Theta_{31} + f_3C_{31}.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}Q_{22} &= \tilde{\gamma} + \frac{1}{2} \sum_{n'} \left(d_{n'}\Theta_{n'2}^2 + f_{n'}C_{n'2}^2 + 2g_{n'}\Theta_{n'2}C_{n'2} - \frac{\varsigma_{n'2}^2}{2\Omega_{n'}} \right) + \frac{K}{\Delta} \sum_{m',n'} \varepsilon_{3n'm'}C_{n'2}\Theta_{m'2} \\ &= \tilde{\gamma} + \frac{K}{\Delta} (C_{12}\Theta_{22} - C_{22}\Theta_{12}) + \frac{1}{2} \left(d_1\Theta_{12}^2 + d_2\Theta_{22}^2 + d_3\Theta_{32}^2 + f_1C_{12}^2 + f_2C_{22}^2 + f_3C_{32}^2 \right. \\ &\quad \left. + 2g_1\Theta_{12}C_{12} + 2g_2\Theta_{22}C_{22} + 2g_3\Theta_{32}C_{32} - \frac{\varsigma_{12}^2}{2\Omega_1} - \frac{\varsigma_{22}^2}{2\Omega_2} - \frac{\varsigma_{32}^2}{2\Omega_3} \right)\end{aligned}$$

onde

$$\begin{aligned}\varsigma_{12} &= g_1\Theta_{12} + f_1C_{12} + \frac{K}{\Delta}\Theta_{22} \\ \varsigma_{22} &= g_2\Theta_{22} + f_2C_{22} - \frac{K}{\Delta}\Theta_{12} \\ \varsigma_{32} &= g_3\Theta_{32} + f_3C_{32}.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}Q_{33} &= \tilde{\gamma} + \frac{1}{2} \sum_{n'} \left(d_{n'}\Theta_{n'3}^2 + f_{n'}C_{n'3}^2 + 2g_{n'}\Theta_{n'3}C_{n'3} - \frac{\varsigma_{n'3}^2}{2\Omega_{n'}} \right) + \frac{K}{\Delta} \sum_{m',n'} \varepsilon_{3n'm'}C_{n'3}\Theta_{m'3} \\ &= \tilde{\gamma} + \frac{K}{\Delta} (C_{13}\Theta_{23} - C_{23}\Theta_{13}) + \frac{1}{2} \left(d_1\Theta_{13}^2 + d_2\Theta_{23}^2 + d_3\Theta_{33}^2 + f_1C_{13}^2 + f_2C_{23}^2 + f_3C_{33}^2 \right. \\ &\quad \left. + 2g_1\Theta_{13}C_{13} + 2g_2\Theta_{23}C_{23} + 2g_3\Theta_{33}C_{33} - \frac{\varsigma_{13}^2}{2\Omega_1} - \frac{\varsigma_{23}^2}{2\Omega_2} - \frac{\varsigma_{33}^2}{2\Omega_3} \right)\end{aligned}$$

onde

$$\begin{aligned}
\varsigma_{13} &= g_1 \Theta_{13} + f_1 C_{13} + \frac{K}{\Delta} \Theta_{23} \\
\varsigma_{23} &= g_2 \Theta_{23} + f_2 C_{23} - \frac{K}{\Delta} \Theta_{13} \\
\varsigma_{33} &= g_3 \Theta_{33} + f_3 C_{33}.
\end{aligned}$$

Os elementos fora da diagonal são

$$\begin{aligned}
Q_{12} &= \frac{1}{2} \sum_{n'} \left(d_{n'} \Theta_{n'2} \Theta_{n'1} + f_{n'} C_{n'2} C_{n'1} + 2g_{n'} \Theta_{n'2} C_{n'1} - \frac{\varsigma_{n'2} \varsigma_{n'1}}{2\Omega_{n'}} \right) + \frac{K}{\Delta} \sum_{m',n'} \varepsilon_{3n'm'} C_{n'2} \Theta_{m'1} \\
&= \frac{K}{\Delta} (C_{12} \Theta_{21} - C_{22} \Theta_{11}) + \frac{1}{2} (d_1 \Theta_{12} \Theta_{11} + d_2 \Theta_{22} \Theta_{21} + d_3 \Theta_{32} \Theta_{31} + f_1 C_{12} C_{11} + f_2 C_{22} C_{21} \\
&\quad + f_3 C_{32} C_{31} + 2g_1 \Theta_{12} C_{11} + 2g_2 \Theta_{22} C_{21} + 2g_3 \Theta_{32} C_{31} - \frac{\varsigma_{12} \varsigma_{11}}{2\Omega_1} - \frac{\varsigma_{22} \varsigma_{21}}{2\Omega_2} - \frac{\varsigma_{32} \varsigma_{31}}{2\Omega_3})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Q_{13} &= \frac{1}{2} \sum_{n'} \left(d_{n'} \Theta_{n'3} \Theta_{n'1} + f_{n'} C_{n'3} C_{n'1} + 2g_{n'} \Theta_{n'3} C_{n'1} - \frac{\varsigma_{n'3} \varsigma_{n'1}}{2\Omega_{n'}} \right) + \frac{K}{\Delta} \sum_{m',n'} \varepsilon_{3n'm'} C_{n'3} \Theta_{m'1} \\
&= \frac{K}{\Delta} (C_{13} \Theta_{21} - C_{23} \Theta_{11}) + \frac{1}{2} (d_1 \Theta_{13} \Theta_{11} + d_2 \Theta_{23} \Theta_{21} + d_3 \Theta_{33} \Theta_{31} + f_1 C_{13} C_{11} + f_2 C_{23} C_{21} \\
&\quad + f_3 C_{33} C_{31} + 2g_1 \Theta_{13} C_{11} + 2g_2 \Theta_{23} C_{21} + 2g_3 \Theta_{33} C_{31} - \frac{\varsigma_{13} \varsigma_{11}}{2\Omega_1} - \frac{\varsigma_{23} \varsigma_{21}}{2\Omega_2} - \frac{\varsigma_{33} \varsigma_{31}}{2\Omega_3})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Q_{21} &= \frac{1}{2} \sum_{n'} \left(d_{n'} \Theta_{n'1} \Theta_{n'2} + f_{n'} C_{n'1} C_{n'2} + 2g_{n'} \Theta_{n'1} C_{n'2} - \frac{\varsigma_{n'1} \varsigma_{n'2}}{2\Omega_{n'}} \right) + \frac{K}{\Delta} \sum_{m',n'} \varepsilon_{3n'm'} C_{n'1} \Theta_{m'2} \\
&= \frac{K}{\Delta} (C_{11} \Theta_{22} - C_{21} \Theta_{12}) + \frac{1}{2} (d_1 \Theta_{11} \Theta_{12} + d_2 \Theta_{21} \Theta_{22} + d_3 \Theta_{31} \Theta_{32} + f_1 C_{11} C_{12} + f_2 C_{21} C_{22} \\
&\quad + f_3 C_{31} C_{32} + 2g_1 \Theta_{11} C_{12} + 2g_2 \Theta_{21} C_{22} + 2g_3 \Theta_{31} C_{32} - \frac{\varsigma_{11} \varsigma_{12}}{2\Omega_1} - \frac{\varsigma_{21} \varsigma_{22}}{2\Omega_2} - \frac{\varsigma_{31} \varsigma_{32}}{2\Omega_3})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Q_{23} &= \frac{1}{2} \sum_{n'} \left(d_{n'} \Theta_{n'3} \Theta_{n'2} + f_{n'} C_{n'3} C_{n'2} + 2g_{n'} \Theta_{n'3} C_{n'2} - \frac{\varsigma_{n'3} \varsigma_{n'2}}{2\Omega_{n'}} \right) + \frac{K}{\Delta} \sum_{m',n'} \varepsilon_{3n'm'} C_{n'3} \Theta_{m'2} \\
&= \frac{K}{\Delta} (C_{13} \Theta_{22} - C_{23} \Theta_{12}) + \frac{1}{2} (d_1 \Theta_{13} \Theta_{12} + d_2 \Theta_{23} \Theta_{22} + d_3 \Theta_{33} \Theta_{32} + f_1 C_{13} C_{12} + f_2 C_{23} C_{22} \\
&\quad + f_3 C_{33} C_{32} + 2g_1 \Theta_{13} C_{12} + 2g_2 \Theta_{23} C_{22} + 2g_3 \Theta_{33} C_{32} - \frac{\varsigma_{13} \varsigma_{12}}{2\Omega_1} - \frac{\varsigma_{23} \varsigma_{22}}{2\Omega_2} - \frac{\varsigma_{33} \varsigma_{32}}{2\Omega_3})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Q_{31} &= \frac{1}{2} \sum_{n'} \left(d_{n'} \Theta_{n'1} \Theta_{n'3} + f_{n'} C_{n'1} C_{n'3} + 2g_{n'} \Theta_{n'1} C_{n'3} - \frac{\varsigma_{n'1} \varsigma_{n'3}}{2\Omega_{n'}} \right) + \frac{K}{\Delta} \sum_{m',n'} \varepsilon_{3n'm'} C_{n'1} \Theta_{m'3} \\
&= \frac{K}{\Delta} (C_{11} \Theta_{23} - C_{21} \Theta_{13}) + \frac{1}{2} (d_1 \Theta_{11} \Theta_{13} + d_2 \Theta_{21} \Theta_{23} + d_3 \Theta_{31} \Theta_{33} + f_1 C_{11} C_{13} + f_2 C_{21} C_{23} \\
&\quad + f_3 C_{31} C_{33} + 2g_1 \Theta_{11} C_{13} + 2g_2 \Theta_{21} C_{23} + 2g_3 \Theta_{31} C_{33} - \frac{\varsigma_{11} \varsigma_{13}}{2\Omega_1} - \frac{\varsigma_{21} \varsigma_{23}}{2\Omega_2} - \frac{\varsigma_{31} \varsigma_{33}}{2\Omega_3})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Q_{32} &= \frac{1}{2} \sum_{n'} \left(d_{n'} \Theta_{n'2} \Theta_{n'3} + f_{n'} C_{n'2} C_{n'3} + 2g_{n'} \Theta_{n'2} C_{n'3} - \frac{\varsigma_{n'2} \varsigma_{n'3}}{2\Omega_{n'}} \right) + \frac{K}{\Delta} \sum_{m',n'} \varepsilon_{3n'm'} C_{n'2} \Theta_{m'3} \\
&= \frac{K}{\Delta} (C_{12} \Theta_{23} - C_{22} \Theta_{13}) + \frac{1}{2} (d_1 \Theta_{12} \Theta_{13} + d_2 \Theta_{22} \Theta_{23} + d_3 \Theta_{32} \Theta_{33} + f_1 C_{12} C_{13} + f_2 C_{22} C_{23} \\
&\quad + f_3 C_{32} C_{33} + 2g_1 \Theta_{12} C_{13} + 2g_2 \Theta_{22} C_{23} + 2g_3 \Theta_{32} C_{33} - \frac{\varsigma_{12} \varsigma_{13}}{2\Omega_1} - \frac{\varsigma_{22} \varsigma_{23}}{2\Omega_2} - \frac{\varsigma_{32} \varsigma_{33}}{2\Omega_3}).
\end{aligned}$$

Lembrando que

$$\Theta = \begin{pmatrix} e^{-t} \cos(\omega t) & \mu_2 & 0 \\ -\mu_2 & e^{-t} \cos(\omega t) & 0 \\ 0 & 0 & e^{-t} \end{pmatrix} \quad (5.11)$$

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} \alpha(\mu_1 + \omega\mu_2) & \alpha(\omega\mu_1 - \mu_2) & 0 \\ -\alpha(\omega\mu_1 - \mu_2) & \alpha(\mu_1 + \omega\mu_2) & 0 \\ 0 & 0 & 1 - e^{-t} \end{pmatrix}, \quad (5.12)$$

notamos que

$$\Theta_{13} = \Theta_{23} = \Theta_{31} = \Theta_{32} = 0$$

$$C_{13} = C_{23} = C_{31} = C_{32} = 0$$

de modo que

$$\varsigma_{13} = \varsigma_{31} = \varsigma_{23} = \varsigma_{32} = 0$$

e também

$$Q_{13} = Q_{31} = Q_{23} = Q_{32} = 0,$$

$$\mu_1 = 1 - e^{-t} \cos(\omega t)$$

$$\mu_2 = e^{-t} \sin(\omega t).$$

Visto que

$$\begin{aligned}\varsigma_{11} &= g_1 \Theta_{11} + f_1 C_{11} + \frac{K}{\Delta} \Theta_{21} \\ &= g_1 e^{-t} \cos(\omega t) + f_1 \alpha (\mu_1 + \omega \mu_2) - \frac{K}{\Delta} \mu_2 \\ &= \alpha \frac{1}{\Delta} [(1 - e^{-2t}) (1 + 2\omega \mu_2) - 2\mu_1 e^{-2t}],\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\varsigma_{21} &= g_2 \Theta_{21} + f_2 C_{21} - \frac{K}{\Delta} \Theta_{11} \\ &= -g_2 \mu_2 - f_2 \alpha (\omega \mu_1 - \mu_2) - \frac{K}{\Delta} e^{-t} \cos(\omega t) \\ &= -\alpha \frac{1}{\Delta} [2e^{-2t} \mu_2 + \omega (1 - e^{-2t}) (2\mu_1 - 1)],\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\varsigma_{12} &= g_1 \Theta_{12} + f_1 C_{12} + \frac{K}{\Delta} \Theta_{22} \\
&= g_1 \mu_2 + f_1 \alpha (\omega \mu_1 - \mu_2) + \frac{K}{\Delta} e^{-t} \cos(\omega t) \\
&= \alpha \frac{1}{\Delta} [2e^{-2t} \mu_2 + \omega (1 - e^{-2t}) (2\mu_1 - 1)] = -\varsigma_{21},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\varsigma_{22} &= g_2 \Theta_{22} + f_2 C_{22} - \frac{K}{\Delta} \Theta_{12} \\
&= g_2 e^{-t} \cos(\omega t) + f_2 \alpha (\mu_1 + \omega \mu_2) - \frac{K}{\Delta} \mu_2 \\
&= \alpha \frac{1}{\Delta} [(1 - e^{-2t}) (1 + 2\omega \mu_2) - 2\mu_1 e^{-2t}] = \varsigma_{11},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\varsigma_{33} &= g_3 \Theta_{33} + f_3 C_{33} \\
&= g_3 e^{-t} + f_3 (1 - e^{-t}) \\
&= \frac{1}{\Delta^0} (1 - e^{-t})^2 (1 + 2e^{-t}),
\end{aligned}$$

os termos não nulos de \mathbf{Q} são dados por

$$\begin{aligned}
Q_{11} &= \tilde{\gamma} + \frac{K}{\Delta} (C_{11} \Theta_{21} - C_{21} \Theta_{11}) \\
&\quad + \frac{1}{2} \left(d_1 \Theta_{11}^2 + d_2 \Theta_{21}^2 + f_1 C_{11}^2 + f_2 C_{21}^2 + 2g_1 \Theta_{11} C_{11} + 2g_2 \Theta_{21} C_{21} - \frac{\varsigma_{11}^2}{2\Omega_1} - \frac{\varsigma_{21}^2}{2\Omega_2} \right) \\
&= \tilde{\gamma} + \frac{K}{\Delta} (C_{11} \Theta_{21} - C_{21} \Theta_{11}) \\
&\quad + \frac{1}{2} \left[d (\Theta_{11}^2 + \Theta_{21}^2) + f (C_{11}^2 + C_{21}^2) + 2g (\Theta_{11} C_{11} + \Theta_{21} C_{21}) - \frac{\varsigma_{11}^2 + \varsigma_{12}^2}{2\Omega_1} \right],
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Q_{12} &= \frac{K}{\Delta} (C_{12} \Theta_{21} - C_{22} \Theta_{11}) \\
&\quad + \frac{1}{2} \left(d_1 \Theta_{11} \Theta_{12} + d_2 \Theta_{21} \Theta_{22} + f_1 C_{11} C_{12} + f_2 C_{21} C_{22} + 2g_1 \Theta_{12} C_{11} + 2g_2 \Theta_{22} C_{21} - \frac{\varsigma_{11} \varsigma_{12}}{2\Omega_1} - \frac{\varsigma_{21} \varsigma_{22}}{2\Omega_2} \right) \\
&= \frac{K}{\Delta} (C_{12} \Theta_{21} - C_{22} \Theta_{11}) \\
&\quad + \frac{1}{2} [d (\Theta_{11} \Theta_{12} + \Theta_{21} \Theta_{22}) + f (C_{11} C_{12} + C_{21} C_{22}) + 2g (\Theta_{12} C_{11} + \Theta_{22} C_{21})],
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Q_{21} &= \frac{K}{\Delta} (C_{11}\Theta_{22} - C_{21}\Theta_{12}) \\
&\quad + \frac{1}{2} \left(d_1\Theta_{11}\Theta_{12} + d_2\Theta_{21}\Theta_{22} + f_1C_{11}C_{12} + f_2C_{21}C_{22} + 2g_1\Theta_{11}C_{12} + 2g_2\Theta_{21}C_{22} - \frac{\varsigma_{11}\varsigma_{12}}{2\Omega_1} - \frac{\varsigma_{21}\varsigma_{22}}{2\Omega_2} \right) \\
&= \frac{K}{\Delta} (C_{11}\Theta_{22} - C_{21}\Theta_{12}) \\
&\quad + \frac{1}{2} [d(\Theta_{11}\Theta_{12} + \Theta_{21}\Theta_{22}) + f(C_{11}C_{12} + C_{21}C_{22}) + 2g(\Theta_{11}C_{12} + \Theta_{21}C_{22})],
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Q_{22} &= \tilde{\gamma} + \frac{K}{\Delta} (C_{12}\Theta_{22} - C_{22}\Theta_{12}) \\
&\quad + \frac{1}{2} \left(d_1\Theta_{12}^2 + d_2\Theta_{22}^2 + f_1C_{12}^2 + f_2C_{22}^2 + 2g_1\Theta_{12}C_{12} + 2g_2\Theta_{22}C_{22} - \frac{\varsigma_{12}^2}{2\Omega_1} - \frac{\varsigma_{22}^2}{2\Omega_2} \right) \\
&= \tilde{\gamma} + \frac{K}{\Delta} (C_{12}\Theta_{22} - C_{22}\Theta_{12}) + \frac{1}{2} \left[d(\Theta_{12}^2 + \Theta_{22}^2) + f(C_{12}^2 + C_{22}^2) + 2g(\Theta_{12}C_{12} + \Theta_{22}C_{22}) - \frac{\varsigma_{12}^2 + \varsigma_{11}^2}{2\Omega_1} \right],
\end{aligned}$$

onde utilizamos o fato de que

$$\begin{aligned}
\Theta_{12}^2 + \Theta_{22}^2 &= e^{-2t} \operatorname{sen}^2(\omega t) + e^{-2t} \cos^2(\omega t) = e^{-2t} \\
\Theta_{11}^2 + \Theta_{21}^2 &= e^{-2t} \operatorname{sen}^2(\omega t) + e^{-2t} \cos^2(\omega t) = e^{-2t} \\
\Theta_{11}\Theta_{12} + \Theta_{21}\Theta_{22} &= e^{-2t} \cos(\omega t) \operatorname{sen}(\omega t) - e^{-2t} \operatorname{sen}(\omega t) \cos(\omega t) \\
&= 0,
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
C_{11}^2 + C_{21}^2 &= [\alpha(\mu_1 + \omega\mu_2)]^2 + [\alpha(\omega\mu_1 - \mu_2)]^2 \\
&= \alpha^2 (1 + \omega^2) \left[(1 - e^{-t} \cos(\omega t))^2 + (e^{-t} \operatorname{sen}(\omega t))^2 \right] \\
&= \alpha [1 + e^{-2t} - 2e^{-t} \cos(\omega t)] \\
&= \alpha [2\mu_1 - (1 - e^{-2t})],
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
C_{12}^2 + C_{22}^2 &= [\alpha(\omega\mu_1 - \mu_2)]^2 + [\alpha(\mu_1 + \omega\mu_2)]^2 \\
&= \alpha [1 + e^{-2t} - 2e^{-t} \cos(\omega t)],
\end{aligned}$$

$$C_{11}C_{12} + C_{21}C_{22} = \alpha^2 (\mu_1 + \omega\mu_2) (\omega\mu_1 - \mu_2) - \alpha^2 (\mu_1 + \omega\mu_2) (\omega\mu_1 - \mu_2) = 0,$$

$$\begin{aligned}\Theta_{11}C_{11} + \Theta_{12}C_{12} &= e^{-t} \cos(\omega t) \alpha (\mu_1 + \omega\mu_2) + e^{-t} \sin(\omega t) \alpha (\omega\mu_1 - \mu_2) \\ &= \alpha e^{-t} [\mu_1 \cos(\omega t) - \mu_2 \sin(\omega t) + \omega\mu_2 \cos(\omega t) + \omega\mu_1 \sin(\omega t)] \\ &= \alpha e^{-t} [\cos(\omega t) + \omega \sin(\omega t) - e^{-t}],\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Theta_{11}C_{12} - \Theta_{12}C_{11} &= e^{-t} \cos(\omega t) \alpha (\omega\mu_1 - \mu_2) - e^{-t} \sin(\omega t) \alpha (\mu_1 + \omega\mu_2) \\ &= \alpha e^{-t} [\omega\mu_1 \cos(\omega t) - \mu_2 \cos(\omega t) - \mu_1 \sin(\omega t) - \omega\mu_2 \sin(\omega t)] \\ &= \alpha e^{-t} [\omega \cos(\omega t) - \omega e^{-t} - \sin(\omega t)],\end{aligned}$$

e assim

$$\begin{aligned}Q_{11} &= \tilde{\gamma} + \frac{K}{\Delta} (C_{12}\Theta_{11} - C_{11}\Theta_{12}) + \frac{1}{2} \left[de^{-2t} + f (C_{11}^2 + C_{12}^2) + 2g (\Theta_{11}C_{11} + \Theta_{12}C_{12}) - \frac{\varsigma_{11}^2 + \varsigma_{12}^2}{2\Omega_1} \right] \\ &= \tilde{\gamma} + \frac{K}{\Delta} \alpha e^{-t} [\omega \cos(\omega t) - \omega e^{-t} - \sin(\omega t)] \\ &\quad + \frac{1}{2} \left[de^{-2t} + f \alpha [2\mu_1 - (1 - e^{-2t})] + 2g \alpha e^{-t} [\cos(\omega t) + \omega \sin(\omega t) - e^{-t}] - \frac{\varsigma_{11}^2 + \varsigma_{12}^2}{2\Omega_1} \right] \\ &= \tilde{\gamma} + \frac{e^{-4t}}{2} \left[\frac{1}{(1 + \omega^2)(1 + \omega^2 + 4\beta t)(1 - e^{-2t}) - 8\beta(1 + e^{-2t} - 2e^{-2t} \cos(\omega t))} \right] \\ &\quad \left\{ e^{2t} - 8\beta - 18\beta e^{2t} + 2\beta e^{4t} + 4\beta t e^{2t} + 2\omega^2 e^{2t} - 8\beta\omega^2 + 6\beta\omega^2 e^{2t} + 2e^{4t} \beta\omega^2 + 4e^{2t} \beta\omega^2 \right. \\ &\quad \left. + e^{2t} \omega^4 - 8\beta e^t [-3 + (-1 + e^{2t}) \omega^2] \cos(\omega t) + 8e^t (-2 + e^{2t}) \beta\omega \sin(\omega t) \right\} \\ &= \tilde{\gamma} + \frac{1}{2} \left[\frac{1}{(1 + \omega^2)(1 + \omega^2 + 4\beta t)(1 - e^{-2t}) - 8\beta(1 - 2e^{-t} \cos(\omega t) + e^{-2t})} \right] \\ &\quad \left\{ (1 + \omega^2)^2 e^{-2t} + 2\beta(1 + \omega^2) [1 + 2(t - 2e^{-2t}) e^{-2t}] + 6\beta(\omega^2 - 3) e^{-2t} \right. \\ &\quad \left. + 8\beta e^{-t} \{[(\omega^2 + 3) \cos(\omega t) - 2\omega \sin(\omega t)] e^{-2t} + \omega \sin(\omega t) - \omega^2 \cos(\omega t)\} \right\}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \tilde{\gamma} + \frac{1}{2} \left[\frac{1}{(1+\omega^2)^2 (1-e^{-2t}) + 4\beta [t(1+\omega^2)(1-e^{-2t}) - 2(1-2e^{-t}\cos(\omega t) + e^{-2t})]} \right] \\
&\quad \times \left[(1+\omega^2)^2 e^{-2t} + 2\beta \{ (1+\omega^2) [1+2(t-2e^{-2t})e^{-2t}] + 3(\omega^2-3)e^{-2t} \right. \\
&\quad \left. + 4e^{-t} \{ [(\omega^2+3)\cos(\omega t) - 2\omega\sin(\omega t)]e^{-2t} + \omega[\sin(\omega t) - \omega\cos(\omega t)] \} \} \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \tilde{\gamma} + \frac{1}{2} \left[\frac{1}{1-e^{-2t} + 2\beta\Delta} \right] \left[e^{-2t} + 2\beta \{ \alpha [1+2(t-2e^{-2t})e^{-2t}] + 3\alpha(1-4\alpha)e^{-2t} \right. \\
&\quad \left. + 4\alpha^2 e^{-t} \{ [(\omega^2+3)\cos(\omega t) - 2\omega\sin(\omega t)]e^{-2t} + \omega[\sin(\omega t) - \omega\cos(\omega t)] \} \} \right].
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Q_{12} &= -\frac{K}{\Delta} (C_{12}\Theta_{12} + C_{11}\Theta_{11}) + g(\Theta_{12}C_{11} - \Theta_{11}C_{12}) \\
&= -\alpha e^{-t} \left\{ \frac{K}{\Delta} [\cos(\omega t) + \omega\sin(\omega t) - e^{-t}] + g[\omega\cos(\omega t) - \omega e^{-t} - \sin(\omega t)] \right\} \\
&= -\alpha^2 \frac{1}{\Delta} e^{-t} \\
&\quad \{ [2\mu_2 - \omega(1-e^{-2t})] [\cos(\omega t) - e^{-t} + \omega\sin(\omega t)] + [2\mu_1 - (1-e^{-2t})] [\omega\cos(\omega t) - \omega e^{-t} - \sin(\omega t)] \} \\
&= -\alpha^2 \frac{1}{\Delta} e^{-t} \{ [2e^{-t}\sin(\omega t)\omega - 2(1-e^{-t}\cos(\omega t)) + (1-e^{-2t})(1-\omega^2)]\sin(\omega t) \\
&\quad + 2[e^{-t}\sin(\omega t) - \omega e^{-t}(\cos(\omega t) - e^{-t})] [\cos(\omega t) - e^{-t}] \} \\
&= -e^{-2t} \\
&\quad \left(\frac{2\omega - 4\omega e^t \cos(\omega t) + 2\omega e^{2t} \cos(2\omega t) + 3e^t \sin(\omega t) + e^{3t} \sin(\omega t) - \omega^2 e^t \sin(\omega t) + \omega^2 e^{3t} \sin(\omega t) - 2e^{2t} \sin(2\omega t)}{2\{2+t+\omega^2 t - e^{2t}(-2+t+\omega^2 t) - 4e^t \cos(\omega t)\}} \right) \\
&= \frac{1}{2} \left(\frac{2\omega e^{-3t} - e^{-2t} [(\omega^2-3)\sin(\omega t) + 4\omega\cos(\omega t)] + 2e^{-t} [\omega\cos(2\omega t) - \sin(2\omega t)] + (1+\omega^2)\sin(\omega t)}{t(1+\omega^2)(1-e^{-2t}) + 4e^{-t}\cos(\omega t) - 2(1+e^{-2t})} \right) e^{-t} \\
&= \frac{\alpha^2 e^{-t}}{\Delta} \{ 2\omega e^{-3t} - e^{-2t} [(\omega^2-3)\sin(\omega t) + 4\omega\cos(\omega t)] + 2e^{-t} [\omega\cos(2\omega t) - \sin(2\omega t)] + (1+\omega^2)\sin(\omega t) \}.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Q_{21} &= \frac{K}{\Delta} (C_{12}\Theta_{12} + C_{11}\Theta_{11}) - g(\Theta_{12}C_{11} - \Theta_{11}C_{12}) \\
&= -Q_{12}.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Q_{22} &= \tilde{\gamma} + \frac{K}{\Delta} (C_{12}\Theta_{11} - C_{11}\Theta_{12}) + \frac{1}{2} \left[de^{-2t} + f(C_{11}^2 + C_{12}^2) + 2g(\Theta_{11}C_{11} + \Theta_{12}C_{12}) - \frac{\varsigma_{11}^2 + \varsigma_{12}^2}{2\Omega_1} \right] \\
&= Q_{11}.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Q_{33} &= \tilde{\gamma} + \frac{1}{2} \left(d_3\Theta_{33}^2 + f_3C_{33}^2 + 2g_3\Theta_{33}C_{33} - \frac{\varsigma_{33}^2}{2\Omega_3} \right) \\
&= \tilde{\gamma} + \frac{1}{2\Delta^0} \left\{ [(1 - e^{-2t}) - 4(1 - e^{-t}) + 2t]e^{-2t} + (1 - e^{-t})^3(1 + 3e^{-t}) - \frac{1}{2\Delta^0\Omega_3}(1 - e^{-t})^4(1 + 2e^{-t})^2 \right\} \\
&= \tilde{\gamma} + \frac{1}{2(1 - e^{-t})} \frac{e^{-2t} + 2\beta[1 + e^{-2t}(-9 + 2t) + 12e^{-3t} - 4e^{-4t}]}{1 + e^{-t} + 4\beta[(t + 2)e^{-t} + t - 2]} \\
&= \tilde{\gamma} + \frac{1}{2(1 - e^{-t})} \frac{e^{-2t} + 2\beta\{1 + [2t - (3 - 2e^{-t})^2]e^{-2t}\}}{(1 + e^{-t}) + 4\beta[(t + 2)e^{-t} + t - 2]} \\
&= \tilde{\gamma} + \frac{1}{2(1 - e^{-t})} \frac{2\beta + e^{-2t}[1 + 4\beta t - 2\beta(3 - 2e^{-t})^2]}{(1 + e^{-t})(1 + 4\beta t) - 8\beta(1 - e^{-t})} \\
&= \tilde{\gamma} + \frac{1}{2} \frac{2\beta + e^{-2t}[1 + 4\beta t - 2\beta(3 - 2e^{-t})^2]}{(1 - e^{-2t})(1 + 4\beta t) - 8\beta(1 - e^{-t})^2} \\
&= \tilde{\gamma} + \frac{\beta + e^{-2t}\left[\frac{1}{2} + 2\beta t - \beta(3 - 2e^{-t})^2\right]}{(1 - e^{-2t})(1 + 4\beta t) - 8\beta(1 - e^{-t})^2} \\
&= \tilde{\gamma} + \frac{1}{2(1 - e^{-t})} \frac{e^{-2t} + \beta\{1 + [2t - (3 - 2e^{-t})^2]e^{-2t}\}}{(1 + e^{-t}) + 4\beta[t(1 + e^{-t}) - 2(1 - e^{-t})]} \\
&= \tilde{\gamma} + \frac{1}{2} \frac{e^{-2t} + \beta\{1 + [2t - (3 - 2e^{-t})^2]e^{-2t}\}}{1 - e^{-2t} + 2\beta\Delta^0}.
\end{aligned}$$

Observe que $Q_{33} \geq 0$ visto que

$$\begin{aligned} t(1 + e^{-t}) - 2(1 - e^{-t}) &\geq 0 \\ 1 + [2t - (3 - 2e^{-t})^2] e^{-2t} &\geq 0. \end{aligned}$$

Deste modo vemos que a matriz Q_{mn} é da forma

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} Q_{11} & Q_{12} & 0 \\ -Q_{12} & Q_{11} & 0 \\ 0 & 0 & Q_{33} \end{pmatrix}$$

e a convergência das integrais fica condicionada a positividade de Q_{mm} .

Manipulações matemáticas na equação (4.25)

Para tornar o argumento da exponencial que aparece na equação (4.25) mais compacto, fizemos as manipulações e inserimos as novas variáveis mostradas a seguir.

Podemos notar que no argumento da exponencial referida temos o termo:

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2}f_m A_m^2 + g_m A_m B_m + \frac{K}{\Delta} \sum_n \varepsilon_{3mn} A_m B_n - \frac{\xi_m^2}{4\Omega_m} \\ &= \frac{1}{2}f_m A_m^2 + g_m A_m B_m + \frac{K}{\Delta} \sum_n \varepsilon_{3mn} A_m B_n - \frac{1}{4\Omega_m} \left(f_m A_m + g_m B_m + \frac{K}{\Delta} \sum_n \varepsilon_{3mn} B_n \right)^2 \\ &= \frac{1}{2}f_m A_m^2 + g_m A_m B_m + \frac{K}{\Delta} \sum_n \varepsilon_{3mn} A_m B_n \\ &\quad - \frac{1}{4\Omega_m} \left(f_m A_m + g_m B_m + \frac{K}{\Delta} \sum_n \varepsilon_{3mn} B_n \right) \left(f_m A_m + g_m B_m + \frac{K}{\Delta} \sum_{n'} \varepsilon_{3mn'} B_{n'} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2}f_m A_m^2 + g_m A_m B_m - \frac{1}{4\Omega_m} (f_m A_m + g_m B_m)^2 + \frac{K}{\Delta} \sum_n \varepsilon_{3mn} A_m B_n \\
&\quad - \frac{1}{2\Omega_m} \frac{K}{\Delta} \sum_n \varepsilon_{3mn} B_n (f_m A_m + g_m B_m) - \frac{1}{4\Omega_m} \left(\frac{K}{\Delta} \right)^2 \left(\sum_n \varepsilon_{3mn} B_n \right)^2 \\
&= \frac{1}{2}f_m A_m^2 + g_m A_m B_m - \frac{1}{4\Omega_m} (f_m A_m + g_m B_m)^2 \\
&\quad + \frac{K}{\Delta} \sum_n \varepsilon_{3mn} A_m B_n \left(\frac{2\Omega_m - f_m}{2\Omega_m} \right) - \frac{1}{4\Omega_m} \left(\frac{K}{\Delta} \right)^2 \left(\sum_n \varepsilon_{3mn} B_n \right)^2 \\
&= \frac{1}{\Omega_m} \left[\beta \left(\frac{1}{2}f_m A_m^2 + g_m A_m B_m + \frac{K}{\Delta} \sum_n \varepsilon_{3mn} A_m B_n \right) - \left(\frac{1}{2}g_m B_m \right)^2 - \left(\frac{K}{2\Delta} \sum_n \varepsilon_{3mn} B_n \right)^2 \right],
\end{aligned}$$

enquanto que

$$\begin{aligned}
\eta_m &= 2\tilde{\gamma} \mathbb{V}_m + \sum_n \left[(d_n B_n + g_n A_n) \Theta_{nm} + (f_n A_n + g_n B_n) C_{nm} - \frac{\xi_n \varsigma_{nm}}{2\Omega_n} \right] + \frac{K}{\Delta} \sum_{n,n'} \varepsilon_{3n'n} (A_{n'} \Theta_{nm} + B_n C_{n'm}) \\
&= 2\tilde{\gamma} \mathbb{V}_m + \sum_n \left[(d_n B_n + g_n A_n) \Theta_{nm} + (f_n A_n + g_n B_n) C_{nm} - \frac{f_n A_n + g_n B_n + \frac{K}{\Delta} \sum_{n'} \varepsilon_{3nn'} B_{n'}}{2\Omega_n} \varsigma_{nm} \right] \\
&\quad + \frac{K}{\Delta} \sum_{n,n'} \varepsilon_{3n'n} (A_{n'} \Theta_{nm} + B_n C_{n'm}) \\
&= 2\tilde{\gamma} \mathbb{V}_m + \sum_n \left[(d_n B_n + g_n A_n) \Theta_{nm} + (f_n A_n + g_n B_n) \left(C_{nm} - \frac{\varsigma_{nm}}{2\Omega_n} \right) \right] \\
&\quad + \frac{K}{\Delta} \sum_{n,n'} \varepsilon_{3n'n} \left[A_{n'} \Theta_{nm} + \left(C_{n'm} - \frac{\varsigma_{n'm}}{2\Omega_{n'}} \right) B_n \right] \\
&= 2\tilde{\gamma} \mathbb{V}_m + \sum_n \left\{ (d_n B_n + g_n A_n) \Theta_{nm} + (f_n A_n + g_n B_n) \frac{1}{\Omega_n} \left[\beta C_{nm} - \frac{1}{2} g_n \Theta_{nm} - \frac{K}{2\Delta} \sum_{n'} \varepsilon_{3nn'} \Theta_{n'm} \right] \right\} \\
&\quad + \frac{K}{\Delta} \sum_{n,n'} \varepsilon_{3n'n} \left\{ A_{n'} \Theta_{nm} + \frac{1}{\Omega_{n'}} \left[\beta C_{n'm} - \frac{1}{2} g_{n'} \Theta_{n'm} - \frac{K}{2\Delta} \sum_{m'} \varepsilon_{3n'm} \Theta_{m'm} \right] B_n \right\}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= 2\tilde{\gamma}\mathbb{V}_m + \sum_n A_n \frac{\beta}{\Omega_n} \left(f_n C_{nm} + g_n \Theta_{nm} + \frac{K}{\Delta} \sum_{n'} \varepsilon_{3nn'} \Theta_{n'm} \right) \\
&\quad + \sum_n B_n \left[\frac{2\Omega_n d_n - (g_n)^2}{2\Omega_n} \Theta_{nm} + \frac{\beta}{\Omega_n} g_n C_{nm} + \frac{K}{\Delta} \sum_{n'} \varepsilon_{3n'n} \frac{1}{\Omega_{n'}} \left(\beta C_{n'm} - \frac{K}{2\Delta} \sum_{m'} \varepsilon_{3n'm'} \Theta_{m'm} \right) \right].
\end{aligned}$$

Definindo o vetor a seguir

$$\Xi_{nm} = \frac{2\Omega_n d_n - (g_n)^2}{2\Omega_n} \Theta_{nm} + \frac{\beta}{\Omega_n} g_n C_{nm} + \frac{K}{\Delta} \sum_{n'} \varepsilon_{3n'n} \frac{1}{\Omega_{n'}} \left(\beta C_{n'm} - \frac{K}{2\Delta} \sum_{m'} \varepsilon_{3n'm'} \Theta_{m'm} \right),$$

reescrevemos η_m :

$$\eta_m = 2\tilde{\gamma}\mathbb{V}_m + \beta \sum_n \frac{A_n}{\Omega_n} \varsigma_{nm} + \sum_n B_n \Xi_{nm}$$

onde lembramos que

$$\varsigma_{nm} = f_n C_{nm} + g_n \Theta_{nm} + \frac{K}{\Delta} \sum_{n'} \varepsilon_{3nn'} \Theta_{n'm}.$$

Antes de prosseguir, podemos notar que a definição de Ξ_{nm} implica que

$$\begin{aligned}
\Xi_{11} &= \frac{2\Omega_1 d - (g)^2}{2\Omega_1} \Theta_{11} + \frac{\beta}{\Omega_1} g C_{11} + \frac{K}{\Delta} \sum_{n'} \varepsilon_{3n'1} \frac{1}{\Omega_{n'}} \left(\beta C_{n'1} - \frac{K}{2\Delta} \sum_{m'} \varepsilon_{3n'm'} \Theta_{m'1} \right) \\
&= \frac{2\Omega_1 d - (g)^2}{2\Omega_1} \Theta_{11} + \frac{\beta}{\Omega_1} g C_{11} + \frac{K}{\Delta} \varepsilon_{321} \frac{1}{\Omega_2} \left(\beta C_{21} - \frac{K}{2\Delta} \varepsilon_{321} \Theta_{11} \right), \\
\Xi_{22} &= \frac{2\Omega_1 d - (g)^2}{2\Omega_1} \Theta_{11} + \frac{\beta}{\Omega_1} g C_{11} + \frac{K}{\Delta} \sum_{n'} \varepsilon_{3nr2} \frac{1}{\Omega_{n'}} \left(\beta C_{n'2} - \frac{K}{2\Delta} \sum_{m'} \varepsilon_{3n'm'} \Theta_{m'2} \right) \\
&= \frac{2\Omega_1 d - (g)^2}{2\Omega_1} \Theta_{11} + \frac{\beta}{\Omega_1} g C_{11} + \frac{K}{\Delta} \varepsilon_{312} \frac{1}{\Omega_1} \left(\beta C_{12} - \frac{K}{2\Delta} \varepsilon_{312} \Theta_{22} \right) \\
&= \frac{2\Omega_1 d - (g)^2}{2\Omega_1} \Theta_{11} + \frac{\beta}{\Omega_1} g C_{11} + \frac{K}{\Delta} \varepsilon_{321} \frac{1}{\Omega_2} \left(\beta C_{21} - \frac{K}{2\Delta} \varepsilon_{321} \Theta_{11} \right) \\
&= \Xi_{11}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Xi_{12} &= \frac{2\Omega_1 d - (g)^2}{2\Omega_1} \Theta_{12} + \frac{\beta}{\Omega_1} g C_{12} + \frac{K}{\Delta} \sum_{n'} \varepsilon_{3n'1} \frac{1}{\Omega_{n'}} \left(\beta C_{n'2} - \frac{K}{2\Delta} \sum_{m'} \varepsilon_{3n'm'} \Theta_{m'2} \right) \\
&= \frac{2\Omega_1 d - (g)^2}{2\Omega_1} \Theta_{12} + \frac{\beta}{\Omega_1} g C_{12} + \frac{K}{\Delta} \varepsilon_{321} \frac{1}{\Omega_2} \left(\beta C_{22} - \frac{K}{2\Delta} \varepsilon_{321} \Theta_{12} \right), \\
\Xi_{21} &= -\frac{2\Omega_1 d - (g)^2}{2\Omega_1} \Theta_{12} - \frac{\beta}{\Omega_1} g C_{12} + \frac{K}{\Delta} \sum_{n'} \varepsilon_{3n'2} \frac{1}{\Omega_{n'}} \left(\beta C_{n'1} - \frac{K}{2\Delta} \sum_{m'} \varepsilon_{3n'm'} \Theta_{m'1} \right) \\
&= -\frac{2\Omega_1 d - (g)^2}{2\Omega_1} \Theta_{12} - \frac{\beta}{\Omega_1} g C_{12} + \frac{K}{\Delta} \varepsilon_{312} \frac{1}{\Omega_1} \left(\beta C_{11} - \frac{K}{2\Delta} \varepsilon_{312} \Theta_{21} \right) \\
&= -\frac{2\Omega_1 d - (g)^2}{2\Omega_1} \Theta_{12} - \frac{\beta}{\Omega_1} g C_{12} - \frac{K}{\Delta} \varepsilon_{321} \frac{1}{\Omega_2} \left(\beta C_{22} - \frac{K}{2\Delta} \varepsilon_{321} \Theta_{12} \right) \\
&= -\Xi_{12}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Xi_{13} &= \frac{2\Omega_1 d_1 - (g_1)^2}{2\Omega_1} \Theta_{13} + \frac{\beta}{\Omega_1} g_1 C_{13} + \frac{K}{\Delta} \sum_{n'} \varepsilon_{3n'1} \frac{1}{\Omega_{n'}} \left(\beta C_{n'3} - \frac{K}{2\Delta} \sum_{m'} \varepsilon_{3n'm'} \Theta_{m'3} \right) \\
&= 0 \\
\Xi_{23} &= \frac{2\Omega_2 d_2 - (g_2)^2}{2\Omega_2} \Theta_{23} + \frac{\beta}{\Omega_2} g_2 C_{23} + \frac{K}{\Delta} \sum_{n'} \varepsilon_{3n'2} \frac{1}{\Omega_{n'}} \left(\beta C_{n'3} - \frac{K}{2\Delta} \sum_{m'} \varepsilon_{3n'm'} \Theta_{m'3} \right) \\
&= 0
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Xi_{31} &= \frac{2\Omega_3 d_3 - (g_3)^2}{2\Omega_3} \Theta_{31} + \frac{\beta}{\Omega_3} g_3 C_{31} + \frac{K}{\Delta} \sum_{n'} \varepsilon_{3n'3} \frac{1}{\Omega_{n'}} \left(\beta C_{n'1} - \frac{K}{2\Delta} \sum_{m'} \varepsilon_{3n'm'} \Theta_{m'1} \right) \\
&= 0 \\
\Xi_{32} &= \frac{2\Omega_3 d_3 - (g_3)^2}{2\Omega_3} \Theta_{32} + \frac{\beta}{\Omega_3} g_3 C_{32} + \frac{K}{\Delta} \sum_{n'} \varepsilon_{3n'3} \frac{1}{\Omega_{n'}} \left(\beta C_{n'2} - \frac{K}{2\Delta} \sum_{m'} \varepsilon_{3n'm'} \Theta_{m'2} \right) \\
&= 0.
\end{aligned}$$

E voltando à equação (4.25), vemos que o argumento da exponencial é dado por

$$\begin{aligned}
&\sum_m \left[\frac{1}{2} d_m B_m^2 + \tilde{\gamma} \mathbb{V}_m^2 - \frac{\eta_m^2}{4Q_{mm}} + \frac{1}{2} f_m A_m^2 + g_m A_m B_m + \frac{K}{\Delta} \sum_n \varepsilon_{3mn} A_m B_n - \frac{\xi_m^2}{4\Omega_m} \right] \\
&= \sum_m \left\{ \tilde{\gamma} \mathbb{V}_m^2 - \frac{(2\tilde{\gamma} \mathbb{V}_m)^2}{4Q_{mm}} - \frac{4\tilde{\gamma} \mathbb{V}_m}{4Q_{mm}} \left(\beta \sum_n \frac{A_n}{\Omega_n} \varsigma_{nm} \right) - \frac{1}{4Q_{mm}} \left(\beta \sum_n \frac{A_n}{\Omega_n} \varsigma_{nm} \right)^2 + \beta f_m \frac{1}{2\Omega_m} A_m^2 \right\}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{\tilde{\gamma} \mathbb{V}_m}{Q_{mm}} \sum_n B_n \Xi_{nm} - \frac{\beta}{2Q_{mm}} \sum_n \frac{A_n}{\Omega_n} \varsigma_{nm} \sum_{n'} B_{n'} \Xi_{n'm} - \frac{1}{4Q_{mm}} \left(\sum_n B_n \Xi_{nm} \right)^2 \\
& + \beta \frac{A_m}{\Omega_m} \left(g_m B_m + \frac{K}{\Delta} \sum_n \varepsilon_{3mn} B_n \right) + \frac{2\Omega_m d_m - (g_m)^2}{4\Omega_m} B_m^2 - \frac{1}{\Omega_m} \left(\frac{K}{2\Delta} \sum_n \varepsilon_{3mn} B_n \right)^2 \Bigg\}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& = \sum_m \left\{ \tilde{\gamma} \mathbb{V}_m^2 + \beta \frac{f_m}{2\Omega_m} A_m^2 - \frac{1}{4Q_{mm}} \left(2\tilde{\gamma} \mathbb{V}_m + \beta \sum_n \frac{A_n}{\Omega_n} \varsigma_{nm} \right)^2 \right. \\
& \quad + B_m \left[\beta \left(\frac{A_m}{\Omega_m} g_m + \frac{K}{\Delta} \sum_n \varepsilon_{3nm} \frac{A_n}{\Omega_n} - \sum_{n,n'} \frac{1}{2Q_{n'n'}} \frac{A_n}{\Omega_n} \varsigma_{nn'} \Xi_{mn'} \right) - \tilde{\gamma} \sum_n \Xi_{mn} \frac{\mathbb{V}_n}{Q_{nn}} \right] \\
& \quad \left. + \frac{2\Omega_m d_m - (g_m)^2}{4\Omega_m} B_m^2 + \sum_{n,n'} B_n B_{n'} \left[\frac{1}{4Q_{mm}} \Xi_{nm} \Xi_{mn'} - \frac{1}{\Omega_m} \left(\frac{K}{2\Delta} \right)^2 \varepsilon_{3mn} \varepsilon_{3mn'} \right] \right\}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& = \sum_m \left\{ \tilde{\gamma} \mathbb{V}_m^2 + \beta \frac{f_m}{2\Omega_m} A_m^2 - \frac{1}{4Q_{mm}} \left(2\tilde{\gamma} \mathbb{V}_m + \beta \sum_n \frac{A_n}{\Omega_n} \varsigma_{nm} \right)^2 \right. \\
& \quad + B_m \left[\beta \left(\frac{A_m}{\Omega_m} g_m + \frac{K}{\Delta} \sum_n \varepsilon_{3nm} \frac{A_n}{\Omega_n} - \sum_{n,n'} \frac{1}{2Q_{n'n'}} \frac{A_n}{\Omega_n} \varsigma_{nn'} \Xi_{mn'} \right) - \tilde{\gamma} \sum_n \Xi_{mn} \frac{\mathbb{V}_n}{Q_{nn}} \right] \\
& \quad \left. + B_m^2 \left\{ \frac{2\Omega_m d_m - (g_m)^2}{4\Omega_m} + \frac{1}{4Q_{mm}} (\Xi_{mm})^2 - \left[\frac{(\Xi_{12})^2}{4Q_{mm}} + \frac{1}{\Omega_m} \left(\frac{K}{2\Delta} \right)^2 \right] (1 - \delta_{m3}) \right\} \right\}.
\end{aligned}$$

Mas temos que

$$\begin{aligned}
& \sum_{m,n,n'} B_n B_{n'} \left[\frac{1}{4Q_{mm}} \Xi_{nm} \Xi_{mn'} - \frac{1}{\Omega_m} \left(\frac{K}{2\Delta} \right)^2 \varepsilon_{3mn} \varepsilon_{3mn'} \right] \\
& = (B_1)^2 \frac{1}{4Q_{11}} (\Xi_{11})^2 + (B_2)^2 \frac{1}{4Q_{22}} (\Xi_{22})^2 + (B_3)^2 \frac{1}{4Q_{33}} (\Xi_{33})^2 \\
& \quad - (B_1)^2 \frac{1}{4Q_{22}} (\Xi_{12})^2 - (B_2)^2 \frac{1}{4Q_{11}} (\Xi_{12})^2 \\
& \quad - (B_1)^2 \frac{1}{\Omega_2} \left(\frac{K}{2\Delta} \right)^2 - (B_2)^2 \frac{1}{\Omega_1} \left(\frac{K}{2\Delta} \right)^2 \\
& = \sum_m (B_m)^2 \left\{ \frac{1}{4Q_{mm}} (\Xi_{mm})^2 - \left[\frac{(\Xi_{12})^2}{4Q_{mm}} + \frac{1}{\Omega_m} \left(\frac{K}{2\Delta} \right)^2 \right] (1 - \delta_{m3}) \right\},
\end{aligned}$$

e, portanto, vemos que a integral em v_m pode ser feita sem problemas.

Se definirmos

$$\begin{aligned} T_m &= \tilde{\gamma} \mathbb{V}_m^2 + \beta \frac{f_m}{2\Omega_m} A_m^2 - \frac{1}{4Q_{mm}} \left(2\tilde{\gamma} \mathbb{V}_m + \beta \sum_n \frac{A_n}{\Omega_n} \varsigma_{nm} \right)^2 \\ Y_m &= \beta \left(\frac{A_m}{\Omega_m} g_m + \frac{K}{\Delta} \sum_n \varepsilon_{3nm} \frac{A_n}{\Omega_n} - \sum_{n,n'} \frac{1}{2Q_{n'n'}} \frac{A_n}{\Omega_n} \varsigma_{nn'} \Xi_{mn'} \right) - \tilde{\gamma} \sum_n \Xi_{mn} \frac{\mathbb{V}_n}{Q_{nn}} \\ Z_m &= \frac{2\Omega_m d_m - (g_m)^2}{4\Omega_m} + \frac{1}{4Q_{mm}} (\Xi_{mm})^2 - \left[\frac{(\Xi_{12})^2}{4Q_{mm}} + \frac{1}{\Omega_m} \left(\frac{K}{2\Delta} \right)^2 \right] (1 - \delta_{m3}), \end{aligned}$$

podemos reescrever ρ como

$$\rho(\{x_m\}, \{v_m\}, t) = \pi^3 \chi \frac{1}{\Omega_1 Q_{11} \sqrt{\Omega_3 Q_{33}}} \exp \left[- \sum_m (T_m + B_m Y_m + B_m^2 Z_m) \right]$$

ou ainda

$$\begin{aligned} \rho(\{x_m\}, \{v_m\}, t) &= \pi^3 \chi \frac{1}{\Omega_1 Q_{11} \sqrt{\Omega_3 Q_{33}}} \exp \left\{ - \sum_m [T_m + (v_m - N_m) Y_m + (v_m - N_m)^2 Z_m] \right\} \\ &= \pi^3 \chi \frac{1}{\Omega_1 Q_{11} \sqrt{\Omega_3 Q_{33}}} \exp \left\{ - \sum_m [(T_m - N_m Y_m + N_m^2 Z_m) + v_m (Y_m - 2N_m Z_m) + v_m^2 Z_m] \right\}. \end{aligned}$$

Que é nossa solução geral, e pode ser utilizada para obter os diversos momentos.

Referências Bibliográficas

- [1] T.P. Simões, R.E. Lagos, *Physica A* **355**, 274 (2005).
- [2] F. Jülicher, A. Adjani, J. Prost, *Rev. Mod. Phys.* **69** 1269 (1997).
- [3] P. Reimann, P. Hänggi, *Appl. Phys. A* **75** 169 (2002).
- [4] P. Hänggi, F. Marchesoni, F. Nori, *Ann. der Phys.* **14** (1-3): 51-70 (2005).
- [5] P. Hänggi, P. Talkner, M. Borkovec, *Rev. Mod. Phys.* **62** 251 (1990).
- [6] J. Voit, *Physica A* **321**, 286-99 (2003).
- [7] T. Kosztolowicz, *J. Phys. A: Math. Gen.* **31** 1943 (1998).
- [8] D. Helbing, P. Molnár, *Phys. Rev. E* **51** 4282 (1995).
- [9] Y. Katayama, R. Terauti, *Eur. J. Phys.* **17** (1996) 136-140.
- [10] E. Nelson, *Dynamical Theories of Brownian Motion* (Princeton University Press, Princeton, 1967).
- [11] R. Brown, *Phil. Mag. (New Series)* **4**, 161-73 (1828).
- [12] A. Einstein, *Investigations on the theory of the Brownian movement*. New York: Dover, 1956.
- [13] D.S. Ray, arXiv:physics/9903033 v2 (1999).

- [14] J.B. Perrin, *Nobel Lecture*, december 11, 1926.
- [15] P. Hänggi, F. Marchesoni, *Chaos* **15**, 026101 (2005).
- [16] W. Sutherland, *Phil. Mag. (6-th Series)* **9**, 781-5 (1905).
- [17] D.S. Lemons, A. Gythiel, *Am. J. Phys.* **65** (11) nov. 1997.
- [18] H.B. Callen, R.F. Greene, *Phys. Rev.* **86** (5) 702-10 and **88** (6) 1387-91 (1952).
- [19] S. Chandrasekhar , *Rev. Mod. Phys.* **15** 1 (1943).
- [20] H.A. Kramers, *Physica* **7** 284 (1940).
- [21] R. Czopnik, P. Garbaczewski, *Phys. Rev. E* **63**, 021105 (2001).
- [22] L. Ferrari, *J. Chem. Phys.* **118**, 11092 (2003).
- [23] F. Schweitzer, Active Brownian Particles with Internal Energy Depot in: Traffic and Granular Flow '99: Social, Traffic, and Granular Dynamics, Springer, Berlin 2000, pp.161-172.
- [24] J.I. Jiménez-Aquino, M. Romero-Batisda, *Phys. Rev. E* **74**, 041117 (2006).
- [25] J.I. Jiménez-Aquino, M. Romero-Batisda, *Rev. Mex. Fís. E* **52** (2), 182 (2006).
- [26] J.I. Jiménez-Aquino, M. Romero-Batisda, *Phys. Rev. E* **76**, 021106 (2007).
- [27] J.I. Jiménez-Aquino, M. Romero-Batisda, *Physica A* **386**, 63 (2007).
- [28] F.C.N. Paraan, MP Solon, J.P. Esguerra, *Phys. Rev. E* **77**, 022101 (2008).
- [29] N. Voropajeva, T. Ord, *Phys. Lett. A* **372**, 2167 (2008).
- [30] J.I. Jiménez-Aquino, R.M. Velasco, F.J. Uribe, *Phys. Rev. E* **77**, 051105 (2008).
- [31] J.I. Jiménez-Aquino, M. Romero-Batisda, *Rev. Mex. Fís. E* **54** (1), 81 (2008).
- [32] L. Ferrari, *J. Chem. Phys.* **132**, 044907 (2010).

- [33] A. Baura, M.K. Sen, B.C. Bag, *Eur. Phys. J. B* **75**, 267 (2010).
- [34] J.I. Jiménez-Aquino, F.J. Uribe, R.M. Velasco, *J. Phys. A: Math. Theor.* **43**, 255001 (2010).
- [35] M.v. Smoluchowski, *Ann. d. Physik* **21**, 756 (1906).
- [36] D.S. Lemons, A. Gythiel, *Am. J. Phys.* **65** 1079 (1997).
- [37] A.D. Fokker, *Ann. d. Physik* **43**, 812 (1914).
- [38] M. Planck, *Sitz. der preuss. Akad.* p.324 (1917).
- [39] M.v. Smoluchowski, *Ann d. Physik* **48**, 1103 (1915).
- [40] S.R.A. Salinas, *Introdução à Física Estatística* (EDUSP, 2005).
- [41] W. Hauser, *Introd. to the Principles of Mechanics*. Reading, Mass.: Addison-Wesley, 1966.
p.258.
- [42] R. Kubo, *Supplement of the Progress of Theoretical Physics*, **64** (1978).
- [43] W. Ebeling, E. Gudowska-Nowak, I.M. Sokolov, *Acta Phys. Pol. B* **39**, 1003 (2008).
- [44] R.E. Lagos, T.P. Simões, *2010 (preprint anexo)*.

Anexos: Artigo e Preprint



Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Physica A 355 (2005) 274–282

PHYSICA A

www.elsevier.com/locate/physa

Kramers equation for a charged Brownian particle: The exact solution

Tania P. Simões^a, Roberto E. Lagos^{b,c,*}

^a*Instituto de Física 'Gleb Wataghin', Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) CP. 6165, 13083-970, Campinas, SP, Brazil*

^b*Departamento de Física, IGCE Universidade Estadual Paulista (UNESP) CP. 178, 13500-970 Rio Claro, SP, Brazil*

^c*Virtual Research Center-CC@Complex-Science and Computing for Complexity, UNESP SP, Brazil*

Received 28 October 2004

Available online 11 May 2005

Abstract

We report the exact fundamental solution for Kramers equation associated to a Brownian gas of charged particles, under the influence of homogeneous (spatially uniform) otherwise arbitrary, external mechanical, electrical and magnetic fields. Some applications are presented, namely the hydrothermodynamical picture for Brownian motion in the long-time regime.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 05.20.Dd; 05.40.Jc; 51.10+y

Keywords: Kramers equation; Smoluchowsky equation; Charged particle Brownian motion; Dissipative dynamics; Evolution of non-equilibrium systems

1. Introduction

In Chandrasekhar's 1943 celebrated paper [1], Kramers equation [2] was solved for the free Brownian particle and some general lines were drawn towards solving this problem in a field of force. Only recently some progress was reported considering

*Corresponding author.

E-mail address: monaco@rc.unesp.br (R.E. Lagos).

Kramers equation for a charged Brownian particle in a field of force: Czopnik and Garbaczewsky (CG) [3] solved Kramers planar equation in a magnetic field, essentially transforming the magnetic field contribution into a tensorial Stokes-like dissipative force. Later, Ferrari [4] via transformed phase space variables, mapped Kramers equation for a charged Brownian particle in an electric field into the free Brownian particle case. By combining both CG's 'rotated' Stokes force and Ferrari's gauge, in Section 2 we report the exact fundamental solution of Kramers equation for a charged Brownian particle in an uniform, otherwise arbitrary field of forces. In Section 3 we present some applications, concerning the hydrothermodynamical picture of Brownian motion, the validity of the local equilibrium approximation and the 'linear' regime (see for example Ref. [5,6]). Comparison is made with some results obtained via a perturbative recursive scheme [7,8]. Finally in Section 4 we present some concluding remarks and outline some work in progress.

2. Fundamental solution

We study a Brownian gas composed of charged particles (mass m , charge e) under the influence of external fields: mechanic (\mathbf{F}_{mec}), electric (\mathbf{E}) and magnetic (\mathbf{B}) fields, uniform in space and in general time dependent. Our starting point is *Kramers* equation for the density probability distribution $P(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$ in phase space (position \mathbf{r} , velocity \mathbf{v}) at time t , in contact with a reservoir at temperature T_R and under the force fields

$$\mathbf{F}(\mathbf{v}, t) = \mathbf{F}_{mec} + e\mathbf{E} + \frac{e}{c}\mathbf{v} \times \mathbf{B}. \quad (1)$$

The associated Kramers equation [2] reads

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial P}{\partial \mathbf{x}} + \frac{\mathbf{F} \cdot \partial P}{m \partial \mathbf{v}} = - \frac{\partial \mathbf{F}_d}{\partial \mathbf{v}} \cdot \frac{P}{m} + \lambda \frac{T_R}{m} \frac{\partial^2 P}{\partial \mathbf{v}^2} \quad (2)$$

with Boltzmann's constant $k_B \equiv 1$, $\lambda = \tau^{-1}$ is the friction coefficient (inverse of the collision time) and $\mathbf{F}_d = -\lambda m \mathbf{v}$ is the dissipative Stokes-like force. As in previous work [7,8], where a perturbative recursive scheme was presented for a more general case, we define v_T , a thermal velocity given by $mv_T^2 = T_R$ and dimensionless variables by scaling space, velocity and time, respectively, with $l = \tau v_T$, v_T and τ . Also, we define the conservative acceleration \mathbf{a} (and the associated potential ϕ) and the cyclotronic frequency vector Ω , respectively, as (hereafter all quantities are dimensionless unless stated otherwise)

$$\mathbf{a} = \frac{\tau}{mv_T} (\mathbf{F}_{mec} + e\mathbf{E}) = -\frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{x}}, \quad (3)$$

$$\Omega = \frac{e\tau}{mc} \mathbf{B} = \omega \hat{\omega}. \quad (4)$$

Notice that in terms of the usual dimensional cyclotronic frequency [8], we have $\omega = \omega_c \tau$. Concerning notation, we chose the very convenient bra-ket convention.

Denote any vector \mathbf{V} by $\mathbf{V} = V_x|x\rangle + V_y|y\rangle + V_z|z\rangle$ and its adjoint by $\mathbf{V}^\dagger = V_x\langle x| + V_y\langle y| + V_z\langle z|$ (all quantities are real). We also define some useful dyadics, namely: $\mathbf{e}_1 = |z\rangle\langle z|$, $\mathbf{e}_2 = |x\rangle\langle x| + |y\rangle\langle y|$, $\mathbf{e}_3 = |x\rangle\langle y| - |y\rangle\langle x|$ and the unit dyadic $\mathbf{e} = \mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2$. Furthermore, we define the z -axis as the magnetic field direction ($\hat{\omega} = \hat{z}$), and Kramers (2) is cast in a compact form as

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial P}{\partial \mathbf{x}} + \mathbf{a} \frac{\partial P}{\partial \mathbf{v}} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \Lambda \mathbf{v} P + \frac{\partial^2 P}{\partial \mathbf{v}^2}, \quad (5)$$

where the magnetic contribution is included as a tensorial Stokes-like dissipative term (see [3,8])

$$\Lambda \mathbf{v} = \mathbf{v} + \boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{v} = (\mathbf{e} - \omega \mathbf{e}_3) \mathbf{v}.$$

We also define

$$\mathbf{M} = \Lambda^{-1} = \mathbf{e}_1 + \alpha(\mathbf{e}_2 + \omega \mathbf{e}_3)$$

with $\alpha^{-1} = 1 + \omega^2$. In dimensional form this tensorial collision time constant has the familiar form [8]

$$\mathbf{M} = \frac{\tau}{1 + (\omega_c \tau)^2} \begin{pmatrix} 1 & \omega_c \tau & 0 \\ -\omega_c \tau & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + (\omega_c \tau)^2 \end{pmatrix}, \quad (6)$$

Since the planar (x, y) dynamics is decoupled from the z -axis dynamics, the case $\mathbf{a} \equiv \mathbf{0}$ can be trivially solved generalizing the planar results of (CG) [3]. Then, transforming to new variables \mathbf{R} and \mathbf{V} , via Ferrari's gauge [4] we map our problem to the free Brownian particle solved in 1943 by Chandrasekhar [1]. Here we particularize to time-independent external fields case, yielding Ferrari's transformed variables [4]

$$\mathbf{R} = \mathbf{x} - \delta \mathbf{x}(\mathbf{a}, \mathbf{M}, t),$$

$$\mathbf{V} = \mathbf{v} - \delta \mathbf{v}(\mathbf{a}, \mathbf{M}, t),$$

where

$$\delta \mathbf{v} = \mathbf{M}(1 - \Theta)\mathbf{a} + \Theta \mathbf{v}_0,$$

$$\delta \mathbf{x} = \mathbf{M} \mathbf{a} t - \mathbf{M}^2(1 - \Theta)\mathbf{a} + \mathbf{M}(1 - \Theta)\mathbf{v}_0 + \mathbf{x}_0,$$

$$\Theta = \exp(-t)(\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2 \cos \omega t + \mathbf{e}_3 \sin \omega t)$$

and with Kramers (5) mapped to the trivially solved [3,4,1] equation

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \mathbf{V} \frac{\partial P}{\partial \mathbf{R}} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{V}} \Lambda \mathbf{V} P + \frac{\partial^2 P}{\partial \mathbf{V}^2}.$$

The fundamental solution $G(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t | \mathbf{x}_0, \mathbf{v}_0)$, namely with free boundary conditions and the point-like initial condition

$$G(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t = 0 | \mathbf{x}_0, \mathbf{v}_0) = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)\delta(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)$$

is given by

$$G(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t | \mathbf{x}_0, \mathbf{v}_0) = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^3 \frac{1}{A\sqrt{A^*}} \exp -\frac{1}{2} \Phi, \quad (7)$$

where

$$\Phi = \Phi_d - \Phi_s - \Phi_a$$

with

$$\Phi_d = \mathbf{V}^\dagger \mathbf{A}_v \mathbf{V} + \mathbf{R}^\dagger \mathbf{A}_r \mathbf{R},$$

$$\Phi_s = \mathbf{V}^\dagger \mathbf{A}_m \mathbf{R} + \mathbf{R}^\dagger \mathbf{A}_m \mathbf{V},$$

$$\Phi_a = 2\mathbf{Q}^\dagger (\mathbf{R} \times \mathbf{V}),$$

or in a compact form

$$\Phi = (\mathbf{V}^\dagger \quad \mathbf{R}^\dagger) \mathbf{A} \begin{pmatrix} \mathbf{V} \\ \mathbf{R} \end{pmatrix},$$

where

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \mathbf{A}_v & -\mathbf{A}_m + |\mathbf{Q}|\mathbf{e}_3 \\ -\mathbf{A}_m - |\mathbf{Q}|\mathbf{e}_3 & \mathbf{A}_r \end{pmatrix}$$

with

$$\mathbf{A}_a = \frac{a_\alpha}{A} \mathbf{e}_2 + \frac{a_\alpha^*}{A^*} \mathbf{e}_1, \quad (8)$$

$$\mathbf{Q} = \frac{k}{A} \hat{\omega},$$

$$A = a_v a_r - a_m^2 - k^2$$

and where

$$a_r = 1 - b_e^2,$$

$$a_m = \alpha(1 - 2b_e b_c + b_c^2),$$

$$k = \alpha(2b_e b_s - \omega a_r),$$

$$a_v = \alpha(a_r + 2t - 4\alpha(1 + b_e(\omega b_s - b_c))),$$

$$b_e = \exp(-it), \quad b_c = \cos \omega t, \quad b_s = \sin \omega t.$$

The superscript * in Eqs. (7) and (8) denotes the corresponding quantity evaluated at null magnetic field ($\omega \equiv 0$).

The general solution satisfying the initial condition $P(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t = 0) = P_0(\mathbf{x}, \mathbf{v})$ is given by

$$P(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) = \int d\mathbf{x}_0 d\mathbf{v}_0 G(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t | \mathbf{x}_0, \mathbf{v}_0) P_0(\mathbf{x}_0, \mathbf{v}_0). \quad (9)$$

We normalize the probability P to N , the total number of particles in the gas and define the particle density

$$n(\mathbf{x}, t) = \int d\mathbf{v} P(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$$

requiring

$$N = \int d\mathbf{x} d\mathbf{v} P_0(\mathbf{x}, \mathbf{v}) = \int d\mathbf{x} d\mathbf{v} P(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t).$$

A mean density n_0 is defined in the thermodynamic limit as $N = n_0 V$, where the volume is defined by $V = \int d\mathbf{x}$. Thermal equilibrium conditions (TEC) are reached in the asymptotic regime $t \rightarrow \infty$ under null external fields, where we retrieve the Maxwellian distribution

$$P_{TEC}(\mathbf{v}) = (2\pi)^{-3/2} n_0 \exp -\frac{1}{2}\mathbf{v}^2.$$

3. Hydrothermodynamics of Brownian motion

We start by defining some quantities of interest [7,8]: particle flow density \mathbf{J} , the associated hydrodynamic velocity \mathbf{u} , kinetic energy density ε , local gas temperature θ (in T_R units), local pressure p , entropy density s , Gibbs energy density g and the total chemical potential μ , respectively, defined by

$$\mathbf{J}(\mathbf{x}, t) = \int d\mathbf{v} \mathbf{v} P(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) = n(\mathbf{x}, t) \mathbf{u}(\mathbf{x}, t),$$

$$\varepsilon(\mathbf{x}, t) = \frac{3}{2} n(\mathbf{x}, t) \theta(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{2} \int d\mathbf{v} \mathbf{v}^2 P(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t),$$

$$p(\mathbf{x}, t) = n(\mathbf{x}, t) \theta(\mathbf{x}, t),$$

$$s(\mathbf{x}, t) = - \int d\mathbf{v} P(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) \ln n(\mathbf{x}, t) P(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t),$$

$$g(\mathbf{x}, t) = \varepsilon(\mathbf{x}, t) - \theta(\mathbf{x}, t) s(\mathbf{x}, t) + p(\mathbf{x}, t),$$

$$\mu(\mathbf{x}, t) = \frac{g(\mathbf{x}, t)}{n(\mathbf{x}, t)} + \phi.$$

The additive constant

$$\ln \alpha = -1 + 3 \ln \frac{h}{\tau T_R}$$

is chosen such that under TEC we retrieve the usual thermodynamical entropy density [7,8]. This equilibrium entropy and the associated chemical potential are, respectively, given by (in dimensional form)

$$s_{eq}(n_0, T_R) = n_0 \left(\frac{5}{2} + \ln \frac{n_Q(T_R)}{n_0} \right)$$

$$\mu_{eq}(n_0, T_R) = -T_R \ln \frac{n_Q(T_R)}{n_0}$$

with

$$n_Q(T_R) = \left(\frac{2\pi m T_R}{h^2} \right)^{3/2}$$

Furthermore, we define an entropy flux density as

$$\mathbf{J}_s = - \int d\mathbf{v} \mathbf{v} P(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) \ln \alpha P(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t).$$

Balance equations are computed as in Refs. [7,8], yielding the continuity (Smoluchowsky) and the entropy balance equations, given, respectively, by

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0$$

and

$$\frac{\partial s(\mathbf{x}, t)}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{J}_s(\mathbf{x}, t)}{\partial \mathbf{x}} = \sigma(\mathbf{x}, t),$$

where the entropy production density $\sigma(\mathbf{x}, t)$ is given by

$$\sigma(\mathbf{x}, t) = \int d\mathbf{v} P(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) \left(\frac{\partial \ln P(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)}{\partial \mathbf{v}} \right)^2 - 3n(\mathbf{x}, t).$$

In this brief report we compute the non-equilibrium long-time regime (LTR, the limit $t \gg 1$ and with non-zero external fields). In this limit we have

$$\delta \mathbf{v} = -\mathbf{M} \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{x}} = \mathbf{V}_F$$

$$\delta \mathbf{x} = \mathbf{V}_F t + \mathbf{x}^*, \quad \mathbf{x}^* = \mathbf{x}_0 - \mathbf{M}(\mathbf{V}_F - \mathbf{v}_0).$$

Thus, in the LTR Ferrari's [4] transformation is simply represented by the constant velocity shift \mathbf{V}_F or equivalently, given by the solution of the (dimensional) equation

$$\frac{\mathbf{V}_F}{\tau} = \frac{1}{m} \left(\mathbf{F}_{mec} + e\mathbf{E} + \frac{e}{c} \mathbf{V}_F \times \mathbf{B} \right).$$

We highlight some results in the LTR, corroborating some previously obtained results, via a recursive method [7,8]. We may cast

$$P(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) = n(\mathbf{x}, t)W(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$$

where to lowest order in t^{-1} we have

$$W(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) = \left(\frac{1+2t}{4\pi t} \right)^{3/2} \exp - \frac{(1+2t)}{4t} (\mathbf{V} - \mathbf{V}_D)^2 ,$$

$$n(\mathbf{x}, t) = \left(\frac{1}{4\pi t} \right)^{3/2} \frac{1}{\alpha} \exp - \frac{1}{2} \Gamma(\mathbf{R})$$

with

$$\Gamma(\mathbf{R}) = \frac{1}{2\alpha t} (\mathbf{R}^2 + \alpha(\Omega \mathbf{R})^2) - \mathbf{V}_D^2 ,$$

$$\mathbf{V}_D = \frac{1}{2t} (\mathbf{R} + \mathbf{R} \times \boldsymbol{\Omega}) .$$

Then it is also satisfied the relation

$$\mathbf{J}(\mathbf{x}, t) = -\mathbf{M} \left(\frac{\partial n}{\partial \mathbf{x}} + n \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{x}} \right) . \quad (10)$$

We define a magneto covariant derivative as in Ref. [8] for any given function $f(\mathbf{x}, t)$ as (notice the potential ϕ is expressed in T_R units)

$$\begin{aligned} D_x f &= \mathbf{M} \exp(-\phi) \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} f(\mathbf{x}, t) \exp(\phi) \\ &= \mathbf{M} \left(\frac{\partial f(\mathbf{x}, t)}{\partial \mathbf{x}} + f(\mathbf{x}, t) \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{x}} \right) \end{aligned}$$

and from (10) we retrieve Smoluchowsky equation with a magnetic field [8]

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} (D_x n) . \quad (11)$$

Also, the local temperature $T(\mathbf{x}, t)$, the entropy density and the total chemical potential (in dimensional form) are given by the following expressions:

$$\frac{T(\mathbf{x}, t)}{T_R} = \theta(\mathbf{x}, t) = 1 - \frac{1}{2t} + \frac{1}{3} \mathbf{u}^2(\mathbf{x}, t) , \quad (12)$$

$$s(\mathbf{x}, t) = s_{eq}(n(\mathbf{x}, t), T(\mathbf{x}, t)) + \delta s(\mathbf{x}, t) , \quad (13)$$

$$\mu(\mathbf{x}, t) = \mu_{eq}(n(\mathbf{x}, t), T(\mathbf{x}, t)) + \delta \mu(\mathbf{x}, t) , \quad (14)$$

where the entropy and chemical potential shifts, are, respectively, given by (to lowest order in t^{-1} and $\mathbf{u}^2 \sim \mathbf{M}^2$)

$$\delta s(\mathbf{x}, t) = -\frac{1}{2}n(\mathbf{x}, t)\mathbf{u}^2(\mathbf{x}, t),$$

$$\delta\mu(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{2}T(\mathbf{x}, t)\mathbf{u}^2(\mathbf{x}, t) + \phi(\mathbf{x}, t).$$

Furthermore, the hydrodynamic velocity \mathbf{u} may be cast in several equivalent forms, namely

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}, t) = D_x \ln n = \mathbf{M} \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \left(\frac{\mu(\mathbf{x}, t)}{\theta(\mathbf{x}, t)} \right) = \mathbf{V}_D + \mathbf{V}_F.$$

Let us briefly comment on the last equation. The entropy density (Eq. (13)) with $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t) = D_x \ln n$ is formally reminiscent of a Ginzburg–Landau expansion as noted in Ref. [8]. Also, as stated by Landauer [9] the gradient of a bona fide non-equilibrium chemical must be proportional to the particle flux $\mathbf{J} = n\mathbf{u}$.

It was found [8] that a suitable expansion parameter is the collision time τ (or its tensorial partner \mathbf{M}). In the LTR and confirming our conclusions in Ref. [8], for the Brownian motion of a charged particle, the local equilibrium hypothesis is satisfied *only to first order* (linear) in $\tau(\mathbf{M})$ and where, among other things, Onsager relations are satisfied. In this linear approximation we have $T(\mathbf{x}, t) \approx T_R$, $\delta s(\mathbf{x}, t) \approx 0$, $\delta\mu(\mathbf{x}, t) \approx \phi(\mathbf{x}, t)$. Furthermore, up to second order in τ

$$\mathbf{J}(\mathbf{x}, t) \approx \frac{1}{2} \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{x}}, \quad \sigma(\mathbf{x}, t) \approx \frac{3}{2t} n(\mathbf{x}, t)$$

yielding a non-equilibrium temperature independent of the magnetic field, and a positive definite entropy production that vanishes as t^{-1} .

4. Concluding remarks

Here we have presented the fundamental exact solution for Kramers equation in a field of uniform forces, hitherto unknown, and applied the results to the long time regime. Work in progress seeks solutions for general initial conditions and other than free boundary conditions (for example, membranes [10]) and the associated hydrothermodynamical picture, to be inserted into a more general framework [5,6]. Also, we will address the question of a nonuniform reservoir temperature $T_R(\mathbf{x})$ [8,11] and the inclusion of chemical reactions [8,12] to our Brownian scheme.

Acknowledgements

This work was partially supported by CNPq (Brasil), and submitted in partial fulfillment of the requirements for the doctoral degree (TPS).

References

- [1] S. Chandrasekhar, Rev. Mod. Phys. 15 (1943) 1.
- [2] H.A. Kramers, Physica 7 (1940) 284.
- [3] R. Czopnik, P. Garbaczewsky, Phys. Rev. E 63 (2001) 021105.
- [4] L. Ferrari, J. Chem. Phys. 118 (2003) 11092.
- [5] D. Jou, J. Casas-Vásquez, G. Lebon, Rep. Prog. Phys. 62 (1999) 1035;
D. Jou, J. Casas-Vásquez, G. Lebon, Rep. Prog. Phys. 51 (1988) 1105.
- [6] J.M.G. Villar, J.M. Rubí, Proc. Natl. Acad. Sci. 98 (2001) 11081.
- [7] L.A. Barreiro, J.R. Campanha, R.E. Lagos, Physica A 283 (2000) 160 (see also arXiv: cond-mat/9910405).
- [8] L.A. Barreiro, J.R. Campanha, R.E. Lagos, Rev. Mex. Fis. 48 (2002) 13 (see also arXiv:cond-mat/0012187).
- [9] R. Landauer, Helv. Phys. Acta 56 (1983) 847.
- [10] T. Kosztolowicz, Physica A 248 (1998) 44;
T. Kosztolowicz, J. Phys. A: Math. Gen. 31 (1998) 1943.
- [11] J. Casas-Vásquez, D. Jou, Rep. Prog. Phys. 66 (2003) 1937.
- [12] R.E. Lagos, T.P. Simões, A.L. Godoy, Physica A 257 (1998) 401.

Charged Brownian Particles:
Kramers and Smoluchowski Equations
and the Hydrothermodynamical Picture.

R. E. Lagos^{a)} and Tania P. Simões^{b)}

^{a)} Departamento de Física, IGCE, UNESP (Universidade Estadual Paulista)
CP. 178, 13500-970 Rio Claro SP Brazil.

^{b)} Instituto de Física Gleb Wataghin UNICAMP (Universidade Estadual de Campinas)
CP. 6165, 13083 – 970 Campinas, SP Brazil.

We consider a charged Brownian gas under the influence of external and non uniform electric, magnetic and mechanical fields, immersed in a non uniform bath temperature. With the collision time as an expansion parameter, we study the solution to the associated Kramers equation, including a linear reactive term. To first order we obtain the asymptotic (overdamped) regime, governed by transport equations, namely: for the particle density, a Smoluchowski-reactive like equation; for the particle's momentum density, a generalized Ohm's like equation; and for the particle's energy density, a Maxwell-Cattaneo like equation. Defining a nonequilibrium temperature as the mean kinetic energy density, and introducing Boltzmann's entropy density via the one particle distribution function, we present a complete thermohydrodynamical picture for a charged Brownian gas. We probe the validity of the local equilibrium approximation, Onsager relations, variational principles associated to the entropy production, and apply our results to: carrier transport in semiconductors, hot carriers and Brownian motors. Finally, we outline a method to incorporate non linear reactive kinetics and a mean field approach to interacting Brownian particles.

Pacs 05.20.Dd, 05.40.-a, 05.40.Jc, 05.70.Ln, 51.10+y, 66.10.Cd, 82.40.-g

Keywords: Brownian motion, Kramers equation, Smoluchowski equation, dissipative dynamics, evolution of nonequilibrium systems, Brownian motors, carrier transport.

Corresponding author: R. E. Lagos, monaco@rc.unesp.br

1: Introduction

The ubiquitous Brownian motion [1]-[8] remains an outstanding paradigm in modern physics [9]. The theoretical framework [10, 11] consisting of Kramers equation (a Fokker-Planck equation in phase space), Smoluchowski equation (asymptotic or overdamped contraction of the latter) and the associated stochastic Langevin equation, have been widely applied to diverse problems, such as: Brownian motion in potential wells, chemical reactions rate theory, nuclear dynamics, stochastic resonance, surface diffusion, general stochastic processes and evolution of nonequilibrium systems, in both classical and quantum contexts. More recent applications include thermodynamics of small systems, molecular motors, chemical and biological nanostructures, mesoscopic motors power output and efficiency, and the fractional Kramers equation applied to anomalous diffusion. Concerning reviews and applications, we mention some representative but by no means an exhaustive list of references [10]-[60], some monographs [61]-[70] in addition to the "founding papers" [3]-[8]. In his celebrated 1943 Brownian motion paper [11], Chandrasekhar outlined the method for solving a Brownian particle in a general field of force. It took approximately sixty years to report exact solutions for the Brownian motion of a charged particle in uniform and static electric and/or magnetic fields [71]-[85] (see also some previous related works [86, 87]).

In Section 2 we generalize and extend previous work [75, 77] and consider a charged Brownian particle in general field of force (including magnetic fields), in an inhomogeneous medium (a nonuniform/nonisothermal bath temperature profile [88]-[113]). Furthermore we include a reactive linear term (BGK like [114]-[117]) and obtain a general associated Kramers equation. In Section 3 we expand the solution generalizing a previous result [75] yielding recursive relations (for other expansions in the literature see for example [64, 73] and [118]-[120]. In Section 4 we use these recursive

relations to obtain the Hydrothermodynamical picture of Brownian motion. In Section 5 we present some straight forward applications namely, the linear Onsager-like expansions for the entropy production for Brownian motion, generalized Shockley carrier transport equations, hot carrier transport and chemically reacting Brownian gases. Finally in Section 6 our concluding remarks include further applications of our results.

2: Generalized Kramers equation for a Brownian charged particle

Consider a charged Brownian gas composed of N particles (mass m , charge q) in an inhomogeneous bath temperature profile, under the influence of external fields (not necessarily uniform in space, nor time independent). Our starting point is Kramers equation for the one particle distribution function $P(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$, at position \mathbf{x} , with \mathbf{v} and at time t , being in contact with an inhomogeneous bath temperature $T(\mathbf{x})$ (natural units $k_B = 1$) and under a general field of force: a mechanical contribution $\mathbf{F}_{\text{mec}} = -\nabla U$, with $U = -\mathbf{x}\mathbf{F}_{\text{ext}}(t) + U_{\text{mec}}$ (allowing for potential derived forces and non potential homogeneous external forces); an electric contribution $\mathbf{F}_{\text{elec}} = q\mathbf{E} = -q\nabla\phi$ and a magnetic contribution (Lorentz's velocity dependent force) $\mathbf{F}_{\text{mag}} = \frac{1}{c}q\mathbf{v} \times \mathbf{B}$. The total external force can be casted as a potential derived force plus a velocity contribution

$$\mathbf{F}(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) = \mathbf{F}_{\text{mec}}(\mathbf{x}, t) + \mathbf{F}_{\text{elec}}(\mathbf{x}, t) + \mathbf{F}_{\text{mag}}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{F}_{\text{pot}} - m\omega \times \mathbf{v} \quad (1)$$

where

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{\text{pot}} &= -\nabla U \\ U &= -\mathbf{x}\mathbf{F}_{\text{ext}}(t) + U_{\text{mec}} + q\phi \\ \omega &= \frac{q}{mc}\mathbf{B} \end{aligned} \quad (2)$$

For a charged Brownian particle, Kramers equation for the distribution $P(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$ reads (see for example [73, 75, 77])

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial P}{\partial \mathbf{x}} + \frac{1}{m} \mathbf{F}(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) \cdot \frac{\partial P}{\partial \mathbf{v}} = \frac{1}{\tau} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \left(\mathbf{v}P + \frac{T(\mathbf{x})}{m} \frac{\partial P}{\partial \mathbf{v}} \right) = \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \left(\tau^{-1} \mathbf{v}P + \Gamma \frac{\partial P}{\partial \mathbf{v}} \right) \quad (3)$$

where the Brownian collision time is denoted by τ , the mobility by λ , defined by the relation $m\lambda = \tau$ ($\gamma = \lambda^{-1}$ is Stokes friction coefficient). The mobility and the diffusion coefficient D , are both related to the bath temperature via the celebrated fluctuation dissipation theorem $D = \lambda k_B T$ (Sutherland-Einstein relation [4, 5]). Notice that in our scheme the mobility (or τ) may also have a position dependent profile; and Γ is related to fluctuations, as given by $D = \tau^2 \Gamma$. The left hand side of the previous equation may be denoted as the streaming operator \mathbb{L} , operating on P along the (Newtonian) trajectory $\mathbf{v} = \dot{\mathbf{x}}$, $m\dot{\mathbf{v}} = \mathbf{F}$. The right hand side is denoted as the Fokker Planck collision kernel operator \mathbb{K}_{FP} where the first term is the contribution of the (dissipative) Stokes force $\mathbf{F}_S = -\gamma\mathbf{v}$ and the second term the fluctuating contribution, so in explicit form we have

$$\mathbb{L}(\mathbf{F}) = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} + \frac{1}{m} \mathbf{F}(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \quad (4)$$

$$\mathbb{K}_{FP}(\lambda, \Gamma) = \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \left(\tau^{-1} \mathbf{v} + \Gamma \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \right) \quad (5)$$

and we may cast equation (3) in the compact form

$$\mathbb{L}(\mathbf{F})P(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) = \mathbb{K}_{FP}(\tau, \Gamma)P(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) \quad (6)$$

Let us define a tensorial Stokes force [75, 77] as

$$\mathbf{F}_{TS} = -\lambda^{-1}\mathbf{v} - m\omega \times \mathbf{v} = -\mathbf{M}^{-1}\mathbf{v} \quad (7)$$

where the magneto mobility tensor \mathbf{M} is defined (when operating over an arbitrary vector \mathbf{V}) as

$$\mathbf{M}(\tau, \omega)\mathbf{V} = \lambda \frac{\mathbf{V} + \tau \mathbf{V} \times \omega + \tau^2 \omega (\omega \cdot \mathbf{V})}{1 + \tau^2 \omega^2} \quad (8)$$

In particular we notice the familiar form [77] for the case $\mathbf{B} = B\hat{z}$

$$\mathbf{M}(\tau, \omega) = \frac{\lambda}{1 + \tau^2 \omega^2} \begin{pmatrix} 1 & \tau\omega & 0 \\ -\tau\omega & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \tau^2 \omega^2 \end{pmatrix} \quad (9)$$

It was shown [74, 77] that by defining such a tensorial Stokes force equation (6) is equivalent to

$$\mathbb{L}(U)P(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) = \mathbb{K}_{FP}(\mathbf{M}, \Gamma)P(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) \quad (10)$$

thus, the streaming operator includes only de (scalar) potential derived force and the magnetic contribution enters as a dissipative non diagonal contribution in the collision kernel (for convenience we have denoted $\mathbb{L}(U) = \mathbb{L}(\mathbf{F}_{\text{pot}} = -\nabla U)$). Now as in [75, 115] we add a BGK contribution to the collision kernel denoted by \mathbb{K}_{BGK} . This collision operator is single relaxation time approximation [114]-[117] where the distribution P relaxes (collision time τ_0) to a prescribed distribution P_0 , the latter instantly equilibrated in the velocity coordinates, to the bath temperature, thus

$$P_0(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) = n_0(\mathbf{x}, t)f_0(\mathbf{v}, T(\mathbf{x})) \quad f_0(\mathbf{v}, m, T(\mathbf{x})) = \left(\frac{m}{2\pi T(\mathbf{x})} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{m\mathbf{v}^2}{2T(\mathbf{x})} \right) \quad (11)$$

where f_0 is a (normalized) Maxwellian distribution, n_0 is a prescribed density profile. For the Brownian gas we define particle density as $n(\mathbf{x}, t) = \int d\mathbf{v} P(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$ where $N = \int d\mathbf{x} n(\mathbf{x}, t)$. In general $n_0(\mathbf{x}, t)$ needs not to satisfy $N = \int d\mathbf{x} n_0(\mathbf{x}, t)$ (BGK is not a particle conserving approximation). The BGK kernel is given by

$$\mathbb{K}_{BGK}(n_0(\mathbf{x}, t), \tau_0, k)P(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) = -\frac{1}{\tau_0} (P(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) - P_0(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)) \quad (12)$$

and represents the simple chemical reaction $A \longleftrightarrow A_0$, both compounds with particle density $n(\mathbf{x}, t)$ and $n_0(\mathbf{x}, t)$, respectively, and with forward (backward) rate $k_+(k_-)$, we have

$$\left(\frac{\partial n(\mathbf{x}, t)}{\partial t} \right)_r = \int d\mathbf{v} \mathbb{K}_{BGK} P(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) = -k_+ n(\mathbf{x}, t) + k_- n_0(\mathbf{x}, t) = -\left(\frac{\partial n_0(\mathbf{x}, t)}{\partial t} \right)_r, \quad (13)$$

where we have defined the rates as $k_+ = k_- = \tau_0^{-1}$. Then, Kramers equation for a charged Brownian particles under a general field of force in an inhomogeneous medium, including a linear reactive term, is compacted as

$$\mathbb{L}(U)P(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) = \mathbb{K}_{FP}(\mathbf{M}, \Gamma)P(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) + \mathbb{K}_{BGK}(n_0(\mathbf{x}, t), \tau_0)P(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) = \mathbb{K}P(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) \quad (14)$$

This is a generalized kinetic equation in the Fokker-Planck (FP) context for a charged Brownian particle. The novel aspect in our approach is to include on an equal footing the following aspects: An external magnetic field (a velocity dependent force) rarely considered in the Brownian context; an inhomogeneous bath temperature profile $T(\mathbf{x})$ and, in addition to the particle conserving FP collision kernel, we add a non conserving particle collision contribution (a generalized BGK mechanism), enabling our approach to incorporate chemical reactions and/or generation-recombination processes (for the latter we may consider an inhomogeneous collision time profile $\tau_0(\mathbf{x})$).

3: Recursive expansion of Kramers equation

We expand Kramers equation (14) in order to obtain a recursive solution. Some expansion methods include [118]-[120], and we review a method outlined in ref. [75]. The expansion is casted as

$$P(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) = \sum_{n,m,l=0}^{\infty} \Psi_{nml}(\mathbf{x}, t) \Phi_{nml}(\mathbf{w}) \quad \mathbf{w} = \sqrt{\frac{1}{2} \frac{\mathbf{v}}{v_T}}, \quad v_T^2 = \frac{T(\mathbf{x})}{m} \quad (15)$$

where $\Phi_{nml}(\mathbf{w}) = \phi_n(w_x)\phi_m(w_y)\phi_l(w_z)$ is the product of (normalized) Hermite functions [121]. Following [75] and using appropriate recursion relations [121], equation (14) reduces to a difference-differential recursive system of equations for the Ψ 's (\mathbf{v} has been integrated out). These recursion relations are better displayed in the compact form, and as before [75] we allow for a slowly time varying (compared with τ) external temperature field $T(\mathbf{x}, t)$.

$$k \frac{\tau}{\tau_0} n_0 \delta_{\mathbf{n}, \mathbf{0}} = \tau \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{A}^* \times \mathbf{A} Z_{\mathbf{n}} + (\mathbf{A}^* \mathbf{A} + \tau R) Z_{\mathbf{n}} \quad \mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3) \quad (16)$$

where

$$R = \frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{\tau_0} + \boldsymbol{\nabla} \mathbf{A}^* + v_T^2 \left(\boldsymbol{\nabla} \mathbf{A} + \mathbf{A} \frac{\boldsymbol{\nabla} U}{T} + \mathbf{A}^2 \left\{ (v_T^2 \mathbf{A} + \mathbf{A}^*) \frac{\boldsymbol{\nabla} T}{2T} + \frac{1}{2T} \frac{\partial T}{\partial t} \right\} \right) \quad (17)$$

with $\boldsymbol{\nabla} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}}$ and

$$Z_{\mathbf{n}} = \frac{v_T^{n_1+n_2+n_3} \Psi_{n_1 n_2 n_3}}{\sqrt{n_1! n_2! n_3!}} \quad (18)$$

The asymmetric lowering and raising operators \mathbf{A} , \mathbf{A}^* are defined respectively by

$$\begin{aligned} A_1 Z_{\mathbf{n}} &= Z_{n_1-1, n_2, n_3} & A_1^* Z_{\mathbf{n}} &= (1+n_1) Z_{n_1+1, n_2, n_3} \\ A_2 Z_{\mathbf{n}} &= Z_{n_1, n_2-1, n_3} & A_2^* Z_{\mathbf{n}} &= (1+n_2) Z_{n_1, n_2+1, n_3} \\ A_3 Z_{\mathbf{n}} &= Z_{n_1, n_2, n_3-1} & A_3^* Z_{\mathbf{n}} &= (1+n_3) Z_{n_1, n_2, n_3+1} \end{aligned} \quad (19)$$

4: Hydrothermodynamics of Brownian Motion

We now proceed in a standard fashion [122]-[125] and define some relevant moments of the distribution $P(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$. The usual (lower) moments are: particle density $n(\mathbf{x}, t)$, particle flux vector density $\mathbf{J}_M(\mathbf{x}, t)$, pressure tensor density $\boldsymbol{\Pi}(\mathbf{x}, t)$, kinetic energy density $E(\mathbf{x}, t)$, energy flux vector density $\mathbf{J}_E(\mathbf{x}, t)$ and the total energy flux vector density $\mathbf{J}_Q(\mathbf{x}, t)$. Some useful auxiliary quantities are also defined, namely: mass density $\rho(\mathbf{x}, t)$, mass flux density $\mathbf{J}_\rho(\mathbf{x}, t)$, charge flux density $\mathbf{J}_q(\mathbf{x}, t)$, scalar pressure $p(\mathbf{x}, t)$ and the stream velocity $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$. All of the above are defined by:

$$n(\mathbf{x}, t) = \int d\mathbf{v} P(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t), \quad \rho(\mathbf{x}, t) = mn(\mathbf{x}, t) \quad (20)$$

$$\mathbf{J}_M(\mathbf{x}, t) = \int d\mathbf{v} \mathbf{v} P(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) = n(\mathbf{x}, t) \mathbf{u}(\mathbf{x}, t) \quad (21)$$

$$\mathbf{J}_\rho(\mathbf{x}, t) = m \mathbf{J}_M(\mathbf{x}, t), \quad \mathbf{J}_q(\mathbf{x}, t) = q \mathbf{J}_M(\mathbf{x}, t) \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\Pi}(\mathbf{x}, t) &= m \int d\mathbf{v} \mathbf{v} \mathbf{v} P(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t), & p(\mathbf{x}, t) &= \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \boldsymbol{\Pi}_{ii}(\mathbf{x}, t) \\ \boldsymbol{\Pi}_u(\mathbf{x}, t) &= m \int d\mathbf{v} (\mathbf{v} - \mathbf{u})(\mathbf{v} - \mathbf{u}) P(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) = \boldsymbol{\Pi}(\mathbf{x}, t) - \rho \mathbf{u}(\mathbf{x}, t) \mathbf{u}(\mathbf{x}, t) \end{aligned} \quad (23)$$

$$E(\mathbf{x},t) = \frac{1}{2}m \int d\mathbf{v} |\mathbf{v}|^2 P(\mathbf{x},\mathbf{v},t) = \frac{3}{2}p(\mathbf{x},t) \quad (24)$$

$$\mathbf{J}_E(\mathbf{x},t) = \frac{1}{2}m \int d\mathbf{v} \mathbf{v} |\mathbf{v}|^2 P(\mathbf{x},\mathbf{v},t) \quad (25)$$

$$\mathbf{J}_Q(\mathbf{x},t) = \int d\mathbf{v} \mathbf{v} \left(\frac{1}{2}m |\mathbf{v}|^2 + U(\mathbf{x},t) \right) P(\mathbf{x},\mathbf{v},t) = \mathbf{J}_E(\mathbf{x},t) + U(\mathbf{x},t) \mathbf{J}_M(\mathbf{x},t) \quad (26)$$

These relevant moments can be readily associated with the expansion coefficients Z_n , see equation (18)

$$n(\mathbf{x},t) = Z_{000}, \quad \Phi_{000}(\mathbf{w}) = f_0(\mathbf{v},m,T(\mathbf{x})) \quad (27)$$

$$\mathbf{J}_M(\mathbf{x},t) = \begin{pmatrix} Z_{100} \\ Z_{010} \\ Z_{001} \end{pmatrix} \quad (28)$$

$$\boldsymbol{\Pi}(\mathbf{x},t) = n(\mathbf{x},t)T(\mathbf{x}) + m \begin{pmatrix} 2Z_{200} & Z_{110} & Z_{101} \\ Z_{110} & 2Z_{020} & Z_{011} \\ Z_{101} & Z_{011} & Z_{002} \end{pmatrix} \quad (29)$$

$$\mathbf{J}_E(\mathbf{x},t) = \frac{5}{2}T(\mathbf{x})\mathbf{J}_M(\mathbf{x},t) + m \begin{pmatrix} 3Z_{300} + Z_{120} + Z_{102} \\ Z_{210} + 3Z_{030} + Z_{012} \\ Z_{201} + Z_{021} + 3Z_{003} \end{pmatrix} \quad (30)$$

Then, the recursive relations, equation (16), as outlined in [75] can be compacted into a set of balance equations (conservation of mass, momentum and energy, respectively) yielding the hydrodynamical picture. For the particle density the recursive relations yields

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \mathbf{J}_M = -k_+ n + k_- n_0 = \left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_{\text{reac}} \quad (31)$$

a generalized Smoluchowski equation with a dissipative (reactive) term; for the particle flux we obtain

$$\frac{\partial \mathbf{J}_M}{\partial t} + \left(\frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_0} \right) \mathbf{J}_M = \mathbf{J}_M \times \boldsymbol{\omega} - \frac{n}{m} \nabla U - \frac{1}{m} \nabla \boldsymbol{\Pi} \quad (32)$$

if casted in terms of the stream velocity, and using equation (31) we obtain the Navier-Stokes equation for Brownian flow

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \nabla) \mathbf{u} + \frac{1}{\rho} \nabla \boldsymbol{\Pi}_u = \frac{1}{m} (-\nabla U + \mathbf{F}_{\text{diss}}), \quad \mathbf{F}_{\text{diss}} = - \left(\boldsymbol{\Lambda}^{-1} + \frac{mn_0}{\tau_0 n} \right) \mathbf{u} \quad (33)$$

other equivalent versions of equation (32) in terms of the charge flux density and with $\mathbf{F}_{\text{ext}} = 0$ in equation (2) are

$$\tau^* \frac{\partial \mathbf{J}_q}{\partial t} + \mathbf{J}_q = \sigma^* (\mathbf{E} + R_H \mathbf{J}_q \times \mathbf{B}) - \frac{q\tau^* n}{m} \nabla U_{\text{mec}} - \frac{q\tau^*}{m} \nabla \boldsymbol{\Pi} \quad (34)$$

$$\mathbf{J}_q = \sigma^* \boldsymbol{\Lambda}^\times(\tau^*, \omega) \left(\mathbf{E} - \frac{1}{q} \nabla U_{\text{mec}} - \frac{1}{qn} \nabla \Pi \right) - m \boldsymbol{\Lambda}(\tau^*, \omega) \frac{\partial \mathbf{J}_q}{\partial t} \quad (35)$$

a generalized Ohm's law [124] where the effective relaxation time τ^* , the effective conductivity σ^* and Hall's coefficient are respectively given by

$$\frac{1}{\tau^*} = \frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_0}, \quad \sigma^*(\mathbf{x}, t) = \frac{q^2 \tau^* n}{m}, \quad R_H(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{nqc} \quad (36)$$

Finally we obtain the energy balance equation

$$\frac{\partial E}{\partial t} + \nabla \mathbf{J}_E = -\mathbf{J}_M \nabla U - \frac{1}{\tau_0} (E - E_0) \quad E_0 = \frac{3}{2} n_0 T \quad (37)$$

Thermodynamics is introduced by defining the kinetic temperature Θ [75, 77, 126] (a generalization of the equipartition theorem, assuming the Brownian particle to have only translational degrees of freedom) defined as

$$E(\mathbf{x}, t) \equiv \frac{3}{2} n(\mathbf{x}, t) \Theta(\mathbf{x}, t) \quad (38)$$

when substituted into (37) yields

$$\frac{3}{2} n \frac{\partial \Theta}{\partial t} + \nabla \mathbf{J}_Q = \left(\frac{3}{2} \Theta + U \right) \nabla \mathbf{J}_M - \frac{3}{2} \frac{1}{\tau_0} n_0 (\Theta - T) \quad (39)$$

We define entropy density S and the entropy flux density \mathbf{J}_S respectively as [73, 75, 77]

$$\begin{aligned} S(\mathbf{x}, t) &= - \int d\mathbf{v} P(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) \ln \kappa P(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) \\ \mathbf{J}_S(\mathbf{x}, t) &= - \int d\mathbf{v} \mathbf{v} P(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) \ln \kappa P(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) \end{aligned} \quad (40)$$

where the constant κ ($\ln \kappa = -1 + 3 \ln \frac{h}{m}$) is chosen such that under equilibrium conditions $S \rightarrow S_{\text{eq}}$ [75, 127] (for a simple ideal gas, where h is Planck's constant).

$$S_{\text{eq}}(n_{\text{eq}}, T_{\text{eq}}) = n_{\text{eq}} \left(\frac{5}{2} + \ln \frac{n_Q(T_{\text{eq}})}{n_{\text{eq}}} \right), \quad n_Q(T_{\text{eq}}) = \left(\frac{2\pi m}{h^2} T_{\text{eq}} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (41)$$

An entropy balance equation is readily obtained [123], yielding an expression for the entropy production Σ_S solely in terms of the particle distribution

$$\frac{\partial S(\mathbf{x}, t)}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{J}_S(\mathbf{x}, t)}{\partial \mathbf{x}} = \Sigma_S = \int d\mathbf{v} (1 + \ln \kappa P(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)) \mathbb{K}(P) \quad (42)$$

Finally [73, 75] we define the various thermodynamical **potential densities**, namely: F (Helmholtz), G (Gibbs), μ^I (intrinsic chemical potential), and μ (total chemical potential), respectively given by [127]

$$\begin{aligned} F(\mathbf{x}, t) &= E(\mathbf{x}, t) - \Theta(\mathbf{x}, t) S(\mathbf{x}, t) \\ G(\mathbf{x}, t) &= F(\mathbf{x}, t) + p(\mathbf{x}, t) = n(\mathbf{x}, t) \mu^I(\mathbf{x}, t) \\ \mu(\mathbf{x}, t) &= \mu^I(\mathbf{x}, t) + U(\mathbf{x}, t) \end{aligned} \quad (43)$$

the equilibrium expression for the chemical potential is [127]

$$\mu_{\text{eq}}(n_{\text{eq}}, T_{\text{eq}}) = -T_{\text{eq}} \ln \frac{n_Q(T_{\text{eq}})}{n_{\text{eq}}} \quad (44)$$

All moments, or equivalently, the expansion coefficients $Z_{\mathbf{n}}$, $\mathbf{n} \neq \mathbf{0}$, see equation (18), are expandable in powers of τ , when solving the recurrence relation (16), and considering $\tau\omega$ as an independent parameter. Hereafter, when referring to expansion order, we mean in powers of τ , for example, the magneto mobility tensor \mathbf{M} in equation (8), is a first order quantity. We further expand the expansion coefficients as

$$Z_{\mathbf{n}} = \sum_{k=1}^{\infty} \tau^k Z_{\mathbf{n}}^{(k)} \quad (45)$$

For $|\nabla T| \neq 0$ we have $Z_{\mathbf{n}}^{(k)} \equiv 0$ for $k < \text{integer } [\frac{N+2}{3}]$. For the isothermal case $|\nabla T| = \frac{\partial T}{\partial t} \equiv 0$ we have $Z_{\mathbf{n}}^{(k)} \equiv 0$ for $k < N$.

Now, we discuss several relevant cases concerning the heat bath interaction with the Brownian gas (a gas of real particles or some collective property of a given macroscopic system). In order to simplify the discussion we denote the Brownian gas as the solute and the heat bath as the solvent (the fluid in which the Brownian particle is immersed). As the solute fluctuates and dissipates in the solvent, towards an equilibrium (or non equilibrium steady) state, the solute temperature $\Theta(\mathbf{x}, t)$ evolves according to the Brownian dynamics (given by equation 3) adjusting itself to the solvent temperature $T(\mathbf{x}, t)$ and the external fields acting on the solute. On the other hand the solvent temperature is perturbed by the solute temperature, a very weak interaction indeed, since as a heat bath, $T(\mathbf{x}, t)$ relaxes instantly (or very fast compared with τ) to a prescribed heat bath temperature profile $T_{\text{in}}(\mathbf{x})$, the latter a stationary function to be considered as both an initial and a boundary condition. We realize that ∇T is not controlled at all in the interior of the system but only on its surfaces. In the bulk, the solute performs its Brownian evolution, while the solvent temperature relaxes (very fast) to the prescribed profile. This is a unsatisfactory state of affairs since in the bulk, the control parameter $T_{\text{in}}(\mathbf{x})$ evolves as $T(\mathbf{x}, t)$ perturbed by the solute, at temperature $\Theta(\mathbf{x}, t)$, which in turn evolves following $T(\mathbf{x}, t)$, thus a clear cut distinction between controlled external (thermal) fields and the resulting (thermal) fluxes cease to exist [125].

We analyze three simple cases, with no attempt to model the heat bath at this point (see for example[65, 128]).

- Strictly Isothermal Bath, with $T(\mathbf{x}, t) = T_{\text{in}}(\mathbf{x}) = T_R$
- Strictly Stationary Inhomogeneous Bath with $T(\mathbf{x}, t) = T_{\text{in}}(\mathbf{x})$, $|\nabla T| \neq 0$, and
- Weakly Interacting Bath, first order in τ , where $T(\mathbf{x}, t) = T_{\text{in}}(\mathbf{x})$ only at the boundaries.

From the recursion relations (16), for the strictly isothermal case, the solute temperature has a second order correction (in τ), already obtained by us, as an asymptotic solution to a particular isothermal exact solution [77]. We present our result, as in [77], in terms of the stream velocity $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$, in turn expressed as a magnetocovariant derivative

$$\Theta(\mathbf{x}, t) = T_R + \frac{1}{3} m \mathbf{u}^2(\mathbf{x}, t) \quad (46)$$

where

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}, t) = -\frac{T_R}{n(\mathbf{x}, t)} \mathbf{M} \exp\left(-\frac{U(\mathbf{x}, t)}{T_R}\right) \nabla \left[n(\mathbf{x}, t) \exp\left(\frac{U(\mathbf{x}, t)}{T_R}\right)\right] \quad (47)$$

This is a generalization of Shockley's expression for hot carriers effective temperature [129, 130]. Shockley's result coincides with our result at zero magnetic field and homogeneous carrier concentration (provide we identify the hot carrier with the solute, at temperature Θ , and the solvent with the lattice, at temperature T_R).

For the weakly interacting bath, to first order in τ , we obtain

$$\Theta(\mathbf{x}, t) = T(\mathbf{x}, t) + \frac{\tau}{2} \frac{\partial T(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = T(\mathbf{x}, t + \frac{\tau}{2}) \quad (48)$$

identical to equation (7.2) obtained by [126], provided we identify the solute with electrons, at temperature Θ and the solvent with the lattice, at temperature T .

5: Applications

A)- For the strictly isothermal bath case, we present the second order results, from the recursion relations (16) and by expanding (40). Our results are equivalent to the asymptotic regime for an exact solution [77]: the local equilibrium approximation [131]-[135] is not fulfilled [136]; in particular the entropy density and the chemical potential are given, respectively by the expressions

$$\begin{aligned} S(n(\mathbf{x}, t), \Theta(\mathbf{x}, t)) &= S_{\text{eq}}(n(\mathbf{x}, t), \Theta(\mathbf{x}, t)) - \frac{m}{2T_R} n(\mathbf{x}, t) \mathbf{u}^2(\mathbf{x}, t) \\ \mu(n(\mathbf{x}, t), \Theta(\mathbf{x}, t)) &= \mu_{\text{eq}}(n(\mathbf{x}, t), \Theta(\mathbf{x}, t)) + U(\mathbf{x}, t) + \frac{1}{2} m \mathbf{u}^2(\mathbf{x}, t) \end{aligned} \quad (49)$$

where the temperature Θ and the stream velocity \mathbf{u} are given respectively by equations (46) and (47).

B)- For the strictly stationary inhomogeneous bath case, the local equilibrium approximation holds, in particular the entropy density and the chemical potential are given, respectively by the expressions

$$\begin{aligned} S(\mathbf{x}, t) &= S_{\text{eq}}(n(\mathbf{x}, t), T_{\text{in}}(\mathbf{x})) \\ \mu(\mathbf{x}, t) &= \mu_{\text{eq}}(n(\mathbf{x}, t), T_{\text{in}}(\mathbf{x})) + U(\mathbf{x}, t) \end{aligned} \quad (50)$$

C)- For the weakly interacting bath, again as in case A) the local equilibrium approximation does not hold, to first order (in τ). The particle flux density is given by the (equivalent) expressions

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_M(\mathbf{x}, t) &= -n(\mathbf{x}, t) \mathbf{M} \nabla U(\mathbf{x}, t) - \mathbf{M} \nabla (\Theta(\mathbf{x}, t) n(\mathbf{x}, t)) \\ &= -n(\mathbf{x}, t) \mathbf{M} \nabla (U(\mathbf{x}, t) + \Theta(\mathbf{x}, t)) - \mathbf{D}(\mathbf{x}, t) \nabla n(\mathbf{x}, t), \end{aligned} \quad (51)$$

where $\mathbf{D} = \Theta(\mathbf{x}, t) \mathbf{M}$ is the magneto-diffusion tensor. The total energy flux density is given by

$$\mathbf{J}_Q(\mathbf{x}, t) = \left(\frac{5}{2} \Theta(\mathbf{x}, t) + U(\mathbf{x}, t) \right) \mathbf{J}_M(\mathbf{x}, t) - \frac{5}{6} n(\mathbf{x}, t) \Theta(\mathbf{x}, t) \mathbf{M}_3 \nabla \Theta(\mathbf{x}, t) \quad (52)$$

and where we have incorporated, at no cost, an inhomogeneous collision time profile $\tau(\mathbf{x})$ as well as a space varying magnetic field, with the compact definitions

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_k \mathbf{V} &= \theta(\mathbf{x}) (\mathbf{V} + \tau_k(\mathbf{x}) \mathbf{V} \times \omega(\mathbf{x}) + \tau_k^2(\mathbf{x}) \omega(\mathbf{x}) (\omega(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{V})) \\ \theta(\mathbf{x}) &= \frac{\lambda(\mathbf{x})}{1 + (\tau_k(\mathbf{x}) \omega(\mathbf{x}))^2} \quad \tau_k(\mathbf{x}) = \frac{1}{k} \tau(\mathbf{x}) \\ \mathbf{M}_k(\tau, \omega) &= \mathbf{M}\left(\frac{\tau}{k}, \omega\right) \quad \mathbf{M}_1 = \mathbf{M} \quad k = 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (53)$$

Notice that in equations (51) and (52) according to equation (48) $\Theta(\mathbf{x}, t)$ can be substituted by $T(\mathbf{x}, t)$ since the magnetic mobility tensor \mathbf{M} , equation (8), is already a first order quantity. With the last observation in mind, we rewrite the “fluxes” in terms of the “forces”, following [125, 133]. Thus, we define the matter and heat “forces” as

$$\mathbf{X}_M(\mathbf{x}, t) = -\nabla \left(\frac{\mu}{T} \right) \quad \mathbf{X}_Q(\mathbf{x}, t) = \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \quad (54)$$

where

$$\mu(\mathbf{x}, t) = \mu_{\text{eq}}(n(\mathbf{x}, t), T(\mathbf{x}, t)) + U(\mathbf{x}, t) \quad (55)$$

so to first order in τ we have the linear flux-force relations

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_M(\mathbf{x}, t) &= \mathbf{L}_{MM}(\mathbf{x}, t)\mathbf{X}_M(\mathbf{x}, t) + \mathbf{L}_{MQ}(\mathbf{x}, t)\mathbf{X}_Q(\mathbf{x}, t) \\ \mathbf{J}_Q(\mathbf{x}, t) &= \mathbf{L}_{QM}(\mathbf{x}, t)\mathbf{X}_M(\mathbf{x}, t) + \mathbf{L}_{QQ}(\mathbf{x}, t)\mathbf{X}_Q(\mathbf{x}, t) \end{aligned} \quad (56)$$

where the coefficients are given by

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_{MM}(\mathbf{x}, t) &= n(\mathbf{x}, t)T(\mathbf{x}, t)\mathbf{M} \\ \mathbf{L}_{MQ}(\mathbf{x}, t) &= \mathbf{L}_{QM}(\mathbf{x}, t) = n(\mathbf{x}, t)T(\mathbf{x}, t) \left(\frac{5}{2}T(\mathbf{x}, t) + U(\mathbf{x}, t) \right) \mathbf{M} \\ \mathbf{L}_{QQ}(\mathbf{x}, t) &= n(\mathbf{x}, t)T(\mathbf{x}, t) \left(\frac{5}{2}T(\mathbf{x}, t) + U(\mathbf{x}, t) \right)^2 \mathbf{M} + \frac{5}{2}n(\mathbf{x}, t)T^3(\mathbf{x}, t)\mathbf{M} \end{aligned} \quad (57)$$

$$\mathbf{L}_{QM}^\dagger(\mathbf{B}) = \mathbf{L}_{MQ}(-\mathbf{B}) \quad (58)$$

the last equation indicating that Onsager relations are satisfied [125], [131]-[135]. Nevertheless, the Onsager like coefficients do not depend solely on the equilibrium values of the state variables (mass density, temperature). Instead they are functions of the external potentials and nonequilibrium state variables, namely $n(\mathbf{x}, t)$ and $\Theta(\mathbf{x}, t)$, which in turn evolve according to equations (31) and (39) respectively (for simplicity of presentation we omit the spatial and temporal dependence)

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} &= -\nabla \mathbf{J}_M - k_+ n + k_- n_0 \\ \frac{3}{2}n \frac{\partial \Theta}{\partial t} &= -\left(\frac{5}{2}\nabla \Theta + \nabla U\right) \mathbf{J}_M - \Theta \nabla \mathbf{J}_M + \frac{5}{6}\nabla(n\Theta \mathbf{M}_3 \nabla T) - \frac{3}{2}\frac{1}{\tau_0}n_0(\Theta - T) \end{aligned} \quad (59)$$

and substituting from equation (48), within the linear approximation (first order in τ) we obtain the coupled equations for the evolution of the state variables $n(\mathbf{x}, t)$ and $T(\mathbf{x}, t)$ (or Θ)

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{1}{\tau_0}(n - n_0) = \nabla \mathbf{M}_1 \mathbf{Y} \quad \mathbf{Y} = n\nabla U + n\nabla T + T\nabla n \quad (60)$$

$$\frac{3}{2}\left(n + \frac{\tau n_0}{2\tau_0}\right) \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{3\tau n}{4} \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} = \left(\frac{5}{2}\nabla T + \nabla U\right) \mathbf{M}_1 \mathbf{Y} + T \nabla (\mathbf{M}_1 \mathbf{Y}) + \frac{5}{6}\nabla(\mathbf{M}_3 n T \nabla T) \quad (61)$$

Equation (60) is a generalized Smoluchowski like advection diffusion reactive equation, and equation (61) is a Maxwell-Cattaneo like equation, generalizing Fourier's heat equation, incorporates inertial effects [70, 126],[137]-[139], as noticed from the time delay character of equation (48), where the time needed for the acceleration of the heat flow is considered.

Thus, even though Onsager relations are satisfied, the coefficient's dependence on nonequilibrium state variables and external fields, indicates that any variational principle associated with the entropy production [132, 134, 135, 140, 141], is not applicable to the present case [69, 142]

In the absence of the BGK reactive term, null magnetic field, and for the strictly stationary inhomogeneous bath case, we recover the inhomogeneous media advection-diffusion equation, presented by [96] and given by

$$\frac{\partial n(\mathbf{x},t)}{\partial t} = \nabla (\lambda(\mathbf{x}) [n(\mathbf{x},t)\nabla U(\mathbf{x}) + n(\mathbf{x},t)\nabla T(\mathbf{x}) + T(\mathbf{x})\nabla n(\mathbf{x},t)]) \quad (62)$$

and for the rigid conductor (constant particle density n), no reactive term and null external fields, we retrieve the inertial corrections to Fourier's law, known as the Maxwell-Cattaneo equation [137]-[139] (of the hyperbolic type, known also as the telegrapher's equation)

$$\frac{\partial T(\mathbf{x},t)}{\partial t} + \frac{\tau}{2} \frac{\partial^2 T(\mathbf{x},t)}{\partial t^2} = K \left(T(\mathbf{x},t) \nabla^2 T(\mathbf{x},t) + (\nabla T(\mathbf{x},t))^2 \right) = -\nabla \mathbf{J}_F(T(\mathbf{x},t)) \quad (63)$$

$$\mathbf{J}_F(T) = KT^3(\mathbf{x},t) \nabla \left(\frac{1}{T(\mathbf{x},t)} \right) = -KT(\mathbf{x},t) \nabla T(\mathbf{x},t) = -\kappa(\mathbf{x},t) \nabla T(\mathbf{x},t), \quad (64)$$

with $K = \frac{20}{9}\lambda$. The right hand side of the last equation is known as the fundamental form of Fourier's law [63]

D)-Carrier transport in semiconductors, in the Brownian scheme, for the strictly stationary inhomogeneous bath case [143, 144]. Consider two Brownian gases, say electrons (density n_e , collision time τ_e , mobility $\mathbf{M}_e = \mathbf{M}(\tau_e, \omega_e)$, effective mass m_e and charge $-e$) and holes (density p_v , collision time τ_v , mobility $\mathbf{M}_v = \mathbf{M}(\tau_v, \omega_v)$, effective mass m_v and charge e , and with $m_{e,v} c = \omega_{e,v} |\mathbf{eB}|$). The BGK mechanism is associated in this case to carrier generation-recombination with the respective generation-recombination times $\tau_{e,v}^0$ and with the n^0 's the respective equilibrium carrier concentrations. Then, by applying equation (60) we obtain

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_e}{\partial t} &= \nabla \mathbf{M}_e (-en_e \mathbf{E} + n_e \nabla T + T \nabla n_e) - \frac{1}{\tau_e^0} (n_e - n_e^0) \\ \frac{\partial p_v}{\partial t} &= \nabla \mathbf{M}_v (+ep_v \mathbf{E} + p_v \nabla T + T \nabla p_v) - \frac{1}{\tau_v^0} (p_v - p_v^0) \end{aligned} \quad (65)$$

Shockley's equations (unidimensional, isothermal, null magnetic field case) are readily recovered [143, 144]. Inhomogeneous generalizations of Shockley's equations are of current interest [145]-[152].

E)-Our scheme can readily be generalized for several Brownian gases ($\alpha = 1, \dots, l$) interacting via non reactive potential $U_{\alpha\beta}$ and with the usual BGK reactive term associated to each gas. By applying a mean field approximation scheme to a many component Brownian gas [153, 154], as worked out in several contexts in [155]-[161], Kramers system of equations can readily be generalized to

$$\mathbb{L}_\alpha(U_\alpha^{\text{eff}})P_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) = (\mathbb{K}_{FP}(\mathbf{M}_\alpha, \Gamma_\alpha) + \mathbb{K}_{BGK}^\alpha) P_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) \quad (66)$$

where

$$U_\alpha^{\text{eff}}(\mathbf{x}, t) = U_\alpha(\mathbf{x}, t) + \sum_\beta \int d\mathbf{y} U_{\alpha\beta}(\mathbf{x} - \mathbf{y}) n_\beta(\mathbf{y}, t) \quad n_\beta(\mathbf{y}, t) = \int d\mathbf{v} P_\beta(\mathbf{y}, \mathbf{v}, t) \quad (67)$$

F)- We briefly sketch how to incorporate several chemical reactions schemes, beyond the BGK scheme (deterministic, stochastic, photoreactions, etc., see for example [162]-[175]) in order to model molecular motors. We present two chemical reactions that can be approximated at the Kramers equation level, yielding the correct Smoluchowski reactive equation.

For the nonlinear reaction



the kinetic equations are retrieved if we start consider the BGK like scheme

$$\begin{aligned}
\mathbb{K}_{BGK}^A P_A(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) &= -k_+ n_B P_A + k_- n_C n_D f_0(\mathbf{v}, m_A, T) \\
\mathbb{K}_{BGK}^B P_B(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) &= -k_+ n_A P_B + k_- n_C n_D f_0(\mathbf{v}, m_B, T) \\
\mathbb{K}_{BGK}^C P_C(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) &= -k_- n_D P_C + k_+ n_A n_B f_0(\mathbf{v}, m_C, T) \\
\mathbb{K}_{BGK}^D P_D(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) &= -k_- n_C P_D + k_+ n_A n_B f_0(\mathbf{v}, m_D, T)
\end{aligned} \tag{69}$$

Finally, for the reaction cycle



we reproduce the correct kinetics with the approximation

$$\mathbb{K}_{BGK}^\alpha P_\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) = -k_\alpha P_\alpha + k_{\alpha-1} f_0^{(\alpha)}(\mathbf{v}, m_\alpha, T) n_{\alpha-1} \quad n_0 = n_l \quad \alpha = 1, \dots l \tag{71}$$

6: Concluding remarks

We have extended our previous work on charged Brownian particles [73, 75, 77], in order to obtain a consistent expansion scheme in powers of the collision time. We presented the complete hydrothermodynamical picture for charged Brownian particles in the Kramers equation scheme, considering the action of external magnetic, electric and mechanical fields, chemical transformations within the BGK scheme, and furthermore space dependent thermal fields (inhomogeneous media).

We developed a recursive method, in order to expand in powers of the collision time τ , the several moments of the solution of Kramers equation, enabling us to compute the governing equations for mass (charge), momentum (stream velocity) and energy (heat) flow. In the appropriate limits we retrieve previous results, and present novel formulations and results with immediate physical consequences.

Applications A, B and C (previous section) clearly indicates that the Brownian scheme cannot be modelled, in general and in earnest, by the local equilibrium approximation, no variational principle associated with entropy production is applicable, and hyperbolic extensions of Fourier heat conduction law must be considered even in lowest order. Therefore, variational principles relevant to the Brownian scheme, must go beyond entropy production considerations, and include among others, free energies, efficiency factors and power output as well [69, 70] and connected to nonequilibrium fluctuation and work relations [176]-[185].

In the following Applications items we briefly outline, from the formalism developed in this work, some novel schemes: D) the incorporation of magnetic field effects on the nonequilibrium state variables (including an application for carrier transport in inhomogeneous semiconductors); E) inclusion of interacting Brownian fluids via mean field approximation schemes, and F) inclusion of chemical reactions to Kramer's approach to Brownian motion.

Our future work concentrates in variational principles associated to the Brownian motion, inclusion of chemical reactions and the magnetic field effects in hot carrier transport in semiconductors [186].

Acknowledgment: This work was partially supported by CNPq (Brasil).

References

- [1] R. Brown, *Philos. Mag.* **4** (1828) 161; *Edinb. New Philos. J.* **5** (1928) 358.
- [2] A. Brongniart, *Ann. Sci. Naturelles* **12** (1827) 41.
- [3] L. Bachelier, *Ann. Sci. de l'École Normale Sup. III* **17** (1900) 21.
- [4] W. Sutherland, *Philos. Mag.* **9** (1905) 781.
- [5] A. Einstein, *Ann. Phys. (Leipzig)* **17** (1905) 549.
- [6] M. Smoluchowski, *Ann. Phys. (Leipzig)* **21** (1906) 756.
- [7] J. B. Perrin, *Ann. Chim. Phys.* **18** (1909) 5.
- [8] P. Langevin, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **146** (1908) 530.
- [9] D. Chowdhury, arXiv:cond-mat/0504610v1.
- [10] H. A. Kramers, *Physica* **7** (1940) 284.
- [11] S. Chandrasekhar, *Rev. Mod. Phys.* **15** (1943) 1; *Selected Papers on Noise and Stochastic Processes*, edited by N. Wax (Dover, New York, 1954).
- [12] R. Kubo, *Rep. Prog. Phys.* **29** (1966) 255; *Science* **233** (1986) 330.
- [13] P. Hänggi, P. Talkner and M. Borkovec, *Rev. Mod. Phys.* **62** (1990) 251.
- [14] V. I. Mel'nikov, *Phys. Rep.* **209** (1991) 1.
- [15] Y. Abe, S. Ayik, P.-G. Reinhard and E. Suraud, *Phys. Rep.* **275** (1996) 49.
- [16] F. Jülicher, A. Ajdari and J. Prost, *Rev. Mod. Phys.* **69** (1997) 1269.
- [17] T. Kosztolowicz, *Physica A* **248** (1998) 44, *J. Phys. A: Math. Gen.* **31** (1998) 1943.
- [18] K. Sekimoto, *Prog. Theo. Phys. Suppl.* **130** (1998) 27.
- [19] F. Jülicher and J. Prost, *Prog. Theo. Phys. Suppl.* **130** (1998) 9.
- [20] A. Parmeggiani, F. Jülicher, A. Ajdari and J. Prost, *Phys. Rev. E* **60** (1999) 2127.
- [21] T. Hondou and K. Sekimoto, *Phys. Rev. E* **62** (2000) 6021.
- [22] D. Keller and C. Bustamante, *Biophys. J.* **78** (2000) 541.
- [23] H. Qian, *J. Math. Biol.* **41** (2000) 331; *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 2065; *Phys. Rev. E* **69** (2004) 012901; *J. Phys.: Condens. Matter* **17** (2005) S3783; *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 15063.
- [24] U. Erdmann, W. Ebeling, L. Schimansky-Geier and F. Schweitzer, *Eur. Phys. J. B* **15** (2000) 105.
- [25] F. Schweitzer B. Tilch and W. Ebeling, *Eur. Phys. J. B* **14** (2000) 157.
- [26] C. Bustamante, D. Keller and G. Oster, *Acc. Chem. Res.* **34** (2001) 412.
- [27] R. D. Astumian, *Sci. Am.* **285** (2001) 44.
- [28] W. T. Coffey, D. A. Garanin and D. J. McCarthy, *Adv. Chem. Phys.* **117** 483 (2001).
- [29] R. D. Astumian and P. Hänggi, *Phys. Today* **55** (Nov. 2002) 33.
- [30] P. Reimann, *Phys. Rep.* **361** (2002) 57.
- [31] J. M. R. Parrondo and B. J. de Cisneros Appl. Phys. A **75** (2002) 179.

- [32] Th. M. Nieuwenhuizen and A. E. Allahverdyan, Phys. Rev E **66** (2002) 036102.
- [33] J. Piasecki, R. J. Allen and J. P. Hansen, Phys. Rev. E **70** (2004) 021105.
- [34] Y. A. Makhnovskii, V. M. Rozenbaum, D. Y. Yang, S. H. Lin and T. Y. Tsong, Phys. Rev. E **69** (2004) 021102.
- [35] H. Qian and D. A. Beard, Biophys. Chem. **114** (2005) 213.
- [36] V. M. Rozenbaum, T. Y. Korochkova, D. Y. Yang, S. H. Lin and T. Y. Tsong, Phys. Rev. E **71** (2005) 041102.
- [37] C. Bustamante, J. Liphardt and F. Ritort, Phys. Today. **58** (July 2005) 43.
- [38] P. Hänggi and F. Marchesoni, Chaos **15** (2005) 026101.
- [39] E. Frey and K. Kroy, Ann. Phys. (Leipzig) **14** (2005) 20.
- [40] HY. Wang, J. Phys.: Condens. Matter **17** (2005) S3997.
- [41] JH. Xing, HY. Wang and G. Oster, Biophys. J. **89** (2005) 1551.
- [42] P. Hänggi and F. Nori, Ann. Phys. (Leipzig) **14** (2005) 51.
- [43] L. Schimansky-Geier, W. Ebeling and U. Erdmann, Acta Phys. Pol. B **36** (2005) 1757.
- [44] F. Jülicher, Phys. A **369** (2006) 185.
- [45] T. Harada and S. Sasa, Phys. Rev. E **73** (2006) 026131.
- [46] S. I. Sasa, Prog. Theo. Phys. Suppl. **165** (2006) 88.
- [47] A. Imparato and L. Peliti, Phys. Rev. E **74** (2006) 026106.
- [48] V. M. Rozenbaum, D. Y. Yang, S. H. Lin and T. Y. Tsong, Phys. A **363** (2006) 221.
- [49] F. Ritort, J. Phys.: Condens. Matter **18** (2006) R531; C. R. Physique **8** (2007) 528; Adv. Chem. Phys. **137** (2008) 31.
- [50] R. D. Astumian, Am. J. Phys. **74** (2006) 683.
- [51] E. Bringuier, Eur. J. Phys **27** (2006) 373; *ibid.* **29** (2008) 1243.
- [52] A. Vologodskii, Phys. Life Rev. **3** (2006) 119.
- [53] C. Blomberg, Phys. Life Rev. **3** (2006) 133.
- [54] R. D. Astumian, Phys. Chem. Chem. Phys. **9** (2007) 5067.
- [55] T. Harada and S. I., Math. Biosciences **207** (2007) 365.
- [56] A. Imparato, L. Peliti, G. Pesce, G. Rusciano and A. Sasso, Phys. Rev. E **76** (2007) 050101 (R).
- [57] Y. A. Makhnovskii, V. M. Rozenbaum, D. Y. Yang, and S. H. Lin, J. Phys. Chem. A **111** (2007) 9486.
- [58] V. M. Rozenbaum, T. Y. Korochkova and K. K. Liang, Phys. Rev. E **75** (2007) 061115.
- [59] H. Wang, J. Comput. Theor. Nanoosci. **5** (2008) 1.
- [60] P. Hänggi and F. Marchesoni, Rev. Mod. Phys. **81** (2009) 387.
- [61] E. Nelson, *Dynamical Theories of Brownian Motion* (Princeton University Press, Princeton, 1967).
- [62] C.W. Gardiner, *Handbook of Stochastic Methods for Physics, Chemistry and the Natural Sciences* (Springer Verlag, 1985) 2nded.
- [63] J. Keizer, *Statistical Thermodynamics of Nonequilibrium Processes* (Springer Verlag, 1987).

- [64] H. Risken, *The Fokker-Planck Equation. Methods of Solution and Applications* (Springer Verlag, 1989), 2nded.
- [65] R. Zwanzig, *Nonequilibrium Statistical Mechanics* (Oxford University Press, 2001).
- [66] R. M. Mazo, *Brownian Motion, Fluctuations, Dynamics and Applications* (Clarendon Press, Oxford, 2002).
- [67] W. T. Coffey, Yu. P. Kalmykov and J. T. Waldron, *The Langevin Equation, with applications to Stochastic problems in Physics, Chemistry and Electrical Engineering* (World Scientific, 2004) 2nded.
- [68] N. G. van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry* (North Holland, Amsterdam, 2007) 3rded.
- [69] John Ross, *Thermodynamics and Fluctuations Far from Equilibrium* (Springer Verlag, 2008).
- [70] G. Lebon, D. Jou and J. Casas-Vázquez, *Understanding Non-equilibrium Thermodynamics: Foundations, Applications, Frontiers* (Springer Verlag, 2008).
- [71] J. Singh and S. Dattagupta, *Pramana J. Phys.* **47** (1996) 199.
- [72] S. Dattagupta and J. Singh, *Pramana J. Phys.* **47** (1996) 211.
- [73] L. A. Barreiro, J. R. Campanha and R. E. Lagos, *Physica A* **283** (2000) 160; arXiv:cond-mat/9910405 v3.
- [74] R. Czopnik and P. Garbaczewski, *Phys. Rev. E* **63** (2001) 021105.
- [75] L. A. Barreiro, J. R. Campanha and R. E. Lagos, *Rev. Mex. Fís.* **48**, Suppl. 3 (2002) 13; arXiv:cond-mat/0012187 v1.
- [76] L. Ferrari, *J. Chem. Phys.* **118** (2003) 11092.
- [77] T. P. Simões and R. E. Lagos, *Physica A* **355** (2005) 274.
- [78] J. I. Jiménez-Aquino and M. Romero-Bastida, *Rev. Mex. Fís. E* **52** (2006) 182.
- [79] J. I. Jiménez-Aquino and M. Romero-Bastida, *Phys. Rev. E* **74** (2006) 041117; *ibid. E* **76** (2007) 021106.
- [80] J. I. Jiménez-Aquino and M. Romero-Bastida, *Physica A* **386** (2007) 63.
- [81] R. Filliger and P. Reimann *EPL* **77** (2007) 30008.
- [82] N. Voropajeva and T. Örd, *Physics Letters A* **372** (2008) 2167.
- [83] F. N. C. Parran, M. P. Solon and J. P. Esguerra, *Phys. Rev E* **77** (2008) 022101.
- [84] J. I. Jiménez-Aquino, M. Romero-Bastida and A.C. Pérez-Guerrero Noyola, *Rev. Mex. Fís.* **54** (2008) 81.
- [85] J. I. Jiménez-Aquino, R. M. Velasco and F. J. Uribe, *Phys. Rev. E* **77** (2008) 051105; *ibid. E* **78** (2008) 032102.
- [86] J.B. Taylor, *Phys. Rev. Lett.* **6** (1961) 262.
- [87] B. Kurşunoğlu, *Ann. Phys.* **17** (1962) 259.
- [88] J. M. Sancho, M. San Miguel and D. Dürr, *J. Stat. Phys.* **28** (1982) 291.
- [89] R. Landauer, *Helv. Phys. Acta* **56** (1983) 847; *Physica A* **194** (1993) 551.
- [90] P. T. Landsberg, *J. Appl. Phys.* **56** (1984) 1119.
- [91] N. G. van Kampen, *Z. Phys. B* **68** (1987) 135, *Supperlatt. Microstruct.* **23** (1998) 559; *J. Math. Phys.* **29** (1988) 1220; *IBM J. Res. Dev.* **32** (1988) 107; *J. Phys. Chem. Solids* **49** (1988) 673; *J. Stat. Phys.* **63** (1991) 1019.
- [92] M. Buttiker, *Z. Phys. B* **68** (1987) 161.
- [93] M. E. Widder and U. M. Titulaer, *Physica A* **154** (1989) 452.

- [94] H. Dekker: Phys. Rev. A **43** (1991) 4224.
- [95] A. Pérez-Madrid, J.M. Rubí and P. Mazur, Physica A **212** (1994) 231.
- [96] A. M. Jayannavar and M. C. Mahato, Pramana J. Phys. **45** (1995) 369.
- [97] M. C. Mahato, T. P. Pareek and A. M. Jayannavar, Int. J. Mod. Phys. B **10** (1996) 3857.
- [98] A. Maassen van den Brink and H. Dekker, Physica A **237** (1997) 471.
- [99] R. F. Streater, J. Stat. Phys. **88** (1997) 447.
- [100] A. K. Das, Diffusion and Defect Data, Part A **162-163** (1998) 97.
- [101] J.M. Rubí and P. Mazur, Physica A **250** (1998) 253.
- [102] H. Dekker and A. Maassen van den Brink, Supperlatt. Microstruct. **23** (1998) 479.
- [103] G. Stolovitzky, Physics Letters A **241** (1998) 240.
- [104] M. Bekele, S. Rajesh, G. Ananthakrishna and N. Kumar, Phys. Rev. E **59** (1999) 143.
- [105] S. Fekade and M. Bekele, Eur. Phys. J. B **26** (2002) 369.
- [106] M. Asfaw and M. Bekele, Eur. Phys. J. B **38** (2004) 457.
- [107] M. Matsuo and S. Sasa, Physica A **276** (2000) 188.
- [108] R. Wojnar, Acta Phys. Pol. B **32** (2001) 333.
- [109] M. Christensen and J. B. Pedersen, J. Chem. Phys. **119** (2003) 5171.
- [110] E. Bringuier and A. Bourdon, Phys. Rev. E **67** (2003) 11404; Physica A **385** (2007) 9.
- [111] J. Luczka and B. Zaborek, Acta Phys. Pol. B **35** (2004) 2151.
- [112] C. López and U. M. B. Marconi, Phys. Rev. E **75** (2007) 021101.
- [113] A. Grillo, A. Jinha, S. Federico, R. Ait-Haddou, W. Herzog and G. Giaquinta, J. Phys. A: Math. Theor. **41** (2008) 015002.
- [114] P. L. Bathnagar, E. P. Gross and M. Krook, Phys. Rev. **94** (1954) 511.
- [115] J. L. Skinner and P. G. Wolynes, Physica A **96** 561 (1979).
- [116] M. Groppi and G. Spiga, Phys. Fluids **16** (2004) 4273.
- [117] R. Monaco, M. Pandolfi Bianchi and A. J. Soares, J. Phys. A: Math. Gen. **38** (2005) 10413.
- [118] E. G. D'Agliano, W. L. Schaich, P. Kumar and H. Suhl, pp. 200-208 in *Collective Properties of Physical Systems*, Nobel Symposium **24**, Eds. B. Lundqvist and S. Lundqvist (Academic Press, New York, 1973).
- [119] G. Wilemski, J. Stat. Phys. **14** (1976) 153.
- [120] U. M. Titulaer, Physica A **91** (1978) 321.
- [121] I. N. Sneddon, *Special Functions of Mathematical Physics and Chemistry* (Longman, 1961) 3rd ed.
- [122] R. Liboff, *Kinetic Theory* (Prentice Hall Inc., New Jersey, 1990).
- [123] K. Huang, *Statistical Mechanics* (J. Wiley & Sons, 1987), 2nd ed.
- [124] D. R. Nicholson, *Introduction to Plasma Theory* (John Wiley & Sons, 1983).
- [125] H. J. Kreuzer, *Nonequilibrium Thermodynamics and its Statistical Foundations* (Clarendon Press, Oxford, 1981).

- [126] J. Casas-Vásquez and D. Jou, Rep. Prog. Phys. **66** (2003) 1937.
- [127] C. Kittel and H. Kroemer, *Thermal Physics* (W.H. Freeman & Co, San Francisco, 1980), 2nd ed.
- [128] A. Dhar, Adv. phys. **57** (2008) 452.
- [129] W. Shockley, Bell Syst. Tech. J. **30** (1951) 990.
- [130] M. A. Omar, *Solid State Physics: Principles and Applications* (Addison-Wesley, 1975).
- [131] S. R. de Groot and P. Mazur, *Non-Equilibrium Thermodynamics* (Dover Publications, Inc, New York 1984).
- [132] D. Kondepudi and I. Prigogine, *Modern Thermodynamics: From Heat Engines to Dissipative Structures* (John Wiley & Sons, NY, 1998).
- [133] E. A. Desloge, *Thermal Physics* (Holt, Reinhart & Winston Inc., 1968).
- [134] P. Glansdorff and I. Prigogine, *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations* (Wiley Interscience, NY, 1971).
- [135] G. Nicolis and I. Prigogine, *Self-Organization in Nonequilibrium Systems: From Dissipative Structures to Order through Fluctuations* (John Wiley & Sons, NY, 1977).
- [136] J. M. G. Villar and J. M. Rubí, Proc. Natl. Acad. Sci. **98** (2001) 1081.
- [137] D. D. Joseph and L. Preziosi, Rev. Mod. Phys. **61** (1998) 41, *ibid.* **62** (1990) 375.
- [138] J. Clerk Maxwell, Philos. Trans. R. Soc. London **157** (1867) 49.
- [139] C. Cattaneo, Atti. Semin. Mat. Fis. Univ. Modena **3** (1948) 3.
- [140] J. G. Ramos, A. R. Vasconcellos and R. Luzzi, Braz. J. Phys **30** : (3) (2000) 617 .
- [141] R. Luzzi, A. R. Vasconcellos and J. G. Ramos, Rivista del Nuovo Cimento **24** (3) (2001)1.
- [142] J. Ross and M. O. Vlad, J. Phys. Chem. A **109** (2005) 10607.
- [143] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Holt, Rinehart & Winston, A, 1976).
- [144] W. Shockley, *Electrons and Holes in Semiconductors* (Robert E. Krieger Publishing Co. NY, 1976), 10th printing.
- [145] A. M. Anile and O. Muscato, Phys. Rev. B **51** (1995) 16728; *ibid.* B **46** 9 (1992) 13186; Transport Theory and Statistical Physics **25** (1996) 283.
- [146] T. Piotrowski and S. Sikorski, Semicond. Sci. Technol. **16** (2001) 50.
- [147] S. Sikorski and T. Piotrowski, Prog. Quantum Elec. **27** (2003) 295.
- [148] A. H. Marshak and C. M. Van Vliet, J. Appl. Phys **81** (1997) 6800.
- [149] I. N. Volovichev and Yu. G. Gurevich, Semiconductors **35** (2001) 306.
- [150] L. Villegas-Lelovsky, G. González de la Cruz and Yu. G. Gurevich, Rev. Sci. Instrum. **74** (2003) 750.
- [151] G. Espejo-López, O. I. Lyubimov, O. Yu. Titov and Yu. G. Gurevich, Rev. Mex. Fis. **50** (2004) 620.
- [152] Yu. G. Gurevich and G. Gonzalez de la Cruz, Semicond. Sci. Technol. **21** (2006) 1686.
- [153] T. J. Murphy and J. L. Aguirre, J. Chem. Phys. **57** (1972) 2098.
- [154] J. L. Aguirre and T. J. Murphy, J. Chem. Phys. **59** (1973) 1833.
- [155] D. L. Ermak and J. A. McCammon, J. Chem. Phys. **69** (1978) 1352.
- [156] N. Martzel and C. Aslangul, J. Phys. A: Math. Gen. **34** (2001) 11225.

- [157] J. Sopik, C. Sire and P.-H. Chavanis, Phys. Rev. E **72** (2005) 026105.
- [158] P.-H. Chavanis, Physica A **361** (2006) 55 ; *ibid.* 81; C. R. Physique **7** (2006) 318.
- [159] U. M. B. Marconi and P. Tarazona, J. Chem. Phys. **124** (2006) 164901.
- [160] R. E. Lagos, G. A. Lara e G. G. Cabrera, Phys. Rev. B **47** (1993) 12445.
- [161] R. E. Lagos, Physica B **199 & 200** (1994) 336.
- [162] R. E. Lagos, B. C. Sales and H. Suhl, Surface Science **82** (1979) 525 .
- [163] H. Suhl and R. E. Lagos, in *Aspects of the Kinetics and Dynamics of Surface Reactions*, A.I.P. Conference Proceedings **61** (1980) 95.
- [164] R. E. Lagos, T. P. Simões and A. L. Godoy, Physica A **257** (1998) 401.
- [165] B. Gaveau, M. Moreau and J. Toth, Phys. Rev. E **58** (1998) 5351.
- [166] N. Yoshida, J. Chem. Phys. **115** (2001) 8327.
- [167] D. A. Andrieux and P. Gaspard, J. Chem. Phys. **121** (2004) 6167; *ibid.* **125** (2006) 219902.
- [168] P. Gaspard, J. Chem. Phys. **121** (2004) 8894.
- [169] D. A. Andrieux and P. Gaspard, Phys. Rev. E **74** (2006) 011906; C. R. Physique **8** (2007) 779.
- [170] P. Gaspard, Adv. Chem. Phys. **135** (2007) 83.
- [171] M. Ederer and E. D. Gilles, Biophys. J. **92** (2007) 1846.
- [172] T. Schmiedl and U. Seifert, J. Chem. Phys **126** (2007) 044101; J. Chem. Phys **126** (2007) 044101; EPL **88** (2008) 20003.
- [173] T. Schmiedl, T. Speck and U. Seifert, J. Stat. Phys **128** (2007) 77.
- [174] F. Baras and M. Malek Mansour, Adv. Chem. Phys. **100** (1997).
- [175] R. E. Lagos, H. Suhl and T. Tiedje, J. Appl. Phys. **54** 3951 (1983).
- [176] Kurchan, J. Phys. A : Math. Gen. **31** (1998) 3719; J. Stat. Mech: Theo. and Exp. (2007) P07005.
- [177] D. J. Searles and D. J. Evans, Aust. J. Chem. **57** (2004) 1119.
- [178] C. Jarzynski, Prog. Theo. Phys. Suppl. **165** (2006) 1.
- [179] G. Hummer and A. Szabo, Acc. Chem. Res. **38** (2005) 504.
- [180] R. C. Dewar, J. Phys.: Math. Gen. **38** (2005) L371.
- [181] F. Corberi, E. Lippiello and M. Zannetti, J. Stat. Mech.:Theo. and Exp. (2007) P07002.
- [182] D. Roy and N. Kumar, Phys. Rev. E **78** (2008) 052102.
- [183] A. Saha, S. Lahiri and A. M. Jayannavar, Phys. Rev. E **80** (2009) 011117.
- [184] S. Lahiri and A. M. Jayannavar, Eur. Phys. J. B **69** (2009) 87.
- [185] J. I. Jiménez-Aquino, F. J. Uribe and R. M. Velasco, J. Phys. A: Math. Gen. **43** (2010) 255001.
- [186] F. C. Bauke and R. E. Lagos (in preparation).