

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE FÍSICA

Movimento browniano e motores brownianos  
Guilherme Rocha de Rezende

Dezembro 2011

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE FÍSICA

Movimento browniano e motores brownianos  
Guilherme Rocha de Rezende

Orientador  
Prof. Dr. Fernando Albuquerque de Oliveira

*Tese submetida ao Instituto de Física da Universidade de Brasília, como parte  
dos requisitos para obtenção do grau de doutor em Física.*

Dezembro 2011

## *Dedicatória*

*Dedico este trabalho aos meus queridos pais, Rodolpho Antonio de Rezende e Edna Vieira Rocha de Rezende, e aos meus irmãos Gustavo Rocha de Rezende e Gisella Rocha de Rezende, igualmente queridos.*

### *Agradecimentos*

Agradeço, em primeiro lugar, ao meu orientador, Professor Dr. Fernando Albuquerque de Oliveira, pela oportunidade de cursar o doutorado e por tentar manter meus pés no chão. Agradeço também ao meu orientador de mestrado, Professor Dr. Antonio Carlos Pedroza cujo estímulo me permitiu chegar até aqui.

Agradeço ao meu grande amigo Ismael Victor de Lucena Costa, pelo incentivo e pragmatismo, que às vezes me falta. Finalmente agradeço aos colegas do Centro de Física da Matéria Condensada Luciano Calheiro Lapas, Jefferson A.R. da Cunha, Cássia Donato e Mendeli Vainstein pela ajuda e pelos exemplos de dedicação.

## *Resumo*

Neste trabalho utilizamos o formalismo da equação de Langevin generalizada, desenvolvido inicialmente por Robert Zwanzig e Hazime Mori, para estudarmos o comportamento de um tipo de motor browniano o motor liga-desliga aplicado no estudo de um separador de partículas e em um tipo de motor molecular: a cinesina. Neste estudo escolhemos quatro funções memórias diferentes e analisamos a influência destas memórias na velocidade e eficiência do motor browniano.

### *Abstract*

In this work we used the generalized Langevin equation formalism, initially developed by Robert Zwanzig and Hazime Mori, to study the behavior of a one type of Brownian motor the on-off ratchet applied in the study of a particle separator and a type of molecular motor: the kinesin. In this study we choose four different memory functions and analyze the influence of these memories at the speed and efficiency of the brownian motor.

## CONTEÚDO

|   |     |
|---|-----|
| Dedicatória . . . . .   | i   |
| Agradecimentos . . . . .  | ii  |
| Resumo . . . . .  | iii |
| Abstract . . . . .  | iv  |
| <br>  |     |
| 1. <i>Introdução</i> . . . . .  | 1   |
| <br>  |     |
| 2. <i>Movimento browniano</i> . . . . .   | 4   |
| 2.1 Cronologia . . . . .  | 4   |
| 2.2 Einstein e o movimento browniano . . . . .  | 5   |
| 2.3 Langevin e o movimento browniano . . . . .  | 11  |
| <br>  |     |
| 3. <i>Motores brownianos</i> . . . . .  | 17  |
| 3.1 Introdução . . . . .  | 17  |
| 3.2 Motor liga-desliga sem memória . . . . .  | 19  |
| 3.2.1 Análise matemática do motor liga-desliga . . . . .  | 22  |
| 3.2.2 Número médio de passos e velocidade média<br>das partículas . . . . .   | 26  |
| 3.2.3 Força para interromper o funcionamento de<br>um motor browniano para um determinado<br>tempo de desligamento ( $\Delta t_d$ ) . . . . . | 27  |
| 3.2.4 Tempo mínimo que o potencial deve ficar li-<br>gado ( $\Delta t_l^{min}$ ) . . . . .  | 30  |
| 3.2.5 Eficiência . . . . .  | 33  |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 4.    | <i>Equação de Langevin generalizada clássica</i>   | 42  |
| 4.1   | A equação de Langevin generalizada e os regimes difusivos  | 42  |
| 4.2   | A equação de Langevin generalizada e as funções-resposta   | 52  |
| 4.3   | Energia cinética média do ensemble   | 54  |
| 4.4   | A $R(t)$ como função correlação de velocidades   | 55  |
| 4.5   | Força média  | 56  |
| 4.6   | Espaço de fase e ensemble  | 57  |
| 4.7   | Obtenção da equação de Langevin generalizada   | 61  |
| 5.    | <i>Motor liga-desliga com memória</i>  | 66  |
| 5.1   | Introdução   | 66  |
| 5.2   | Análise matemática do motor liga-desliga com memória   | 70  |
| 5.2.1 | Motor liga-desliga com memória - Número médio de passos e velocidade média   | 78  |
| 5.2.2 | Motor liga desliga com memória - Força que interrompe o motor browniano para um tempo de desligamento ( $\Delta t_d$ ) | 80  |
| 5.2.3 | Motor liga-desliga com memória - Cálculo do tempo mínimo que o potencial deve ficar ligado $\Delta t_l^{min}$          | 82  |
| 5.2.4 | Motor liga-desliga com memória - Eficiência  | 86  |
| 5.3   | Memórias estudadas   | 90  |
| 5.4   | Aplicação da teoria: um separador de partículas  | 100 |
| 5.4.1 | Introdução   | 100 |
| 5.5   | Aplicação da teoria: Cinesinas   | 110 |
| 5.5.1 | Introdução   | 110 |
| 5.5.2 | As cinesinas vistas como motores brownianos  | 111 |
| 6.    | <i>Conclusão</i>   | 127 |



|  |     |
|--|-----|
| <i>Apêndice</i>  | 129 |
| <i>A. Transformação dimensional da equação de Langevin . . . .</i>                             | 130 |
| <i>B. Relação entre a função <math>\Gamma(t)</math> e a função <math>R(t)</math> . . . . .</i> | 131 |
| <i>C. Dedução da ELG via relações de recorrência . . . . .</i>                                 | 133 |
| C.1 Equação de Liouville . . . . .   | 133 |
| C.2 Relações de recorrência . . . . .  | 136 |
| C.3 Demonstração da equação de Langevin generalizada .   | 141 |
| C.4 Teorema de flutuação-dissipação . . . . .  | 144 |
| <i>D. Programas utilizados . . . . .</i>   | 147 |

## LISTA DE FIGURAS

|     |  |     |
|-----|--|-----|
| 3.1 | Motor de Feynman . . . . .   | 18  |
| 3.2 | Gráfico do potencial periódico de período $L$ e assimetria $\alpha$ . $\Delta U$ representa a altura da barreira. . . . .                    | 20  |
| 3.3 | Funcionamento do motor liga/desliga . . . . .  | 21  |
| 3.4 | Motor de Feynman . . . . .   | 34  |
| 3.5 | Gráfico do potencial periódico de período $L$ e assimetria $\alpha$ . $\Delta U$ representa a altura da barreira. . . . .                    | 40  |
| 5.1 | Gráfico do potencial periódico de período $L$ e assimetria $\alpha$ . $\Delta U$ representa a altura da barreira. . . . .                    | 67  |
| 5.2 | Funcionamento do motor liga/desliga . . . . .  | 70  |
| 5.3 | Gráfico do potencial periódico de período $L$ e assimetria $\alpha$ . $\Delta U$ representa a altura da barreira. . . . .                    | 83  |
| 5.4 | Gráfico do potencial periódico de período $L$ e assimetria $\alpha$ . $\Delta U$ representa a altura da barreira. . . . .                    | 87  |
| 5.5 | Eletrodos intercalados que geram um potencial dente de serra - separador . . . . .   | 100 |
| 5.6 | Gráfico do potencial periódico de período $L$ e assimetria $\alpha$ . $\Delta U$ representa a altura da barreira. . . . .                    | 101 |
| 5.7 | Diagrama do separador de partículas . . . . .  | 102 |
| 5.8 | Gráfico das velocidades médias quando a função memória é uma delta de Dirac. . . . .   | 104 |
| 5.9 | Gráfico das velocidades médias quando a função memória é a exponencial. O parâmetro de decaimento utilizado foi $\tau = 5$ segundos. . . . . | 105 |

|      |  |     |
|------|--|-----|
| 5.10 | Gráfico das velocidades médias quando a função memória é a cosseno hiperbólico. O parâmetro utilizado para esta memória foi $\Gamma(0) = \gamma * 10^{-6}s^{-2}$ onde gama depende do tipo de partícula: pesada ou leve. . | 108 |
| 5.11 | Gráfico das velocidades médias quando a função memória é a senoidal. O parâmetro utilizado para a memória senoidal foi $\omega = 7 \times 10^{23}Hz$ , visando aproximá-la, até certo ponto, da memória delta de Dirac.    | 109 |
| 5.12 | Molécula de cinesina ligada ao microtúbulo. . . . .  | 111 |
| 5.13 | Estrutura da molécula de cinesina. . . . .   | 112 |
| 5.14 | Gráfico das velocidades médias quando a função memória é uma delta de Dirac. . . . .   | 115 |
| 5.15 | Gráfico das velocidades médias quando a função memória é a exponencial. O parâmetro de decaimento utilizado foi $\tau = 9 \times 10^{-8}$ segundos. . . . .  | 116 |
| 5.16 | Gráfico das velocidades médias quando a função memória é a cosseno hiperbólico. O parâmetro utilizado para esta memória foi $\Gamma(0) = \frac{\gamma}{\tau=1} = 9,23 \times 10^{11}s^{-2}$ .                              | 118 |
| 5.17 | Gráfico das velocidades médias quando a função memória é a senoidal. O parâmetro utilizado para a memória senoidal foi $\omega = 7 \times 10^{12}Hz$ . . . . .   | 119 |
| 5.18 | Gráfico da eficiência quando a função memória é uma delta de Dirac. . . . .  | 121 |
| 5.19 | Gráfico da eficiência quando a função memória é a exponencial. O parâmetro de decaimento utilizado foi $\tau = 9 \times 10^{-8}$ segundos. . . . .   | 122 |
| 5.20 | Gráfico da eficiência quando a função memória é a cosseno hiperbólico. O parâmetro utilizado para esta memória foi $\Gamma(0) = \frac{\gamma}{\tau=1} = 9,23 \times 10^{11}s^{-2}$ . . . . .                               | 124 |

5.21 Gráfico da eficiência quando a função memória é a senoidal. O parâmetro utilizado para a memória senoidal foi  $\omega = 7 \times 10^{12} Hz$ . . . . . 125

## LISTA DE SÍMBOLOS

- $\nu$  - Viscosidade;
- $\nu^*$  - Viscosidade efetiva;
- $\Phi$  - Fração do volume total ocupado pelas partículas do soluto;
- $C$  - Concentração;
- $M$  - Massa molar do soluto;
- $a$  - Raio da partícula do soluto;
- $N_A$  - Número de Avogadro;
- $P$  - Pressão;
- $R$  - Constante universal dos gases ideais;
- $T$  - Temperatura;
- $D$  - Coeficiente de difusão;
- $\zeta$  - Coeficiente de atrito viscoso de Stokes;
- $K_B$  - Constante de Boltzmann;
- $m$  - Massa;
- $F_a$  - Força aleatória;
- $\gamma = \frac{\zeta}{m}$  - Razão entre o coeficiente de atrito viscoso e a massa;
- $U$  - Energia potencial;
- $F_{ext}$  - Força externa;
- $L$  - Período do potencial dente de serra;
- $\alpha$  - Parâmetro de assimetria do potencial dente de serra;
- $\Delta t_d$  - Tempo em que o potencial permanece desligado;

- $\Delta t_l$  - Tempo no qual o potencial permanece ligado;
- $\langle R \rangle$  - Número médio de passos;
- $\eta$  - Eficiência termodinâmica;
- $W$  - Trabalho;
- $E_f$  - Energia fornecida ao sistema;
- $\kappa$  - Torque;
- $\theta$  - Ângulo;
- $R(t)$  - Função resposta relativa às velocidades;
- $\Phi(t)$  - Função resposta relativa às posições;
- $\rho$  - Coeficiente de correlação;
- $H$  - hamiltoniana;
- $\Gamma(t)$  - Função memória.

## 1. INTRODUÇÃO

As origens da teoria atômica remontam aos debates entre Demócrito (460 a.C.) e Anaxágoras (500 a.C.). A teoria atômica defende a existência de constituintes indivisíveis, fundamentais da matéria - os átomos. Anaxágoras opunha-se à teoria atômica acreditando, por exemplo, que uma gota de água deveria se dividir repetidamente sem limite, com cada subdivisão preservando as propriedades da original. Já Demócrito era um defensor da teoria atômica. Essa controvérsia assumiu novas roupagens durante o século XIX. O novo debate ocorria entre os energeticistas que defendiam a energia e a termodinâmica como sendo os conceitos relevantes em física e os atomistas que afirmavam que a matéria é descontínua e composta por átomos. Mais tarde, em 1905, Einstein [1] e Marian Smoluchowski [2] observaram que, se a teoria cinética dos fluidos estivesse correta, uma pequena partícula imersa em água deveria receber um número aleatório de impactos de potências e direções aleatórias em um pequeno período de tempo. Ela desenvolveria, deste modo, um movimento observável que poderia servir para comprovar a realidade molecular. Baseando-se nos trabalhos de Einstein, de Smoluchowski e de Langevin [3], Jean Perrin [4] realizou experimentos que confirmaram a existência das moléculas e deram fim à controvérsia entre atomistas e energeticistas.

A teoria de Langevin deu origem ao estudo das equações diferenciais estocásticas e permitiu uma maior compreensão das flutuações estatísticas presentes em diferentes campos do conhecimento. A título de exemplo, podemos citar o estudo e a compreensão de

---

fenômenos e tecnologias tais como: os diodos [5], transístores, o fotoalinhamento de cristais líquidos [6], as flutuações de preços de mercadorias, a condutividade elétrica em metais, a ocorrência de cheias nos rios, a osmose, as trocas gasosas entre o sangue e os tecidos, a separação de partículas, o transporte ativo intracelular de substâncias [7], a divisão celular [8], as bombas moleculares [9], a contração muscular, os motores brownianos, entre outros.

Anos mais tarde, Robert Zwanzig [10], Hazime Mori [11], Ryogo Kubo [12] e Howard Lee [13]-[15] desenvolveram a teoria de Langevin expandindo sua aplicação a fenômenos não markovianos, ou seja, fenômenos que dependem da história do sistema. Nesse formalismo a equação de Langevin é generalizada e inclui a chamada função memória, que desempenha o papel de um peso em uma média ponderada temporal. Essa equação é capaz de explicar efeitos não lineares nos coeficientes de transporte e é deduzida a partir de primeiros princípios. Essa teoria pode ser desenvolvida mediante relações de recorrência e utiliza como base a equação de Liouville.

O presente trabalho tem quatro objetivos principais:

1. Fazer uma introdução teórica sobre o movimento browniano;
2. Apresentar e analisar um motor browniano chamado na literatura de “on-off ratchet”;
3. Aplicar o modelo do motor liga-desliga em um separador de partículas.
4. Estudar teoricamente, utilizando o modelo, como a eficiência termodinâmica de um motor molecular biológico muda quando modificamos a viscosidade do meio mediante o formalismo da função memória.



No segundo capítulo apresentamos o contexto histórico da teoria do movimento browniano, com ênfase nos desenvolvimentos feitos por Einstein e Langevin. O terceiro capítulo discorre sobre os motores brownianos e particularmente sobre o motor liga-desliga sem memória. O quarto capítulo apresenta a teoria da equação de Langevin generalizada. O quinto capítulo versa sobre o motor liga-desliga com memória e duas possíveis aplicações. No último capítulo tecemos as considerações finais.

## 2. MOVIMENTO BROWNIANO

### 2.1 *Cronologia*

Em 1827 - Robert Brown [16] estudou , utilizando um microscópio, o movimento de partículas contidas no pólen das plantas, quando colocadas em água. Posteriormente, estudou vários outros tipos de partículas, inclusive as inorgânicas, e usou outras substâncias aquosas. Em todos esses casos, observou um movimento irregular e incessante das partículas. Desde então, muitos pesquisadores [17], como Regnault (1858), Christian Wiener (1863), Cantoni e Oehl (1865), Gouy(1888) e F.M. Exner (1900), passaram a estudar esse movimento.

Em 1904 - Sutherland [18] desenvolveu uma fórmula para calcular a massa molecular de um soluto a partir de dados obtidos durante o processo difusivo.

Em 1905 - Einstein também contribuiu para a teoria do movimento browniano em sua tese de doutoramento [19] e em um artigo que foi publicado em maio de 1905 [1] e que versava sobre partículas pequenas em suspensão em um líquido estacionário. No artigo, Einstein encontrou uma expressão para o coeficiente de difusão das partículas e deduziu, de uma maneira nova, a equação de difusão, antecipando a relação de Chapman-Kolmogorov e as teorias modernas de cadeias markovianas.

Em 1908 - Langevin apresentou uma nova e sucinta abordagem para o movimento de partículas em um fluido, na qual utilizou diretamente a segunda lei de Newton. A força que atua sobre uma

partícula é dividida em duas componentes: uma é a força de Stokes e a outra é uma força aleatória. Ambas as forças têm suas origens nas interações entre as moléculas do fluido com a partícula browniana. Nesse mesmo ano Jean Perrin confirmou experimentalmente as teorias de Einstein e Langevin por meio de experiências cuidadosas.

Em 1965 - Mori [11], utilizando a equação de Liouville no formalismo do espaço de Hilbert, deduz uma generalização da equação de Langevin. Essa equação, além de descrever formalmente os sistemas físicos markovianos, ou seja, sistemas cuja dinâmica em um dado momento depende apenas do momento anterior, também é capaz de descrever sistemas não markovianos, que representam grande parte dos sistemas naturais, mediante a introdução de uma função memória. Essa teoria forneceu bases mais sólidas para a mecânica estatística fora do equilíbrio e abriu caminho para o desenvolvimento e compreensão dos motores brownianos.

## 2.2 Einstein e o movimento browniano

Nesta seção faremos uma revisão de literatura que se baseia em um artigo de Salinas intitulado : Einstein e a teoria do movimento browniano [20]

Muitas tentativas de explicar o movimento browniano foram propostas por diferentes pesquisadores:

- Regnault (1858) achava que o movimento se originava no aquecimento irregular causado pela luz incidente sobre a solução;
- Christian Wiener (1863) concluiu que a origem do movimento não poderia estar nas forças entre as partículas, nem nas diferenças de temperatura do fluido e nem na evaporação;
- Cantoni e Oehl (1865), durante um ano de observações, verificaram que o movimento das partículas de um fluido selado entre placas de vidro permanecia inalterado.

---

Louis Gouy (1888), baseando-se em observações anteriores, foi o primeiro a obter uma visão que condiz com as pesquisas modernas. Ele constatou [21] que:

- o movimento é tanto maior quanto menor for a viscosidade do líquido;
- variações consideráveis na intensidade da luz ou de campos eletromagnéticos não influenciam o movimento;
- o movimento é mais ativo quanto menores forem as partículas;
- a composição e a densidade das partículas não têm efeito sobre o movimento;
- o movimento é tanto maior quanto mais alta for a temperatura;
- duas partículas aparentam se mover independentemente, mesmo quando elas se aproximam uma da outra a uma distância menor que a de seus diâmetros;
- as trajetórias aparentam não possuir tangente.

Mais tarde, Felix Exner demonstrou, por meio de estudos quantitativos, que o movimento das partículas Brownianas diminuía se elas fossem maiores e aumentava com o acréscimo de calor, constatação que concorda com as observações feitas por Gouy.

A partir de 1905, Einstein começa a desempenhar um papel fundamental na teoria do movimento browniano e por isso passaremos a expor os resultados obtidos por ele.

A tese de doutorado de Einstein tinha como objetivo estimar o número de Avogadro ( $N_A$ ) e o diâmetro das partículas de uma solução. Para conseguir alcançar o seu objetivo, Einstein necessitava de duas relações entre as referidas grandezas. Primeiramente ele relacionou, por meio das equações de Navier-Stokes aplicadas ao escoamento de um fluido incompressível, as viscosidades, do solvente

puro e efetiva, com a fração do volume total ocupado pelas partículas do soluto, chegando à seguinte equação:

$$\nu^* = \nu(1 + \phi) \quad (2.1)$$

onde  $\nu^*$  é a viscosidade efetiva,  $\nu$  é a viscosidade do solvente puro, e  $\phi$  é a fração do volume total ocupado pelas partículas do soluto. A equação acima precisou, posteriormente, ser ligeiramente corrigida  $\nu^* = \nu(1 + 2.5\phi)$ . A fração  $\phi$  foi obtida utilizando a concentração do soluto,  $C$ , e a massa molar do soluto,  $M$ , que são grandezas experimentalmente acessíveis. Temos assim a relação:

$$\frac{4}{3}\pi a^3 \frac{CN_A}{M} = \frac{\nu^*}{\nu} - 1 \quad (2.2)$$

onde  $a$  é o raio das partículas, supostamente esféricas, do soluto. Uma vez que as viscosidades também podem ser obtidas experimentalmente, ficamos com as duas incógnitas  $N_A$  e  $a$ . Para obter uma segunda relação, Einstein imaginou a existência de uma força externa  $K$ , que atua sobre as partículas do soluto, em equilíbrio dinâmico com a força osmótica. Considerando-se um volume elementar de comprimento  $\Delta x$  e seção transversal  $\Delta s$  temos, para uma dimensão, a seguinte força osmótica por unidade de volume:

$$\frac{\partial P}{\partial x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{P(x + \Delta x) - P(x)}{\Delta x} = \frac{-KCN_A}{M} \quad (2.3)$$

onde  $P$  é a pressão osmótica,  $C$  é a concentração do soluto e  $M$  é a massa molar do soluto. Por outro lado, a força que mantém o sistema em equilíbrio deve ser igual a  $6\pi\nu av$  por causa da lei de atrito viscoso de Stokes, logo:

$$-\frac{M}{CN_A} \frac{\partial P}{\partial x} = K = 6\pi\nu av \quad (2.4)$$

sendo  $v$  a velocidade da partícula de soluto. Com isso, podemos

calcular o fluxo  $J$  - soma das massas das partículas que atravessam a seção de área  $\Delta s$  durante o intervalo de tempo  $\Delta t$  dividida pela área  $\Delta s$  e pelo tempo  $\Delta t$ :

$$J = Cv = -\frac{M}{6\pi\nu a N_A} \frac{\partial P}{\partial x}. \quad (2.5)$$

Usando a lei dos gases ideais para a pressão osmótica (2.6), cuja validade já havia sido observada pelos químicos, e a primeira lei de Fick (2.7), teremos:

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{RT}{M} C \quad (2.6)$$

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.7)$$

$$J = -\frac{RT}{6\pi\nu a N_A} \frac{\partial C}{\partial x} = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.8)$$

logo,

$$D = \frac{RT}{6\pi\nu a N_A} \quad (2.9)$$

que é o coeficiente de difusão. Esta é a segunda relação entre o número de Avogadro e o raio das partículas.

Agora mostraremos, com algumas adaptações, a dedução que Einstein fez da equação de difusão, que tem implicações para a determinação experimental do coeficiente de difusão e, portanto, do raio das partículas do soluto e do número de Avogadro. Einstein considerou que tanto os movimentos executados pelas várias partículas do soluto quanto os movimentos da mesma partícula em intervalos de tempo diferentes eram independentes. Sendo assim, definiu uma

probabilidade  $p_\tau(y)dy$  de que uma partícula da suspensão sofresse um deslocamento  $y$  num intervalo de tempo pequeno  $\tau$ . Assumiui também que a função  $p_\tau(y)$  só diferia de zero para pequenos valores de  $y$  e que satisfazia às condições:

$$p_\tau(y) = p_\tau(-y) \quad (2.10)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} p_\tau(y)dy = 1. \quad (2.11)$$

Definiu  $n(x, t)$  como o número de partículas por unidade de volume no instante de tempo  $t$  e impôs que  $n(x, t)$  obedecesse à condição inicial,

$$n(x, t = 0) = N_0\delta(x) \quad (2.12)$$

onde  $N_0$  era o número total de partículas do soluto.

Einstein formulou a seguinte equação, precursora das relações de Chapman-Kolmogorov, que relaciona a variação temporal da função  $n(x, t)$  com sua distribuição espacial:

$$n(x, t + \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} n(x + y, t)p_\tau(y)dy. \quad (2.13)$$

$\tau$  e  $y$  são pequenos o suficiente de modo que podemos expandir as expressões abaixo

$$n(x, t + \tau) = n(x, t) + \frac{\partial n}{\partial t}\tau + \dots \quad (2.14)$$

e

$$n(x + y, t) = n(x, t) + \frac{\partial n}{\partial x}y + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 n}{\partial x^2}y^2 + \dots \quad (2.15)$$

Usando estas expansões na equação (2.13), e as propriedades de

$p_\tau(y)$  obtemos a equação da difusão,

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \quad (2.16)$$

com o coeficiente de difusão dado por

$$D = \frac{1}{2\tau} \int_{-\infty}^{+\infty} y^2 p_\tau(y) dy. \quad (2.17)$$

Portanto, o desvio quadrático médio dos deslocamentos  $\langle y^2 \rangle$  é

$$\langle y^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} y^2 p_\tau(y) dy = 2\tau D. \quad (2.18)$$

Deste modo temos que o desvio quadrático médio é linearmente proporcional ao tempo com uma constante de proporcionalidade  $2D$ . A equação anterior é uma primeira formulação do teorema de flutuação-dissipação.

A solução da equação (2.16) é dada por

$$n(x, t) = \frac{N_0}{(4\pi Dt)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (2.19)$$

que é uma gaussiana com média  $\langle x(t) \rangle$  nula e variância  $\langle x^2(t) \rangle = 2Dt$ . Chegamos dessa maneira na famosa expressão de Einstein

$$\langle x^2(t) \rangle = 2Dt = \frac{RT}{3\pi\nu a N_A} t \quad (2.20)$$

que permite uma determinação experimental do coeficiente de difusão por meio da mensuração de  $\langle x^2(t) \rangle$ . Devemos estar atentos ao fato de que o coeficiente de difusão obtido por Einstein só é estritamente válido para situações de equilíbrio termodinâmico.



### 2.3 Langevin e o movimento browniano

Na época de Paul Langevin, físico contemporâneo de Einstein, várias teorias já haviam determinado que o coeficiente de difusão deveria ser da forma:

$$D = \frac{K_B T}{\zeta} \Upsilon. \quad (2.21)$$

sendo  $\zeta$  o coeficiente de atrito viscoso. Para Einstein  $\Upsilon = 1$  e para Sutherland [18], por exemplo,  $\Upsilon = \frac{1+3\nu/\mu a}{1+2\nu/\mu a}$ , sendo  $a$  o raio da partícula,  $\nu$  a viscosidade e  $\mu$  o coeficiente de atrito dinâmico. Passaremos agora à discussão de como Paul Langevin atacou o problema e determinou que  $\Upsilon = 1$ .

Langevin utilizou diretamente a segunda lei de Newton em uma partícula de massa  $m$  que se move em um fluido. A equação de Langevin possui a seguinte forma

$$\frac{mdv(t)}{dt} = -\zeta v(t) + F_a(t) \quad (2.22)$$

ou

$$\frac{dv(t)}{dt} = -\gamma v(t) + \frac{F_a(t)}{m}, \quad (2.23)$$

sendo  $\zeta$  o coeficiente de atrito viscoso,  $m$  a massa da partícula,  $\gamma$  a razão  $\frac{\zeta}{m}$ ,  $v(t)$  a velocidade da partícula e  $F_a(t)$  a força aleatória. O primeiro termo do lado direito da equação (2.23) representa a força de atrito viscoso exercida pelo fluido sobre a partícula. O fluido também exerce uma força aleatória  $F_a(t)$  que possui a mesma origem que a força viscosa. Ambas são provenientes das colisões que ocorrem entre as moléculas do fluido e a partícula browniana. A força viscosa é responsável por levar o sistema para o equilíbrio e é um termo que dissipa a energia da partícula. Já a força aleatória gera flutuações na energia da partícula. A variável aleatória  $F_a(t)$

satisfaz às seguintes condições:

1 -  $F_a(t)$  tem uma densidade de probabilidade gaussiana e sua média deve ser nula.

2 - A correlação temporal da força aleatória obedece à famosa relação de flutuação-dissipação que relaciona as duas forças mencionadas anteriormente:

$$\langle F_a(t_1)F_a(t_2) \rangle = \sigma \delta(t_1 - t_2), \quad (2.24)$$

onde  $\sigma$  é uma constante que depende de  $\gamma$ , caracterizando um processo estritamente markoviano, ou seja, a força num instante não é influenciada pelos valores das forças nos instantes anteriores. Matematicamente este fato é representado pela função delta de Dirac  $\delta(t_1 - t_2)$  que só não se anula quando  $t_1 = t_2$ .

Podemos resolver (2.23) pelo método da transformada de Laplace,

$$\mathcal{L}\{f(t)\} = \tilde{f}(s) = \int_0^\infty e^{-zt} f(t) dt \quad (2.25)$$

e três propriedades das transformadas,

$$1) \mathcal{L}\left\{\frac{df(t)}{dt}\right\} = s\tilde{f}(s) - f(0); \quad (2.26)$$

$$2) \mathcal{L}\left\{\int_0^t f(t')g(t-t')dt'\right\} = \tilde{f}(s)\tilde{g}(s); \quad (2.27)$$

$$3) \mathcal{L}\{e^{-\gamma t}\} = \frac{1}{s + \gamma}. \quad (2.28)$$

Aplicando a transformada de Laplace na equação de Langevin, eq. (2.23), e utilizando as propriedades acima, ficamos com

$$\tilde{v}(z) = \frac{v(0)}{(z + \gamma)} + \frac{1}{(z + \gamma)} \frac{\tilde{F}_a(z)}{m}. \quad (2.29)$$

Realizando a transformada de Laplace inversa, e utilizando as pro-

priedades acima, chegamos à expressão

$$v(t) = v(0)e^{-\gamma t} + \frac{e^{-\gamma t}}{m} \int_0^t e^{\gamma t_1} F_a(t_1) dt_1 \quad (2.30)$$

onde  $\gamma$  é o coeficiente de atrito viscoso dividido pela massa da partícula. Podemos obter também a expressão para as posições das partículas brownianas mediante transformadas de Laplace. Neste caso reescrevemos a equação de Langevin (2.23) na forma

$$\frac{d^2 x(t)}{dt^2} = -\gamma \frac{dx(t)}{dt} + \frac{F_a(t)}{m} \quad (2.31)$$

e utilizamos, além das três propriedades citadas mais três

$$4) \mathcal{L} \left\{ \frac{d^2 f(t)}{dt^2} \right\} = s^2 \tilde{f}(s) - sf(0) - \frac{df(0)}{dt}; \quad (2.32)$$

$$5) \mathcal{L} \left\{ \frac{1 - e^{-\gamma t}}{\gamma} \right\} = \frac{1}{s^2 + s\gamma}; \quad (2.33)$$

$$6) \mathcal{L} \left\{ \frac{1}{s} \right\} = 1. \quad (2.34)$$

Aplicando as transformadas obtemos

$$s^2 \tilde{x}(s) - sx(0) - \frac{dx(0)}{dt} = -\gamma (s\tilde{x}(s) - x(0)) + \frac{\tilde{F}_a(s)}{m} \quad (2.35)$$

e simplificando chegamos em

$$\tilde{x}(s) = \frac{x(0)}{s} + \frac{v(0)}{s^2 + s\gamma} + \frac{\tilde{F}_a(s)}{m} \frac{1}{s^2 + s\gamma}. \quad (2.36)$$

Aplicando as transformadas inversas de Laplace na equação anterior encontramos

$$x(t) = x(0) + \frac{v(0)}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) + \frac{1}{\gamma m} \int_0^t F_a(t_1) (1 - e^{\gamma(t_1-t)}) dt_1. \quad (2.37)$$

Tomando-se a média de ensemble das velocidades (2.30) e das posições (2.37) temos

$$\langle v(t) \rangle = \langle v(0) \rangle e^{-\gamma t} \quad (2.38)$$

$$\langle x(t) \rangle = \langle x(0) \rangle + \frac{\langle v(0) \rangle}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) \quad (2.39)$$

pois a força aleatória  $F_a(t)$  possui média nula.

Para determinar o valor da constante  $\sigma$  no teorema de flutuação-dissipação (2.24) devemos encontrar a relação entre as velocidades de uma partícula em dois instantes. Considerando a equação (2.30) para dois instantes  $t_1$  e  $t_2$  e tomando-se a média de ensemble obtemos:

$$\begin{aligned} \langle v(t_1)v(t_2) \rangle &= \langle v(0)^2 \rangle e^{-\gamma(t_1+t_2)} + \\ &\frac{e^{-\gamma(t_1+t_2)}}{m^2} \int_0^{t_1} \int_0^{t_2} e^{\gamma(t_3+t_4)} \langle F_a(t_3) F_a(t_4) \rangle dt_3 dt_4 \end{aligned} \quad (2.40)$$

ou devido ao teorema de flutuação-dissipação (2.24) encontramos

$$\begin{aligned} \langle v(t_1)v(t_2) \rangle &= \langle v(0)^2 \rangle e^{-\gamma(t_1+t_2)} + \\ &\frac{e^{-\gamma(t_1+t_2)} \sigma}{m^2} \int_0^{t_1} \int_0^{t_2} e^{\gamma(t_3+t_4)} \delta(t_3 - t_4) dt_3 dt_4. \end{aligned} \quad (2.41)$$

Devemos ser cuidadosos ao fazermos a integral da equação anterior (2.41). Devemos considerar os dois casos  $t_1 \geq t_2$  e  $t_2 > t_1$ . Levando os dois casos em consideração podemos sintetizar o resultado usando a função módulo

$$\langle v(t_1)v(t_2) \rangle = \langle v(0)^2 \rangle e^{-\gamma(t_1+t_2)} + \frac{\sigma}{2\gamma m^2} (e^{-\gamma|t_1-t_2|} - e^{-\gamma(t_1+t_2)}). \quad (2.42)$$

Por causa do teorema da equipartição da energia temos que  $\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2} m \langle v^2(t) \rangle = \frac{1}{2} K_B T$  portanto, fazendo  $t_1 = t_2 = t$  na relação (2.42)

encontramos,

$$\sigma = 2m\gamma K_B T \quad (2.43)$$

onde  $K_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura do sistema. Deste modo podemos escrever a equação (2.24) como:

$$\langle F_a(t_1)F_a(t_2) \rangle = 2m\gamma K_B T \delta(t_1 - t_2) \quad (2.44)$$

que é a forma final para o teorema flutuação-dissipação. A teoria de Langevin nos possibilita encontrar, também, o coeficiente de difusão. Começamos desenvolvendo a expressão abaixo:

$$\begin{aligned} \langle x^2(t) \rangle &= \left\langle \left( x(0) + \int_0^t v(t_1) dt_1 \right)^2 \right\rangle = \\ &\langle x(0)^2 \rangle + 2 \int_0^t \langle x(0)v(t_1) \rangle dt_1 + \int_0^t \int_0^t \langle v(t_1)v(t_2) \rangle dt_1 dt_2. \end{aligned} \quad (2.45)$$

Considerando que  $x(0)$  e as velocidades  $v(t_1)$  são descorrelacionadas  $\langle x(0)v(t_1) \rangle = \langle x(0) \rangle \langle v(t_1) \rangle$ , usando a expressão (2.38), a (2.42) e fazendo as integrações obtemos

$$\begin{aligned} \langle x^2(t) \rangle &= \langle x(0)^2 \rangle + \frac{2\langle x(0) \rangle \langle v(0) \rangle}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) + \frac{\langle v(0)^2 \rangle}{\gamma^2} (1 - e^{-\gamma t})^2 + \\ &\frac{K_B T}{m\gamma^2} (2\gamma t - 3 + 4e^{-\gamma t} - e^{-2\gamma t}). \end{aligned} \quad (2.46)$$

Elevando-se ao quadrado a equação (2.39) chegamos em

$$\langle x(t) \rangle^2 = \langle x(0) \rangle^2 + \frac{2\langle x(0) \rangle \langle v(0) \rangle}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) + \frac{\langle v(0) \rangle^2}{\gamma^2} (1 - e^{-\gamma t})^2. \quad (2.47)$$

Deste modo a variância é

$$\begin{aligned} \langle (x(t) - \langle x(t) \rangle)^2 \rangle &= \langle x^2(t) \rangle - \langle x(t) \rangle^2 = \langle (x(0) - \langle x(0) \rangle)^2 \rangle \\ &+ \frac{\langle (v(0) - \langle v(0) \rangle)^2 \rangle}{\gamma^2} (1 - e^{-\gamma t})^2 \frac{K_B T}{m\gamma^2} (2\gamma t - 3 + 4e^{-\gamma t} - e^{-2\gamma t}). \end{aligned} \quad (2.48)$$

O coeficiente de difusão é definido como sendo a variância dividida por  $2t$ . Mais especificamente quando  $t$  tende ao infinito. O coeficiente de difusão é

$$\begin{aligned} D(t) &= \frac{\langle x^2(t) \rangle - \langle x(t) \rangle^2}{2t} = \frac{\langle (x(0) - \langle x(0) \rangle)^2 \rangle}{2t} \\ &+ \frac{\langle (v(0) - \langle v(0) \rangle)^2 \rangle}{2t\gamma^2} (1 - e^{-\gamma t})^2 \\ &+ \frac{K_B T}{2tm\gamma^2} (2\gamma t - 3 + 4e^{-\gamma t} - e^{-2\gamma t}). \end{aligned} \quad (2.49)$$

Tomando-se o limite  $t \rightarrow \infty$ , temos que o termo dominante é  $D = \frac{K_B T}{m\gamma}$ . Se assumirmos que o coeficiente de atrito viscoso é o de Stokes  $\zeta = 6\pi\nu a = m\gamma$ , encontramos o coeficiente de difusão de Einstein  $D = \frac{K_B T}{6\pi\nu a} = \frac{RT}{6\pi\nu a N_A}$ . O trabalho de Langevin foi crucial para consolidar trabalhos anteriores de Einstein sobre o movimento browniano e para estabelecer a validade das ideias atomistas.

## 3. MOTORES BROWNIANOS

### 3.1 Introdução

Motores brownianos são sistemas mesoscópicos, ou seja, sistemas que se situam entre o microscópico e o macroscópico, que, devido ao seu tamanho, operam em meios onde as flutuações térmicas desempenham um papel importante. O seu funcionamento aproveita as flutuações térmicas de maneira construtiva, ou seja, parte do deslocamento destes motores é realizado por um processo difusivo. A ideia de aproveitar a energia térmica para gerar trabalho útil está relacionada com a concepção de um moto-contínuo e com as leis da termodinâmica. Se fosse possível reaproveitar toda a energia térmica de um determinado meio, poderíamos criar um motor browniano retificador, que usaria a energia térmica gerada por ele próprio e pelo ambiente para se movimentar. No entanto, isto viola a segunda lei da termodinâmica que, em uma de suas formulações, nos diz que nenhum processo pode converter todo o calor recebido em trabalho útil. A proibição imposta pela segunda lei fica clara quando estudamos um modelo de motor browniano proposto por Feynman nas suas famosas “The Feynman Lectures on Physics” [22]. Feynman descreve um motor microscópico que é constituído por um eixo. Numa extremidade há um conjunto de pás e no outro, uma catraca e uma lingueta como mostra a figura 3.1. A catraca e a lingueta ficam submetidas a uma temperatura  $T_2$  e as pás a uma temperatura  $T_1$ .

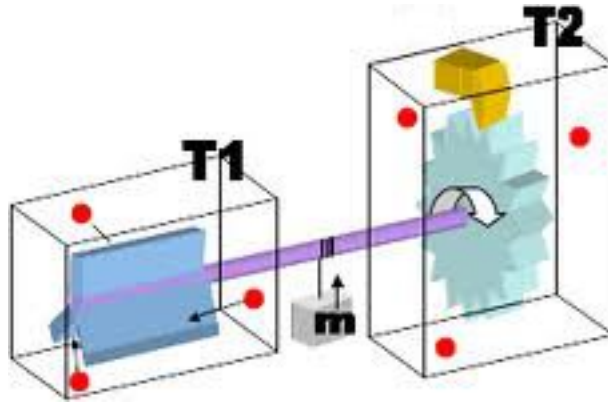


Fig. 3.1: Motor de Feynman

O funcionamento do motor está escrito a seguir: as pás do (lado esquerdo da figura 3.1) sofrem o impacto de milhares de moléculas fazendo com que o eixo tenda a girar nas duas direções. Contudo, a lingueta e a catraca têm a função de bloquear o movimento na direção anti-horária. Feynman demonstra que, quando  $T_1 = T_2$ , não ocorre o deslocamento líquido do peso que fica pendurado no centro do eixo. Isto acontece porque a lingueta salta, devido ao impacto das moléculas do meio, permitindo, desta maneira, que a catraca gire nas duas direções. Isto quer dizer que, se este motor estiver situado em uma região com temperatura uniforme, não haverá deslocamento líquido. Assim, não é possível retificar as flutuações térmicas de um único banho térmico em equilíbrio. Se  $T_1$  for diferente de  $T_2$  o peso sofrerá um deslocamento. Neste caso, a taxa com a qual a lingueta se levanta é diferente da taxa de impactos sofrida pelas pás e, portanto, ocorre o deslocamento.

Outros tipos de motores brownianos conseguem retificar as flutuações térmicas de um único banho térmico. Para isso necessitam de um fornecimento constante de energia que retira o sistema do estado de equilíbrio termodinâmico; desta maneira a segunda lei da termodinâmica não é violada. Esta energia, em geral, é proveniente



de campos elétricos, campos magnéticos ou de reações químicas. No caso específico dos motores brownianos moleculares e naturais, a energia geralmente provém da hidrólise do ATP (Trifosfato de adenosina). Os motores moleculares são, como o próprio nome diz, moléculas que desempenham diversas funções no organismo, tais como: transporte de organelas, transporte ativo intracelular de substâncias ( [7] , [23] ), divisão celular ( [8] , [24] ) e contração muscular [25]-[21].

Dois ingredientes essenciais que definem os motores brownianos são a assimetria espacial, geralmente representada por um potencial periódico e assimétrico, e a presença de flutuações térmicas. As flutuações térmicas geram um processo difusivo. Por isso os motores brownianos são usualmente descritos por equações de Langevin ou mediante equações de Fokker-Planck.

### 3.2 Motor liga-desliga sem memória

O primeiro motor que apresentaremos é o motor liga-desliga sem memória. É um modelo de motor browniano muito utilizado para descrever motores moleculares. A ideia central do funcionamento do motor liga-desliga, quando ligado, é a de prender as partículas carregadas no fundo de poços de potenciais periódicos. Se o potencial é desligado, as partículas se deslocam por um processo de difusão. Quando o potencial é novamente ligado, as partículas tendem a migrar para o fundo dos poços de potenciais. Esta dinâmica cíclica, unida com a assimetria do potencial, gera um comportamento coletivo em que as partículas seguem uma direção preferencial.

Para esta dinâmica do motor browniano, consideramos um potencial periódico com a forma exposta no gráfico 3.2. As partículas

são regidas pela seguinte equação de Langevin:

$$m\dot{v}(t) = -m\gamma v + F_a(t) - |F_{ext}| - \frac{\partial U(x)}{\partial x} f(t). \quad (3.1)$$

Perceba que a força externa não possui variação no tempo, somente uma força externa constante. Se não fosse pelo último termo do lado direito da equação, teríamos simplesmente uma dinâmica difusiva gaussiana com uma força resultante no sentido de  $F_{ext}$ . Esta força externa pode ser uma força elétrica ou a força da gravidade, por exemplo.

Surge uma questão: seria possível criar um mecanismo que fizesse a média das partículas seguirem o sentido desejado, inclusive o sentido contrário a  $F_{ext}$ ? Várias são as possibilidades para se conseguir este objetivo, e, no caso do motor liga-desliga, a ideia está na escolha do termo  $\frac{\partial U(x)}{\partial x} f(t)$ . O potencial  $U(x)$  possui um formato assimétrico e espacialmente periódico, ver figura 3.2. O termo  $f(t)$  assume apenas dois valores 1 e 0. Este termo fornece a periodicidade temporal de ligar e desligar o potencial.

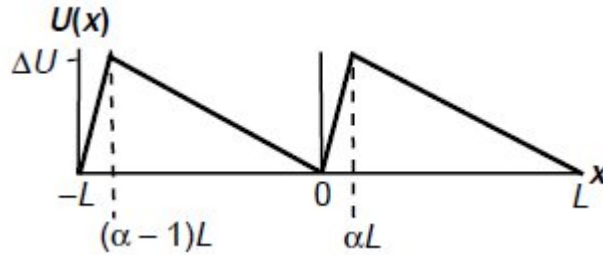


Fig. 3.2: Gráfico do potencial periódico de período  $L$  e assimetria  $\alpha$ .  $\Delta U$  representa a altura da barreira.

O funcionamento deste motor browniano segue basicamente três etapas que se repetem, ver figura 3.3:

1. No intervalo de tempo  $\Delta t_l$ , em que o potencial permanece ligado, as partículas são mantidas presas no primeiro poço de

potencial;

2. No intervalo de tempo  $\Delta t_d$ , em que o potencial permanece desligado, as partículas se difundem com uma densidade de probabilidade gaussiana de média nula.
3. Quando o potencial é novamente ligado para mais um intervalo de tempo  $\Delta t_l$ , ocorre que, devido à difusão das partículas no período desligado, uma grande parte das partículas é capturada nos poços de potencial seguintes; outra parte se mantém no mesmo poço e uma pequena parte recua para os poços anteriores. Em média, as partículas, devido à assimetria do potencial, se deslocam preferencialmente em um determinado sentido; no caso do potencial da figura 3.2, é para a direita.

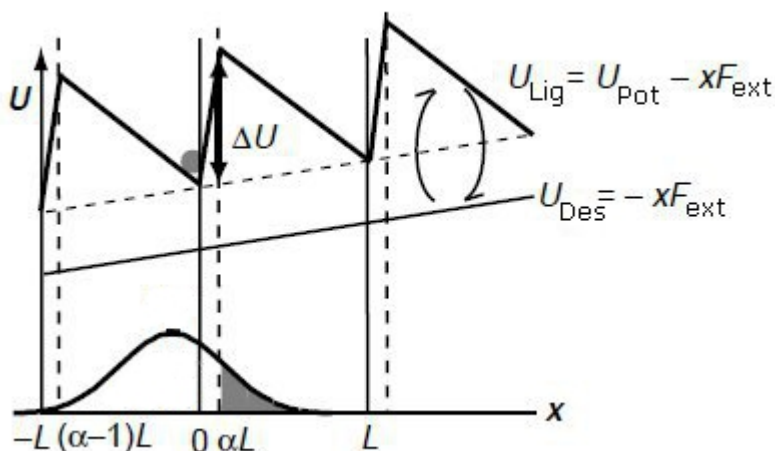


Fig. 3.3: Funcionamento do motor liga/desliga

Na figura anterior (3.3)  $U_{Lig}$  representa o potencial ligado. Ele é composto pela energia do potencial dente de serra acrescida da energia relativa à força externa. Lembremos que a força externa é negativa  $F_{ext} = -|F_{ext}|$ .  $U_{Des}$  representa o estado no qual o potencial

dente de serra está desligado, só restando, assim, a energia potencial devida à força externa.

Vamos a partir de agora estudar em maiores detalhes o funcionamento do motor liga-desliga tendo como referência a figura 3.3. Inicialmente, supomos que o potencial esteja *ligado* e que todas as partículas estejam na posição  $x = 0$ , desconsiderando-se a pequena variância na posição. Supomos também que elas possuem uma velocidade média nula. Está última suposição é satisfeita se o tempo durante o qual o potencial ficar ligado for suficiente para que as partículas sejam regidas pela distribuição de Boltzmann. Posteriormente, *desliga-se* o potencial por um tempo  $\Delta t_d$  e as partículas difundem-se com uma distribuição gaussiana até *ligarmos* novamente o potencial durante um tempo  $\Delta t_l$ . Assumimos que as partículas atingem suas novas posições e que todo o processo passa a se repetir para cada poço considerado.

### 3.2.1 Análise matemática do motor liga-desliga

Começaremos nesta subseção a expor a análise matemática do processo. Ainda valendo-nos da figura 3.3, definamos, em primeiro lugar, as grandezas:

1-  $F_{Pot}$  é a força exercida pelo potencial e pode assumir dois valores  $F_{Pot}^e$  ou  $F_{Pot}^d$ ;

2 -  $F_{Pot}^d$  ( $F_{Pot}$  para a direita) é a força constante que atua quando as partículas se situam no intervalo  $((\alpha - 1)L, 0)$  ou nos seus equivalentes dos outros poços de potencial;

3 -  $F_{Pot}^e$  ( $F_{Pot}$  para a esquerda) é a força constante que atua quando as partículas se situam no intervalo  $(0, \alpha L)$  ou nos seus equivalentes dos outros poços de potencial;

4 -  $F_{ext}$  é a força externa exercida sobre as partículas, que atua mesmo quando o potencial está desligado.

Para entender o funcionamento do motor browniano é essencial

obtermos as probabilidades com as quais as partículas atingem os poços de potencial durante o processo difusivo, quando o potencial está desligado. A fim de calcularmos estas probabilidades devemos conhecer a densidade de probabilidade para as posições das partículas.

Quando o potencial é desligado, supomos que as partículas se encontram no fundo do poço de potencial. Em seguida, as partículas se difundem e o movimento de cada partícula é descrito pela equação de Langevin. A força aleatória da equação de Langevin é regida por um processo gaussiano e, em consequência, a distribuição de probabilidade das posições das partículas também é gaussiana, uma vez que as posições dependem de uma integral da força aleatória gaussiana.

Focaremos a partir do momento em que o potencial é desligado. A equação (3.1) é uma equação de Langevin. Por isso podemos utilizar os resultados da seção 2.2 e o fato de que a distribuição de probabilidade para as posições é gaussiana. Obtém-se a seguinte função de distribuição:

$$p(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D(t)t}} \exp \left[ -\frac{(x - \langle x(t) \rangle)^2}{4D(t)t} \right]. \quad (3.2)$$

Podemos incluir na equação anterior a solução para o valor médio da posição  $\langle x(t) \rangle$ . Este valor já foi encontrado na seção 2.2, para o caso em que não havia força externa - equação (2.39). No presente caso, utilizaremos a solução para o valor médio da posição. Ele pode ser obtido mediante transformadas de Laplace, da equação (3.1). Neste caso, temos um termo extra devido à força externa que não é nula:

$$\langle x(t) \rangle = \langle x(0) \rangle + \frac{\langle v(0) \rangle (1 - e^{-\gamma t})}{\gamma} - \frac{|F_{ext}|}{m\gamma} \int_0^t (1 - e^{-\gamma(t-t_1)}) dt_1. \quad (3.3)$$

Para cada poço de potencial considerado podemos assumir, com um bom grau de aproximação, que a velocidade média inicial e a posição média inicial são nulas. Temos efetuando a substituição da equação (3.3) em (3.2)

$$p(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D(t)t}} \exp \left\{ -\frac{\left[ x + \frac{|F_{ext}|}{m\gamma} \int_0^t (1 - e^{-\gamma(t-t_1)}) dt_1 \right]^2}{4D(t)t} \right\}. \quad (3.4)$$

sendo

$$D(t) = \langle x^2(t) \rangle - \langle x(t) \rangle^2 = \frac{\langle (x(0) - \langle x(0) \rangle)^2 \rangle}{2t} + \frac{\langle (v(0) - \langle v(0) \rangle)^2 \rangle}{2t\gamma^2} (1 - e^{-\gamma t})^2 + \frac{K_B T}{2tm\gamma^2} (2\gamma t - 3 + 4e^{-\gamma t} - e^{-2\gamma t}). \quad (3.5)$$

o coeficiente de difusão que foi deduzido na seção 2.2 - equação (2.49)

De posse da equação (3.4), podemos encontrar as probabilidades das partículas alcançarem os diferentes poços de potencial. Para isso integramos a densidade de probabilidade em cada poço. No poço definido como o inicial, temos que (veja figura 3.3)

$$P_0(t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D(t)t}} \int_{(\alpha-1)L}^{\alpha L} \exp \left[ -\frac{\left( x + \frac{|F_{ext}|t}{m\gamma} + \frac{|F_{ext}|}{m\gamma^2} (e^{-\gamma t} - 1) \right)^2}{4D(t)t} \right] dx \quad (3.6)$$

enquanto que para o poço  $i$  ficaremos com a seguinte distribuição de probabilidade:

$$P_i(t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D(t)t}} \int_{(\alpha-1+i)L}^{(\alpha+i)L} \exp \left[ -\frac{\left( x + \frac{|F_{ext}|t}{m\gamma} + \frac{|F_{ext}|}{m\gamma^2} (e^{-\gamma t} - 1) \right)^2}{4D(t)t} \right] dx \quad (3.7)$$

Observe que os limites de integração determinam para qual poço a probabilidade está sendo calculada, ver figuras 3.2 e 3.3.

*Maneira alternativa de apresentar a probabilidade  $P_i(t)$*

Como utilizamos programas em fortran para efetuarmos os cálculos da presente tese, é útil reescrever a probabilidade (3.7) para que possamos utilizar a função erro que é uma função intrínseca da linguagem fortran. A função erro é definida da seguinte maneira:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt. \quad (3.8)$$

Reescrevendo a probabilidade (3.7) de cada poço, usando a função erro, encontramos:

$$P_i(t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D(t)t}} \int_{(\alpha-1+i)L}^{(\alpha+i)L} \exp \left[ -\frac{(x - \langle x(t) \rangle)^2}{4D(t)t} \right] \quad (3.9)$$

ou seja

$$\begin{aligned} P_i(t) = & \frac{1}{2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{(\alpha+i)L} \frac{1}{\sqrt{4D(t)t}} \exp \left[ -\left( \frac{x - \langle x(t) \rangle}{\sqrt{4D(t)t}} \right)^2 \right] dx \\ & - \frac{1}{2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{(\alpha-1+i)L} \frac{1}{\sqrt{4D(t)t}} \exp \left[ -\left( \frac{x - \langle x(t) \rangle}{\sqrt{4D(t)t}} \right)^2 \right] dx \end{aligned} \quad (3.10)$$

portanto fazendo a substituição  $y = \frac{x - \langle x(t) \rangle}{\sqrt{4D(t)t}}$  chegamos em

$$\begin{aligned} P_i(t) = & \frac{1}{2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{(\alpha+i)L - \langle x(t) \rangle}{\sqrt{4D(t)t}}} \exp(-y^2) dy \\ & - \frac{1}{2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{(\alpha-1+i)L - \langle x(t) \rangle}{\sqrt{4D(t)t}}} \exp(-y^2) dy \end{aligned} \quad (3.11)$$

e finalmente

$$P_i(\Delta t_d) = \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left[ \frac{(\alpha + i)L - \langle x(\Delta t_d) \rangle}{\sqrt{4D(\Delta t_d)\Delta t_d}} \right] - \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left[ \frac{(\alpha - 1 + i)L - \langle x(\Delta t_d) \rangle}{\sqrt{4D(\Delta t_d)\Delta t_d}} \right]. \quad (3.12)$$

Tendo a expressão (3.12) para as probabilidades, não precisamos desenvolver uma rotina de integração numérica para a linguagem fortran.

### 3.2.2 Número médio de passos e velocidade média das partículas

Nesta e nas próximas seções descreveremos algumas grandezas de interesse de um motor liga-desliga. Iniciaremos esta seção calculando o número médio de passos  $\langle R \rangle$  dados por uma partícula típica em um ciclo de tempo múltiplo de  $\Delta t_d + \Delta t_l$  (tempo desligado mais tempo ligado). Cada passo é definido como um poço de potencial. Dessa forma deslocar dois passos significa ir do poço  $i$  até o poço  $i + 2$ . Assim, o número médio de passos corresponde, em cada ciclo, ao valor médio de poços.

Para calcularmos o valor de  $\langle R \rangle$  consideremos que  $t = 0$  é o momento inicial. Após um intervalo temporal  $\Delta t_d$  durante o qual o potencial fica desligado ligamos o potencial. O potencial permanece ligado durante um intervalo  $\Delta t_l$  e o ciclo é finalizado no instante  $t = \Delta t_d + \Delta t_l$ . Vamos assumir que as partículas não estejam próximas das bordas e que o tempo  $\Delta t_l$  seja suficiente para que as partículas alcancem os fundos dos poços de potencial. Considerando-se que o potencial possui  $2n + 1$  poços, temos que  $\langle R \rangle$  será

$$\langle R \rangle = N \sum_{i=-n}^{i=n} iP_i(\Delta t_d) \quad (3.13)$$

onde  $P_i(\Delta t_d)$ , denota a probabilidade de a partícula se encontrar no



poço de potencial  $[(\alpha-1+i)L, (\alpha+i)L]$  após o tempo  $\Delta t_d$ ;  $i$  é a localização do poço; e  $N$  é a constante que normaliza as probabilidades.  $N$  é dada por

$$N = \frac{1}{\sum_{i=-n}^{i=n} P_i(\Delta t_d)}. \quad (3.14)$$

Utilizando a equação (3.7), temos que a equação (3.13) pode ser escrita como

$$\begin{aligned} \langle R \rangle = N \sum_{i=-n}^{i=n} i \frac{1}{\sqrt{4\pi D(\Delta t_d)\Delta t_d}} \times \\ \int_{(\alpha-1+i)L}^{(\alpha+i)L} \exp \left[ -\frac{\left( x + \frac{|F_{ext}|\Delta t_d}{m\gamma} + \frac{|F_{ext}|}{m\gamma^2}(e^{-\gamma\Delta t_d} - 1) \right)^2}{4D(\Delta t_d)\Delta t_d} \right] dx. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Repare que  $\langle R \rangle$  informa, quantos poços de potencial a partícula se desloca, em média, em cada ciclo.

Tendo calculado  $\langle R \rangle$ , podemos encontrar também a velocidade média de uma partícula típica. A velocidade média é obtida quando multiplicamos o número médio de passos vezes a distância entre os poços divididos pelo tempo de um ciclo do motor liga-desliga:

$$\langle v \rangle = \frac{\langle R \rangle L}{\Delta t_d + \Delta t_l}. \quad (3.16)$$

### 3.2.3 Força para interromper o funcionamento de um motor browniano para um determinado tempo de desligamento $(\Delta t_d)$

Existe uma determinada força externa que faz com que o motor liga-desliga pare. Se for aplicada uma força maior do que esta, o motor passa a se deslocar contrariamente ao sentido usual.

Para calcularmos esta força basta identificar a força que faz com que o número médio de passos seja nulo, i.e.,  $\langle R \rangle = 0$ . Isso ocorre quando a probabilidade de uma determinada partícula de se deslocar para frente é a mesma de se deslocar para trás. Assumindo sem perda de generalidade que o poço considerado seja a origem devemos ter a igualdade das seguintes somas:

$$\sum_{i=-n}^{i=0} |i|P_i(\Delta t_d) = \sum_{i=0}^{i=n} iP_i(\Delta t_d) \Rightarrow \langle R \rangle = 0. \quad (3.17)$$

Para que a igualdade acima seja satisfeita basta que as probabilidades  $P_{-i}(\Delta t_d)$  e  $P_i(\Delta t_d)$  sejam iguais para cada valor de  $i$ . Uma maneira simples de estabelecer isso é reescrever (3.9), usando a substituição  $z = x - \langle x(\Delta t_d) \rangle - iL$

$$P_i(\Delta t_d) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D(\Delta t_d)\Delta t_d}} \exp\left(-\frac{i^2 L^2}{4D(\Delta t_d)\Delta t_d}\right) \times \int_{z=(\alpha-1)L-\langle x(\Delta t_d) \rangle}^{z=\alpha L-\langle x(\Delta t_d) \rangle} \exp\left(-\frac{z^2}{4D(\Delta t_d)\Delta t_d}\right) \exp\left(-\frac{ziL}{2D(\Delta t_d)\Delta t_d}\right) dz. \quad (3.18)$$

Como desejamos a igualdade  $P_{-i}(\Delta t_d) = P_i(\Delta t_d)$  devemos exigir que a equação abaixo seja nula:

$$P_i(\Delta t_d) - P_{-i}(\Delta t_d) = \frac{2}{\sqrt{4\pi D(\Delta t_d)\Delta t_d}} \exp\left(-\frac{i^2 L^2}{4D(\Delta t_d)\Delta t_d}\right) \times \int_{z=\alpha L-\langle x(\Delta t_d) \rangle}^{z=(\alpha-1)L-\langle x(\Delta t_d) \rangle} \exp\left(-\frac{z^2}{4D(\Delta t_d)\Delta t_d}\right) \sinh\left(\frac{z|i|L}{2D(\Delta t_d)\Delta t_d}\right) dz. \quad (3.19)$$

onde utilizamos a relação  $\sinh(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$ . Como podemos anular

a equação acima (3.19)? Perceba que pelo fato de a função  $\sinh$  ser ímpar, basta que a integração seja simétrica com relação a origem, ou seja, basta que tenhamos a igualdade  $\langle x(\Delta t_d) \rangle - \alpha L = (\alpha - 1)L - \langle x(\Delta t_d) \rangle$  para os limites de integração. Conseqüentemente, para que o movimento pare, devemos ter

$$\langle x(\Delta t_d) \rangle = \alpha L - \frac{L}{2}. \quad (3.20)$$

$\langle x(t_d) \rangle$  é o valor médio da posição das partículas brownianas no final do período de desligamento  $\Delta t_d$ . De acordo com a equação (3.3):

$$\langle x(t) \rangle = \langle x(0) \rangle + \frac{\langle v(0) \rangle (1 - e^{-\gamma t})}{\gamma} - \frac{|F_{ext}|}{m\gamma^2} (\gamma t + e^{-\gamma t} - 1). \quad (3.21)$$

Portanto o valor médio  $x(t_d) = x(t_l + \Delta t_d)$  é dado pela expressão:

$$\begin{aligned} \langle x(t_l + \Delta t_d) \rangle &= \langle x(t_l) \rangle + \frac{\langle v(t_l) \rangle}{\gamma} (1 - e^{-\gamma \Delta t_d}) \\ &\quad - \frac{|F_{ext}|}{m\gamma^2} (\gamma \Delta t_d + e^{-\gamma \Delta t_d} - 1) = \alpha L - \frac{L}{2} \end{aligned} \quad (3.22)$$

onde  $\langle x(t_l) \rangle$  e  $\langle v(t_l) \rangle$  denotam a posição média e a velocidade média das partículas no fim de um período no qual o potencial estava ligado. O fim do período ligado corresponde ao início do período desligado e por causa disso  $\langle x(0) \rangle = \langle x(t_l) \rangle$  e  $\langle v(0) \rangle = \langle v(t_l) \rangle$ .

Como assumimos que o tempo ligado é suficiente para que as partículas se distribuam de acordo com a distribuição de Boltzmann temos que  $\langle v(t_l) \rangle = 0$ . Assumimos também que a barreira de potencial é alta o suficiente, de modo que as partículas possuam uma desprezível variância em suas posições logo  $\langle x(t_l) \rangle = x(t_l) = 0$ . Usando estes dois fatos e isolando a força externa na equação (3.22) obtemos

$$F_{parar} = F_{ext} = \frac{m\gamma^2 L (\alpha - \frac{1}{2})}{\gamma \Delta t_d + e^{-\gamma \Delta t_d} - 1}. \quad (3.23)$$

ou seja, esta é a força necessária e suficiente para interromper o motor browniano liga-desliga. Observe que na expressão anterior não temos o módulo da força e sim a força incluindo o seu sinal.

Observe que, se o potencial for simétrico  $\alpha = 0.5$ , a força necessária para interromper o motor é nula. Isso quer dizer que, nesse caso, não ocorre deslocamento de partículas devido ao potencial.

### 3.2.4 Tempo mínimo que o potencial deve ficar ligado ( $\Delta t_l^{min}$ )

O tempo  $\Delta t_l^{min}$  deve ser suficiente para que as partículas alcancem o fundo do poço de potencial. Estimemos o valor de  $\Delta t_l^{min}$ .

A distância máxima que a posição média das partículas tem que percorrer, quando o potencial está ligado, para chegar no fundo do poço de potencial, é  $(1 - \alpha)L$ , (ver figura 3.2). Enquanto as partículas estiverem percorrendo esta distância, estarão submetidas à diferença entre a força que atua para a direita e a força externa,  $|F_{pot}^d| - |F_{ext}|$ .

A equação que rege este movimento é a solução da equação de Langevin para as posições durante o período ligado - ver (3.21):

$$\begin{aligned} \langle x(t_d + \Delta t_l) \rangle &= \langle x(t_d) \rangle + \langle v(t_d) \rangle \frac{(1 - e^{-\gamma \Delta t_l})}{\gamma} \\ &+ \frac{|F_{pot}^d| - |F_{ext}|}{m\gamma} \left( \Delta t_l - \frac{(1 - e^{-\gamma \Delta t_l})}{\gamma} \right). \end{aligned} \quad (3.24)$$

Então queremos o tempo mínimo  $\Delta t_l^{min}$  tal que a posição média inicial seja  $\langle x(t_d) \rangle = (\alpha - 1)L$  e a posição média final seja  $\langle x(t_d + \Delta t_l) \rangle \geq 0$ . Substituímos estes valores na equação acima e chegamos

na desigualdade

$$(1 - \alpha)L \leq \langle v(t_d) \rangle \frac{(1 - e^{-\gamma \Delta t_l^{min}})}{\gamma} + \frac{|F_{pot}^d| - |F_{ext}|}{m\gamma} \left( \Delta t_l^{min} - \frac{(1 - e^{-\gamma \Delta t_l^{min}})}{\gamma} \right). \quad (3.25)$$

Precisamos agora conhecer o valor de  $\langle v(t_d) \rangle$ . Usando a solução para as velocidades da equação de Langevin encontramos:

$$\langle v(t_d) \rangle = \langle v(t_l) \rangle e^{-\gamma \Delta t_d} - \frac{|F_{ext}|}{m} \int_0^{\Delta t_d} e^{-\gamma(\Delta t_d - t')} dt' \quad (3.26)$$

ou seja

$$\langle v(t_d) \rangle = -\frac{|F_{ext}|}{m} \int_0^{\Delta t_d} e^{-\gamma(\Delta t_d - t')} dt' \quad (3.27)$$

onde utilizamos o fato de que  $\langle v(t_l) \rangle = 0$ . Então o tempo  $\Delta t_l^{min}$  fica implicitamente determinado pela expressão:

$$(1 - \alpha)L \leq -\frac{|F_{ext}|}{m} \int_0^{\Delta t_d} e^{-\gamma(\Delta t_d - t')} dt' \frac{(1 - e^{-\gamma \Delta t_l^{min}})}{\gamma} + \frac{|F_{pot}^d| - |F_{ext}|}{m\gamma} \left( \Delta t_l^{min} - \frac{(1 - e^{-\gamma \Delta t_l^{min}})}{\gamma} \right). \quad (3.28)$$

ou resolvendo-se a integral temos

$$(1 - \alpha)L \leq -\frac{|F_{ext}|}{m} \frac{(1 - e^{-\gamma \Delta t_d})}{\gamma} \frac{(1 - e^{-\gamma \Delta t_l^{min}})}{\gamma} + \frac{|F_{pot}^d| - |F_{ext}|}{m\gamma} \left( \Delta t_l^{min} - \frac{(1 - e^{-\gamma \Delta t_l^{min}})}{\gamma} \right). \quad (3.29)$$

Podemos simplificar a expressão anterior (3.29) mediante algumas considerações. As exponenciais nesta expressão podem ser ex-

pandidas em séries de Taylor em torno de *zero* se seus expoentes forem próximos de *zero*. Podemos observar que os expoentes contêm o fator  $\gamma = \frac{\zeta}{m}$ . Tal fator só se aproxima de zero quando os tempos são comparáveis a  $\frac{1}{\gamma}$ . O tempo ligado  $\Delta t_l^{min}$ , deve ser suficiente para que o sistema entre no equilíbrio termodinâmico. O tempo característico com o qual a velocidade média das partículas tende à velocidade de equilíbrio pode ser usado como uma estimativa do tempo  $\Delta t_l^{min}$ . A equação que rege o decaimento da velocidade média é (2.38) que reproduzimos aqui

$$\langle v(t) \rangle = \langle v(0) \rangle e^{-\gamma t}. \quad (3.30)$$

Esta equação mostra que o sistema vai para o equilíbrio com o fator  $\gamma$ , que é igual a  $\frac{\zeta}{m}$ , sendo  $\zeta$  o coeficiente de atrito viscoso de Stokes e  $m$  a massa da partícula. O coeficiente de atrito viscoso de Stokes é dado pela relação

$$\zeta = 6\pi\nu r \quad (3.31)$$

onde  $\nu$  é a viscosidade do meio e  $r$  é o raio da partícula. Para a água, que é nosso meio de referência, a viscosidade vale  $\nu = 10^{-3}$ Pa.s. Desta maneira, pela relação (3.30), temos um tempo característico de decaimento da ordem de  $\frac{1}{\gamma}$  e, portanto, podemos expandir em série de Taylor a exponencial cujo expoente é  $-\gamma\Delta t_l^{min}$ :

$$(1 - \alpha)L \leq -\frac{|F_{ext}|}{m} \frac{(1 - e^{-\gamma\Delta t_d})}{\gamma} \Delta t_l^{min} + \frac{|F_{pot}^d| - |F_{ext}|}{m} \frac{\Delta t_l^{min^2}}{2}, \quad (3.32)$$

ou seja,

$$\left( \frac{|F_{pot}^d| - |F_{ext}|}{2m} \right) \Delta t_l^{min^2} - \left( \frac{|F_{ext}|(1 - e^{-\gamma\Delta t_d})}{\gamma m} \right) \Delta t_l^{min} + (\alpha - 1)L \geq 0. \quad (3.33)$$

Resolvendo a equação do segundo grau temos as raízes:

$$\Delta t_l^{min\pm} = \frac{|F_{ext}|(1 - e^{-\gamma\Delta t_d}) \pm \sqrt{|F_{ext}|^2(1 - e^{-\gamma\Delta t_d})^2 + 2\gamma^2(|F_{pot}^d| - |F_{ext}|)m(1 - \alpha)L}}{\gamma(|F_{pot}^d| - |F_{ext}|)}. \quad (3.34)$$

Como a parábola possui concavidade para cima e os tempos devem ser positivos temos que escolher o tempo  $\Delta t_l^{min}$  de modo que ele seja igual a  $\Delta t_l^{min+}$  para um determinado tempo  $\Delta t_d$ . Se quisermos, podemos escolher o maior tempo  $\Delta t_l^{min}$  que ocorre quando  $\Delta t_d$  tende ao infinito e ficamos com

$$\Delta t_l^{min} = \frac{|F_{ext}| + \sqrt{|F_{ext}|^2 + 2\gamma^2(|F_{pot}^d| - |F_{ext}|)m(1 - \alpha)L}}{\gamma(|F_{pot}^d| - |F_{ext}|)}. \quad (3.35)$$

Os tempos  $\Delta t_l$  devem ser maiores do que  $\Delta t_l^{min}$  para que sejam válidas as aproximações feitas com respeito ao motor browniano.

### 3.2.5 Eficiência

Nesta seção discutiremos sobre a eficiência de um motor liga-desliga. No entanto, inicialmente, abordaremos a eficiência do motor de Feynman, seguindo os argumentos de Feynman contidos no texto “The Feynman Lectures on Physics” [22]. Este exemplo é interessante pois nos permite definir a eficiência de forma geral e também fazer uma conexão com a eficiência de Carnot.

#### *Eficiência no motor de Feynman*

O motor de Feynman já foi mostrado na introdução deste capítulo e consiste em um eixo que possui uma catraca e uma lingueta numa extremidade e pás na outra. A lingueta possui uma mola que é

responsável por manter a catraca presa. A catraca e a lingueta ficam submetidas a um banho térmico com temperatura  $T_2$  e as pás ficam submetidas a um banho térmico com temperatura  $T_1$ . Veja a figura (3.4).

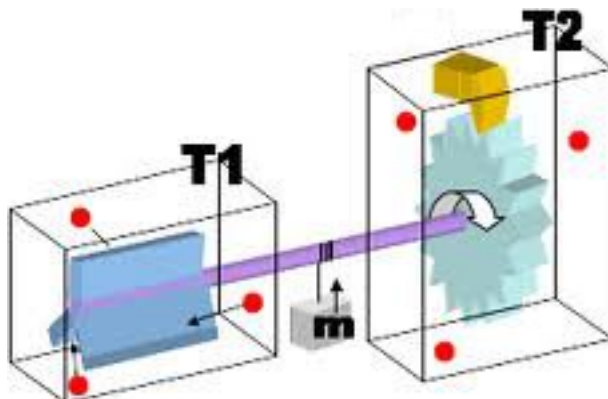


Fig. 3.4: Motor de Feynman

Usando a mesma notação que Feynman, vamos considerar que a energia necessária para levantar a lingueta é  $\epsilon$ , o ângulo deslocado pela catraca quando a lingueta muda de um dente para o dente seguinte é  $\theta$  e que o torque exercido pelo peso central - ver figura - é  $\kappa$ . Com essas definições podemos agora começar a estudar o comportamento do motor de Feynman. O eixo pode girar em duas direções: no sentido horário e no sentido anti-horário. Quando o motor está girando de um passo no sentido horário é necessário fornecer para ele a energia  $\epsilon$ , de modo a levantar a lingueta, mais  $\kappa\theta$  que é o trabalho feito contra o peso. Quando o motor gira no sentido anti-horário, o peso está abaixando e a energia necessária para abaixar o peso de um passo é  $\epsilon$ . A probabilidade, por segundo, de obter a energia para levantar o peso é proporcional ao fator da distribuição de Boltzmann  $Ce^{-\frac{\epsilon+\kappa\theta}{K_B T_1}}$ , onde  $C$  é a constante de proporcionalidade e  $K_B$  é a constante de Boltzmann. Já a probabilidade por segundo para abaixar o peso é  $Ce^{-\frac{\epsilon}{K_B T_2}}$ . No primeiro caso, a energia  $\epsilon + \kappa\theta$



é retirada das pás (e portanto do banho térmico com temperatura  $T_1$ ) e a energia  $\epsilon$  que foi absorvida pela mola é convertida em calor, aumentando a temperatura  $T_2$ . No segundo caso, a energia  $\epsilon$  é retirada do banho térmico com temperatura  $T_2$  e a energia fornecida ao banho térmico com temperatura  $T_1$  é  $\epsilon + \kappa\theta$ . A energia  $\epsilon$ , nesta última equação, é transferida para o banho térmico, à temperatura  $T_1$ , quando a mola da lingueta realiza trabalho contra a catraca, durante o seu movimento de descida contra o dente, cujo formato é de um plano inclinado. Quando a taxa  $Ce^{-\frac{\epsilon + \kappa\theta}{K_B T_1}}$  é maior do que  $e^{-\frac{\epsilon}{K_B T_2}}$ , o peso sobe e quando as taxas apresentam a relação inversa, o peso desce. Existe um peso tal que as duas taxas são iguais  $Ce^{-\frac{\epsilon + \kappa\theta}{K_B T_1}} = Ce^{-\frac{\epsilon}{K_B T_2}}$ ; nesta situação, o peso permanece em média parado. Se tomarmos um peso infinitesimalmente maior que o anterior, a segunda taxa prevalece, o peso desce, e a energia  $\epsilon + \kappa\theta$  é fornecida para o banho térmico à temperatura  $T_1$ . Se ocorrer o contrário, ou seja, se diminuirmos infinitesimalmente o peso ele se deslocará para cima. Neste último caso, a energia  $\epsilon$  é transferida ao banho térmico a temperatura  $T_2$ . Deste modo, o motor de Feynman pode funcionar reversivelmente subindo e descendo.

Vamos considerar que o peso é exatamente tal que mantém as duas taxas iguais. Sendo assim temos:

$$Ce^{-\frac{\epsilon + \kappa\theta}{K_B T_1}} = Ce^{-\frac{\epsilon}{K_B T_2}} \quad (3.36)$$

logo

$$\frac{\epsilon + \kappa\theta}{T_1} = \frac{\epsilon}{T_2} \quad (3.37)$$

ou ainda

$$\frac{\epsilon + \kappa\theta}{\epsilon} = \frac{T_1}{T_2}. \quad (3.38)$$

Caso o motor esteja levantando o peso, temos que  $\epsilon + \kappa\theta$  é a

energia extraída das pás e  $\epsilon$  é a energia cedida para a catraca. Chamemos a energia trocada com as pás de  $Q_1$  e a energia trocada com a catraca de  $Q_2$ . Então, a razão  $\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\epsilon + \kappa\theta}{\epsilon}$ . Vamos supor agora que o peso esteja sendo abaixado. A energia recebida pelas pás é  $Q_1 = \epsilon + \kappa\theta$  e a energia fornecida pela catraca  $Q_2 = \epsilon$ . Deste modo a razão  $\frac{Q_1}{Q_2}$  permanece a mesma.

Podemos agora definir a eficiência. Eficiência é a razão entre o trabalho feito por um motor contra uma força externa conservativa dividido pela energia fornecida ao motor. Simbolicamente:

$$\eta = \frac{W}{E_f} \quad (3.39)$$

onde  $W$  é o trabalho e  $E_f$  é a energia fornecida ao motor.

Considerando o caso do motor de Feynman quando ele está levantando o peso, temos para a eficiência:

$$\eta = \frac{W}{E_f} = \frac{\kappa\theta}{\epsilon + \kappa\theta}. \quad (3.40)$$

Podemos reescrever (3.40) usando a expressão (3.38). A partir de (3.38) temos

$$\frac{\kappa\theta}{\epsilon} = \frac{T_1}{T_2} - 1 = \frac{T_1 - T_2}{T_2} \quad (3.41)$$

portanto

$$\frac{\epsilon}{\kappa\theta} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}. \quad (3.42)$$

Rescrevendo (3.40) encontramos

$$\eta = \frac{1}{\frac{\epsilon}{\kappa\theta} + 1} \quad (3.43)$$

e usando (3.42) ficamos com

$$\eta = \frac{1}{\frac{\epsilon}{\kappa\theta} + 1} = \frac{1}{\frac{T_2}{T_1 - T_2} + 1} \quad (3.44)$$

e finalmente

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (3.45)$$

que é a eficiência encontrada por Carnot.

Na análise do motor de Feynman, devemos considerar que o motor se move no regime quase estático, de modo a ser reversível e poder alcançar a eficiência máxima, que é a de Carnot. No entanto, no artigo [26], Parrondo argumenta que, mesmo no regime quase estático, o motor de Feynman não atinge a eficiência de Carnot.

#### *Eficiência do motor liga-desliga*

No caso do motor liga-desliga, o numerador da eficiência, que é o trabalho feito contra a força externa, é dado por

$$W = |F_{ext}| \langle R \rangle L \quad (3.46)$$

onde  $F_{ext}$  é a força externa exercida sobre as partículas brownianas e  $\langle R \rangle L$  é o número médio de passos dados pelas partículas brownianas.

Para calcularmos a eficiência, devemos calcular a energia fornecida para o motor  $E_f$ . Esta energia é proveniente do potencial. Quando o potencial acaba de ser ligado, as partículas se encontram distribuídas de acordo com uma certa densidade de probabilidade  $p(x, t)$ . Se conhecermos esta densidade de probabilidade, poderemos calcular a energia fornecida pelo potencial para as partículas durante o período ligado  $\Delta t_l$ . Para calcularmos esta energia, toma-

mos o valor esperado:

$$E_f(t_d) = N \int_{x=-nL}^{x=nL} p(x, t_d) U(x) dx. \quad (3.47)$$

sendo  $N$  a constante de normalização e  $n$  o número que determina a quantidade de poços considerados. Tomamos o valor  $t_d$  para  $t$  porque este é final do período durante o qual as partículas difundem de acordo com a densidade de probabilidade  $p(x, t)$ , antes de o potencial ser ligado. Quando o potencial é ligado, a distribuição de probabilidades é dada por  $p(x, t_d)$ . Qual é a distribuição de probabilidades que as partículas estão seguindo? Esta distribuição é gaussiana. Isso acontece porque assumimos que a força aleatória  $F_a(t)$  possui uma distribuição gaussiana. A expressão que demonstra a dependência de  $x(t)$  com respeito à força aleatória, já mostrada, é:

$$x(t) = x(0) + \frac{v(0)(1 - e^{-\gamma t})}{\gamma} - \frac{|F_{ext}|}{m\gamma^2} (\gamma t + e^{-\gamma t} - 1) + \int_0^t F_a(t_1) (1 - e^{-\gamma(t-t_1)}) dt_1. \quad (3.48)$$

onde  $x(0)$  e  $v(0)$  são a posição inicial da partícula e sua velocidade inicial, respectivamente.

Como o último termo da expressão (3.48) é uma integral de uma variável aleatória gaussiana,  $x(t)$  também terá uma distribuição gaussiana. Isso é resultado da extensão de um teorema que informa que a soma de variáveis aleatórias gaussianas possui uma distribuição gaussiana. Desta maneira a densidade de probabilidade pode ser escrita como:

$$p(x, t_d) = N \exp \left[ -\frac{(x - \langle x(t_l + \Delta t_d) \rangle)^2}{4D(\Delta t_d)\Delta t_d} \right] \quad (3.49)$$

sendo  $N$  uma constante de normalização e  $\langle x(t_l + \Delta t_d) \rangle$  o valor

médio, para o tempo  $t_d = t_l + \Delta t_d$ , da posição das partículas brownianas.  $\langle x(t_l + \Delta t_d) \rangle$  é dado por:

$$\begin{aligned} \langle x(t_l + \Delta t_d) \rangle &= \langle x(t_l) \rangle + \frac{\langle v(t_l) \rangle (1 - e^{-\gamma \Delta t_d})}{\gamma} \\ &- \frac{|F_{ext}|}{m\gamma^2} (\gamma \Delta t_d + e^{-\gamma \Delta t_d} - 1) + \int_0^{\Delta t_d} \langle F_a(t_1) \rangle (1 - e^{-\gamma(\Delta t_d - t_1)}) dt_1. \end{aligned} \quad (3.50)$$

Ao considerarmos, como anteriormente, que as posições iniciais  $\langle x(t_l) \rangle = x(t_l) = 0$  possuem variância nula e que durante o tempo ligado as velocidades médias seguem uma distribuição de Boltzmann implicando em  $\langle v(t_l) \rangle = 0$ , ficamos com

$$\langle x(t_l + \Delta t_d) \rangle = -\frac{|F_{ext}|}{m\gamma^2} (\gamma \Delta t_d + e^{-\gamma \Delta t_d} - 1) \quad (3.51)$$

e assim a energia fornecida para as partículas  $E_f$  é dada pelo valor esperado:

$$E_f = N \int_{x=-nL}^{x=nL} \exp \left[ -\frac{(x - \langle x(t_l + \Delta t_d) \rangle)^2}{4D(\Delta t_d)\Delta t_d} \right] U(x) dx. \quad (3.52)$$

sendo N a constante de normalização,  $n$  o número que determina a quantidade de poços e  $U(x)$  a energia potencial.

Finalmente encontramos a expressão para a eficiência

$$\eta = \frac{|F_{ext}| \langle R \rangle L}{N \int_{x=-nL}^{x=nL} \exp \left[ -\frac{(x - \langle x(t_l + \Delta t_d) \rangle)^2}{4D(\Delta t_d)\Delta t_d} \right] U(x) dx} \quad (3.53)$$

onde N é o termo de normalização e vale:

$$N = \frac{1}{\int_{x=-nL}^{x=nL} \exp \left[ -\frac{(x - \langle x(t_l + \Delta t_d) \rangle)^2}{4D(\Delta t_d)\Delta t_d} \right] dx} \quad (3.54)$$

De maneira alternativa substituindo  $\langle x(t_l + \Delta t_d) \rangle$  podemos reescrever (3.53) na forma

$$\eta(t_d) = \frac{|F_{ext}| \langle R \rangle L}{N \int_{x=-nL}^{x=nL} \exp \left[ -\frac{\left( x + \frac{|F_{ext}| \Delta t_d}{m\gamma} + \frac{|F_{ext}|}{m\gamma^2} (e^{-\gamma \Delta t_d} - 1) \right)^2}{4D(\Delta t_d) \Delta t_d} \right] U(x) dx}$$

onde  $U(x)$  é o potencial dente de serra da figura 3.5.

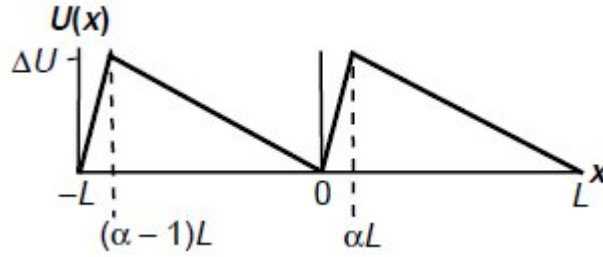


Fig. 3.5: Gráfico do potencial periódico de período  $L$  e assimetria  $\alpha$ .  $\Delta U$  representa a altura da barreira.

A equação para a energia potencial dente de serra  $U(x)$  é

$$U(x) = \begin{cases} -|F_{pot}^d|x & \text{se } (\alpha - 1)L < x < 0 \\ e & \\ |F_{pot}^e|x & \text{se } 0 < x < \alpha L. \end{cases} \quad (3.55)$$

$F_{pot}^d$  é a força constante, devida ao potencial dente de serra, que atua para a direita quando as partículas se situam no intervalo  $[(\alpha - 1)L, 0]$  ou nos seus equivalentes e  $F_{pot}^e$  é a força constante, devida ao potencial, que atua para a esquerda quando as partículas se situam no intervalo  $[0, \alpha L]$  ou nos seus equivalentes.

Elaboramos um programa em fortran que calcula as grandezas de interesse do motor liga-desliga expostas neste capítulo: número médio de passos, velocidade média das partículas, força para interromper o motor liga-desliga, tempo mínimo que o potencial deve

---

ficar ligado e a eficiência. Este programa se encontra no apêndice C, juntamente com os programas utilizados para o caso com memória. Os resultados obtidos referentes a este capítulo serão mostrados em conjunto com os resultados obtidos para o motor liga-desliga com memória.

O capítulo seguinte introduz a equação de Langevin generalizada e o formalismo da função memória. A equação de Langevin generalizada permite uma extensão do motor liga-desliga para casos em que a força aleatória passa a apresentar correlações temporais, ao contrário do caso visto anteriormente no qual a força aleatória obedece à correlação

$$\langle F_a(t_1)F_a(t_2) \rangle = \sigma \delta(t_1 - t_2). \quad (3.56)$$

que caracteriza, por causa da função delta, a ausência de correlação temporal.

## 4. EQUAÇÃO DE LANGEVIN GENERALIZADA CLÁSSICA

### 4.1 A equação de Langevin generalizada e os regimes difusivos

Nesta seção apresentamos a equação de Langevin generalizada que nos permite estender o modelo do motor liga-desliga mediante a introdução da chamada função memória. A equação de Langevin generalizada é

$$m \frac{dv(t)}{dt} = -m \int_0^t \Gamma(t-t') v(t') dt' + F_a(t). \quad (4.1)$$

A principal diferença entre a equação acima e a equação de Langevin (2.23) está no primeiro termo do lado direito. Essa integral expressa a influência que todas as velocidades anteriores ao instante  $t$  têm sobre a variação de  $v(t)$  no instante  $t$ . A função memória  $\Gamma(t)$  depende do banho térmico ao qual a partícula está submetida e pondera os valores assumidos pela função velocidade determinando a dependência temporal do fenômeno. Um fenômeno dito markoviano é aquele que depende apenas do tempo atual. Já um fenômeno não markoviano pode depender do passado distante. A equação de Langevin generalizada pode representar os dois tipos de fenômenos dependendo da forma da função memória  $\Gamma(t)$ .

A força aleatória  $F_a(t)$  da equação de Langevin generalizada possui média nula e satisfaz o teorema de flutuação-dissipação:

$$\langle F_a(t_1) F_a(t_2) \rangle = m K_B T \Gamma(t_1 - t_2) \quad (4.2)$$

que é uma generalização de (2.44). Este teorema foi analisado em



pormenores por Ryogo Kubo [12].

Vemos, do teorema anterior (4.2), que a equação de Langevin generalizada descreve também sistemas que possuem correlação durante um certo tempo, ao contrário da equação de Langevin normal para a qual  $\Gamma(t_1 - t_2) = 2\gamma\delta(t_1 - t_2)$ . Por causa disto, os sistemas descritos pela equação de Langevin generalizada podem apresentar regimes difusivos distintos da chamada difusão normal ou de Einstein, ou seja, a variância da posição das partículas não cresce linearmente com o tempo quando o sistema tende ao equilíbrio térmico. Esses novos comportamentos difusivos aparecem em sistemas físicos de interesse [27]-[28] e são denominados difusões anômalas.

Define-se o coeficiente de difusão como:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle x^2(t) \rangle - \langle x(t) \rangle^2}{2t} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle (x(t) - \langle x(t) \rangle)^2 \rangle}{2t}. \quad (4.3)$$

Usualmente classifica-se o tipo de difusão mediante a comparação do limite assintótico da variância  $\langle (x(t) - \langle x(t) \rangle)^2 \rangle$  com uma lei de potência  $t^\alpha$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} (\langle x^2(t) \rangle - \langle x(t) \rangle^2) \propto t^\alpha \quad (4.4)$$

onde  $\alpha$  determina o regime difusivo:

$$\begin{cases} \alpha < 1 & \text{Subdifusão;} \\ \alpha = 1 & \text{Difusão Normal;} \\ \alpha > 1 & \text{Superdifusão.} \end{cases} \quad (4.5)$$

Uma forma de encontrar os regimes difusivos dos sistemas é considerar a função de correlação entre as velocidades. Seguiremos os argumentos de Morgado [29]. A função de correlação de velocidades é:

$$C_v(t) = \langle v(t')v(t+t') \rangle \quad (4.6)$$

onde  $\langle \rangle$  denota uma média de ensemble no equilíbrio térmico. Como

$$x(t) - x(0) = \int_0^t v(t')dt' \quad (4.7)$$

temos segundo Kubo [12] que o coeficiente de difusão pode ser escrito da seguinte forma:

$$\begin{aligned} D &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \langle (x(t) - x(0))^2 \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \langle v(t_1)v(t_2) \rangle \\ &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t dt_1 \int_0^{t-t_1} dt' \langle v(t_1)v(t_1+t') \rangle \\ &= \int_0^\infty \langle v(t_0)v(t_0+t) \rangle dt = \int_0^\infty C_v(t) dt \end{aligned} \quad (4.8)$$

onde assumimos que  $\lim_{t \rightarrow \infty} \langle v(t_0)v(t_0+t) \rangle = 0$ .

Assim, podemos escrever (4.8) utilizando transformada de Laplace:

$$D = \lim_{s \rightarrow 0} \int_0^\infty \exp(-st) C_v(t) dt = \lim_{s \rightarrow 0} \tilde{C}_v(s) \quad (4.9)$$

onde  $\tilde{C}_v(s)$  denota a transformada de Laplace da correlação de velocidades. Deste modo, se multiplicarmos a equação (4.1) por  $v(0)$

e fizermos uma média no ensemble teremos:

$$\frac{dC_v(t)}{dt} = - \int_0^t \Gamma(t-t')C_v(t')dt' \quad (4.10)$$

onde levamos em conta o fato de que  $\langle F_a(t)v(0) \rangle = 0$ . Tomando-se a transformada de Laplace da expressão anterior encontramos:

$$\tilde{C}_v(s) = \frac{C_v(0)}{s + \tilde{\Gamma}(s)} = C_v(0)\tilde{R}(s) \quad (4.11)$$

e, portanto, a partir da equação (4.9) e da anterior chegamos em:

$$D = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{C_v(0)}{s + \tilde{\Gamma}(s)} = \lim_{s \rightarrow 0} C_v(0)\tilde{R}(s). \quad (4.12)$$

Vemos desta forma que o comportamento assintótico da transformada de Laplace da função memória  $\tilde{\Gamma}(s)$  determina o regime difusivo uma vez que  $C_v(0)$  é finito.

Veamos agora qual é a relação entre o comportamento da função memória quando  $t$  tende ao infinito com o regime difusivo. Suponhamos que a função memória possua o seguinte comportamento assintótico:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \Gamma(t) \propto t^{-\beta}. \quad (4.13)$$

onde  $\beta$  é um valor positivo, pois a memória deve decair para tempos longos. Usando o teorema do valor final da transformada de Laplace temos

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \Gamma(t) = \lim_{s \rightarrow 0} s\tilde{\Gamma}(s). \quad (4.14)$$

Podemos reescrever este teorema se considerarmos que  $s$  tendendo a zero pode ser substituído por  $\frac{1}{t}$  quando  $t$  tende ao infinito. Assim,

a eq. (4.14) pode ser reescrita como

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \Gamma(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \tilde{\Gamma}\left(\frac{1}{t}\right). \quad (4.15)$$

ou ainda, multiplicando por  $t$  em ambos os lados ficamos com

$$\lim_{t \rightarrow \infty} t\Gamma(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} \tilde{\Gamma}\left(\frac{1}{t}\right) = \lim_{s \rightarrow 0} \tilde{\Gamma}(s) \quad (4.16)$$

onde no último termo, substituímos  $t \rightarrow \infty$  por  $s \rightarrow 0$ . Substituindo (4.13) em (4.16) chegamos em

$$\lim_{s \rightarrow 0} \tilde{\Gamma}(s) = \lim_{t \rightarrow \infty} \tilde{\Gamma}\left(\frac{1}{t}\right) = \lim_{t \rightarrow \infty} t\Gamma(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} t^{-\beta+1}. \quad (4.17)$$

A partir da expressão (4.12) vemos que o coeficiente de difusão  $D$  é proporcional a  $t^{\beta-1}$ . Como a variância (4.4) é  $2t$  vezes o coeficiente de difusão temos que a variância é proporcional a  $t^\beta$ . Como assumimos anteriormente que a variância era proporcional a  $t^\alpha$  inferimos que  $\alpha$  é igual a  $\beta$ . Desta maneira o limite assintótico quando  $t$  tende ao infinito da função memória determina o coeficiente  $\alpha$  que por sua vez permite a identificação do regime difusivo ver (4.5).

Outra maneira de encontrarmos o tipo de regime difusivo é calculando a variância contida na expressão (4.4)

$$\lim_{t \rightarrow \infty} (\langle x^2(t) \rangle - \langle x(t) \rangle^2) \propto t^\alpha. \quad (4.18)$$

Para isso precisamos saber quais são as soluções formais da equação de Langevin generalizada

$$m \frac{dv(t)}{dt} = -m \int_0^t \Gamma(t-t') v(t') dt' + F_a(t). \quad (4.19)$$

As soluções formais, para as velocidades e posições das partículas regidas pela equação anterior (4.19) podem ser obtidas por transformadas de Laplace. A transformada de Laplace é uma transformada

integral, que como já foi visto, é definida por

$$\mathcal{L}\{f(t)\} = \tilde{f}(s) = \int_0^{\infty} e^{-zt} f(t) dt. \quad (4.20)$$

Na dedução das soluções usaremos, além da transformada de Laplace, as seguintes propriedades

$$1) \mathcal{L}\left\{\frac{df(t)}{dt}\right\} = s\tilde{f}(s) - f(0); \quad (4.21)$$

$$2) \mathcal{L}\left\{\int_0^t f(t')g(t-t')dt'\right\} = \tilde{f}(s)\tilde{g}(s); \quad (4.22)$$

$$3) \mathcal{L}\left\{\frac{d^2 f(t)}{dt^2}\right\} = s^2\tilde{f}(s) - sf(0) - \frac{df(0)}{dt}. \quad (4.23)$$

Primeiramente vamos encontrar a equação para as velocidades. Aplicando a transformada de Laplace na equação (4.19) temos

$$m(s\tilde{v}(s)) - v(0) = -m(\tilde{\Gamma}(s)\tilde{v}(s)) + \tilde{F}_a(s) \quad (4.24)$$

ou dividindo pela massa e reorganizando os termos encontramos

$$\tilde{v}(s) = \frac{v(0)}{s + \tilde{\Gamma}(s)} + \frac{\tilde{F}_a(s)}{m} \frac{1}{s + \tilde{\Gamma}(s)}. \quad (4.25)$$

Agora, definimos a função resposta referente às velocidades  $\tilde{R}(s) = \frac{1}{s + \tilde{\Gamma}(s)}$  e tomamos a transformada inversa de Laplace usando as propriedades mencionadas

$$v(t) = v(0)R(t) + \frac{1}{m} \int_0^t R(t-t')F_a(t')dt' \quad (4.26)$$

onde  $R(t)$  é a transformada inversa de  $R(s)$ . Tirando a média de ensemble da equação anterior ficamos com

$$\langle v(t) \rangle = \langle v(0) \rangle R(t). \quad (4.27)$$

A partir de agora vamos encontrar as soluções para as posições das partículas brownianas regidas pela equação de Langevin generalizada

$$m \frac{d^2 x(t)}{dt^2} = -m \int_0^t \Gamma(t-t') \frac{dx(t')}{dt'} dt' + F_a(t) \quad (4.28)$$

que foi reescrita em relação as posições  $x(t)$ . Aplicando a transformada de Laplace na relação (4.28) e usando as três propriedades obtemos

$$m \left( s^2 \tilde{x}(s) - sx(0) - \frac{dx(0)}{dt} \right) = -m \left( \tilde{\Gamma}(s) \mathcal{L} \left( \frac{dx(t')}{dt'} \right) \right) + \tilde{F}_a(s) \quad (4.29)$$

ou

$$m \left( s^2 \tilde{x}(s) - sx(0) - \frac{dx(0)}{dt} \right) = -m \left( \tilde{\Gamma}(s) (s\tilde{x}(s) - x(0)) \right) + \tilde{F}_a(s). \quad (4.30)$$

Reorganizando a equação (4.30) ficamos com

$$\left( s^2 + s\tilde{\Gamma}(s) \right) \tilde{x}(s) = \frac{dx(0)}{dt} + \left( s + \tilde{\Gamma}(s) \right) x(0) + \frac{\tilde{F}_a(s)}{m} \quad (4.31)$$

ou ainda

$$\tilde{x}(s) = \frac{v(0)}{s^2 + s\tilde{\Gamma}(s)} + \frac{x(0)}{s} + \frac{\tilde{F}_a(s)}{m(s^2 + s\tilde{\Gamma}(s))}. \quad (4.32)$$

Definindo a função resposta relacionada às velocidades  $\tilde{\Phi}(s) = \frac{1}{s^2 + s\tilde{\Gamma}(s)}$  e aplicando a transformada inversa de Laplace na equação (4.32) determinamos que

$$x(t) = x(0) + v(0)\Phi(t) + \frac{1}{m} \int_0^t F_a(t')\Phi(t-t')dt' \quad (4.33)$$

ou tomando-se a média de ensemble

$$\langle x(t) \rangle = \langle x(0) \rangle + \langle v(0) \rangle \Phi(t). \quad (4.34)$$

Agora vamos calcular a variância. Elevando a equação (4.33) ao quadrado e tirando a média de ensemble encontramos:

$$\begin{aligned} \langle x(t)^2 \rangle &= \langle x(0)^2 \rangle + 2\Phi(t)\langle x(0)v(0) \rangle + \langle v(0)^2 \rangle \Phi(t)^2 \\ &+ \frac{2\Phi(t)}{m} \int_0^t \langle v(0)F_a(t') \rangle \Phi(t-t') dt' \\ &+ \frac{2}{m} \int_0^t \langle x(0)F_a(t') \rangle \Phi(t-t') dt' \\ &+ \frac{1}{m^2} \int_0^t \int_0^t \langle F_a(t')F_a(t'') \rangle \Phi(t-t')\Phi(t-t'') dt' dt''. \end{aligned} \quad (4.35)$$

Elevando a equação (4.34) ao quadrado chegamos em

$$\langle x(t) \rangle^2 = \langle x(0) \rangle^2 + 2\Phi(t)\langle x(0) \rangle \langle v(0) \rangle + \langle v(0) \rangle^2 \Phi(t)^2. \quad (4.36)$$

Deste modo temos subtraindo  $\langle x(t) \rangle^2$  de  $\langle x(t)^2 \rangle$  chegamos na variância:

$$\begin{aligned} \langle (x(t) - \langle x(t) \rangle)^2 \rangle &= \langle (x(0) - \langle x(0) \rangle)^2 \rangle + 2\Phi(t) (\langle x(0)v(0) \rangle - \langle x(0) \rangle \langle v(0) \rangle) \\ &+ \langle (v(0) - \langle v(0) \rangle)^2 \rangle \Phi(t)^2 \\ &+ \frac{2}{m} \int_0^t \langle x(0)F_a(t') \rangle \Phi(t-t') dt' \\ &+ \frac{1}{m^2} \int_0^t \int_0^t \langle F_a(t')F_a(t'') \rangle \Phi(t-t')\Phi(t-t'') dt' dt'' \end{aligned} \quad (4.37)$$

onde utilizamos o fato de que no formalismo da equação de Langevin generalizada o termo  $\langle v(0)F_a(t') \rangle$  é nulo. Isto ocorre pois não existe correlação entre a velocidade inicial e a força aleatória neste formalismo. Podemos simplificar mais ainda a expressão (4.37) se adaptarmos à situação estudada neste trabalho. Nesta tese assumi-

mos que os poços de potencial são fundos o suficiente de modo que a variância na posição  $\langle (x(0) - \langle x(0) \rangle)^2 \rangle$  pode ser desprezada. Além disso sempre podemos escolher o poço considerado como sendo a origem, logo  $\langle x(0) \rangle = x(0) = 0$ . Usando estes fatos temos a versão simplificada da variância:

$$\begin{aligned} \langle (x(t) - \langle x(t) \rangle)^2 \rangle &= \langle (v(0) - \langle v(0) \rangle)^2 \rangle \Phi(t)^2 \\ &+ \frac{1}{m^2} \int_0^t \int_0^t \langle F_a(t') F_a(t'') \rangle \Phi(t-t') \Phi(t-t'') dt' dt''. \end{aligned} \quad (4.38)$$

Usando o teorema de flutuação dissipação (4.2) na equação anterior (4.38) podemos escrever

$$\begin{aligned} \langle (x(t) - \langle x(t) \rangle)^2 \rangle &= \langle (v(0) - \langle v(0) \rangle)^2 \rangle \Phi(t)^2 \\ &+ \frac{K_B T}{m} \int_0^t \int_0^t \Gamma(t' - t'') \Phi(t-t') \Phi(t-t'') dt' dt'' \\ &= \langle (v(0) - \langle v(0) \rangle)^2 \rangle \Phi(t)^2 + \frac{K_B T}{m} \int_0^t \int_0^t \Gamma(u' - u'') \Phi(u') \Phi(u'') du' du'' \end{aligned} \quad (4.39)$$

ou ainda

$$\begin{aligned} \langle (x(t) - \langle x(t) \rangle)^2 \rangle &= \langle (v(0) - \langle v(0) \rangle)^2 \rangle \Phi(t)^2 \\ &+ \frac{2K_B T}{m} \int_0^t \Phi(u'') \int_0^{u''} \Gamma(u' - u'') \Phi(u') du' du''. \end{aligned} \quad (4.40)$$

Usando a relação (4.56), que veremos adiante, obtemos

$$\begin{aligned} \langle (x(t) - \langle x(t) \rangle)^2 \rangle &= \langle (v(0) - \langle v(0) \rangle)^2 \rangle \Phi(t)^2 + \frac{2K_B T}{m} \int_0^t \Phi(u'') \left( 1 - \dot{\Phi}(u'') \right) du'' = \\ &\langle (v(0) - \langle v(0) \rangle)^2 \rangle \Phi(t)^2 + \frac{2K_B T}{m} \int_0^t \Phi(u'') du'' - \frac{K_B T}{m} \int_0^t \frac{d\Phi(u'')^2}{du''} du''. \end{aligned} \quad (4.41)$$



Desta maneira encontramos

$$\begin{aligned} \langle (x(t) - \langle x(t) \rangle)^2 \rangle &= \left( \langle (v(0) - \langle v(0) \rangle)^2 \rangle - \frac{K_B T}{m} \right) \Phi(t)^2 \\ &+ \frac{2K_B T}{m} \int_0^t \Phi(t') dt', \end{aligned} \quad (4.42)$$

onde  $\langle (v(0) - \langle v(0) \rangle)^2 \rangle$  é a variância da velocidade inicial,  $\Phi(0) = 0$ . Substituímos a variável muda  $u''$  por  $t'$ .

Para encontrarmos o tipo de regime difusivo devemos tomar o limite de  $t$  tendendo ao infinito na expressão a seguir:

$$\begin{aligned} D &= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle (x(t) - \langle x(t) \rangle)^2 \rangle}{2t} = \\ &= \frac{\langle (v(0) - \langle v(0) \rangle)^2 \rangle - \frac{K_B T}{m} \Phi(t)^2 + \frac{2K_B T}{m} \int_0^t \Phi(t') dt'}{2t}. \end{aligned} \quad (4.43)$$

Porém, antes de fazermos isso, temos que saber o comportamento de  $\Phi(t)$  no mesmo limite. O comportamento assintótico de  $\Phi(t)$  é dado pelo teorema do valor final que conecta os limites de uma função com os da sua transformada de Laplace inversa:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} f(t) = \lim_{s \rightarrow 0} s \tilde{f}(s), \quad (4.44)$$

portanto, usando a definição de  $\tilde{\Phi}(s)$ , concluimos que

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \Phi(t) = \lim_{s \rightarrow 0} s \tilde{\Phi}(s) = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{s + \tilde{\Gamma}(s)}. \quad (4.45)$$

Vamos analisar cada situação separadamente. Temos três limites possíveis para a função  $\tilde{\Gamma}(s)$ :

$$\lim_{s \rightarrow 0} \begin{cases} \tilde{\Gamma}(s) & = \infty & \text{Subdifusão;} \\ \tilde{\Gamma}(s) & = \text{Constante} \neq 0 & \text{Difusão normal;} \\ \tilde{\Gamma}(s) & = 0 & \text{Superdifusão.} \end{cases}$$

No primeiro caso,  $\Phi(t)$  tende a zero e a integral da expressão (4.43)

crece mais lentamente que  $t$ . Assim, o regime é subdifusivo. No segundo caso, a função  $\Phi(t)$  tende para uma constante e sua integral é proporcional a  $t$  quando  $t$  é suficientemente grande. Logo, a difusão é normal. Na terceira situação ocorre superdifusão, pois a integral na expressão (4.43) cresce mais rapidamente do que  $t$ .

#### 4.2 A equação de Langevin generalizada e as funções-resposta

Nesta seção estudaremos as funções que determinam o comportamento da partícula Browniana. As funções  $R(t)$  e  $\Phi(t)$  que foram definidas na seção anterior. Estas funções surgem quando encontramos as soluções para a equação de Langevin generalizada. Podemos obter informações sobre estas funções a partir de suas transformadas de Laplace  $\tilde{R}(s)$  e  $\tilde{\Phi}(s)$ .

$$\tilde{R}(s) = \frac{1}{s + \tilde{\Gamma}(s)}; \quad (4.46)$$

$$\tilde{\Phi}(s) = \frac{1}{s^2 + s\tilde{\Gamma}(s)}. \quad (4.47)$$

O primeiro fato a ser observado é que temos a seguinte relação

$$\tilde{\Phi}(s) = \frac{1}{s} \tilde{R}(s). \quad (4.48)$$

Tomando-se a transformada de Laplace da função anterior determinamos que

$$\Phi(t) = \int_0^t R(t') dt' \quad (4.49)$$

ou seja se conhecermos  $R(t)$  basta resolvermos uma integral que encontramos  $\Phi(t)$ .

A partir das relações (4.46) e (4.47) podemos encontrar equações

integro-diferenciais para  $R(t)$  e  $\Phi(t)$ . Reescrevemos (4.46) e (4.47) na forma

$$s\tilde{R}(s) - 1 = -\tilde{\Gamma}(s)\tilde{R}(s) \quad (4.50)$$

$$s\tilde{\Phi}(s) - \Phi(0) = \frac{1}{s} - \tilde{\Gamma}(s)\tilde{\Phi}(s) \quad (4.51)$$

onde levamos em conta que  $R(0) = 1$  e  $\Phi(0)$  é nulo - ver equações (4.27) e (4.49). Tomando a transformada inversa de Laplace das relações anteriores e usando as seguinte propriedades

$$1) \mathcal{L} \left\{ \frac{df(t)}{dt} \right\} = s\tilde{f}(s) - f(0); \quad (4.52)$$

$$2) \mathcal{L} \left\{ \int_0^t f(t')g(t-t')dt' \right\} = \tilde{f}(s)\tilde{g}(s); \quad (4.53)$$

$$(4.54)$$

encontramos

$$\dot{R}(t) = - \int_0^t \Gamma(t-t')R(t')dt' \quad (4.55)$$

$$\dot{\Phi}(t) = 1 - \int_0^t \Gamma(t-t')\Phi(t')dt'. \quad (4.56)$$

$R(t)$  e  $\Phi(t)$  são chamadas funções-resposta do sistema, uma vez que elas descrevem o comportamento do sistema após uma perturbação externa. A expressão (4.56) foi utilizada em um programa, feito em linguagem fortran, que calcula as grandezas de interesse do motor liga-desliga. A expressão foi usada para calcular  $\Phi(t)$  numericamente em um caso que não foi possível calculá-la mediante transformadas de Laplace.

### 4.3 Energia cinética média do ensemble

Uma outra maneira de abordar a função resposta  $R(t)$  é encontrando sua relação com a energia cinética média do ensemble de partículas. Elevando a expressão (4.26) ao quadrado e tomando a média de ensemble obtemos:

$$\begin{aligned} \langle v(t)^2 \rangle &= \langle v(0)^2 \rangle R(t)^2 + \frac{2}{m} \int_0^t \langle v(0) F_a(t') \rangle R(t-t') dt' \\ &+ \frac{1}{m^2} \int_0^t \int_0^t \langle F_a(t') F_a(t'') \rangle R(t-t') R(t-t'') dt' dt''. \end{aligned} \quad (4.57)$$

Considerando que  $v(0)$  e  $F_a(t)$  não são correlacionadas e fazendo uso do teorema de Flutuação-dissipação teremos:

$$\begin{aligned} \langle v(t)^2 \rangle &= \langle v(0)^2 \rangle R(t)^2 + \\ &\frac{K_B T}{m} \int_0^t \int_0^t \Gamma(t' - t'') R(t-t') R(t-t'') dt' dt'' \end{aligned} \quad (4.58)$$

ou ainda, reescrevendo a última integral

$$\begin{aligned} \langle v(t)^2 \rangle &= \langle v(0)^2 \rangle R(t)^2 + \\ &\frac{2K_B T}{m} \int_0^t R(t'') \left[ \int_0^{t''} \Gamma(t'' - t') R(t') dt' \right] dt''. \end{aligned} \quad (4.59)$$

Finalmente, usando a relação (4.55) e multiplicando por  $m/2$  chegamos a

$$m \frac{\langle v(t)^2 \rangle}{2} = m \frac{\langle v(0)^2 \rangle}{2} R(t)^2 + \frac{K_B T}{2} [1 - R(t)^2]. \quad (4.60)$$

onde usamos o fato de que  $R(0) = 1$ .

Vemos assim que, se o ensemble for perturbado, o seu retorno ao equilíbrio é condicionado ao comportamento da função  $R(t)$ . A função  $R(t)$  para um tempo muito grande tende a zero  $\lim_{t \rightarrow \infty} R(t) = 0$ , nos casos de difusão normal, devido ao mesmo comportamento da

função memória  $\lim_{t \rightarrow \infty} \Gamma(t) = 0$ . Podemos observar também que a energia cinética média das partículas concorda com o teorema da equipartição da energia neste limite.

#### 4.4 A $R(t)$ como função correlação de velocidades

A função  $R(t)$  representa, também, uma correlação de velocidades. Multiplicando a equação (4.26) por  $v(0)$  chegamos a:

$$v(0)v(t) = v(0)^2 R(t) + \frac{1}{m} \int_0^t v(0) F_a(t') R(t-t') dt'. \quad (4.61)$$

Tomando-se a média de ensemble e levando-se em conta que  $v(0)$  e  $F_a(t)$  não são correlacionados, encontramos:

$$\langle v(0)v(t) \rangle = \langle v(0)^2 \rangle R(t). \quad (4.62)$$

Portanto

$$R(t) = \frac{\langle v(0)v(t) \rangle}{\langle v(0)^2 \rangle} \quad (4.63)$$

que é um coeficiente de correlação linear se considerarmos que  $\langle v(0) \rangle = 0$  e que os tempos  $t = 0$  e  $t$  estejam definidos para uma situação de equilíbrio térmico. O coeficiente de correlação linear mede a dependência linear entre duas variáveis e é dado por:

$$\rho = \frac{\langle XY \rangle - \langle X \rangle \langle Y \rangle}{\sqrt{\langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle \langle (Y - \langle Y \rangle)^2 \rangle}}. \quad (4.64)$$

$\rho$  varia entre  $-1$  e  $1$ . Quando a correlação é negativa significa que se uma grandeza crescer a outra diminui. Quando o módulo da correlação é  $1$  temos a máxima correlação positiva ou negativa. Usando

o coeficiente de correlação para a velocidade ficamos com

$$\rho = \frac{\langle v(0)v(t) \rangle - \langle v(0) \rangle \langle v(t) \rangle}{\sqrt{(\langle v(0)^2 \rangle - \langle v(0) \rangle^2)(\langle v(t)^2 \rangle - \langle v(t) \rangle^2)}} \quad (4.65)$$

e usando o fato de que  $\langle v(0) \rangle = \langle v(t) \rangle = 0$  obtemos

$$\rho = \frac{\langle v(0)v(t) \rangle}{\sqrt{(\langle v(0)^2 \rangle)(\langle v(t)^2 \rangle)}}. \quad (4.66)$$

Podemos ver que  $\langle v(t) \rangle = 0$  a partir da equação a seguir e da relação  $\langle v(0) \rangle = 0$ :

$$v(t) = v(0)R(t) + \frac{1}{m} \int_0^t F_a(t')R(t-t')dt'. \quad (4.67)$$

Considerando que  $t = 0$  e  $t$  sejam tempos tais que já atingimos o equilíbrio térmico vale  $\langle v(0)^2 \rangle = \langle v(t)^2 \rangle$  e portanto (4.66) recai em (4.63).

#### 4.5 Força média

Outra grandeza que depende de  $R(t)$  e que é importante na caracterização do movimento browniano é a força “térmica” média sofrida por uma partícula no tempo  $t$ . Com a intenção de obter a força média, tomamos a média da ELG encontrando:

$$\left\langle m \frac{dv(t)}{dt} \right\rangle = -m \int_0^t \Gamma(t-t') \langle v(t') \rangle dt'. \quad (4.68)$$

Tirando a média de ensemble de (4.67) e substituindo na integral acima obtemos

$$\left\langle m \frac{dv(t)}{dt} \right\rangle = -m \langle v(0) \rangle \int_0^t \Gamma(t-t') R(t') dt', \quad (4.69)$$

ou ainda, usando a relação de  $\dot{R}(t)$  (4.55) chegamos a

$$\langle F_R(t) \rangle = m \langle v(0) \rangle \dot{R}(t). \quad (4.70)$$

Portanto, a força média sofrida por uma partícula Browniana no tempo  $t$  é proporcional à variação da função  $R(t)$ . Se for possível medir experimentalmente a força média pode-se obter a função  $R(t)$  numericamente.

#### 4.6 Espaço de fase e ensemble

Na presente seção faremos uma pequena revisão sobre espaço de fase e ensemble que serve como base teórica para as médias de ensemble que são feitas nesta tese.

Um sistema mecânico pode ser completamente descrito por suas coordenadas generalizadas  $(q_1, q_2, \dots, q_{3n})$  e por seus momentos conjugados  $(p_1, p_2, \dots, p_{3n})$ . A escolha destas grandezas é em grande parte arbitrária e sujeita ao grau de conveniência no estudo de um determinado sistema. É útil considerar um espaço  $6n$  dimensional, chamado espaço de fase -  $\Lambda(\vec{q}, \vec{p})$ , no qual cada ponto representa um estado microscópico do sistema. Para um sistema regido por uma hamiltoniana que não depende explicitamente do tempo, o ponto representativo (pontoimagem) do espaço de fase evolui nesse espaço de acordo com as equações de Hamilton:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H(\vec{q}, \vec{p})}{\partial p_i} \quad (4.71)$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H(\vec{q}, \vec{p})}{\partial q_i}. \quad (4.72)$$

Como essas equações diferenciais são de primeira ordem, as funções  $q_i(t)$  e  $p_i(t)$  ficam completamente definidas para todos os valores de  $i = 1 \dots 3n$  desde que as condições iniciais  $q_1(0), q_2(0), \dots, q_{3n}(0), p_1(0), p_2(0), \dots, p_{3n}(0)$  sejam dadas. Essas

funções determinam a trajetória do pontoimagem e, portanto, toda a evolução do sistema.

Grandezas macroscópicas que estejam associadas ao sistema são descritas pelas chamadas funções de fase que dependem das coordenadas generalizadas, dos momentos conjugados e, em geral, do tempo  $t$ . Essas funções evoluem no tempo de acordo com a equação abaixo:

$$\dot{A} = \frac{\partial A}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3n} \left( \frac{\partial A}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial A}{\partial p_i} \dot{p}_i \right). \quad (4.73)$$

Usando as equações de Hamilton (4.71) e (4.72) encontramos

$$\dot{A} = \frac{\partial A}{\partial t} + \{A, H\} \quad (4.74)$$

onde  $A = A(\vec{q}, \vec{p}, t)$  e  $\{A, H\}$  é o parêntese de Poisson

$$\{A, H\} = \sum_{i=1}^{3n} \frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i}. \quad (4.75)$$

Quando a hamiltoniana, que é uma função de fase, não depende do tempo, ela é uma constante de movimento e denota a energia do sistema. Para cada valor fixo da energia de um determinado sistema temos um conjunto de pontosimagem que satisfazem a condição:

$$E = H(\vec{q}, \vec{p}) - \text{Energia constante}. \quad (4.76)$$

Esse conjunto de pontos define uma superfície equienergética no espaço de fase.

Até esse ponto não houve a necessidade de nenhum tratamento estatístico, uma vez que as equações utilizadas são exatas. No entanto, para especificar completamente um sistema, temos que conhecer as condições iniciais e as equações de movimento. Como,



em geral, desconhecemos as condições iniciais, devemos considerar as várias possibilidades, ou seja, um ensemble. Um ensemble é formado por um conjunto de sistemas que, exceto pelo fato de possuírem condições iniciais distintas, são idênticos. Cada sistema em um ensemble é representado por um pontoimagem no espaço de fase. No ensemble microcanônico define-se para cada volume equienergético uma função de distribuição  $\rho(\vec{q}, \vec{p}, t)$  que indica qual é a fração de pontosimagens que estão em um certo hipervolume diferencial  $d\vec{\Lambda} \equiv d^{3N}q d^{3N}p = dq_1 \dots dq_{3N} dp_1 \dots dp_{3N}$  em um dado tempo  $t$ . Levando-se em conta que o número total de sistemas no ensemble é constante, a normalização da função de distribuição é:

$$\int_{\Lambda(E)} \rho(\vec{q}, \vec{p}, t) d^{3N}q d^{3N}p = 1 \text{ para todo tempo } t. \quad (4.77)$$

Podemos, agora, definir também a média de ensemble de uma certa função de fase  $A(\vec{q}, \vec{p}, t)$  como:

$$\langle A(t) \rangle = \int_{\Lambda(E)} \rho(\vec{q}, \vec{p}, t) A(\vec{q}, \vec{p}, t) d^{3N}q d^{3N}p. \quad (4.78)$$

Se um determinado sistema atinge o estado de equilíbrio, a função de distribuição não dependerá do tempo e a média de ensemble será:

$$\langle A \rangle_{eq} = \int_{\Lambda(E)} \rho(\vec{q}, \vec{p}) A(\vec{q}, \vec{p}) d^{3N}q d^{3N}p. \quad (4.79)$$

Outra média que pode ser efetuada sobre a função de fase  $A(\vec{q}(t), \vec{p}(t), t)$  é a média temporal:

$$\bar{A} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} A(\vec{q}(t), \vec{p}(t), t) dt \quad (4.80)$$

onde  $t_0$  é o tempo necessário para que o sistema atinja o estado estacionário. Se a média temporal for igual à média do ensemble diz-se que o sistema é ergódico.

No estudo do movimento browniano o ensemble canônico é conveniente e por isso vamos explicitar os cálculos que definem esse ensemble. No ensemble canônico um subsistema pequeno está em contato com um sistema maior (reservatório térmico), que possui uma temperatura constante. Seja  $E_0$  a energia total do sistema,  $E_j$  as energias do subsistema e  $\Omega_R(E_R)$  o número de estados acessíveis ao reservatório em função da energia do mesmo, então:

$$P_j = c \Omega_R(E_0 - E_j) \quad (4.81)$$

é a probabilidade de que o subsistema se encontre em um estado com energia  $E_j$  sendo  $c$  a constante de normalização. Como a energia total  $E_0$  é muito maior que as energias do subsistema, podemos efetuar a expansão abaixo:

$$\begin{aligned} \ln P_j = \ln c + \ln \Omega_R(E_0) + \left[ \frac{\partial \ln \Omega_R(E)}{\partial E} \right]_{E=E_0} (-E_j) + \\ \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 \ln \Omega_R(E)}{\partial E^2} \right]_{E=E_0} (-E_j)^2 + \dots \end{aligned} \quad (4.82)$$

sendo  $\frac{\partial \ln \Omega_R(E)}{\partial E} = \frac{1}{K_B T} = \beta$  onde  $T$  é a temperatura do reservatório e  $K_B$  é a constante de Boltzmann. O termo que envolve a derivada segunda com relação à energia é nulo, pois consideramos que a temperatura do reservatório térmico não varie significativamente com a energia, logo:

$$\frac{\partial^2 \ln \Omega_R(E)}{\partial E^2} = \frac{1}{K_B} \frac{\partial (\frac{1}{T})}{\partial E} \approx 0. \quad (4.83)$$

Sendo assim:

$$P_j = \frac{\exp(-\beta E_j)}{\sum_k \exp(-\beta E_k)}. \quad (4.84)$$

No caso clássico no qual a energia do subsistema é dada por uma hamiltoniana  $E_j = H(\vec{q}, \vec{p})$  temos

$$P(\vec{q}, \vec{p}) = \frac{\exp(-\beta H(\vec{q}, \vec{p}))}{\int_{\Lambda(E_0)} \exp(-\beta H(\vec{q}, \vec{p})) dq^{3N} dp^{3N}} \quad (4.85)$$

que é também a função de distribuição canônica de equilíbrio :

$$\rho_c(\vec{q}, \vec{p}) = \frac{\exp(-\beta H(\vec{q}, \vec{p}))}{\int_{\Lambda(E_0)} \exp(-\beta H(\vec{q}, \vec{p})) dq^{3N} dp^{3N}}. \quad (4.86)$$

#### 4.7 Obtenção da equação de Langevin generalizada

Nesta seção deduziremos a equação de Langevin generalizada para um caso específico no qual o sistema que circunda a partícula Browniana é modelado por osciladores harmônicos. Este é o chamado modelo de Caldeira-Leggett [30]. O subsistema é a partícula Browniana e o ensemble utilizado é o canônico. O acoplamento entre a partícula Browniana e o banho térmico de osciladores harmônicos também é específico como mostrado abaixo. A hamiltoniana conjunta dos dois sistemas é:

$$H = \frac{p^2}{2m} + U(q) + \sum_{i=1}^N \left( \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} m_i \omega_i^2 \bar{q}_i^2 \right) \quad (4.87)$$

onde  $q$  é a coordenada generalizada relativa a partícula Browniana,  $q_i$  são as coordenadas generalizadas dos osciladores harmônicos,  $U(q)$  é a energia potencial devida a um campo externo,  $\omega_i$  é a frequência angular do oscilador  $i$ ,  $\bar{q}_i = q_i - \frac{C_i}{m_i \omega_i^2} q$  e  $C_i$  é a intensidade do acoplamento entre a partícula e o oscilador  $i$ .

Podemos dividir a hamiltoniana em duas: uma associada à

partícula Browniana

$$H_S = \frac{p^2}{2m} + U(q) \quad (4.88)$$

e outra ao banho térmico:

$$H_B = \sum_i \left( \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} m_i \omega_i^2 \bar{q}_i^2 \right). \quad (4.89)$$

Usando as relações de Hamilton em (4.87) obtemos as equações de movimento para a partícula Browniana e para o banho térmico respectivamente:

$$m \frac{d^2 q}{dt^2} = -\frac{dU}{dq} + f_a(t) \quad (4.90)$$

e

$$m \frac{d^2 q_i}{dt_i^2} = -m_i \omega_i^2 q_i + C_i q \quad (4.91)$$

sendo

$$f_a(t) = \sum_{i=1}^N C_i \bar{q}_i \quad (4.92)$$

a força devida ao banho térmico.

Como desejamos eliminar as variáveis do banho térmico resolvemos a equação (4.91):

$$q_i(t) = q_i(0) \cos(\omega_i t) + \frac{\dot{q}_i(0) \operatorname{sen}(\omega_i t)}{\omega_i} + \frac{C_i}{m_i \omega_i} \int_0^t q(t') \operatorname{sen}(\omega_i(t-t')) dt' \quad (4.93)$$

onde  $q_i(0)$  e  $\dot{q}_i(0)$  são os valores iniciais da posição e da velocidade do oscilador  $i$  do banho térmico. Fazendo uma integração por partes

no último termo da equação anterior encontramos

$$\frac{C_i}{m_i \omega_i^2} \left[ q(t) - q(0) \cos(\omega_i t) - \int_0^t \dot{q}(t') \cos(\omega_i(t-t')) dt' \right]. \quad (4.94)$$

Substituindo a expressão anterior em (4.93) temos

$$\begin{aligned} \bar{q}_i(t) = & \bar{q}_i(0) \cos(\omega_i t) + \frac{\dot{q}_i(0)}{\omega_i} \text{sen}(\omega_i t) - \\ & \frac{C_i}{m_i \omega_i^2} \int_0^t \dot{q}_i(t') \cos(\omega_i(t-t')) dt' \end{aligned} \quad (4.95)$$

e usando este resultado em (4.92) encontramos que a força  $f_a(t)$  pode ser escrita como

$$\begin{aligned} f_a(t) = & \sum_{i=1}^N \left[ C_i \bar{q}_i(0) \cos(\omega_i t) + \frac{C_i}{\omega_i} \dot{q}_i(0) \text{sen}(\omega_i t) \right] \\ & - \sum_{i=1}^N \frac{C_i^2}{m_i \omega_i^2} \int_0^t \dot{q}_i(t') \cos(\omega_i(t-t')) dt'. \end{aligned} \quad (4.96)$$

Como o número de osciladores do banho térmico é, usualmente, muito grande trataremos as variáveis do banho térmico como um ruído. Para caracterizarmos esse ruído consideremos que as posições e velocidades iniciais das partículas do banho térmico sejam provenientes do ensemble canônico. Assumindo isto temos as seguintes médias de ensemble para as grandezas do banho térmico no equilíbrio:

$$\langle \bar{q}_i(0) \rangle = \langle \dot{q}_i(0) \rangle = 0 \quad (4.97)$$

$$\langle \bar{q}_i(0) \dot{q}_j(0) \rangle = \langle \dot{q}_i(0) \bar{q}_j(0) \rangle = 0 \quad (4.98)$$

$$\langle \bar{q}_i(0) \bar{q}_j(0) \rangle = \delta_{ij} \frac{K_B T}{m_i \omega_i^2} \quad (4.99)$$

$$\langle \dot{q}_i(0)\dot{q}_j(0) \rangle = \delta_{ij} \frac{K_B T}{m_i} \quad (4.100)$$

onde  $\delta_{ij}$  é o delta de Kronecker.

Usando (4.97) em (4.96) encontramos que a média de ensemble da força  $f_a(t)$  é

$$\langle f_a(t) \rangle = -m \int_0^t \dot{q}(t') \Gamma(t-t') dt' \quad (4.101)$$

onde definimos a função memória

$$\Gamma(t-t') = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^N \frac{C_i^2}{m_i \omega_i^2} \cos(\omega_i(t-t')). \quad (4.102)$$

Subtraindo a força média obtida acima da força  $f_a(t)$  temos:

$$F_a(t) = \sum_{i=1}^N \left[ C_i \bar{q}_i(0) \cos(\omega_i t) + \frac{C_i}{\omega_i} \dot{q}_i(0) \text{sen}(\omega_i t) \right] \quad (4.103)$$

e conseqüentemente  $\langle F_a(t) \rangle = 0$ .

Finalmente, combinando as relações (4.90), (4.96) e (4.103) obtemos a equação de Langevin generalizada

$$m \frac{d^2 q}{dt^2} = -m \int_0^t \dot{q}(t') \Gamma(t-t') dt' + F_a(t) + F_{ext}(t) \quad (4.104)$$

com  $F_{ext}(t) \equiv -\frac{dU(q)}{dq}$ .

Agora vamos demonstrar o teorema de flutuação-dissipação para este caso especial. Multiplicamos  $F_a(t)$  por  $F_a(t')$  e tomamos a

média de ensemble:

$$\begin{aligned} \langle F_a(t)F_a(t') \rangle = & \quad (4.105) \\ & \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N C_i C_j \langle \bar{q}_i(0) \bar{q}_j(0) \rangle \cos(\omega_i t) \cos(\omega_j t') + \\ & \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{C_i C_j}{\omega_i \omega_j} \langle \dot{q}_i(0) \dot{q}_j(0) \rangle \text{sen}(\omega_i t) \text{sen}(\omega_j t') \end{aligned}$$

onde desprezamos as médias nulas. Calculando as médias restantes e usando uma identidade trigonométrica temos o teorema de flutuação-dissipação:

$$\langle F_a(t)F_a(t') \rangle = K_B T \sum_{i=1}^N \frac{C_i^2}{m_i \omega_i^2} \cos(\omega_i(t-t')) = m K_B T \Gamma(t-t'). \quad (4.106)$$

## 5. MOTOR LIGA-DESLIGA COM MEMÓRIA

### 5.1 Introdução

Nesta seção discutiremos o assunto principal desta tese, ou seja, o motor liga-desliga associado à equação de Langevin generalizada. Como já foi dito anteriormente, a equação de Langevin generalizada descreve processos difusivos nos quais a força aleatória apresenta correlação. Nosso propósito entender como a presença de memória influencia o funcionamento do motor liga-desliga. Estudaremos quatro tipos de memória. As funções memória serão descrita em uma próxima seção. No momento vamos nos deter sobre o motor liga-desliga com memória. Durante a etapa difusiva do motor liga-desliga sem memória, as partículas eram descritas pela seguinte equação de Langevin:

$$m\dot{v}(t) = -m\gamma v + F_a(t) - |F_{ext}| - \frac{\partial U(x)}{\partial x} f(t), \quad (5.1)$$

onde  $\gamma$  é o coeficiente de atrito viscoso sobre a massa  $\frac{\zeta}{m}$ ,  $F_a(t)$  é a força aleatória,  $F_{ext}$  é uma força externa constante,  $U(x)$  é a energia potencial dente de serra, figura (5.1), e  $f(t)$  é uma função dicotômica que assume os valores 1 e 0 - motor liga-desliga.



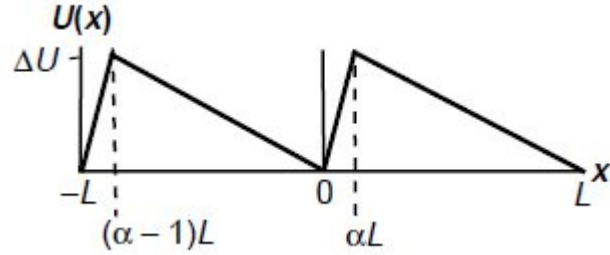


Fig. 5.1: Gráfico do potencial periódico de período  $L$  e assimetria  $\alpha$ .  $\Delta U$  representa a altura da barreira.

No presente caso, motor liga-desliga com memória, utilizaremos a equação de Langevin generalizada

$$m\dot{v}(t) = -m \int_0^t v(t')\Gamma(t-t')dt' + F_a(t) - |F_{ext}| - \frac{\partial U(x)}{\partial x} f(t) \quad (5.2)$$

na qual as grandezas são as mesmas descritas na equação de Langevin (5.1), exceto pela presença da função memória  $\Gamma(t)$ . A função memória tem sua origem no líquido que envolve a partícula, como foi visto na seção 4.7. Portanto, ela possui a mesma origem que a força aleatória  $F_a(t)$  que atua sobre a partícula. Podemos dizer que, para a equação de Langevin generalizada, de modo semelhante ao que dissemos sobre a equação de Langevin simples, a função memória é responsável pela dissipação da energia da partícula e a força aleatória  $F_a(t)$  gera flutuações na energia da partícula. Dito de outra forma, a função memória está associada à força de atrito viscoso que atua sobre a partícula, ao passo que a força aleatória mantém a partícula em um movimento incessante. Para a equação de Langevin generalizada temos uma extensão do teorema de flutuação-dissipação que possui a forma

$$\langle F_a(t)F_a(t') \rangle = mK_B T \Gamma(t-t') \quad (5.3)$$

sendo  $m$  a massa da partícula browniana,  $K_B$  a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura e  $\Gamma$  a função memória. Para compreendermos melhor o papel da função memória, vamos relembrar aqui a discussão feita na seção 4.4, sobre o coeficiente de correlação. O coeficiente de correlação linear mede a dependência linear entre duas variáveis. Ele varia entre  $-1$  e  $1$ . Quando o coeficiente é negativo, ele indica que as grandezas são inversamente proporcionais; quando é positivo, indica proporcionalidade direta. Repare que ele apenas indica o grau de correlação linear entre duas variáveis. Portanto se seu valor for nulo isso não quer dizer que as variáveis são independentes. Quer dizer apenas que elas não possuem dependência do tipo *linear*. O coeficiente de correlação linear é definido como:

$$\rho(X, Y) = \frac{\langle XY \rangle - \langle X \rangle \langle Y \rangle}{\sqrt{\langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle \langle (Y - \langle Y \rangle)^2 \rangle}}. \quad (5.4)$$

onde  $\langle \rangle$  denota uma média de ensemble. Se as variáveis forem independentes, temos que o coeficiente de correlação linear é nulo, pois  $\langle XY \rangle = \langle X \rangle \langle Y \rangle$ ; mas, como vimos, a nulidade do coeficiente de correlação não implica independência estatística. Vamos aplicar o coeficiente de correlação linear ao caso da força aleatória em dois instantes diferentes

$$\rho(F_a(t), F_a(t')) = \frac{\langle F_a(t) F_a(t') \rangle - \langle F_a(t) \rangle \langle F_a(t') \rangle}{\sqrt{\langle (F_a(t) - \langle F_a(t) \rangle)^2 \rangle \langle (F_a(t') - \langle F_a(t') \rangle)^2 \rangle}} \quad (5.5)$$

ou usando o fato de que os valores médios das forças são nulos  $\langle F_a(t) \rangle = \langle F_a(t') \rangle = 0$

$$\rho(F_a(t), F_a(t')) = \frac{\langle F_a(t) F_a(t') \rangle}{\sqrt{\langle (F_a(t))^2 \rangle \langle (F_a(t'))^2 \rangle}}. \quad (5.6)$$

Mediante a relação de flutuação-dissipação (5.3) temos que  $\langle F_a(t)^2 \rangle = \langle F_a(t')^2 \rangle = mK_B T \Gamma(0)$  logo o coeficiente de correlação linear fica sendo

$$\rho(F_a(t), F_a(t')) = \frac{mK_B T \Gamma(t-t')}{mK_B T \Gamma(0)} = \frac{\Gamma(t-t')}{\Gamma(0)}. \quad (5.7)$$

Vemos deste modo que a função memória desempenha dois papéis principais. Em primeiro lugar, ela determina a intensidade da força de atrito viscoso na equação de Langevin generalizada e, em segundo, ela determina o coeficiente de correlação da força aleatória.

Após falar brevemente sobre a equação de Langevin generalizada, vamos retomar a discussão sobre o motor liga-desliga com memória. O motor liga-desliga com memória difere do motor liga-desliga sem memória no que diz respeito ao processo difusivo. Exceto por isso ele possui o mesmo funcionamento. Vamos lembrar as etapas de funcionamento do motor liga-desliga. O motor atua de maneira cíclica e segue as seguintes etapas, ver figura 5.2:

1. No intervalo de tempo  $\Delta t_l$ , no qual o potencial permanece ligado, as partículas são mantidas presas no primeiro poço de potencial;
2. No intervalo de tempo  $\Delta t_d$ , no qual o potencial permanece desligado, as partículas se difundem com uma densidade de probabilidade gaussiana, com média, nula de acordo com a equação de Langevin generalizada.
3. Quando o potencial é novamente ligado para mais um intervalo de tempo  $\Delta t_l$ , ocorre que devido à difusão das partículas no período desligado, a maior parte das partículas é capturada nos poços de potencial seguintes, outra parte se mantém no mesmo poço e uma pequena parte recua para os poços anteriores. Em média as partículas, devido à assimetria do potencial, se deslocam preferencialmente para um sentido.

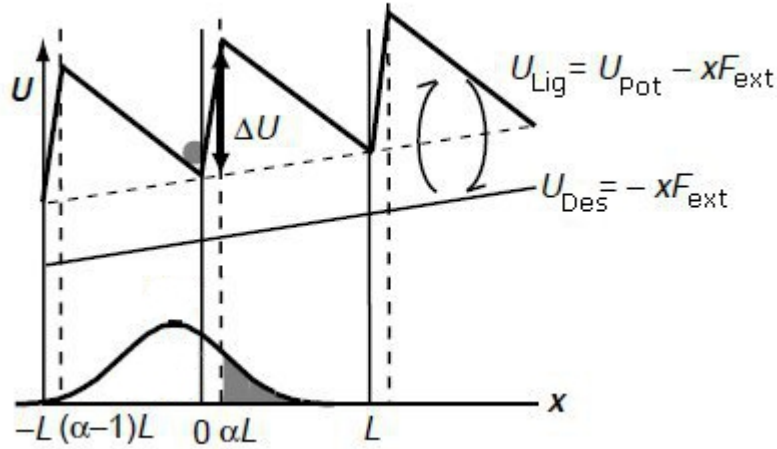


Fig. 5.2: Funcionamento do motor liga/desliga

Na figura anterior (5.2)  $U_{Lig}$  representa o potencial ligado. Ele é composto pela energia do potencial dente de serra acrescida da energia relativa à força externa. Lembremos que a força externa é negativa  $F_{ext} = -|F_{ext}|$ .  $U_{Des}$  representa o estado no qual o potencial dente de serra está desligado, só restando, assim, a energia potencial devida à força externa.

A diferença em relação ao caso sem memória é que a viscosidade efetiva é diferente para cada escolha da função memória mudando desta maneira a performance do motor liga-desliga. Essa diferença acarreta mudança nas expressões do coeficiente de difusão e muda as grandezas de interesse do motor liga-desliga com memória. Nas seções seguintes vamos salientar as diferenças e semelhanças do motor liga-desliga com memória em relação ao sem memória.

### 5.2 Análise matemática do motor liga-desliga com memória

Matematicamente o motor liga-desliga com memória apresenta pequenas diferenças em relação ao sem memória. Vimos que, no caso

sem memória é importante conhecer as probabilidades com as quais as partículas atingem os poços de potencial durante o período desligado -  $\Delta t_d$ . Essa probabilidade depende de uma função de distribuição gaussiana. No presente caso, tal probabilidade também é importante e depende da mesma densidade de probabilidade gaussiana, pois a força aleatória satisfaz às mesmas condições vistas anteriormente

$$p(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D(t)t}} \exp \left[ -\frac{(x - \langle x(t) \rangle)^2}{4D(t)t} \right]. \quad (5.8)$$

A diferença está na posição média das partículas  $\langle x(t) \rangle$  e no coeficiente de difusão  $D(t)$ . No capítulo quatro encontramos as soluções para a equação de Langevin generalizada - equações (4.26), (4.27), (4.33) e (4.34). Lá não tínhamos a força externa, que está presente na equação (5.2):

$$m\dot{v}(t) = -m \int_0^t v(t') \Gamma(t-t') dt' + F_a(t) - |F_{ext}| - \frac{\partial U(x)}{\partial x} f(t). \quad (5.9)$$

Para levarmos em conta esta força, basta substituímos a força aleatória pela soma da força aleatória mais a força externa. Fazendo isso, encontramos as soluções da equação (5.2) durante o período

desligado  $f(t) = 0$

$$v(t) = v(0)R(t) + \frac{1}{m} \int_0^t (F_a(t') - |F_{ext}|) R(t-t') dt' \quad (5.10)$$

$$x(t) = x(0) + v(0)\Phi(t) + \frac{1}{m} \int_0^t (F_a(t') - |F_{ext}|) \Phi(t-t') dt' \quad (5.11)$$

$$\langle v(t) \rangle = \langle v(0) \rangle R(t) - \frac{|F_{ext}|}{m} \int_0^t R(t-t') dt' \quad (5.12)$$

$$\langle x(t) \rangle = \langle x(0) \rangle + \langle v(0) \rangle \Phi(t) - \frac{|F_{ext}|}{m} \int_0^t \Phi(t-t') dt' \quad (5.13)$$

onde  $R(t)$  é a transformada inversa de Laplace de  $\tilde{R}(s) = \frac{1}{s+\tilde{\Gamma}(s)}$  e  $\Phi(t)$  é a transformada inversa de Laplace de  $\tilde{\Phi}(s) = \frac{1}{s^2+s\tilde{\Gamma}(s)}$ . Vemos assim que a posição média das partículas durante o período desligado  $\langle x(t) \rangle$  depende da função resposta  $\Phi$  e, portanto, da função memória. Vejamos agora a alteração no coeficiente de difusão. O coeficiente de difusão dependente do tempo é a variância na posição das partículas dividida por  $2t$

$$D(t) = \frac{\langle (x(t) - \langle x(t) \rangle)^2 \rangle}{2t} = \frac{\langle x^2(t) \rangle - \langle x(t) \rangle^2}{2t}. \quad (5.14)$$

No caso do motor liga-desliga o instante inicial do período *desligado* corresponde ao final de um período *ligado*. Sendo assim temos as identidades  $v(0) = v(t_l)$  e  $x(0) = x(t_l)$  e as equações anteriores

assumem a forma

$$v(t_l + \Delta t_d) = v(t_l)R(\Delta t_d) + \frac{1}{m} \int_0^{\Delta t_d} (F_a(t') - |F_{ext}|) R(\Delta t_d - t') dt' \quad (5.15)$$

$$x(t_l + \Delta t_d) = x(t_l) + v(t_l)\Phi(\Delta t_d) + \frac{1}{m} \int_0^{\Delta t_d} (F_a(t') - |F_{ext}|) \Phi(\Delta t_d - t') dt' \quad (5.16)$$

$$\langle v(t_l + \Delta t_d) \rangle = \langle v(t_l) \rangle R(\Delta t_d) - \frac{|F_{ext}|}{m} \int_0^{\Delta t_d} R(\Delta t_d - t') dt' \quad (5.17)$$

$$\langle x(t_l + \Delta t_d) \rangle = \langle x(t_l) \rangle + \langle v(t_l) \rangle \Phi(\Delta t_d) - \frac{|F_{ext}|}{m} \int_0^{\Delta t_d} \Phi(\Delta t_d - t') dt' \quad (5.18)$$

Para encontrarmos o coeficiente de difusão devemos ter os valores de  $\langle x^2(t) \rangle$  e  $\langle x(t) \rangle^2$ . Vamos agora calcular o coeficiente de difusão utilizando a definição (5.14). Elevando a equação (5.16) ao quadrado e tirando a média de ensemble encontramos:

$$\begin{aligned} \langle x(t_l + \Delta t_d)^2 \rangle &= \langle x(t_l)^2 \rangle + 2\Phi(\Delta t_d)\langle x(t_l)v(t_l) \rangle + \langle v(t_l)^2 \rangle \Phi(\Delta t_d)^2 \\ &+ \frac{2\Phi(\Delta t_d)}{m} \int_0^{\Delta t_d} \langle v(t_l)F_a(t') \rangle \Phi(\Delta t_d - t') dt' - \frac{2\Phi(\Delta t_d)}{m} \int_0^{\Delta t_d} \langle v(t_l)|F_{ext}| \rangle \Phi(\Delta t_d - t') dt' \\ &+ \frac{2}{m} \int_0^{\Delta t_d} \langle x(t_l)F_a(t') \rangle \Phi(\Delta t_d - t') dt' - \frac{2}{m} \int_0^{\Delta t_d} \langle x(t_l)|F_{ext}| \rangle \Phi(\Delta t_d - t') dt' \\ &+ \frac{1}{m^2} \int_0^{\Delta t_d} \int_0^{\Delta t_d} \langle F_a(t')F_a(t'') \rangle \Phi(\Delta t_d - t') \Phi(\Delta t_d - t'') dt' dt'' \\ &+ \frac{F_{ext}^2}{m^2} \int_0^{\Delta t_d} \int_0^{\Delta t_d} \Phi(t') \Phi(t'') dt' dt''. \end{aligned} \quad (5.19)$$

Elevando a equação (5.18) ao quadrado chegamos em

$$\begin{aligned} \langle x(t_l + \Delta t_d) \rangle^2 &= \langle x(t_l) \rangle^2 + 2\Phi(\Delta t_d) \langle x(t_l) \rangle \langle v(t_l) \rangle + \langle v(t_l) \rangle^2 \Phi(\Delta t_d)^2 \\ &+ 2\langle x(t_l) \rangle \frac{F_{ext}}{m} \int_0^{\Delta t_d} \Phi(t') dt' + \frac{F_{ext}^2}{m^2} \int_0^{\Delta t_d} \int_0^{\Delta t_d} \Phi(t') \Phi(t'') dt' dt''. \end{aligned} \quad (5.20)$$

A seguir, faremos considerações que simplificarão a forma da variância.

Assumiremos que a barreira do potencial dente de serra é alta o suficiente para que o valor médio das posições, no final do período ligado, seja igual ao valor das próprias posições  $\langle x(t_l) \rangle = x(t_l)$ . Como, sem perda de generalidade, podemos assumir que o poço que está sendo tratado é a origem, temos que  $\langle x(t_l) \rangle = x(t_l) = 0$ . Além disso, no formalismo da equação de Langevin generalizada o termo  $\langle v(t_l) F_a(t') \rangle$  é nulo, como se vê no apêndice C relação (C.51). Finalmente, assumimos que  $\Delta t_l$  é grande o suficiente de modo que o sistema esteja em equilíbrio térmico no final do período ligado. Sendo assim, temos a distribuição de Boltzmann para as velocidades:

$$p(v)dv = N_v \exp\left(-\frac{mv^2}{2K_B T}\right) \quad (5.21)$$

onde  $N_v$  é a constante de normalização

$$N_v = \frac{1}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv^2}{2K_B T}\right) dv} = \sqrt{\frac{m}{2\pi K_B T}}. \quad (5.22)$$

Deste modo o valor médio da velocidade  $\langle v(0) \rangle = \langle v(t_l) \rangle$  é:

$$\langle v(t_l) \rangle = N_v \int_{-\infty}^{\infty} v \exp\left(-\frac{mv^2}{2K_B T}\right) dv = 0 \quad (5.23)$$



Usando os fatos expostos anteriormente e subtraindo  $\langle x(t_l + \Delta t_d) \rangle$  de  $\langle x(t_l + \Delta t_d) \rangle^2$  chegamos na variância:

$$\begin{aligned} \langle (x(t_l + \Delta t_d) - \langle x(t_l + \Delta t_d) \rangle)^2 \rangle &= \langle (x(t_d) - \langle x(t_d) \rangle)^2 \rangle = \\ \langle v(t_l)^2 \rangle \Phi(\Delta t_d)^2 + \frac{1}{m^2} \int_0^{\Delta t_d} \int_0^{\Delta t_d} \langle F_a(t') F_a(t'') \rangle \Phi(\Delta t_d - t') \Phi(\Delta t_d - t'') dt' dt''. \end{aligned} \quad (5.24)$$

O valor de  $\langle v(t_l)^2 \rangle$ , que pode ser calculado explicitamente mediante a distribuição de Boltzmann, é

$$\langle v(t_l)^2 \rangle = N_v \int_{-\infty}^{\infty} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2K_B T}\right) dv = \frac{K_B T}{m}. \quad (5.25)$$

Substituindo o valor de  $\langle v(t_l)^2 \rangle$  em (5.24) e usando o teorema de flutuação-dissipação (5.3), temos

$$\begin{aligned} \langle (x(t_l + \Delta t_d) - \langle x(t_l + \Delta t_d) \rangle)^2 \rangle &= \\ \frac{K_B T}{m} \Phi(\Delta t_d)^2 + \frac{K_B T}{m} \int_0^{\Delta t_d} \int_0^{\Delta t_d} \Gamma(t'_d - t''_d) \Phi(\Delta t_d - t') \Phi(\Delta t_d - t'') dt' dt''. \end{aligned} \quad (5.26)$$

Fazendo as substituições  $u' = \Delta t_d - t'$  e  $u'' = \Delta t_d - t''$  encontramos

$$\begin{aligned} \langle (x(t_l + \Delta t_d) - \langle x(t_l + \Delta t_d) \rangle)^2 \rangle &= \\ \frac{K_B T}{m} \Phi(\Delta t_d)^2 + \frac{K_B T}{m} \int_0^{\Delta t_d} \int_0^{\Delta t_d} \Gamma(u'' - u') \Phi(u') \Phi(u'') du' du''. \end{aligned} \quad (5.27)$$

Podemos escrever a expressão anterior usando integrais iteradas

$$\begin{aligned} \langle (x(t_l + \Delta t_d) - \langle x(t_l + \Delta t_d) \rangle)^2 \rangle &= \\ \frac{K_B T}{m} \Phi(\Delta t_d)^2 + \frac{2K_B T}{m} \int_0^{\Delta t_d} \Phi(u'') \int_0^{u''} \Gamma(u'' - u') \Phi(u') du' du''. \end{aligned} \quad (5.28)$$

Agora podemos usar a relação (4.56)

$$\dot{\Phi}(t) = 1 - \int_0^t \Gamma(t-t')\Phi(t')dt' \quad (5.29)$$

em (5.28) encontrando

$$\begin{aligned} & \langle (x(t_l + \Delta t_d) - \langle x(t_l + \Delta t_d) \rangle)^2 \rangle = \\ & \frac{K_B T}{m} \Phi(\Delta t_d)^2 + \frac{2K_B T}{m} \int_0^{\Delta t_d} \Phi(u'') du'' - \frac{2K_B T}{m} \int_0^{\Delta t_d} \dot{\Phi}(u'') \Phi(u'') du''. \end{aligned} \quad (5.30)$$

Resolvendo a última integral, vemos que ela cancela o primeiro termo e que portanto a variância fica sendo

$$\langle (x(t_l + \Delta t_d) - \langle x(t_l + \Delta t_d) \rangle)^2 \rangle = \frac{2K_B T}{m} \int_0^{\Delta t_d} \Phi(u'') dt''. \quad (5.31)$$

Finalmente, obtemos a fórmula do coeficiente de difusão

$$D(\Delta t_d) = \frac{2K_B T}{m} \frac{\int_0^{\Delta t_d} \Phi(t') dt}{2\Delta t_d} = \frac{K_B T}{m\Delta t_d} \int_0^{\Delta t_d} \Phi(t') dt'. \quad (5.32)$$

Vemos assim que tanto o valor médio  $\langle x(t_l + \Delta t_d) \rangle$  como o coeficiente de difusão dependem da função resposta  $\Phi(t)$ . Essa função resposta depende, por sua vez, da função memória  $\Gamma(t)$ . Lembremos que a função resposta  $\Phi(t)$  é a transformada inversa de Laplace da função  $\tilde{\Phi}(s) = \frac{1}{s^2 + s\tilde{\Gamma}(s)}$ . Se considerarmos o caso sem memória, ou seja, quando a função memória vale  $\Gamma(t) = 2\gamma\delta(t)$ , teremos

$$\tilde{\Phi}(s) = \frac{1}{s^2 + s\tilde{\Gamma}(s)} = \frac{1}{s^2 + s\gamma} \quad (5.33)$$

cuja transformada de Laplace inversa é

$$\Phi(t) = \frac{1 - e^{-\gamma t}}{\gamma}. \quad (5.34)$$

Substituindo esta função  $\Phi(t)$  nas expressões (5.16) para o valor médio  $\langle x(t_l + \Delta t_d) \rangle$  e para o coeficiente de difusão (5.32) ficamos com

$$x(t_l + \Delta t_d) = x(t_l) + v(t_l) \frac{1 - e^{-\gamma \Delta t_d}}{\gamma} + \frac{1}{m} \int_0^{\Delta t_d} (F_a(t') - |F_{ext}|) \frac{1 - e^{-\gamma \Delta t_d - t'}}{\gamma} dt' \quad (5.35)$$

e

$$D(\Delta t_d) = \frac{K_B T}{m \Delta t_d} \int_0^{\Delta t_d} \frac{1 - e^{-\gamma t}}{\gamma} dt' = \frac{K_B T}{m \Delta t_d} \frac{-1 + \gamma \Delta t_d + e^{-\gamma \Delta t_d}}{\gamma^2}. \quad (5.36)$$

As expressões obtidas são as mesmas que já obtivemos para o caso sem memória. A equação (5.35) é igual à (2.37) acrescida do termo referente à força externa e o coeficiente de difusão (5.36) é igual à expressão (3.5) se levarmos em consideração as aproximações feitas. Temos, portanto, que o caso sem memória é um caso particular do caso com memória quando a memória é dada por  $\Gamma(t) = 2\gamma\delta(t)$ .

Podemos, agora, escrever a probabilidade  $P_i(\Delta t_d)$ , que indica para cada poço  $i$  qual é a chance de que a partícula atinja este poço no final do processo difusivo quando  $t = t_l + \Delta t_d$ . A probabilidade  $P_i(\Delta t_d)$ , ver (3.7), é a integral

$$P_i(\Delta t_d) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D(\Delta t_d) \Delta t_d}} \int_{(\alpha-1+i)L}^{(\alpha+i)L} \exp \left[ -\frac{(x - \langle x(t_l + \Delta t_d) \rangle)^2}{4D(\Delta t_d) \Delta t_d} \right] dx \quad (5.37)$$

Com  $\langle x(t_l + \Delta t_d) \rangle$  dado pela relação (5.13)

$$\langle x(t_l + \Delta t_d) \rangle = \langle x(t_l) \rangle + \langle v(t_l) \rangle \Phi(\Delta t_d) - \frac{|F_{ext}|}{m} \int_0^{\Delta t_d} \Phi(\Delta t_d - t') dt' \quad (5.38)$$

e o coeficiente de difusão  $D(\Delta t_d)$  dado por (5.32)

$$D(\Delta t_d) = \frac{K_B T}{m \Delta t_d} \int_0^{\Delta t_d} \Phi(t') dt'. \quad (5.39)$$

$t_l$  é o instante de tempo no qual o motor está no final de um período *ligado* e  $\Delta t_d$  é o intervalo de tempo durante o qual o potencial permanece *desligado*.

De posse das equações anteriores, podemos repetir os passos do capítulo 3 e calcular as grandezas de interesse.

### 5.2.1 Motor liga-desliga com memória - Número médio de passos e velocidade média

O número médio de passos continua sendo, como no caso do motor sem memória, dado pelo valor esperado

$$\langle R \rangle = N \sum_{i=-n}^{i=n} i P_i(\Delta t_d) \quad (5.40)$$

onde  $i$  é o índice que determina o poço e  $P_i(\Delta t_d)$  são as probabilidades de as partículas atingirem os poços indexados por  $i$ .  $n$  determina o número de poços ( $2n + 1$ ) e  $N$  é a constante de normalização

$$N = \frac{1}{\sum_{i=-n}^{i=n} P_i(\Delta t_d)}. \quad (5.41)$$

As probabilidades de cada poço  $P_i(\Delta t_d)$  (5.37) podem ser reescritas, visando à programação em linguagem fortran, como foi feito na seção 3.2, em termos da função erro:

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt. \quad (5.42)$$

Temos:

$$P_i(\Delta t_d) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D(\Delta t_d)\Delta t_d}} \int_{(\alpha-1+i)L}^{(\alpha+i)L} \exp \left[ -\frac{(x - \langle x(t_l + \Delta t_d) \rangle)^2}{4D(\Delta t_d)\Delta t_d} \right] dx \quad (5.43)$$

ou seja

$$P_i(\Delta t_D) = \frac{1}{2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{(\alpha+i)L} \frac{1}{\sqrt{4D(\Delta t_d)\Delta t_d}} \exp \left[ -\left( \frac{x - \langle x(t_l + \Delta t_d) \rangle}{\sqrt{4D(\Delta t_d)\Delta t_d}} \right)^2 \right] dx \\ - \frac{1}{2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{(\alpha-1+i)L} \frac{1}{\sqrt{4D(\Delta t_d)\Delta t_d}} \exp \left[ -\left( \frac{x - \langle x(t_l + \Delta t_d) \rangle}{\sqrt{4D(\Delta t_d)\Delta t_d}} \right)^2 \right] dx \quad (5.44)$$

portanto fazendo a substituição  $y = \frac{x - \langle x(t_l + \Delta t_d) \rangle}{\sqrt{4D(t_l + \Delta t_d)\Delta t_d}}$  chegamos em

$$P_i(t) = \frac{1}{2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{(\alpha+i)L - \langle x(t_l + \Delta t_d) \rangle}{\sqrt{4D(\Delta t_d)\Delta t_d}}} \exp(-y^2) dy \\ - \frac{1}{2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{(\alpha-1+i)L - \langle x(t_l + \Delta t_d) \rangle}{\sqrt{4D(\Delta t_d)\Delta t_d}}} \exp(-y^2) dy \quad (5.45)$$

e finalmente

$$P_i(\Delta t_d) = \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left[ \frac{(\alpha + i)L - \langle x(t_l + \Delta t_d) \rangle}{\sqrt{4D(\Delta t_d)\Delta t_d}} \right] - \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left[ \frac{(\alpha - 1 + i)L - \langle x(t_l + \Delta t_d) \rangle}{\sqrt{4D(\Delta t_d)\Delta t_d}} \right]. \quad (5.46)$$

O valor esperado  $\langle x(t_l + \Delta t_d) \rangle$ , diferentemente do caso sem memória, passa a ser dado por (5.35)

$$\langle x(t_l + \Delta t_d) \rangle = \langle x(t_l) \rangle + \langle v(t_l) \rangle \Phi(\Delta t_d) - \frac{|F_{ext}|}{m} \int_0^{\Delta t_d} \Phi(\Delta t_d - t') dt' \quad (5.47)$$

e o coeficiente de difusão por (5.39)

$$D(\Delta t_d) = \frac{K_B T}{m \Delta t_d} \int_0^{\Delta t_d} \Phi(t') dt'. \quad (5.48)$$

A velocidade média continua sendo dada pela mesma expressão:

$$\langle v \rangle = \frac{\langle R \rangle L}{\Delta t_d + \Delta t_l} \quad (5.49)$$

onde  $\langle R \rangle$  é o número médio de passos,  $L$  é o período espacial do potencial dente de serra e  $\Delta t_d + \Delta t_l$  é o período temporal do potencial dente de serra.

Observamos assim que o número médio de passos e a velocidade média passam a depender da função resposta  $\Phi$  e, como consequência, da função memória  $\Gamma$ .

### 5.2.2 Motor liga desliga com memória - Força que interrompe o motor browniano para um tempo de desligamento ( $\Delta t_d$ )

O cálculo da força que interrompe o motor browniano com memória difere do sem memória na expressão abaixo

$$\begin{aligned} \langle x(t_l + \Delta t_d) \rangle = \\ \langle x(t_l) \rangle + \frac{\langle v(t_l) \rangle}{\gamma} (1 - e^{-\gamma \Delta t_d}) - \frac{|F_{ext}|}{m\gamma} \int_0^{\Delta t_d} (1 - e^{-\gamma(\Delta t_d - t')}) dt' = \alpha L - \frac{L}{2}. \end{aligned} \quad (5.50)$$

Essa expressão surge quando impomos que o motor deve parar, ou seja, que as probabilidades  $P_i$  e  $P_{-i}$  sejam iguais  $P_i(\Delta t_d) = P_{-i}(\Delta t_d)$ . Isso equivale a zerar a expressão:

$$P_i(\Delta t_d) - P_{-i}(\Delta t_d) = \frac{2}{\sqrt{4\pi D(\Delta t_d) \Delta t_d}} \exp\left(-\frac{i^2 L^2}{4D(\Delta t_d) \Delta t_d}\right) \times$$

$$\int_{z=\alpha L - \langle x(t_l + \Delta t_d) \rangle}^{z=(\alpha-1)L - \langle x(t_l + \Delta t_d) \rangle} \exp\left(-\frac{z^2}{4D(\Delta t_d)\Delta t_d}\right) \sinh\left(\frac{z|i|L}{2D(\Delta t_d)\Delta t_d}\right) dz. \quad (5.51)$$

Como o integrando da expressão anterior (5.51) é uma função ímpar, a condição que zera essa expressão é dada pela diferença dos limites de integração. Tomando esta diferença, obtemos  $\langle x(t_l + \Delta t_d) \rangle = \alpha - \frac{L}{2}$ , que dá origem à relação (5.50). No caso do motor liga-desliga com memória, temos a expressão (5.47)

$$\langle x(t_l + \Delta t_d) \rangle = \langle x(t_l) \rangle + \langle v(t_l) \rangle \Phi(t_d) - \frac{|F_{ext}|}{m} \int_0^{\Delta t_d} \Phi(\Delta t_d - t') dt' = \alpha L - \frac{L}{2}. \quad (5.52)$$

na qual aparece a função resposta  $\Phi$ . A expressão anterior pode ser simplificada se considerarmos, como foi feito na seção 5.2, que a barreira de potencial é suficiente para manter as partículas bem localizadas próximas do fundo do poço de potencial. Como podemos tomar o poço em questão como se fosse a origem temos que a posição média das partículas, no final de um período ligado, é nula  $\langle x(t_l = t_d + \Delta t_l) \rangle = 0$ . Assumimos também que o intervalo de tempo  $\Delta t_l$  é suficiente para que as partículas sejam regidas pela distribuição de equilíbrio, que é a distribuição de Boltzmann. Para esta distribuição, como já foi visto na seção 5.2, a velocidade média  $\langle v(t_l) \rangle = 0$ . Usando estes fatos encontramos

$$\langle x(t_l + \Delta t_d) \rangle = -\frac{|F_{ext}|}{m} \int_0^{\Delta t_d} \Phi(\Delta t_d - t') dt' = \alpha L - \frac{L}{2}. \quad (5.53)$$

Manipulando a equação anterior chegamos em:

$$|F_{parar}| = |F_{ext}| = -\frac{m(\alpha L - \frac{L}{2})}{\int_0^{\Delta t_d} \Phi(u) du} \quad (5.54)$$

ou levando-se em conta o sinal da força, obtemos

$$F_{parar} = F_{ext} = \frac{m(\alpha L - \frac{L}{2})}{\int_0^{\Delta t_d} \Phi(u) du}. \quad (5.55)$$

sendo a força negativa, pois alfa vale 0.1 neste trabalho. Esta é a força necessária para interromper o motor browniano, para uma dada memória e um certo  $\Delta t_d$ .

### 5.2.3 Motor liga-desliga com memória - Cálculo do tempo mínimo que o potencial deve ficar ligado $\Delta t_l^{min}$

O cálculo do tempo mínimo  $\Delta t_l^{min}$  para o motor liga-desliga com memória é muito semelhante ao cálculo efetuado para o sistema sem memória.

No caso sem memória, exigimos que o tempo mínimo  $\Delta t_l^{min}$  deve ser suficiente para que a posição média das partículas percorra a distância  $(1 - \alpha)L$ , que é o tamanho da maior rampa do potencial - ver figura (5.3). Supomos que o valor médio das posições se inicie em  $\langle x(t_d) \rangle = (\alpha - 1)L$  e durante o período ligado  $\Delta t_l$  se desloque pelo menos até o mínimo do potencial, ou seja, a posição média deve ser maior ou igual à posição *zero* no final do período ligado  $\Delta t_l$  - simbolicamente  $\langle x(t_d + \Delta t_l) \rangle \geq 0$ . No presente caso, exigimos o mesmo. Exigimos, portanto, que o tempo  $\Delta t_l^{min}$  satisfaça à equação  $(1 - \alpha)L \leq \langle x(t_d + \Delta t_l^{min}) \rangle - \langle x(t_d) \rangle$ . No caso do motor liga-desliga sem memória a desigualdade anterior assume a forma

$$(1 - \alpha)L \leq \frac{\langle v(t_d) \rangle (1 - e^{-\gamma \Delta t_l^{min}})}{\gamma} + \frac{|F_{pot}^d| - |F_{ext}|}{m\gamma} \int_0^{\Delta t_l^{min}} \left( 1 - e^{-\gamma(\Delta t_l^{min} - t_1)} \right) dt_1 \quad (5.56)$$

onde usamos a solução para as posições da equação de Langevin normal. No caso com memória, usamos a solução da equação de



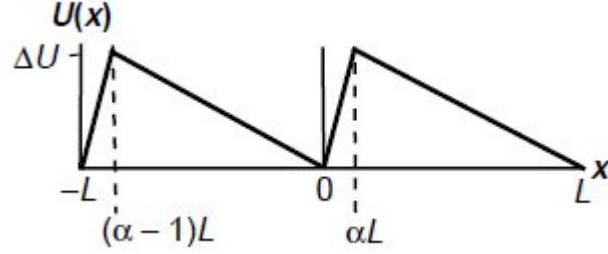


Fig. 5.3: Gráfico do potencial periódico de período  $L$  e assimetria  $\alpha$ .  $\Delta U$  representa a altura da barreira.

Langevin generalizada:

$$\langle x(t_d + \Delta t_l) \rangle = \langle x(t_d) \rangle + \langle v(t_d) \rangle \Phi(\Delta t_l^{min}) + \frac{|F_{pot}^d| - |F_{ext}|}{m} \int_0^{\Delta t_l^{min}} \Phi(\Delta t_l^{min} - t') dt' \quad (5.57)$$

e portanto

$$(1 - \alpha)L \leq \langle v(t_d) \rangle \Phi(\Delta t_l^{min}) + \frac{|F_{pot}^d| - |F_{ext}|}{m} \int_0^{\Delta t_l^{min}} \Phi(\Delta t_l^{min} - t') dt'. \quad (5.58)$$

Com o intuito de deixarmos a equação (5.58) dependendo apenas das funções resposta  $R$  e  $\Phi$ , vamos usar a solução da equação de Langevin generalizada para a velocidade média:

$$\langle v(t_d) \rangle = \langle v(t_l) \rangle R(t_d) - \frac{|F_{ext}|}{m} \int_0^{\Delta t_d} R(\Delta t_d - t') dt' \quad (5.59)$$

ou seja

$$\langle v(t_d) \rangle = -\frac{|F_{ext}|}{m} \int_0^{\Delta t_d} R(t') dt' \quad (5.60)$$

onde utilizamos o fato, já mencionado na seção 5.2, de que  $\langle v(t_l) \rangle =$

0. Substituindo  $\langle v(t_d) \rangle$  em (5.58) chegamos em

$$(1 - \alpha)L \leq -\frac{|F_{ext}|}{m} \int_0^{\Delta t_d} R(t') dt' \Phi(\Delta t_l^{min}) + \frac{|F_{pot}^d| - |F_{ext}|}{m\gamma} \int_0^{\Delta t_l^{min}} \Phi(t') dt' \quad (5.61)$$

ou

$$(1 - \alpha)L \leq -\frac{|F_{ext}|}{m} \Phi(\Delta t_d) \Phi(\Delta t_l^{min}) + \frac{|F_{pot}^d| - |F_{ext}|}{m\gamma} \int_0^{\Delta t_l^{min}} \Phi(t') dt' \quad (5.62)$$

onde usamos a expressão (4.49) -  $\Phi(\Delta t_d) = \int_0^{\Delta t_d} R(t') dt'$ .

A relação anterior (5.62) determina implicitamente o tempo  $\Delta t_l^{min}$  em função do tempo  $\Delta t_d$ . Podemos tornar explícita esta relação mediante considerações sobre o tempo  $\Delta t_l^{min}$ . O tempo ligado  $\Delta t_l^{min}$ , deve ser suficiente para que o sistema entre no equilíbrio termodinâmico. O tempo característico com o qual o sistema tende ao equilíbrio, no caso sem memória, pode ser deduzido se observarmos como a velocidade média decai para a velocidade de equilíbrio. A expressão para o decaimento da velocidade média para a velocidade de equilíbrio no caso sem memória, com força externa nula, é dada por:

$$\langle v(t) \rangle = \langle v(0) \rangle e^{-\gamma t} \quad (5.63)$$

onde  $\gamma$  é o coeficiente de atrito viscoso dividido pela massa  $\frac{\zeta}{m}$ . Devido a esta expressão podemos estimar que o tempo para que o sistema entre em equilíbrio termodinâmico é da ordem de  $\frac{1}{\gamma} = \frac{m}{\zeta}$ . Neste trabalho o menor valor para  $\gamma$  é próximo de 100, o que dá um valor máximo para o tempo de decaimento, ou de relaxação, da ordem de 0,01s. Como a equação de Langevin generalizada recai, no caso sem memória, para uma memória delta, e como as memórias escolhidas por nós apresentam um comportamento semelhante ao caso sem

memória, podemos estimar que  $\Delta t_l^{min}$  é desta ordem de grandeza  $\Delta t_l^{min} \approx 0,01$ . Portanto, podemos expandir a função  $\Phi(\Delta t_l^{min})$  em série de Taylor ficando com

$$\Phi(\Delta t_l^{min}) = \Phi(0) + \dot{\Phi}(0)\Delta t_l^{min} = \Delta t_l^{min} \quad (5.64)$$

onde levamos em conta as expressões (4.49)  $\Rightarrow (\Phi(0) = 0)$  e a da derivada de  $\Phi$  (4.56)  $\Rightarrow (\dot{\Phi}(0) = 1)$ . Usando a aproximação anterior na última integral da expressão (5.62) temos

$$\int_0^{\Delta t_l^{min}} \Phi(t') dt' = \frac{\Delta t_l^{min^2}}{2}. \quad (5.65)$$

Consequentemente obtemos a seguinte inequação:

$$(1 - \alpha)L \leq -\frac{|F_{ext}|}{m}\Phi(\Delta t_d)\Phi(\Delta t_l^{min}) + \frac{|F_{pot}^d| - |F_{ext}|}{m} \frac{\Delta t_l^{min^2}}{2}, \quad (5.66)$$

ou seja,

$$\left(\frac{|F_{pot}^d| - |F_{ext}|}{2m}\right) \Delta t_l^{min^2} - \left(\frac{|F_{ext}|}{m}\Phi(\Delta t_d)\right) \Delta t_l^{min} + (\alpha - 1)L \geq 0. \quad (5.67)$$

Como a concavidade da parábola é para cima e o tempo  $\Delta t_l^{min}$  é positivo, devemos escolher  $\Delta t_l^{min}$  como a raiz positiva

$$\Delta t_l^{min} = \frac{|F_{ext}|\Phi(\Delta t_d) + \sqrt{|F_{ext}|^2\Phi(\Delta t_d)^2 + 2(|F_{pot}^d| - |F_{ext}|)m(1 - \alpha)L}}{|F_{pot}^d| - |F_{ext}|}. \quad (5.68)$$

Encontramos portanto, de maneira aproximada, o tempo mínimo que o potencial deve permanecer ligado para que nosso modelo seja válido. Se desejarmos retirar a dependência de  $\Delta t_d$  da fórmula

(5.68), podemos substituir a função positiva  $\Phi(\Delta t_d)$  pelo seu valor máximo  $\Phi_{m\acute{a}x}$ .

#### 5.2.4 Motor liga-desliga com memória - Eficiência

A eficiência para um motor sem memória já foi definida pela expressão (3.39):

$$\eta = \frac{W}{E_f} \quad (5.69)$$

onde  $W$  designa o trabalho feito contra uma força externa conservativa e  $E_f$  é a energia fornecida ao motor browniano. Para o caso atual do motor com memória a expressão da eficiência continua sendo a mesma. O numerador  $W$  é, como no caso do motor browniano sem memória, escrito como o produto da força externa  $|F_{ext}|$  pelo deslocamento médio das partículas  $\langle R \rangle L$ , sendo  $\langle R \rangle$  o número médio de passos dados pelas partículas brownianas e  $L$  a distância entre dois poços de potencial consecutivos. Simbolicamente:

$$W = |F_{ext}| \langle R \rangle L. \quad (5.70)$$

A única diferença entre o caso sem memória e o caso com memória na expressão anterior (5.70) está implícita no cálculo do número médio de passos  $\langle R \rangle$ , como já foi visto anteriormente.

As partículas brownianas em um motor com memória seguem, durante o processo difusivo, como já foi visto na seção 5.2, a distribuição gaussiana

$$p(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D(t)t}} \exp \left[ -\frac{(x - \langle x(t) \rangle)^2}{4D(t)t} \right]. \quad (5.71)$$

Sendo assim, o denominador da eficiência  $E_f$  é dado por um valor esperado da energia potencial, assim como no caso sem memória.

Esse valor esperado possui a forma

$$E_f(t_d) = N \int_{x=-nL}^{x=nL} p(x, t_d) U(x) dx. \quad (5.72)$$

sendo  $N$  a constante de normalização,  $n$  o número que determina a quantidade de poços de potencial considerados e  $U(x)$  a energia potencial - ver figura 5.4.

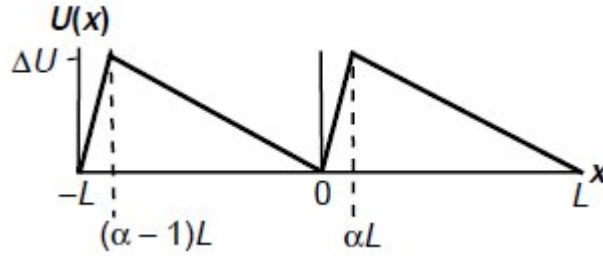


Fig. 5.4: Gráfico do potencial periódico de período  $L$  e assimetria  $\alpha$ .  $\Delta U$  representa a altura da barreira.

Matematicamente a energia potencial anterior (fig. 5.4) é escrita como

$$U(x) = \begin{cases} -|F_{pot}^d|x & \text{se } (\alpha - 1)L < x < 0; \\ e & \\ |F_{pot}^e|x & \text{se } 0 < x < \alpha L. \end{cases} \quad (5.73)$$

$F_{pot}^d$  é a força constante, devida ao potencial dente de serra, que atua para a direita quando as partículas se situam no intervalo  $[(\alpha - 1)L, 0]$  ou nos seus equivalentes e  $F_{pot}^e$  é a força constante, devida ao potencial, que atua para a esquerda quando as partículas se situam no intervalo  $[0, \alpha L]$  ou nos seus equivalentes. Substituindo

(5.71) em (5.72) encontramos

$$E_f = N \int_{x=-nL}^{x=nL} \exp \left[ -\frac{(x - \langle x(t_l + \Delta t_d) \rangle)^2}{4D(\Delta t_d)\Delta t_d} \right] U(x) dx \quad (5.74)$$

onde  $N$  é

$$N = \frac{1}{\int_{x=-nL}^{x=nL} \exp \left[ -\frac{(x - \langle x(t_l + \Delta t_d) \rangle)^2}{4D(\Delta t_d)\Delta t_d} \right] dx} \quad (5.75)$$

Repare que na expressão (5.74) substituímos  $t_d$  por  $t_l + \Delta t_d$ , ou seja, o instante de tempo  $t_d$  é igual ao instante *ligado* anterior  $t_l$  mais o intervalo de tempo durante o qual as partículas difundem  $\Delta t_d$ . Na expressão (5.74) o valor médio  $\langle x(t_l + \Delta t_d) \rangle$  e o coeficiente de difusão  $D(\Delta t_d)$  são dados, diferentemente do caso sem memória, por

$$\langle x(t_l + \Delta t_d) \rangle = \langle x(t_l) \rangle + v(t_l)\Phi(\Delta t_d) - \frac{|F_{ext}|}{m} \int_0^{\Delta t_d} \Phi(\Delta t_d - t_1) dt_1 \quad (5.76)$$

e

$$D(\Delta t_d) = \frac{K_B T}{m\Delta t_d} \int_0^{\Delta t_d} \Phi(t') dt' \quad (5.77)$$

onde  $\Phi(t)$  é a transformada inversa de Laplace  $\tilde{\Phi}(s) = \frac{1}{s^2 + s\Gamma(s)}$ ,  $K_B$  é a constante de Boltzmann,  $m$  é a massa da partícula browniana e  $\Gamma$  é a temperatura. Podemos concluir, portanto, que a eficiência do motor liga-desliga com memória depende de  $\Phi(t)$ , que, por sua vez, depende da função memória. A forma final para a eficiência é

$$\eta = \frac{|F_{ext}| \langle R \rangle L}{N \int_{x=-nL}^{x=nL} \exp \left[ -\frac{(x - \langle x(t_l + \Delta t_d) \rangle)^2}{4D(\Delta t_d)\Delta t_d} \right] U(x) dx} \quad (5.78)$$

onde  $\langle x(t_l + \Delta t_d) \rangle$  é dado pela expressão (5.76) e o coeficiente de difusão é dado por (5.77). Podemos escrever a eficiência de forma explícita:

$$\eta = \frac{|F_{ext}| \langle R \rangle L}{N \int_{x=-nL}^{x=nL} \exp \left[ -\frac{\left( x + \frac{|F_{ext}|}{m} \int_0^{\Delta t_d} \Phi(\Delta t_d - t_1) dt_1 \right)^2}{4D(\Delta t_d)\Delta t_d} \right] U(x) dx} \quad (5.79)$$

onde zeramos  $\langle x(t_l) \rangle = \langle v(t_l) \rangle = 0$  por razões já explicadas no caso sem memória.

Podemos encontrar as expressões para o caso do motor liga-desliga sem memória a partir do caso do motor liga-desliga com memória. Para isso basta escolhermos a função memória como sendo  $\Gamma(t) = 2\gamma\delta(t)$ . A título de exemplo calculamos explicitamente a função  $\Phi(t)$

$$\tilde{\Phi}(s) = \frac{1}{s^2 + s\tilde{\Gamma}(s)} = \frac{1}{s^2 + s\gamma} \quad (5.80)$$

cuja inversa é

$$\Phi(t) = \frac{1 - e^{-\gamma t}}{\gamma}. \quad (5.81)$$

Substituindo, por exemplo, o resultado (5.81) na fórmula da eficiência (5.79) obtemos (3.55). Desta maneira, o caso sem memória (markoviano) pode ser representado dentro do formalismo da função memória.

Na próxima seção discutiremos sobre as memórias escolhidas para este trabalho e posteriormente usaremos as quatro memórias escolhidas em duas aplicações: um separador de partículas e um modelo de motor biológico.

### 5.3 Memórias estudadas

A função memória é a peça chave no formalismo da equação de Langevin generalizada. Em princípio, a função memória deveria ser deduzida a partir da hamiltoniana do sistema. Infelizmente o seu cálculo para um sistema complexo apresenta grandes dificuldades. No presente trabalho usaremos memórias que não são derivadas diretamente das hamiltonianas ou que são derivadas de hamiltonianas aproximadas, mas que apesar disso, podem, com certo grau de aproximação, representar comportamentos arquetípicos dos sistemas. Sendo assim, nossa análise assume um caráter heurístico visando posteriores descobertas.

Vamos relembrar aqui a classificação dos regimes difusivos. Os regimes difusivos são classificados mediante a comparação do limite assintótico da variância  $\langle (x(t) - \langle x(t) \rangle)^2 \rangle$  com uma lei de potência  $t^\alpha$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} (\langle x^2(t) \rangle - \langle x(t) \rangle^2) \propto t^\alpha \quad (5.82)$$

onde  $\alpha$  determina o regime difusivo:

$$\begin{cases} \alpha < 1 & \text{Subdifusão;} \\ \alpha = 1 & \text{Difusão Normal;} \\ \alpha > 1 & \text{Superdifusão.} \end{cases} \quad (5.83)$$

Além disso, concluímos anteriormente na seção 4.1, que os regimes difusivos podem ser conhecidos a partir das transformadas de Laplace das funções memória

$$\lim_{s \rightarrow 0} \begin{cases} \tilde{\Gamma}(s) & = \infty & \text{Subdifusão;} \\ \tilde{\Gamma}(s) & = \text{Constante} \neq 0 & \text{Difusão normal;} \\ \tilde{\Gamma}(s) & = 0 & \text{Superdifusão.} \end{cases} \quad (5.84)$$



Lembremos, também, que o coeficiente de difusão é definido como

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} D(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle (x(t) - \langle x(t) \rangle)^2 \rangle}{2t}. \quad (5.85)$$

Tendo estes fatos em mente, podemos estudar e classificar as memórias utilizadas neste trabalho, que é o que faremos a seguir.

Estudamos o motor liga-desliga para quatro memórias diferentes:

- A primeira memória - memória delta de Dirac

$$\Gamma_1(t) = 2\gamma\delta(t) \quad (5.86)$$

é encontrada em sistemas markovianos, ou seja, sistemas cuja dinâmica em um dado tempo -  $t$  - depende apenas de  $t$ . Para essa memória a equação de Langevin generalizada se reduz à equação normal de Langevin. Desta maneira, esta memória representa a proposta inicial de Langevin, que considerou que a força aleatória que atua sobre a partícula browniana não é correlacionada. No caso de um líquido, e.g. água, esta memória é uma idealização da situação real. A correlação entre a força aleatória para esta memória é dada pelo teorema de flutuação dissipação que adquire a forma

$$\langle F_a(t)F_a(t') \rangle = mK_B T 2\gamma\delta(t - t'). \quad (5.87)$$

Sistemas regidos por esta memória apresentam uma difusão normal, pois o seu coeficiente de difusão é dado pela relação (2.49)

$$D(t) = \frac{\langle (x(0) - \langle x(0) \rangle)^2 \rangle}{2t} + \frac{\langle (v(0) - \langle v(0) \rangle)^2 \rangle}{2t\gamma^2} (1 - e^{-\gamma t})^2 + \frac{K_B T}{2tm\gamma^2} (2\gamma t - 3 + 4e^{-\gamma t} - e^{-2\gamma t}). \quad (5.88)$$

No limite em que  $t$  tende ao infinito, temos:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} D(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{K_B T}{2tm\gamma^2} (2\gamma t - 3 + 4e^{-\gamma t} - e^{-2\gamma t}) \quad (5.89)$$

ou

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} D(t) = \frac{K_B T}{m\gamma}. \quad (5.90)$$

Deste modo, temos que a variância das posições é proporcional a  $t$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle (x(t) - \langle x(t) \rangle)^2 \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} 2D(t)t = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{2K_B T}{m\gamma} t \quad (5.91)$$

e pela relação (5.83) a difusão é normal.

- A segunda memória - memória exponencial

$$\Gamma_2(t) = \frac{\gamma}{\tau} \exp\left(-\frac{|t|}{\tau}\right) \quad (5.92)$$

é útil no estudo de sistemas quase markovianos, ou seja, sistemas que possuem memórias que abrangem um pequeno intervalo de tempo. Outra motivação para o uso desta memória é que ela tende à memória anterior quando a constante de tempo  $\tau$  tende a zero

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{\gamma}{\tau} \exp\left(-\frac{|t|}{\tau}\right) = 2\gamma\delta(t). \quad (5.93)$$

Embora a memória anterior (5.86) não seja, em geral, exata, ela apresenta resultados próximos da realidade para alguns sistemas. O teorema de flutuação dissipação para esta memória assume a forma

$$\langle F_a(t)F_a(t') \rangle = mK_B T \frac{\gamma}{\tau} \exp\left(-\frac{|t|}{\tau}\right) \quad (5.94)$$

onde a constante  $\tau$  controla a extensão da correlação da força

aleatória. Com a intenção de sabermos o regime difusivo seguido por um sistema que possui esta memória, devemos encontrar a transformada de Laplace. A transformada de Laplace desta memória é:

$$\lim_{s \rightarrow 0} \tilde{\Gamma}_2(s) = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{\gamma}{s\tau + 1} = \gamma. \quad (5.95)$$

Como a transformada de Laplace  $\tilde{\Gamma}_2(s)$  é uma constante, diferente de zero, vemos a partir de (5.84) que a difusão neste caso é uma difusão normal.

- A terceira memória - memória cosseno hiperbólico

$$\Gamma_3(t) = \Gamma(0) \cosh(\Gamma(0)t) \quad (5.96)$$

é uma aproximação útil quando estamos lidando com intervalos de tempo pequenos.  $\Gamma(0)$  é uma constante que será explicada adiante. Esta memória representa o comportamento geral das memórias quando temos um intervalo de tempo de difusão pequeno. Nós podemos deduzi-la partindo da expressão para a função resposta  $R(t)$ . A função resposta  $R(t)$  é a função que surge na solução da equação de Langevin generalizada para as velocidades

$$v(t) = v(0)R(t) + \frac{1}{m} \int_0^t (F_a(t') - |F_{ext}|) R(t-t') dt'. \quad (5.97)$$

A transformada de Laplace da função  $R(t)$  está relacionada com a função memória pela equação  $\tilde{R}(s) = \frac{1}{s + \tilde{\Gamma}(s)}$ . Podemos inverter esta relação e escrever a transformada da função memória em função de  $R(s)$

$$\tilde{\Gamma}(s) = \frac{1}{\tilde{R}(s)} - s. \quad (5.98)$$

Portanto, possuindo uma forma aproximada para  $\tilde{R}(s)$ , podemos deduzir uma aproximação para a transformada da função memória  $\tilde{\Gamma}(s)$ . Podemos, também, utilizando a transformada inversa de Laplace, relacionar  $R(t)$  com  $\Gamma(t)$ . Começemos deduzindo uma forma para  $R(t)$ . Da relação (5.1) vemos que  $R(0) = 1$ . Sabemos também, a partir da relação (4.55),

$$\dot{R}(t) = - \int_0^t \Gamma(t-t')R(t')dt' \quad (5.99)$$

que a derivada  $\dot{R}(0) = 0$ . Com estas duas informações podemos expandir  $R(t)$  em série de Taylor ficando com

$$R(t) \approx R(0) + \dot{R}(0)t + \frac{\ddot{R}(0)}{2}t^2 = 1 + \frac{\ddot{R}(0)}{2}t^2. \quad (5.100)$$

Para obtermos a derivada segunda de  $R(t)$ ,  $\ddot{R}(t)$ , derivamos a equação (5.99) chegando em

$$\ddot{R}(t) = - \int_0^t \dot{\Gamma}(t-t')R(t')dt' - \Gamma(0)R(t) \quad (5.101)$$

e portanto  $\ddot{R}(0) = -\Gamma(0)R(0) = -\Gamma(0)$ . Fazendo as substituições em (5.100), encontramos

$$R(t) \approx 1 + \frac{\ddot{R}(0)}{2}t^2 = 1 - \frac{\Gamma(0)}{2}t^2. \quad (5.102)$$

Podemos tomar a transformada de Laplace da equação anterior (5.102)

$$R(s) = \frac{1}{s} - \frac{\Gamma(0)}{s^3} \quad (5.103)$$

e usando (5.98) temos

$$\tilde{\Gamma}(s) = \frac{1}{\frac{1}{s} - \frac{\Gamma(0)}{s^3}} - s. \quad (5.104)$$

Tomando a transformada inversa de Laplace da relação anterior, chegamos, finalmente, na função memória aproximada (5.96)

$$\Gamma_3(t) = \Gamma(0) \cosh(\Gamma(0)t). \quad (5.105)$$

Essa memória só é válida para tempos pequenos, pois ela se baseia em uma expansão de Taylor em torno do *zero*. Como consequência, não podemos definir um regime difusivo para ela, uma vez que o regime difusivo é definido para o tempo  $t$  tendendo ao infinito. Podemos, no entanto, determinar o coeficiente de difusão para esta memória. A equação (5.77)

$$D(\Delta t_d) = \frac{K_B T}{m \Delta t_d} \int_0^{\Delta t_d} \Phi(t') dt' \quad (5.106)$$

nos fornece o coeficiente de difusão se conhecermos a função  $\Phi(t)$ , mas sabemos, mediante a relação (4.49), que  $\Phi(t)$  é a integral de  $R(t)$

$$\Phi(t) = \int_0^t R(t') dt'. \quad (5.107)$$

No caso atual a função  $\Phi(t)$  vale, portanto,

$$\Phi(t) = \int_0^t \left( 1 - \frac{\Gamma(0)}{2} t'^2 \right) dt' = t - \frac{\Gamma(0)}{6} t^3 \quad (5.108)$$

e, com (5.106), determinamos o coeficiente de difusão

$$D(\Delta t_d) = \frac{K_B T}{m \Delta t_d} \int_0^{\Delta t_d} t' - \frac{\Gamma(0)}{6} t'^3 dt' = \frac{K_B T}{m \Delta t_d} \left( \frac{\Delta t_d^2}{2} - \frac{\Gamma(0)}{24} \Delta t_d^4 \right), \quad (5.109)$$

que só é válido para tempos que permitam que se faça uma expansão em Taylor de  $R(t)$ .

A constante  $\Gamma(0)$  deve, em princípio, ser obtida a partir da função memória real do sistema. Como, em geral, a função memória real não é conhecida, pensamos, inicialmente, em tomar o valor de  $\Gamma(0)$  igual ao valor de  $\Gamma_2(0) = \frac{\gamma}{\tau}$  da memória exponencial. No entanto, se isto for feito, a memória cosenoidal não se aproxima da memória exponencial, a não ser em um intervalo muito limitado e para tempos muito pequenos - no nosso caso da ordem de  $10^{-17} s$ . Por causa disso, aproximaremos  $\Gamma(0)$ , de modo que as grandezas de interesse calculadas para esta memória fiquem próximas das calculadas para as outras memórias. As outras memórias não são as memórias reais, mas como elas se aproximam da memória delta de Dirac e esta memória apresenta resultados próximos dos reais, usamos os dados das outras memórias para servir de base para esta.

- A quarta memória - memória senoidal

$$\Gamma_4(t) = \frac{2\gamma}{\pi} \frac{\text{sen}(\omega_C t)}{t} \quad (5.110)$$

pode ser obtida mediante algumas considerações feitas sobre o modelo de osciladores harmônicos descrito no capítulo quatro seção 4.7. Lá, temos que a partícula browniana é regida pela

hamiltoniana:

$$H = \frac{p^2}{2m} + U(q) + \sum_{i=1}^N \left( \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} m_i \omega_i^2 \bar{q}_i^2 \right) \quad (5.111)$$

onde  $q$  é a coordenada generalizada relativa a partícula browniana,  $q_i$  são as coordenadas generalizadas dos osciladores harmônicos,  $U(q)$  é a energia potencial devida a um campo externo,  $\omega_i$  é a frequência angular do oscilador  $i$ ,  $\bar{q}_i = q_i - \frac{C_i}{m_i \omega_i^2} q$  e  $C_i$  é a intensidade do acoplamento entre a partícula e o oscilador  $i$ . A partícula está submetida à força aleatória:

$$F_a(t) = \sum_{i=1}^N \left[ C_i \bar{q}_i(0) \cos(\omega_i t) + \frac{C_i}{\omega_i} \dot{q}_i(0) \text{sen}(\omega_i t) \right] \quad (5.112)$$

que tem a média nula  $\langle F_a(t) \rangle = 0$  e cuja função memória correspondente é:

$$\Gamma(t) = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^N \frac{C_i^2}{m_i \omega_i^2} \cos(\omega_i t). \quad (5.113)$$

O número de osciladores no sistema modelo é normalmente tomado como muito grande, permitindo transformar a soma, presente na função memória, em uma integral:

$$\Gamma(t) = \int_0^\infty \rho(\omega) \cos(\omega t) d\omega \quad (5.114)$$

sendo  $\rho(\omega) = \frac{C(\omega)^2}{\omega^2}$  a densidade de estados. A função densidade de estados passa a depender da função  $C(\omega)$ , que informa como a partícula browniana se acopla com os osciladores harmônicos e que passa a levar em conta as suas diferentes massas.

Neste modelo podemos obter diferentes funções memórias considerando o comportamento de diferentes funções densidade de estados  $\rho(\omega)$ . Uma possível proposta para a densidade de esta-

dos foi feita no artigo de Morgado et al. [29] e é a que seguiremos neste trabalho. Vamos supor que a densidade de estados seja dada por

$$\rho(\omega) = \begin{cases} \frac{2\gamma^*}{\pi} & \text{se } \omega \leq \omega_C \\ 0 & \text{se } \omega > \omega_C. \end{cases} \quad (5.115)$$

$\gamma^*$  é uma constante e  $\omega_C$  é uma frequência de corte que limita a energia máxima permissível para um oscilador. Essa escolha é motivada pelo modelo de Debye. No entanto, como assume que a densidade de estados é constante, só podemos aplicá-la em um sistema no qual só as pequenas frequências sejam permitidas ou então em sistema que por outra situação - talvez artificial - possua uma densidade de estados constante. A função memória para este sistema é:

$$\Gamma_4(t) = \frac{2\gamma^*}{\pi} \int_0^{\omega_C} \cos(\omega t) d\omega = \frac{2\gamma^*}{\pi} \frac{\text{sen}(\omega_C t)}{t}. \quad (5.116)$$

Se estivermos tratando de uma situação na qual altas frequências sejam permitidas e o modelo ainda seja válido podemos tomar o limite

$$\lim_{\omega_C \rightarrow \infty} \frac{2\gamma^*}{\pi} \frac{\text{sen}(\omega_C t)}{t} = 2\gamma^* \delta(t) \quad (5.117)$$

que mostra que para altas frequências a função memória se aproxima de uma memória delta de Dirac e  $\gamma^*$  assume o valor de  $\gamma$ . Passaremos a considerar portanto que  $\gamma^* = \gamma$

Podemos agora descobrir o tipo de difusão do sistema, tomando a transformada de Laplace da função memória:

$$\tilde{\Gamma}_4(s) = \frac{2\gamma^*}{\pi} \arctan\left(\frac{\omega_C}{s}\right). \quad (5.118)$$



No limite em que  $s \rightarrow 0$  a função  $\tilde{\Gamma}(s)$  tende a uma constante

$$\lim_{s \rightarrow 0} \tilde{\Gamma}_4(s) = \gamma^* \quad (5.119)$$

e pela relação (5.84) deduzimos que a difusão é normal.

### *Funções $R(t)$ associadas as funções memórias*

As funções  $R(t)$  correspondentes às três primeiras memórias precedentes podem ser obtidas mediante transformadas de Laplace e são dadas, respectivamente, por:

$$R_1(t) = \exp(-\gamma t) \quad (5.120)$$

$$R_2(t) = \exp\left(-\frac{t}{2\tau}\right) \left( \cosh\left(\frac{t\beta}{2\tau}\right) + \frac{\sinh\left(\frac{t\beta}{2\tau}\right)}{\beta} \right) \quad (5.121)$$

$$R_3(t) = 1 - \frac{\Gamma(0)}{2} t^2 = 1 - \frac{\gamma}{2\tau} t^2 \quad (5.122)$$

sendo

$$\beta = \sqrt{1 - 4\tau\gamma};$$

$\Gamma(0)$  função memória em zero que igualamos a  $\Gamma_2(0) = \frac{\gamma}{\tau}$ .

A função  $R_4(t)$  foi obtida mediante a integração numérica da equação (4.55):

$$\dot{R}_4(t) = - \int_0^t \Gamma_4(t-t') R_4(t') dt' \quad (5.123)$$

As funções resposta acima  $R(t)$  juntamente com  $\Phi(t)$  determinam o comportamento difusivo do motor liga-desliga com memória. As funções resposta  $\Phi(t)$  podem ser obtidas mediante integração das

funções anteriores.

## 5.4 Aplicação da teoria: um separador de partículas

### 5.4.1 Introdução

O primeiro objetivo desta seção é mostrar o uso da teoria do motor liga-desliga com memória mediante o exemplo de um separador de partículas. E o segundo objetivo é analisar o que ocorre com o separador quando a difusão é regida por diferentes funções memórias. Assumiremos que as memórias reais do meio no qual o separador opera possam ser aproximadas pelas funções memórias utilizadas por nós neste trabalho, e.g um meio aquoso. Dependendo das partículas consideradas, existem vários tipos de separadores de partículas. No presente trabalho estamos nos referindo a partículas carregadas, de tamanho microscópico. Esta seção é baseada no artigo de Astumian [31].

Podemos fazer um separador de partículas utilizando uma série de eletrodos intercalados. Estes eletrodos geram campos elétricos periódicos, que são capazes de separar partículas carregadas. Observe o separador abaixo - fig 5.5.



Fig. 5.5: Eletrodos intercalados que geram um potencial dente de serra - separador

O potencial gerado pelo conjunto de eletrodos mostrado (separador) é o potencial dente de serra que foi usado na descrição do

motor liga-desliga com memória - figura a seguir 5.6.

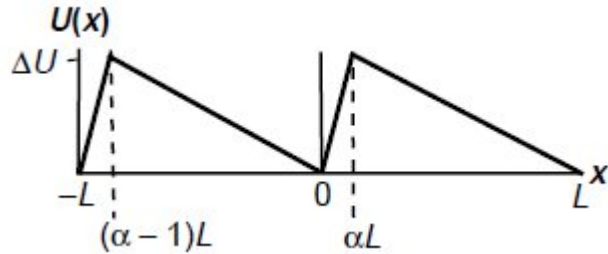


Fig. 5.6: Gráfico do potencial periódico de período  $L$  e assimetria  $\alpha$ .  $\Delta U$  representa a altura da barreira.

Deste modo podemos utilizar toda a teoria desenvolvida para o motor liga-desliga com memória para descrever o comportamento das partículas sob a ação deste separador.

Quando partículas carregadas, com tamanhos e massas diferentes, em um meio líquido, são submetidas ao referido potencial, elas se deslocam com diferentes velocidades, pois os coeficientes de atrito viscoso e as massas inerciais são diferentes. Portanto, pelo simples funcionamento do motor browniano elas já se separam. No entanto, podemos melhorar o processo de separação utilizando o fato de que as partículas possuem massas diferentes. Para isso, inclinamos o aparato e fazemos com que a força peso passe a atuar no sentido contrário ao que as partículas seguiriam devido ao motor. Veja a figura seguinte 5.7.

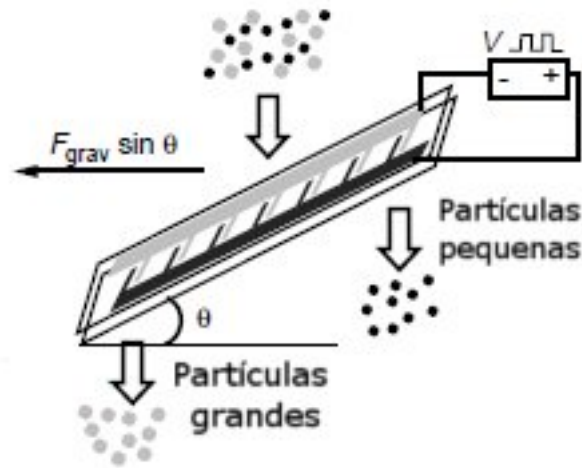


Fig. 5.7: Diagrama do separador de partículas

Devido à força gravitacional, apenas as partículas mais leves ou menores conseguem subir a rampa composta pelos eletrodos e pelo líquido no qual as partículas estão situadas. As partículas ficam submetidas a dois tipos de força: a força gravitacional tangencial e a força de empuxo exercida pelo líquido. Neste trabalho consideraremos que as partículas possuem a mesma densidade, variando apenas, no volume, e que o líquido utilizado é a água. Deste modo a força resultante em cada uma das partículas é dada por:

$$F_R = V_p (d_p - d_a) g \sen \theta \quad (5.124)$$

onde  $V_p$  é o volume da partícula,  $d_p$  é a densidade da partícula,  $d_a$  é a densidade da água,  $g$  é a aceleração da gravidade e  $\theta$  é o ângulo de inclinação do separador.

Fizemos programas em fortran que calculam, para as quatro memórias estudadas, as velocidades médias de deslocamento destas partículas em função do tempo de desligamento do potencial dente de serra.

Neste trabalho consideramos dois tipos de partículas esféricas com a mesma densidade. O primeiro tipo possui um raio de  $2 \mu\text{m}$  e o segundo tipo tem um raio de  $5 \mu\text{m}$ . O ângulo de inclinação foi fixado em 4 graus. Este ângulo agudo ajuda a manter relativamente alta a velocidade média das partículas que sobem. Finalmente escolhemos para o separador de partículas um período  $L$  de  $10 \mu\text{m}$  como mostra a fig. 5.5.

Os outros parâmetros que foram utilizados na simulação são:

- Temperatura da água -  $30^\circ \text{C}$ ;
- Densidade da água -  $d_a = 995,6502 \text{ Kg}/\text{m}^3$ ;
- Viscosidade da água -  $\nu = 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ;
- Massa da partícula de raio igual a  $2\mu\text{m}$  -  $3,51 \times 10^{-14} \text{ Kg}$ ;
- $F_{ext}$  que atua sobre a partícula de raio  $2\mu\text{m}$  -  $1,24 \times 10^{-15} \text{ N}$ ;
- $\zeta$  da partícula de  $2\mu\text{m}$  -  $\zeta = 3 \times 10^{-8} \frac{\text{N}\cdot\text{s}}{\text{m}}$ ;
- Massa da partícula de raio igual a  $5\mu\text{m}$  -  $5,49 \times 10^{-13} \text{ Kg}$ ;
- $F_{ext}$  que atua sobre a partícula de raio  $5\mu\text{m}$  -  $1,94 \times 10^{-14} \text{ N}$ ;
- $\zeta$  da partícula de  $5\mu\text{m}$  -  $\zeta = 7,5 \times 10^{-8} \frac{\text{N}\cdot\text{s}}{\text{m}}$ ;
- Tempo de duração do potencial ligado  $\Delta t_l = 2 \times 10^{-3} \text{ s}$ ;
- Altura da barreira de potencial  $\Delta U = 3 \times 10^{-16} \text{ J}$ .

A seguir analisaremos os gráficos e comentaremos os resultados obtidos.

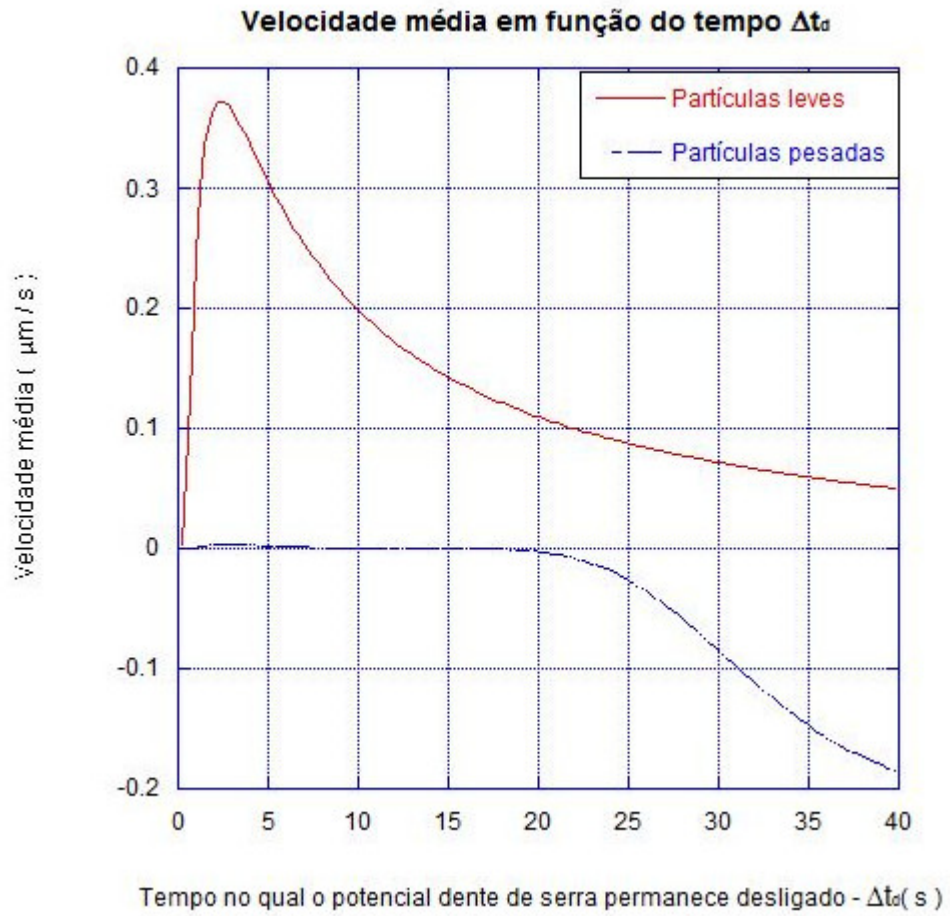


Fig. 5.8: Gráfico das velocidades médias quando a função memória é uma delta de Dirac.

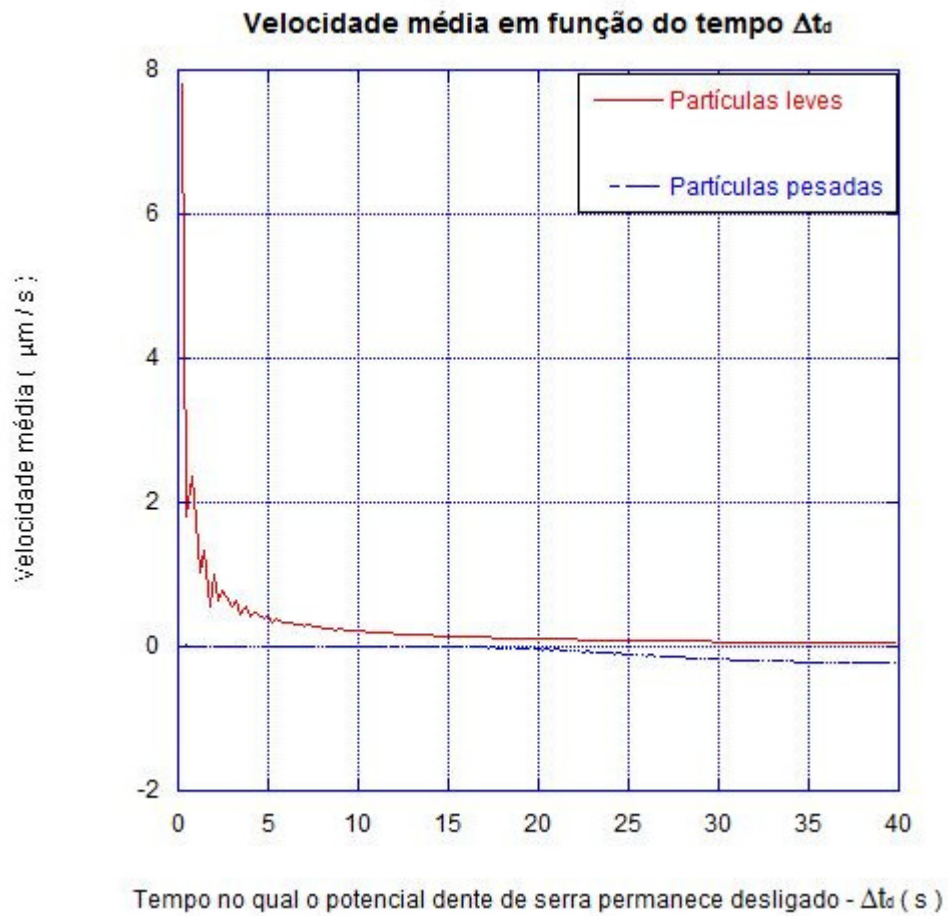


Fig. 5.9: Gráfico das velocidades médias quando a função memória é a exponencial. O parâmetro de decaimento utilizado foi  $\tau = 5$  segundos.

Como é possível observar nos gráficos obtidos, as velocidades para as partículas menores são maiores. Para que o separador de partículas seja otimizado, devemos escolher o melhor tempo de desligamento  $t_d$ . O melhor tempo de desligamento é aquele que fornece a maior diferença de velocidade média relativa entre os dois tipos de partículas. Analisando os dados, descobrimos o melhor tempo de desligamento, dentro dos limites estudados, para as quatro memórias analisadas.

- Velocidade média fig. 5.8 (Memória delta de Dirac) - As partículas leves ( $2\mu\text{ m}$ ) apresentaram uma velocidade máxima de  $0.37\ \mu\text{m/s}$  enquanto as partículas pesadas permaneceram próximas do zero. A inversão do movimento para as partículas pesadas ocorreu no tempo  $\Delta t_d = 15,5\text{ s}$ . A maior diferença relativa entre as velocidades aconteceu para  $\Delta t_d = 2,5\text{ s}$ , coincidindo com o tempo para o qual as partículas leves atingiram a velocidade máxima, e foi de  $0.36\ \mu\text{m/s}$ . A maior diferença relativa, tomada quando as partículas pesadas possuíam velocidade negativa, foi de  $0.23\ \mu\text{m/s}$  e ocorreu no tempo  $\Delta t_d = 39,75\text{ s}$ .
- Velocidade média fig. 5.9 (Memória exponencial) - Neste caso a partículas leves atingiram um pico de velocidade de  $7,8\ \mu\text{m/s}$ . A maior diferença relativa entre as velocidades coincidiu novamente com o pico de velocidade das partículas leves, e ocorreu para  $\Delta t_d = 0,25\text{ s}$  apresentando o valor de  $7,79\ \mu\text{m/s}$ . A maior velocidade alcançada pelas partículas pesadas foi de  $0,01\ \mu\text{m/s}$ . Considerando apenas o intervalo para o qual as partículas leves possuem velocidade negativa, temos que o máximo de velocidade relativa foi de  $0,279\ \mu\text{m/s}$ , ocorrendo para o tempo  $\Delta t_d = 36,5\text{ s}$ . O tempo de decaimento escolhido para esta memória foi de  $\tau = 5\text{ s}$ . Escolhemos este tempo para analisarmos o comportamento desta memória na região em que ela difere da memória delta de Dirac.



- Velocidade média fig. 5.10 (Memória cosseno hiperbólico)- Esta memória só é apropriada para tempos pequenos e, por isso, só levamos em consideração estes tempos. Esta memória representa o comportamento de todas as memórias para tempos pequenos. A arbitrariedade desta memória reside no parâmetro  $\Gamma(0)$ . Escolhemos este parâmetro de modo a manter, durante um certo intervalo de tempo, os valores desta memória próximos aos valores da memória exponencial  $\Gamma(0) = \gamma \times 10^{-6} \text{ s}^{-2}$ . A maior diferença entre as velocidades das partículas leves em relação às pesadas foi de  $172,17 \mu\text{m/s}$  ocorrendo para  $\Delta t_d = 0,01 \text{ s}$ . A máxima velocidade apresentada pelas partículas leves foi de  $172,91 \mu\text{m/s}$ . Esta foi a maior velocidade apresentada pelas partículas entre todas memórias consideradas e ocorreu para  $\Delta t_d = 0,01 \text{ s}$ .
- Velocidade média fig. 5.11 (Memória senoidal) - As partículas leves apresentaram um valor que, embora não seja o maior mostrado, é significativamente maior do que no caso da memória delta de Dirac. O valor máximo para as partículas leves e pesadas são respectivamente  $4,2 \mu\text{m/s}$  e  $2,02 \mu\text{m/s}$ . A maior velocidade relativa ocorreu para o tempo igual a  $\Delta t_d = 0,3 \text{ s}$  e seu valor foi de  $2,93 \mu\text{m/s}$ . O tempo que fornece a maior velocidade relativa  $\Delta t_d = 0,3 \text{ s}$  não coincidiu com o tempo para o qual as partículas leves atingiram um máximo  $\Delta t_d = 0,4 \text{ s}$ .

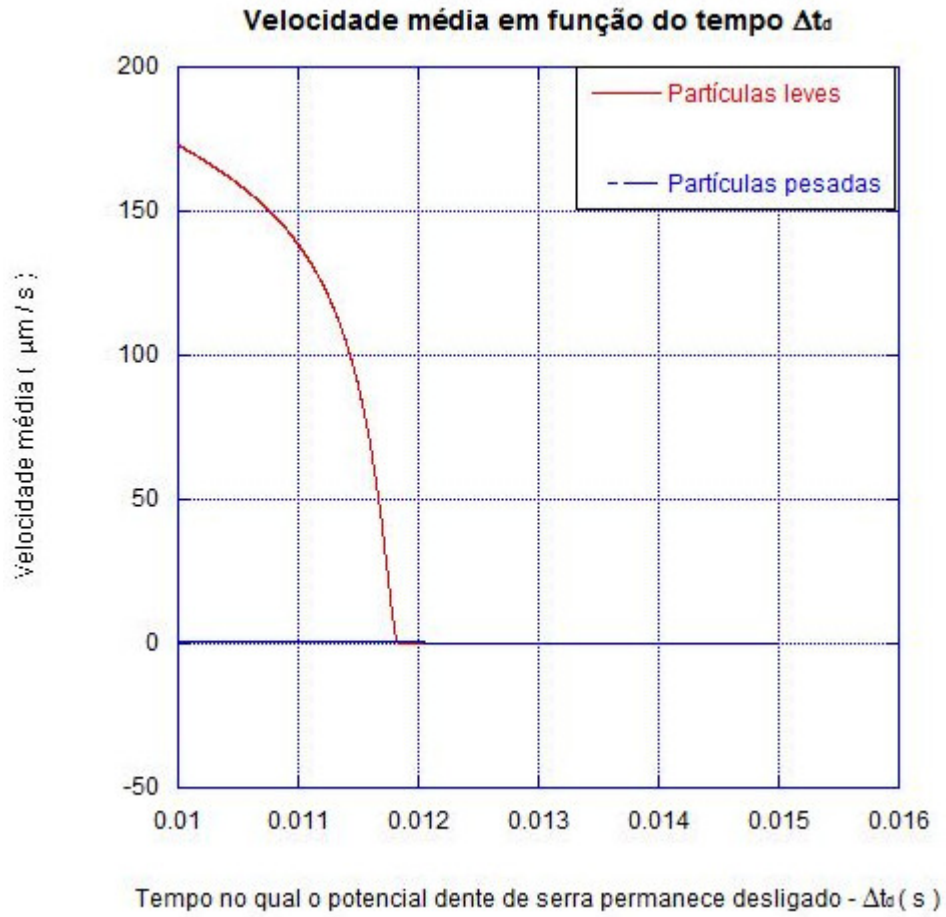


Fig. 5.10: Gráfico das velocidades médias quando a função memória é a cosseno hiperbólico. O parâmetro utilizado para esta memória foi  $\Gamma(0) = \gamma * 10^{-6} \text{s}^{-2}$  onde  $\gamma$  depende do tipo de partícula: pesada ou leve.

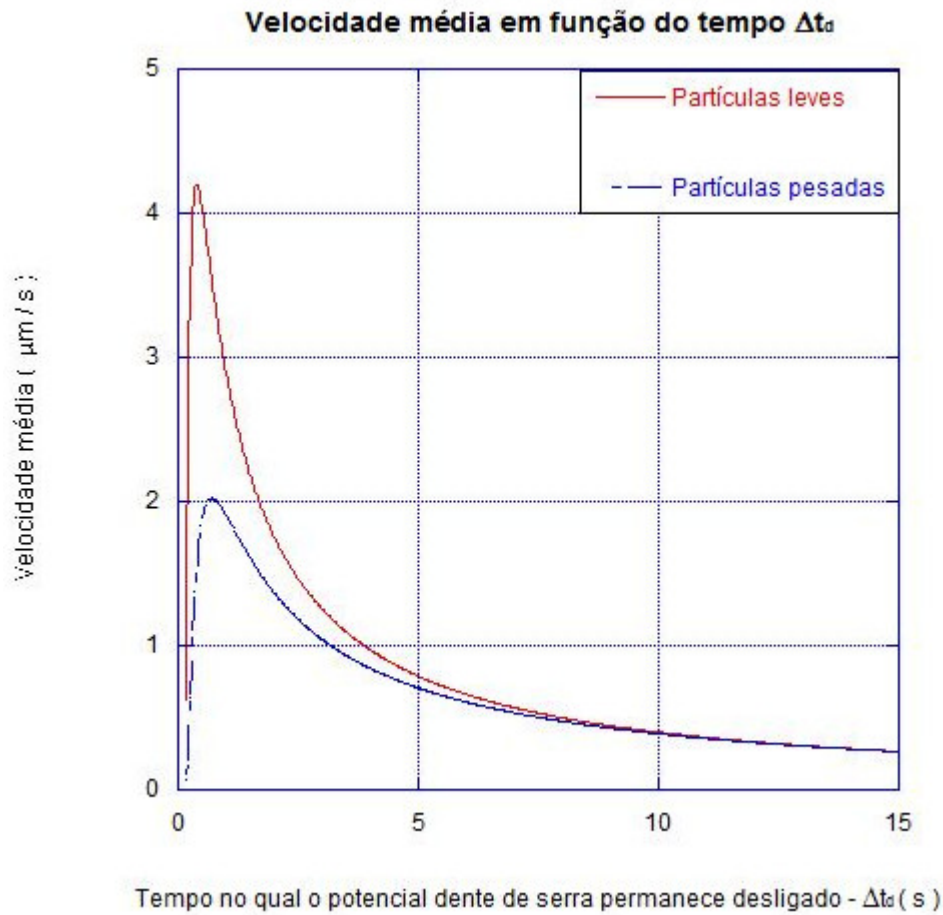


Fig. 5.11: Gráfico das velocidades médias quando a função memória é a senoidal. O parâmetro utilizado para a memória senoidal foi  $\omega = 7 \times 10^{23} \text{ Hz}$ , visando aproximá-la, até certo ponto, da memória delta de Dirac.

Vemos a partir da exposição anterior, que a memória que se mostrou melhor para a separação de partículas foi a memória cossenoidal. Como a memória cossenoidal possui o comportamento arquetípico das memórias, para tempos pequenos, fica a sugestão de se utilizar tempos pequenos desde que o líquido possua um  $\Gamma(0)$  adequado. Escolhendo líquidos com viscosidades adequadas, talvez seja possível aproximar  $\Gamma(0)$  do valor utilizado por nós  $\Gamma(0) =$

$\gamma \times 10^{-6} s^{-2}$  onde  $\gamma$  é o valor usado para a memória delta de Dirac.

Outro fato interessante a ser notado é que no caso da memória senoidal o máximo da velocidade relativa não coincidiu com o máximo da velocidade das partículas leves. Isso mostra que, para otimizar o separador, devemos considerar a velocidade dos dois tipos de partículas e não apenas tomar o tempo para o qual a velocidade das mais leves ou menores seja máxima.

## 5.5 Aplicação da teoria: Cinesinas

### 5.5.1 Introdução

Cinesinas são motores moleculares que se locomovem nos microtúbulos. Veja a figura 5.12. Elas atuam como transportadoras de cargas, tais como: mitocôndrias, microtúbulos e vesículas que contem neurotransmissores. A atividade catalítica das cinesinas só existe quando elas estão atreladas aos microtúbulos e a catálise de ATP está diretamente relacionada a uma atividade mecânica processiva. Pesquisadores descobriram que a cinesina dá um passo de 8 nm para cada molécula de ATP hidrolisada pelo seu domínio motor (cabeça) - ver [32].

A cinesina possui o seguinte ciclo mecânico:

1. A cabeça ligada ao microtúbulo libera ADP e recebe uma molécula de ATP;
2. A alça de ligação da cabeça com a alfa hélice (pescoço) puxa a cabeça de trás, que não estava ligada ao microtúbulo;
3. A cabeça de trás passa na frente e se liga ao microtúbulo;
4. A cabeça, que agora é a última, hidrolisa o ATP e se libera do microtúbulo enquanto a cabeça líder executa o primeiro passo fechando o ciclo.

A cinesina é uma molécula processiva, ou seja, ela “anda” vários passos antes de se soltar do microtúbulo. Isso ocorre porque uma cabeça só se solta quando a outra já se uniu ao trilho. Tal coordenação não é vista, por exemplo, na miosina II.

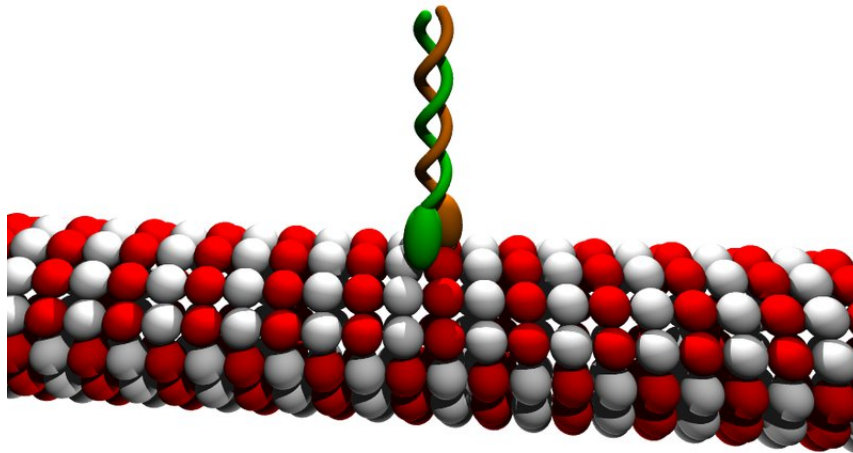


Fig. 5.12: Molécula de cinesina ligada ao microtúbulo.

### 5.5.2 As cinesinas vistas como motores brownianos

Podemos considerar que as cinesinas funcionam parcialmente como um motor browniano do tipo liga-desliga. Quando uma de suas cabeças se solta do microtúbulo e dá um passo de 16 nm, ela faz um movimento browniano. No entanto, como veremos, os resultados do modelo de motor browniano sugerem que, se a partícula sofresse apenas um processo difusivo, ela não atingiria as velocidades que uma cinesina real consegue atingir. Ou seja, o modelo sugere que a cabeça da cinesina é impulsionada para o próximo ponto de ligação que dista 16 nm. O centro de massa da molécula se desloca 8 nm em cada passo e por isso, na literatura, diz-se que o passo é de 8 nm. A energia liberada para a cinesina por uma molécula de ATP é a

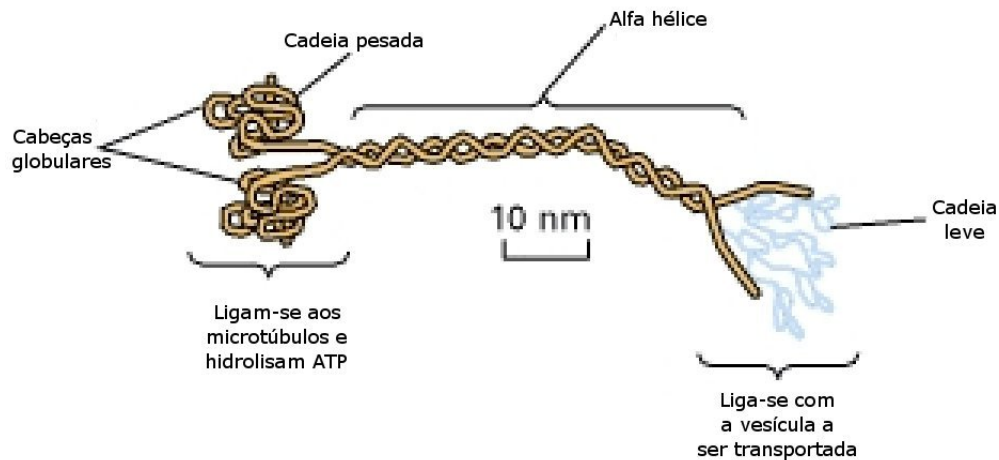


Fig. 5.13: Estrutura da molécula de cinesina.

energia da hidrólise do ATP que libera um de seus fosfatos tornando-se  $\text{ADP} + \text{P}$ . Essa energia em unidades do SI vale  $8.302694 \times 10^{-20}$  J.

Podemos adaptar o modelo de motor browniano para a cinesina se admitirmos que o potencial periódico gerado pela interação entre a cabeça da cinesina com o microtúbulo é um potencial dente de serra. Como uma das cabeças está presa ao microtúbulo, a outra cabeça fica confinada em uma região que possui três sites de ligação - os poços de potencial. O primeiro poço de potencial nós identificaremos com o 0 e os outros com o  $L$  e com o  $2L$ . Quando a cabeça da cinesina se libera do poço zero, ela deve difundir até o poço de potencial  $2L$ , que dista  $16 \text{ nm}$  do poço zero. O poço  $L$  está ocupado pela outra cabeça do dímero. Para resolver um problema deste tipo, o método usual seria encontrar uma equação de Fokker-Planck com função memória e impor sobre a solução as condições de contorno. No entanto, trabalhamos com a equação de Langevin e estamos supondo que o ruído é gaussiano. Portanto, a distribuição de probabilidades

durante a difusão é dada por:

$$p(x, t_d) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D(\Delta t_d)\Delta t_d}} \exp \left[ -\frac{(x - \langle x(t_d) \rangle)^2}{4D(\Delta t_d)\Delta t_d} \right]. \quad (5.125)$$

Temos duas condições de contorno para este problema. A cabeça da molécula de cinesina não pode andar para o poço  $-L$  pois está presa na primeira cabeça. Isso implica que o fluxo de probabilidade para trás é nulo no poço zero. A outra condição é que, uma vez que a cabeça encontra o poço de potencial  $2L$ , ela se liga “imediatamente”. A segunda condição faz com que a probabilidade se anule neste ponto. A primeira condição é satisfeita pela função gaussiana. Já a segunda condição é satisfeita apenas aproximadamente, uma vez que a probabilidade não se anula. No entanto, como a cabeça tem uma certa probabilidade pequena de não se ligar ao poço de potencial, pois ele não é infinitamente profundo, essa violação da condição de contorno pode ser desprezada em uma primeira aproximação. De posse da distribuição anterior, podemos calcular o número médio de passos dados pela cabeça da cinesina  $\langle R \rangle$  :

$$\langle R \rangle = N \sum_{i=0}^{i=2} iP_{iL}(\Delta t_d) \quad (5.126)$$

no qual  $P_{iL}(\Delta t_d)$  denota a probabilidade de a partícula se encontrar no poço de potencial  $[(\alpha - 1 + i)L, (\alpha + i)L]$  após o tempo  $\Delta t_d$ ,  $i$  é o índice que localiza os poços e  $N$  é uma constante que normaliza as probabilidades.  $N$  é dada por:

$$N = \frac{1}{\sum_{i=0}^{i=2} P_{iL}(\Delta t_d)}. \quad (5.127)$$

Ou seja, seguindo os procedimentos da seção 5.2, encontramos a velocidade média e a eficiência termodinâmica, sendo que, no denominador desta, substituímos o valor da energia fornecida pela molécula de ATP na hidrólise:  $8,302694 \times 10^{-20}$  J. Fizemos um programa em fortran que calcula essas duas grandezas para cada tipo de memória. Os programas se encontram no apêndice D. A seguir mostramos e analisamos os gráficos obtidos para a velocidade média do motor browniano. Os gráficos foram feitos para as quatro memórias estudadas.

Alguns parâmetros utilizados no modelo são provenientes da referência [32]. Os parâmetros valem:

- Viscosidade em torno da cabeça da cinesina -  $\nu = 0,01$  g/cm s;
- Coeficiente de atrito viscoso de Stokes  $\zeta = 5,54 \times 10^{-11}$  Kg /s;
- Massa da cabeça da cinesina -  $M = 6 \times 10^{-23}$  Kg;
- Temperatura do meio aquoso -  $T = 288,90$  K;
- Energia liberada na hidrólise da ATP -  $8,302694 \times 10^{-20}$  J;
- Periodicidade do microtúbulo -  $L = 8 \times 10^{-9}$ m;
- Tempo durante o qual o potencial permaneceu ligado  $\Delta t_l = 0.0153$  s.



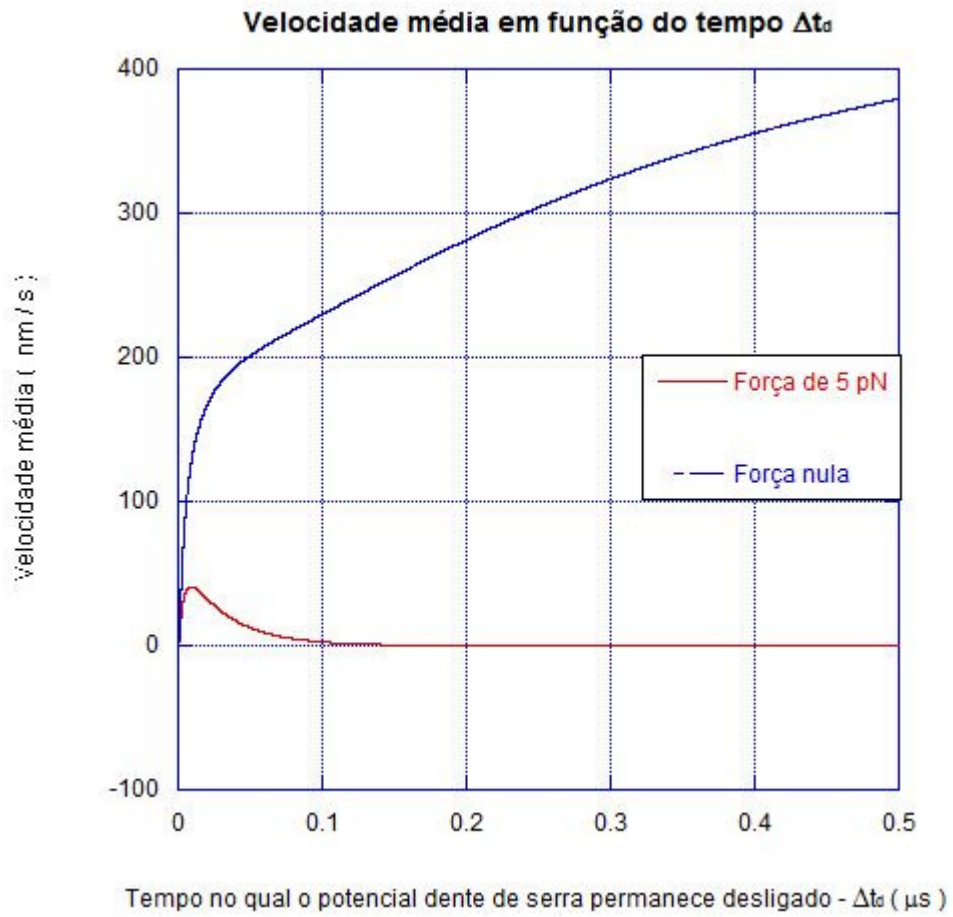


Fig. 5.14: Gráfico das velocidades médias quando a função memória é uma delta de Dirac.

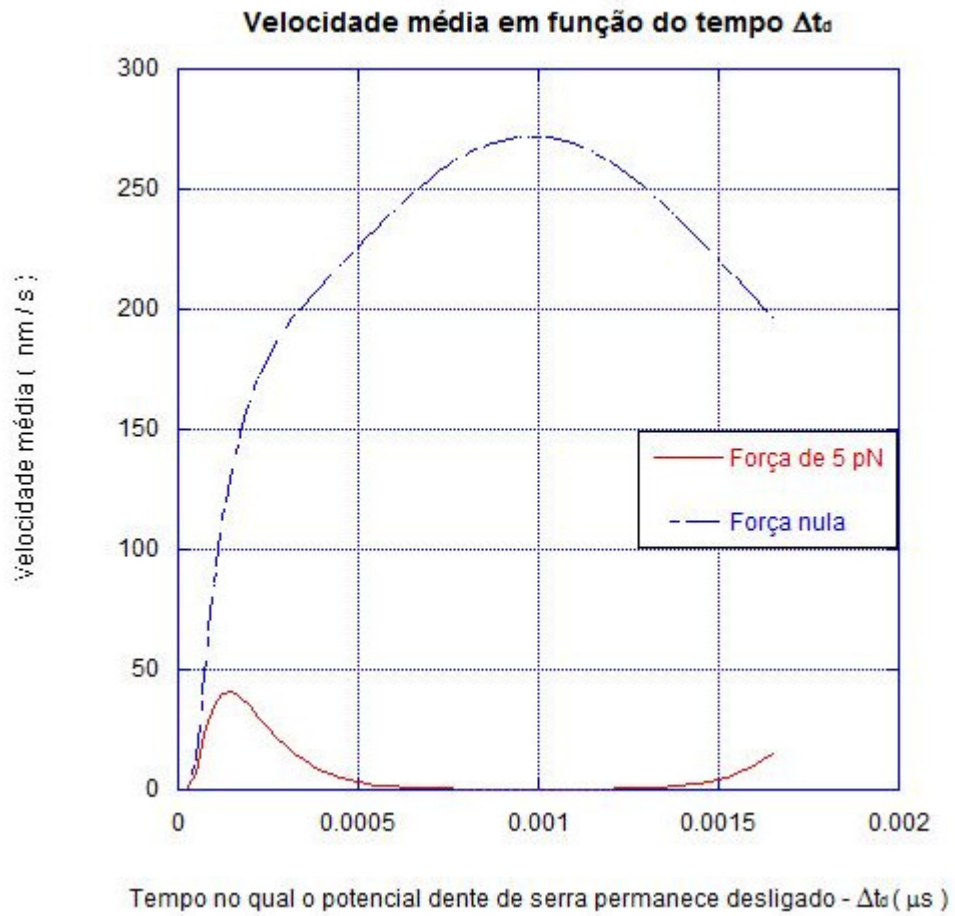


Fig. 5.15: Gráfico das velocidades médias quando a função memória é a exponencial. O parâmetro de decaimento utilizado foi  $\tau = 9 \times 10^{-8}$  segundos.

- Velocidade média fig. 5.14 (Memória delta de Dirac) - A velocidade máxima alcançada pela cabeça da cinesina, no nosso modelo, quando submetida a uma força contrária de 5 pN, foi de 40,97 nm/s para um tempo  $\Delta t_d = 0,0089 \mu s$ . Quando não havia força contrária ao movimento da cinesina, obtivemos uma velocidade máxima de 379,79 nm/s para  $\Delta t_d = 0,49 \mu s$ . A diferença máxima entre os dois casos ocorreu para  $\Delta t_d = 0,49997 \mu s$  e foi de 379,39 nm/s.
- Velocidade média fig. 5.15 (Memória exponencial) - A velocidade máxima alcançada pela cabeça da cinesina, sem a presença de força, foi de 271,96 nm / s no tempo  $\Delta t_d = 0,000975 \mu s$ . Para o caso em que a força foi de 5 pN a velocidade máxima apresentada foi de 40,7 nm/s no tempo  $\Delta t_d = 0,00015 \mu s$ . No tempo  $\Delta t_d = 0,000975 \mu s$  ocorreu a maior diferença entre as velocidades dos dois casos, que foi de 271,73 nm/s. Este caso apresentou instabilidades numéricas. Conseguimos encontrar, utilizando um parâmetro  $\tau = 9 \times 10^{-8} s$ , uma região tal que nos afastamos dos dois casos para os quais este caso tendeu: o caso da memória delta de Dirac e o caso da memória cossenoidal.

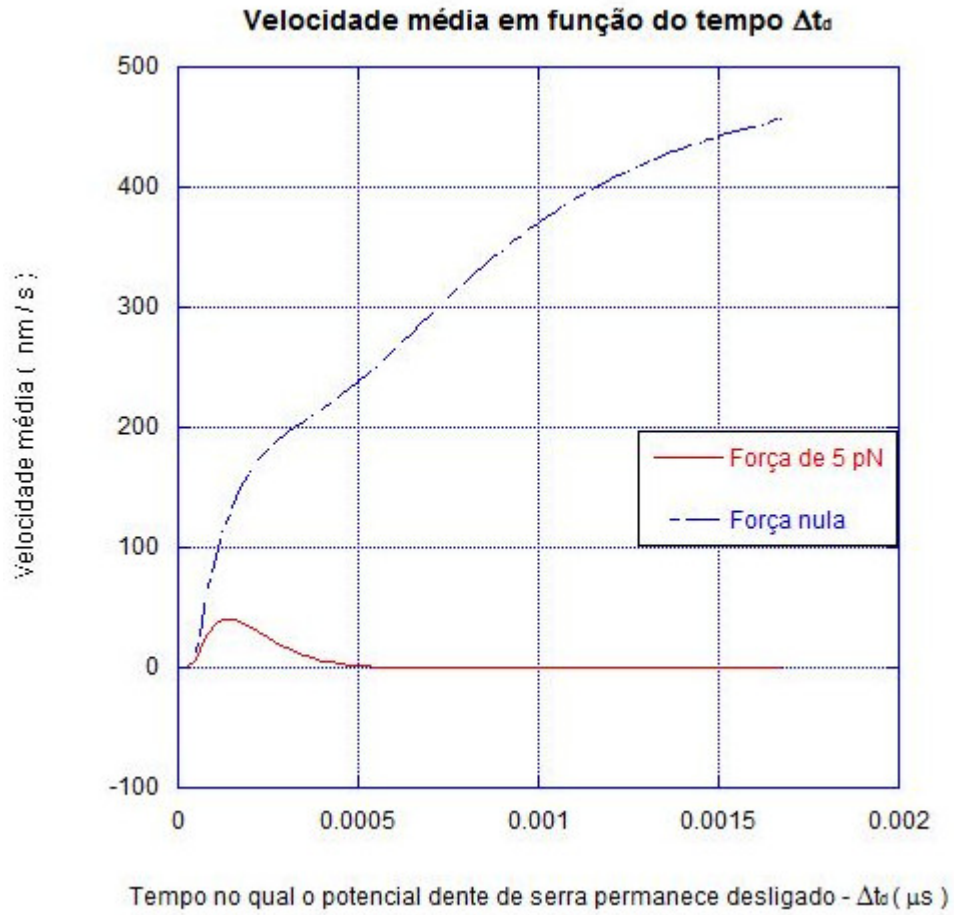


Fig. 5.16: Gráfico das velocidades médias quando a função memória é a cosseno hiperbólico. O parâmetro utilizado para esta memória foi  $\Gamma(0) = \frac{\gamma}{\tau=1} = 9,23 \times 10^{11} s^{-2}$ .

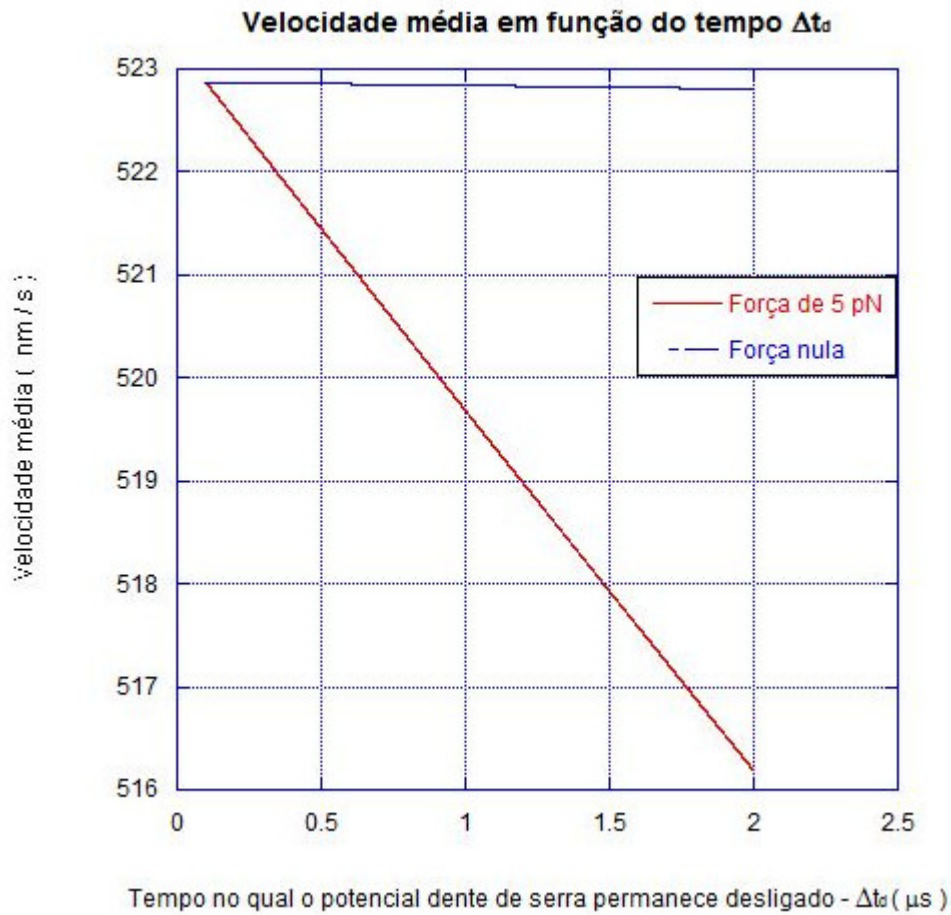


Fig. 5.17: Gráfico das velocidades médias quando a função memória é a senoidal. O parâmetro utilizado para a memória senoidal foi  $\omega = 7 \times 10^{12} Hz$ .

- Velocidade média fig. 5.16 (Memória cosseno hiperbólico) - Esta memória é importante porque representa o comportamento limite de uma função memória real quando consideramos tempos pequenos. Quando a nossa cinesina modelo estava submetida a uma força de 5 pN, obtivemos uma velocidade máxima de 40,6 nm/s para um tempo  $\Delta t_d = 0,00015 \mu s$ . No caso em que a cabeça da cinesina modelo não estava submetida a nenhuma força encontramos, para  $\Delta t_d = 0.001675 \mu s$ , a

velocidade máxima de 456.20 nm/s.

- Velocidade média fig. 5.17 (Memória senoidal) - Quando a cinesina modelo foi submetida à uma força de 5 pN apresentou um decaimento linear. O valor máximo apresentado para este caso foi de 522,87 nm/s ocorrendo para  $\Delta t_d = 0, 10 \mu s$ . No caso com a força nula, o valor máximo foi o mesmo mas o decaimento foi menor. Para  $\Delta t_d = 2 \mu s$  a velocidade apresentada foi de 522,81  $\mu m/s$ . Utilizamos uma frequência relativamente alta  $\omega = 7 \times 10^{12}$  Hz. A frequência controla a proximidade desta memória em relação à memória delta de Dirac.

A velocidade máxima apresentada pelo nosso modelo de cinesina foi de 522,87 nm/s. A cinesina real apresenta velocidades no intervalo [800 nm/s, 3000 nm/s] indicando assim que as velocidades apresentadas pelo modelo foram baixas. No entanto, devemos levar em consideração que podemos escolher outros parâmetros para as funções memória.

Destacamos em especial a memória cosseno hiperbólico que deve se aproximar do comportamento real quando a cabeça da cinesina está difundindo rapidamente, ou seja, quando podemos considerar que  $\Delta t_d$  é pequeno.

A seguir mostraremos e analisaremos os gráficos das eficiências.

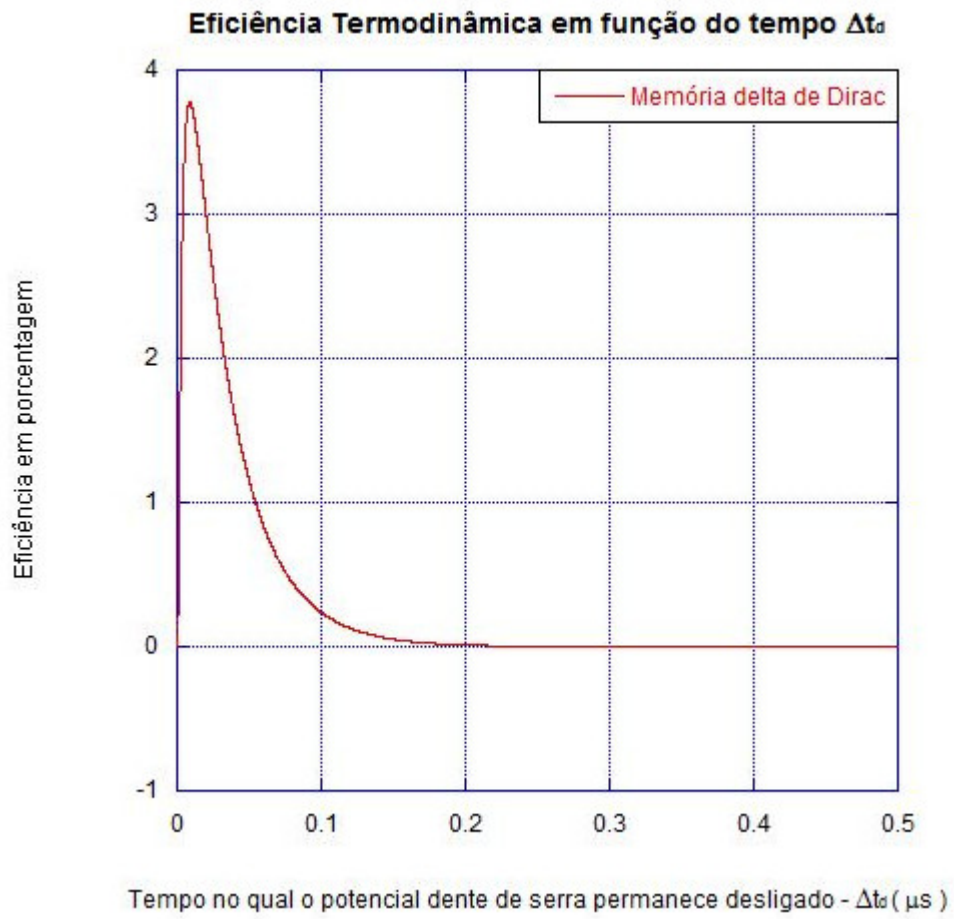


Fig. 5.18: Gráfico da eficiência quando a função memória é uma delta de Dirac.

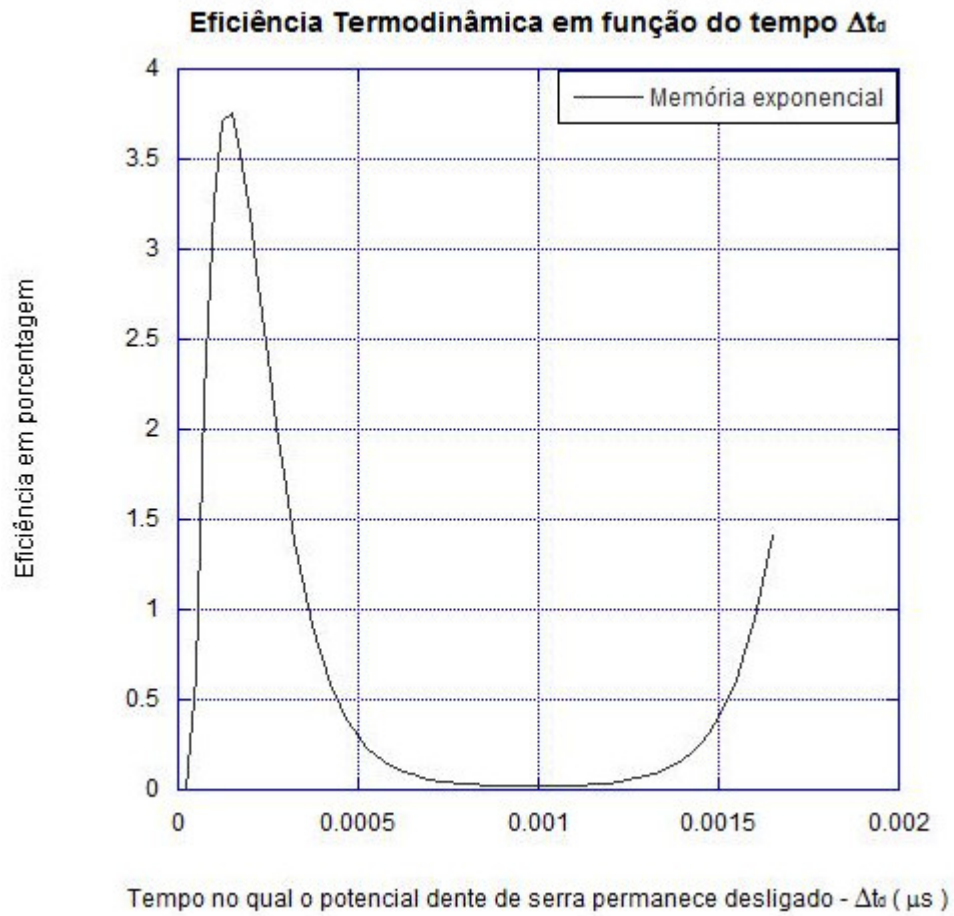


Fig. 5.19: Gráfico da eficiência quando a função memória é a exponencial. O parâmetro de decaimento utilizado foi  $\tau = 9 \times 10^{-8}$  segundos.



- Eficiência fig. 5.18 (Memória delta de Dirac) - A eficiência máxima alcançada neste caso foi de 3,7% para  $\Delta t_d = 0,0087750 \mu s$ . Para este tempo a cinesina possui uma velocidade de 40,97 nm/s. A eficiência máxima neste caso concordou com o ponto no qual a cinesina possui sua velocidade máxima.
- Eficiência fig. 5.19 (Memória exponencial) - Este gráfico é semelhante ao caso da memória delta de Dirac. A diferença está na escala de tempo. A eficiência máxima neste caso é alcançada mais cedo do que no caso anterior  $\Delta t_d = 0,00015 \mu s$  e seu valor é 3,7% também. Para este mesmo tempo  $\Delta t_d = 0,00015 \mu s$ , a cinesina possui uma velocidade de 40,7 nm/s, que coincide com o máximo da velocidade média da cinesina para esta memória. O aumento da eficiência após o tempo  $\Delta t_d = 0,001 \mu s$  deve ser considerado erro numérico.

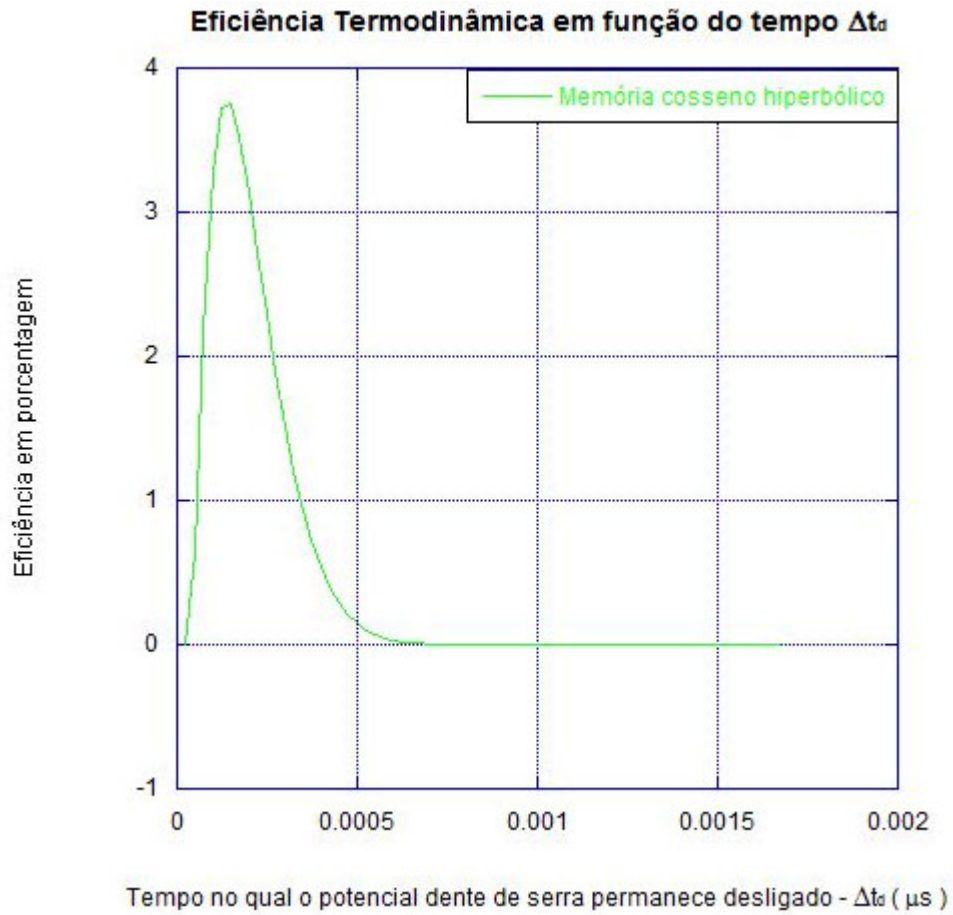


Fig. 5.20: Gráfico da eficiência quando a função memória é a cosseno hiperbólico. O parâmetro utilizado para esta memória foi  $\Gamma(0) = \frac{\gamma}{\tau-1} = 9,23 \times 10^{11} s^{-2}$ .

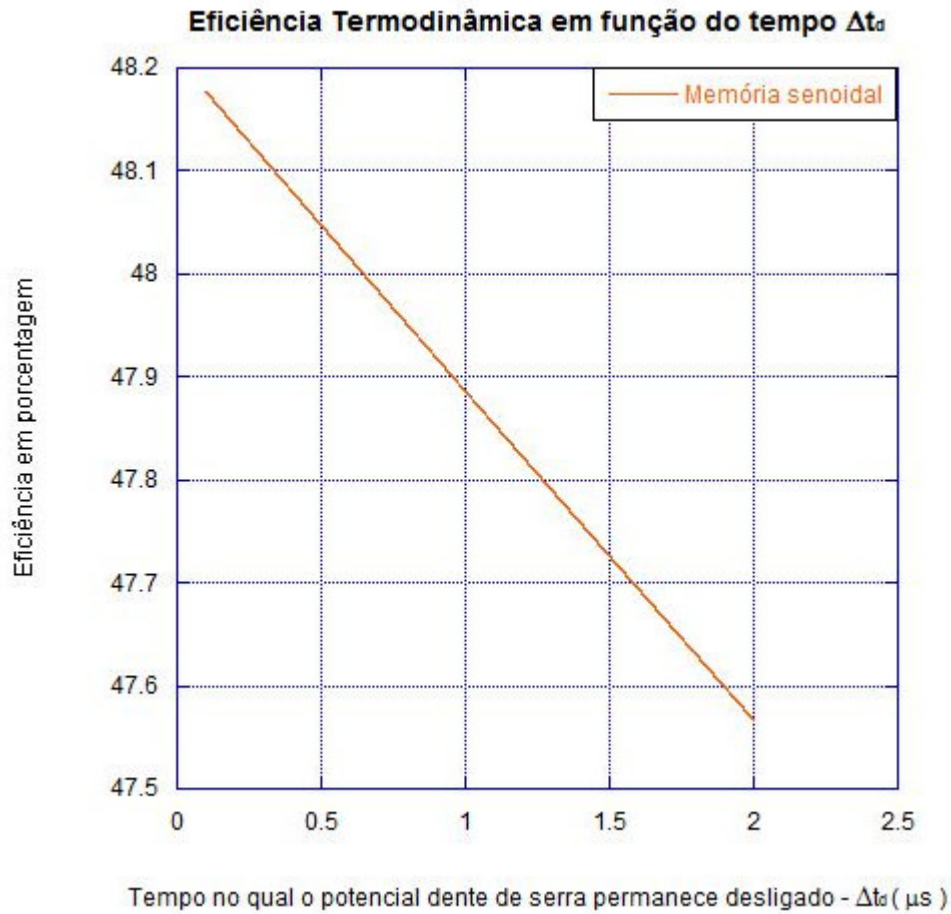


Fig. 5.21: Gráfico da eficiência quando a função memória é a senoidal. O parâmetro utilizado para a memória senoidal foi  $\omega = 7 \times 10^{12} Hz$ .

- Eficiência fig. 5.20 (Memória cosseno hiperbólico)- A memória cosseno hiperbólico apresentou um comportamento próximo ao das outras memórias. O pico da eficiência ocorreu em  $\Delta t_d = 0,00015 \mu s$  e seu valor foi de 3,7%. O decaimento desta memória foi um pouco mais rápido que a do caso da memória exponencial, e.g. para  $\Delta t_d = 0,0005 \mu s$  a eficiência para o caso exponencial era de 0,29% enquanto que, para este caso, a eficiência foi de 0,14%.

- Eficiência fig. 5.21 (Memória senoidal) - Esta foi a memória que apresentou a maior eficiência entre as memórias consideradas. O seu máximo foi de 48,17% para  $\Delta t_d = 0,1 \mu s$ . Dentro do intervalo considerado apresentou um decaimento linear. O seu valor para  $\Delta t_d = 2 \mu s$  foi de 47,56%. A velocidade máxima da cinesina modelo coincidiu com o pico da eficiência.

As eficiências para os casos estudados em geral foram baixas  $\approx 4\%$  concordando com a referência [25]. As eficiências das cinesinas reais podem chegar até 60%. A memória que apresentou o resultado mais próximo do real foi a memória senoidal, que permitiu uma eficiência máxima de 58,16%.

## 6. CONCLUSÃO

Neste trabalho apresentamos, brevemente, a teoria do movimento browniano do ponto de vista histórico desde a teoria de Einstein até a equação de Langevin generalizada - ELG. Definimos o que é um motor browniano e estudamos um de seus tipos, o motor liga-desliga. Aplicamos a teoria deste motor browniano no estudo de um tipo de separador de partículas e também no estudo de uma classe de motores brownianos: as cinesinas.

Para o separador de partículas, descobrimos que é importante, em seu processo de otimização, considerar a velocidade relativa entre as partículas e não apenas a velocidade máxima alcançada por um tipo de partícula, uma vez que o máximo da velocidade nem sempre coincide com o máximo da velocidade relativa. Determinamos que a memória cosseno hiperbólico foi a melhor, para os parâmetros escolhidos, na tarefa de separar partículas. Um fato positivo sobre esta memória é que ela representa o caso limite das memórias reais para tempos pequenos. Dada a dificuldade de encontrarmos a memória real de um sistema, por exemplo da água, esta aproximação merece ser considerada.

No caso do modelo das cinesinas obtivemos velocidades que se aproximam das velocidades médias desenvolvidas por cinesinas reais. A maior velocidade foi obtida com a memória senoidal  $v = 522,81$  nm/s sendo menor que a velocidade das cinesinas reais que se situam no intervalo [800 nm/s, 3000 nm/s] segundo Schliwa [33]. As eficiências ficaram bem abaixo das eficiências das cinesinas reais que, segundo a mesma referência variam entre 40% a 60%. Este

---

fato sugere que nas cinesinas reais as cabeças são impulsionadas pelo “pescoço” da molécula de cinesina em vez de apenas ocorrer difusão.

Mostramos, mediante o formalismo da função memória, que diferentes memórias podem aumentar a velocidade e a eficiência da cinesina modelo e muito provavelmente da cinesina real. A maior aplicação desta teoria, porém, está na criação de motores artificiais para os quais podemos controlar o seu ambiente de funcionamento, determinando, desta forma, a função memória.

## APÊNDICE

## A. TRANSFORMAÇÃO DIMENSIONAL DA EQUAÇÃO DE LANGEVIN

Para calcularmos numericamente as grandezas transformamos a equação de Langevin Generalizada em uma equação adimensional mediante as seguintes relações:

$$\text{Tempo} - \hat{t} = ct \text{ com } c = \frac{\Delta U \zeta \hat{L}^2}{\zeta L^2 \Delta \hat{U}}; \text{ escolhemos } \hat{t} = 10^5 t; \quad (\text{A.1})$$

$$\text{Posição} - \hat{x}(\hat{t}) = \frac{\hat{L}}{L} x(\hat{t}/c); \text{ escolhemos } \hat{x}(\hat{t}) = 10^9 x(t); \quad (\text{A.2})$$

$$\text{Energia} - \hat{U}(\hat{x}) = \frac{\Delta \hat{U}}{\Delta U} U \left( \frac{\hat{X} L}{\hat{L}} \right); \text{ escolhemos } U(\hat{X}) = 10^{25} U(X); \quad (\text{A.3})$$

$$\text{Massa} - \hat{M} = \frac{\Delta U}{\zeta^2 L^2} \frac{\hat{L}^2 \zeta^2}{\Delta \hat{U}} M; \text{ escolhemos } \hat{M} = 10^{17} M; \quad (\text{A.4})$$

$$\text{Constante de Boltzmann} - \text{escolhemos } \hat{K}_B = 1; \quad (\text{A.5})$$

$$\text{Temperatura} - \hat{T} = \frac{K_B \Delta \hat{U}}{\Delta U \hat{K}_B} T; \text{ escolhemos } \hat{T} = \frac{10^{25} K_B T}{\hat{K}_B}; \quad (\text{A.6})$$

onde os circunflexos indicam as grandezas adimensionais.



## B. RELAÇÃO ENTRE A FUNÇÃO $\Gamma(T)$ E A FUNÇÃO $R(T)$

Nem sempre é possível, conhecendo-se a função memória, encontrar  $R(t)$  mediante transformadas de Laplace. Nesses casos existe uma relação entre os coeficientes das séries de Taylor das funções  $R(t)$  e  $\Gamma(t)$ , que permite a utilização de métodos numéricos. A dedução desta relação é simples. Argumentaremos de maneira semelhante à de Vainstein [14]. Começamos escrevendo as funções em séries de potências:

$$R(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a_n}{n!} t^n \quad \Gamma(t) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{b_m}{m!} t^m. \quad (\text{B.1})$$

As transformadas de Laplace das equações anteriores são:

$$R(s) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a_n}{s^{n+1}} \quad \Gamma(s) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{b_m}{s^{m+1}}, \quad (\text{B.2})$$

e substituindo esses resultados em (4.50) encontramos

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{a_n}{s^n} - 1 = - \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a_n b_m}{s^{n+m+2}}. \quad (\text{B.3})$$

Seja  $k = n + m$  então

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{a_n}{s^n} = 1 - \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=0}^k \frac{a_{k-m} b_m}{s^{k+2}} \quad (\text{B.4})$$

ou

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{a_{n+2}}{s^{n+2}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\sum_{m=0}^k a_{k-m} b_m}{s^{k+2}} \quad (\text{B.5})$$

onde usamos o fato de que  $R(0) = a_0 = 1$  e  $\dot{R}(0) = a_1 = 0$ . Portanto, a relação buscada é:

$$a_{n+2} = - \sum_{m=0}^n a_{n-m} b_m. \quad (\text{B.6})$$

Como a função memória  $\Gamma(t)$  é par, os coeficientes ímpares  $b_m$  serão nulos, implicando que os coeficientes ímpares  $a_n$  se anulam também e que portanto  $R(t)$  é uma função par.

## C. DEDUÇÃO DA ELG VIA RELAÇÕES DE RECORRÊNCIA

No ano de 1964, Hazime Mori, físico japonês, generalizou a equação de Langevin (2.23). Sua equação, que tanto pode ser formulada na mecânica quântica quanto na mecânica clássica, foi rigorosamente deduzida a partir de primeiros princípios e permite descrever fenômenos que não sejam markovianos, ou seja, fenômenos que dependem da história do sistema e não apenas do tempo imediatamente anterior.

Embora Hazime Mori juntamente com Robert Zwanzig tenham fundado a teoria, seguiremos na presente dedução uma linha de raciocínio desenvolvida por M. Howard Lee [13] devido a sua simplicidade e conveniência para nossos propósitos.

### C.1 Equação de Liouville

Nesta seção nós vamos deduzir a equação de Liouville. Começamos considerando um sistema de  $N$  partículas com  $3N$  coordenadas de posição,  $3N$  coordenadas de momento e cuja hamiltoniana não depende explicitamente do tempo. O número de pontos representativos ( pontosimagens ) no espaço de fase  $\Phi$  em um dado instante  $t$  dentro do hipervolume

$$d\vec{\Phi} \equiv d^{3N}q d^{3N}p = dq_1 \dots dq_{3N} dp_1 \dots dp_{3N}, \quad (\text{C.1})$$

é  $\rho(\vec{q}, \vec{p}, t) d^{3N}q d^{3N}p$ .

As equações de Hamilton, como já foi visto, são

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \text{ e } \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad (\text{C.2})$$

com  $i= 1, \dots, 3N$ .

As soluções das equações anteriores são únicas e consequentemente os pontos são conservados no espaço de fase, ou seja:

$$\frac{d}{dt} \int_{\Phi(E)} \rho(\vec{q}, \vec{p}, t) d^{3N}q d^{3N}p = - \oint_S \vec{J} \cdot d\vec{S} \quad (\text{C.3})$$

sendo  $\vec{J} = \rho \vec{v} = \rho(\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_{3N}, \dot{p}_1, \dots, \dot{p}_{3N})$ . Usando o teorema do divergente em muitas dimensões encontramos:

$$\int_{\Phi(E)} \vec{\nabla} \cdot \vec{J} d^{3N}q d^{3N}p = \int_{\Phi(E)} -\frac{\partial \rho}{\partial t} d^{3N}q d^{3N}p \quad (\text{C.4})$$

ou em sua forma diferencial equivalente

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0. \quad (\text{C.5})$$

Desenvolvendo o divergente de  $J$  temos:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = \sum_{i=1}^{3N} \left[ \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right] = \{\rho, H\} \quad (\text{C.6})$$

onde utilizamos as equações de Hamilton para simplificar a expressão anterior e  $\{\rho, H\}$  é o parênteses de Poisson. Do exposto acima chegamos em:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\{\rho, H\} \quad (\text{C.7})$$

que é a conhecida equação de Liouville para a função de distribuição. Para uma função de fase que não seja a função de distribuição podemos escrever também, caso o sistema seja Hamiltoniano, uma

equação de Liouville que é a equação (4.74). Consideraremos que as funções de fase de interesse não dependem explicitamente do tempo e portanto a relação (4.74) torna-se:

$$\dot{B} = \{B, H\}. \quad (\text{C.8})$$

É útil na dedução da equação generalizada de Langevin escrever (C.8) na forma:

$$\dot{B} = iLB(\vec{q}, \vec{p}) \quad (\text{C.9})$$

onde o operador  $L$  é o Liouvilliano e tem a seguinte definição

$$L = -i \sum_{i=1}^{3N} \left[ \frac{\partial}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right]. \quad (\text{C.10})$$

A solução formal da equação (C.9) é:

$$B(t) = \exp(iLt)B(\vec{q}(0), \vec{p}(0)) = \exp(iLt)B(0). \quad (\text{C.11})$$

Para compreendermos melhor a equação acima utilizamos a expansão em série de Taylor da exponencial complexa

$$\exp(iLt) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} (iL)^n \quad (\text{C.12})$$

e o fato de que a repetida aplicação do operador  $iL$  em  $B(t)$  fornece as derivadas superiores

$$(iL)^n B(t) = \frac{\partial^n B(t)}{\partial t^n}. \quad (\text{C.13})$$

Sendo assim a expressão (C.11) é a expansão em série de Taylor da

função de fase  $B(t)$

$$B(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} (iL)^n B(0) \quad (\text{C.14})$$

ou

$$B(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} \frac{\partial^n B(0)}{\partial t^n}. \quad (\text{C.15})$$

### C.2 Relações de recorrência

Nesta seção iniciaremos o formalismo de Lee de relações de recorrência que em última instância nos fornecerá a equação de Langevin generalizada. Em seu artigo [15], Lee parte da expressão (C.14) reescrita da seguinte forma

$$B(\vec{q}(t), \vec{p}(t)) = B(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} B^{(n)} \quad (\text{C.16})$$

sendo  $B^{(n)} = (iL)^n B(\vec{q}(0), \vec{p}(0)) = (iL)^n B(0)$ . Esta expressão representa a expansão da função  $B(t)$  na base completa  $B^{(n)}$ . Para analisarmos as propriedades das funções de base e definirmos um espaço de Hilbert devemos escolher uma forma para o produto interno. Seguindo Lee [13] definimos

$$(A, B) \equiv \frac{1}{\beta} \int_0^\beta d\lambda \langle A(\lambda) B^\dagger \rangle - \langle A \rangle \langle B^\dagger \rangle \quad (\text{C.17})$$

onde

$$\beta = K_B T;$$

$$A(\lambda) = e^{\lambda H} A e^{-\lambda H};$$

† denota o conjugado;

$$\langle AB \rangle = \frac{\text{Tr}(e^{-\beta H} AB)}{\text{Tr}(e^{-\beta H})} \text{ é a média de ensemble.}$$

Tomando-se o produto interno  $(B^{(n)}, B^{(m)})$  temos:

$$(B^{(n)}, B^{(m)}) = \frac{1}{\beta} \int_0^\beta d\lambda \langle B^{(n)}(\lambda) (B^{(m)})^\dagger \rangle - \langle B^{(n)} \rangle \langle (B^{(m)})^\dagger \rangle \quad (\text{C.18})$$

ou

$$(B^{(n)}, B^{(m)}) = \frac{1}{\beta} \int_0^\beta d\lambda \langle e^{\lambda H} (iL)^{(n)} B(0) e^{-\lambda H} ((iL)^{(m)} B(0))^\dagger \rangle - \frac{1}{\beta} \int_0^\beta d\lambda \langle (iL)^{(n)} B(0) \rangle \langle ((iL)^{(m)} B(0))^\dagger \rangle. \quad (\text{C.19})$$

O limite clássico das expressões anteriores é:

$$(B^{(n)}, B^{(m)}) = \int_{\Phi(E)} \rho_c(\vec{\Phi}) (iL)^n B(0) (iL)^m B(0) dq^{3N} dp^{3N} - \int_{\Phi(E)} \rho_c(\vec{\Phi}) (iL)^n B(0) dq^{3N} dp^{3N} \int_{\Phi(E)} \rho_c(\vec{\Phi}) (iL)^m B(0) dq^{3N} dp^{3N} \quad (\text{C.20})$$

ou

$$\begin{aligned}
(B^{(n)}, B^{(m)}) &= \int_{\Phi(E)} \rho_c(\vec{\Phi}) \frac{\partial^n B(0)}{\partial t^n} \frac{\partial^m B(0)}{\partial t^m} dq^{3N} dp^{3N} \\
&- \int_{\Phi(E)} \rho_c(\vec{\Phi}) \frac{\partial^n B(0)}{\partial t^n} dq^{3N} dp^{3N} \int_{\Phi(E)} \rho_c(\vec{\Phi}) \frac{\partial^m B(0)}{\partial t^m} dq^{3N} dp^{3N}
\end{aligned} \tag{C.21}$$

onde  $\rho_c$  é a função de distribuição canônica. Em geral as funções  $B^{(n)}$  não são ortogonais em relação ao produto interno (C.17).

Dada a conveniência em termos funções de base ortogonais, podemos utilizar o processo de Gram-Schmidt no conjunto  $B^{(n)}$  para gerarmos um novo conjunto  $f_n$  que é ortogonal e onde  $B(t)$  pode ser expandida na forma

$$B(t) = \sum_{n=0}^{d-1} b_n(t) f_n \tag{C.22}$$

com  $b_m(t) = \frac{(B(t), f_m)}{g_m}$ ,  $(f_m, f_n) = g_m \delta_{mn}$  e  $|f_m| = g_m^{\frac{1}{2}}$  é o comprimento de  $f_m$ .  $d$  é a dimensão do espaço de funções. No decorrer deste processo encontraremos as relações de recorrência necessárias para provar a ELG. Podemos construir a base  $f_n$  indutivamente usando explicitamente o produto interno de Kubo definido em (C.17). Considerando  $f_0 = B(0) = B$  e aplicando o processo de ortogonalização de Gram-Schmidt encontramos  $f_1 = iLB$  - ver Lee [13]. Em seguida construímos  $f_2$  fazendo  $f_2 = iLf_1 + x$ , onde  $x$  deve ser determinado pelas condições  $(f_2, f_0) = (f_2, f_1) = 0$ . Como vale a seguinte propriedade do Liouvilliano  $(iLf_n, f_m) = -(f_n, f_{m+1})$  a primeira condição fornece  $-(f_1, f_1) + (x, f_0) = 0$ . A segunda condição fornece  $(x, f_1) = 0$  portanto  $x = cf_0$ , onde  $c$  é uma constante. Ela pode ser determinada a partir da primeira condição de ortogonalidade, i.e,  $c = \frac{(f_1, f_1)}{(f_0, f_0)} = \frac{g_1}{g_0} \equiv \Delta_1$ . Portanto,  $f_2 = iLf_1 + \Delta_1 f_0$ . Com



$f_0$ ,  $f_1$  e  $f_2$  dados, fazemos  $f_3 = iLf_2 + y$ , onde  $y$  deve ser determinado pelas novas condições de ortogonalidade, i.e.,  $(y, f_0) = 0$ ,  $-(f_2, f_2) + (y, f_1) = 0$ , e  $(y, f_2) = 0$ . Consequentemente  $y = \Delta_2 f_1$ , onde  $\Delta_2 \equiv \frac{(f_2, f_2)}{(f_1, f_1)} = \frac{g_2}{g_1}$  e assim  $f_3 = iLf_2 + \Delta_2 f_1$ .

Obteremos agora a primeira relação de recorrência (RR-I) para  $f_{n+1}$  assumindo que conhecemos  $f_0, f_1, \dots, f_n$ . Tendo como base os três primeiros exemplos assume-se que  $f_{n+1} = iLf_n + \Delta_n f_{n-1}$ ,  $n \geq 0$  e que as condições de ortogonalidade  $(f_{n+1}, f_k) = 0$  devem ser satisfeitas para todos os  $k \leq n$ :

$$(f_{n+1}, f_0) = (iLf_n, f_0) + \Delta_n(f_{n-1}, f_0) = 0 \quad (\text{C.23})$$

$$(f_{n+1}, f_1) = (iLf_n, f_1) + \Delta_n(f_{n-1}, f_1) = 0 \quad (\text{C.24})$$

$$(f_{n+1}, f_{n-1}) = (iLf_n, f_{n-1}) + \Delta_n(f_{n-1}, f_{n-1}) = 0 \quad (\text{C.25})$$

.

.

.

$$(f_{n+1}, f_n) = (iLf_n, f_n) + \Delta_n(f_{n-1}, f_n) = 0. \quad (\text{C.26})$$

Usando a propriedade  $(iLf_n, f_m) = -(f_n, f_{m+1})$  nas equações acima juntamente com a ortogonalidade verificamos que a única identidade cujos termos individuais não se anulam é a penúltima  $(f_{n+1}, f_{n-1}) = (iLf_n, f_{n-1}) + \Delta_n(f_{n-1}, f_{n-1}) = 0$  que nos informa que  $\Delta_n = \frac{(f_n, f_n)}{(f_{n-1}, f_{n-1})}$ . Sendo assim, temos a seguinte relação de recorrência (RR-I) para as funções de base:

$$f_{n+1} = iLf_n + \Delta_n f_{n-1}, n \geq 0, \quad (\text{C.27})$$

com  $f_{-1} \equiv 0$  e  $\Delta_0 \equiv 1$ .

Para desenvolvermos a segunda relação de recorrência (RR-II) aplicamos a equação de Liouville (C.9) na equação (C.22) e usamos (RR-I). Ficamos com:

$$\dot{B} = iLB(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \quad (\text{C.28})$$

$$\dot{B} = \sum_{n=0}^{d-1} b_n(t) iL f_n \quad (\text{C.29})$$

$$\dot{B} = \sum_{n=0}^{d-1} b_n(t) f_{n+1} - \sum_{n=0}^{d-1} \Delta_n b_n(t) f_{n-1} \quad (\text{C.30})$$

$$\dot{B} = \sum_{n=1}^d b_{n-1}(t) f_n - \sum_{n=-1}^{d-2} \Delta_{n+1} b_{n+1}(t) f_n \quad (\text{C.31})$$

e utilizando-se  $f_{-1} \equiv 0$  e  $\Delta_0 \equiv 1$

$$\begin{aligned} \dot{B} = & b_{d-1}(t) f_d + b_{d-2}(t) f_{d-1} + \sum_{n=1}^{d-2} b_{n-1}(t) f_n - \Delta_1 b_1(t) f_0 \\ & - \sum_{n=1}^{d-2} \Delta_{n+1} b_{n+1}(t) f_n. \end{aligned} \quad (\text{C.32})$$

Derivando (C.22) com respeito ao tempo:

$$\dot{b}_0(t) f_0 + \dot{b}_{d-1}(t) f_{d-1} + \sum_{n=1}^{d-2} \dot{b}_n(t) f_n = b_{d-1}(t) f_d + b_{d-2}(t) f_{d-1} + \quad (\text{C.33})$$

$$\sum_{n=1}^{d-2} b_{n-1}(t) f_n - \Delta_1 b_1(t) f_0 - \sum_{n=1}^{d-2} \Delta_{n+1} b_{n+1}(t) f_n.$$

Igualando os coeficientes das funções de base encontramos as

identidades

$$\dot{b}_0(t) = -\Delta_1 b_1(t) \quad (\text{C.34})$$

$$\dot{b}_{d-1}(t) = b_{d-2}(t) \quad (\text{C.35})$$

$$0 = b_{d-1}(t) \quad (\text{C.36})$$

$$\dot{b}_n(t) = b_{n-1}(t) - \Delta_{n+1} b_{n+1}(t) \quad (\text{C.37})$$

sendo que a última é a segunda relação de recorrência - RR-II.

### C.3 Demonstração da equação de Langevin generalizada

No intuito de desenvolvermos a ELG derivamos a equação (C.22)

$$\dot{B}(t) = \dot{b}_0(t)f_0 + \sum_{n=1}^{d-1} \dot{b}_n(t)f_n \quad (\text{C.38})$$

e usamos a relação (C.34)

$$\dot{B}(t) = -\Delta_1 b_1(t)f_0 + \sum_{n=1}^{d-1} \dot{b}_n(t)f_n. \quad (\text{C.39})$$

Introduzimos um outro conjunto de coeficientes  $c_n(t)$  sendo que  $n$  deve satisfazer à condição  $n \geq 1$ . Os  $c_n(t)$  são definidos mediante a convolução:

$$b_n(t) = \int_0^t c_n(t')b_0(t-t')dt'. \quad (\text{C.40})$$

Derivando a relação anterior com respeito ao tempo obtemos

$$\dot{b}_n(t) = c_n(t) + \int_0^t c_n(t')\dot{b}_0(t-t')dt'. \quad (\text{C.41})$$

Substituindo a equação anterior em (C.39)

$$\dot{B}(t) = -\Delta_1 b_1(t) f_0 + \sum_{n=1}^{d-1} c_n(t) f_n + \sum_{n=1}^{d-1} \int_0^t c_n(t') \dot{b}_0(t-t') dt' f_n \quad (\text{C.42})$$

e usando novamente (C.34)

$$\dot{B}(t) = -\Delta_1 b_1(t) f_0 + \sum_{n=1}^{d-1} c_n(t) f_n - \Delta_1 \sum_{n=1}^{d-1} \int_0^t c_n(t') b_1(t-t') dt' f_n. \quad (\text{C.43})$$

Como  $\int_0^t c_n(t') b_1(t-t') dt' = \int_0^t c_1(t') b_n(t-t') dt'$ , ver apêndice A, vale

$$\dot{B}(t) = -\Delta_1 b_1(t) f_0 + \sum_{n=1}^{d-1} c_n(t) f_n - \Delta_1 \sum_{n=1}^{d-1} \int_0^t c_1(t') b_n(t-t') dt' f_n \quad (\text{C.44})$$

e substituindo  $b_1(t)$  pela convolução

$$\begin{aligned} \dot{B}(t) &= -\Delta_1 \int_0^t c_1(t') b_0(t-t') dt' f_0 + \sum_{n=1}^{d-1} c_n(t) f_n - \\ &\Delta_1 \sum_{n=1}^{d-1} \int_0^t c_1(t') b_n(t-t') dt' f_n. \end{aligned} \quad (\text{C.45})$$

Agrupando-se o primeiro e o último termos do lado direito da equação anterior chegamos em

$$\dot{B}(t) = \sum_{n=1}^{d-1} c_n(t) f_n - \Delta_1 \int_0^t c_1(t') B(t-t') dt'. \quad (\text{C.46})$$

E, finalmente, chamando

$$\sum_{n=1}^{d-1} c_n(t) f_n \text{ de } A(t) \text{ e } \Delta_1 c_1(t) \text{ de } \Gamma(t) \quad (\text{C.47})$$

ficamos com

$$\dot{B} = - \int_0^t \Gamma(t') B(t-t') dt' + A(t) \quad (\text{C.48})$$

sendo  $\Gamma(t)$  a chamada função memória.

Para compreendermos melhor a ELG e demonstrarmos, a seguir, o teorema de flutuação-dissipação encontraremos as condições de contorno dos coeficientes  $b_n(t)$  e  $c_n(t)$  quando  $t = 0$ . Escolhendo durante a ortogonalização da base  $B^{(n)}$  que  $f_0 = B^{(0)} = B(0)$  temos as condições de contorno para os coeficientes  $b_n(t)$ :

$$b_n(0) = \begin{cases} 1 & \text{se } n = 0 \\ 0 & \text{se } n = 1, 2, 3, \dots \end{cases}$$

Com a intenção de encontrarmos as condições de contorno dos coeficientes  $c_n(t)$  partimos da relação (C.41) quando  $t = 0$ :

$$c_n(0) = \dot{b}_n(0). \quad (\text{C.49})$$

Usando (C.37) com  $t = 0$

$$\dot{b}_n(0) = b_{n-1}(0) - \Delta_{n+1} b_{n+1}(0) \quad (\text{C.50})$$

e as condições de contorno dos coeficientes  $b_n(t)$  chegamos em

$$c_n(0) = \begin{cases} 1 & \text{se } n = 1 \\ 0 & \text{se } n = 2, 3, \dots \end{cases}$$

Das condições acima inferimos que

$$(B(0), A(t)) = (f_0, \sum_{n=1}^{d-1} c_n(t) f_n) = 0 \quad (\text{C.51})$$

ou seja essas variáveis são linearmente descorrelacionadas.

#### C.4 Teorema de flutuação-dissipação

Nesta pequena seção provaremos uma identidade importante o chamado teorema de flutuação-dissipação. Este teorema, como o próprio nome já diz, relaciona as flutuações da variável de fase com a “dissipação” que atua sobre ela. Para provarmos o teorema basta tomarmos o produto escalar  $(A(t), A(0))$ . Usando a definição do produto escalar (C.17) temos

$$(A(t), A(0)) = (A(t), f_1) = c_1(t)(f_1, f_1) \quad (\text{C.52})$$

ou usando as definições de  $\Delta_1 = \frac{(f_1, f_1)}{(f_0, f_0)}$

$$(A(t), A(0)) = c_1(t) \Delta_1 (f_0, f_0) \quad (\text{C.53})$$

e da função memória  $\Gamma(t) = \Delta_1 c_1(t)$

$$(A(t), A(0)) = \Gamma(t) (f_0, f_0). \quad (\text{C.54})$$

Como  $f_0 = B(0)$  vale

$$(A(t), A(0)) = \Gamma(t) (B(0), B(0)). \quad (\text{C.55})$$

que é o teorema de flutuação-dissipação.

Para entendermos melhor o nome do teorema consideraremos que a variável de fase  $B$  é a velocidade de uma partícula - que é o caso no qual estamos interessados no movimento browniano. Neste caso o primeiro termo, do lado direito, da equação (C.48) está relacionado

à perda de energia cinética da partícula e portanto é um termo dissipativo. Já o segundo termo da mesma equação é a aceleração flutuante da partícula. Portanto o teorema tem esse nome porque relaciona a função memória, que é relativa ao termo dissipativo, com a força flutuante. Fazendo-se  $B$  igual à velocidade  $v$  e considerando que  $A(t)$  é a aceleração da partícula temos a equação de Langevin

$$\dot{v}(t) = - \int_0^t \Gamma(t')v(t-t')dt' + A(t) \quad (\text{C.56})$$

ou multiplicando-se pela massa dos dois lados e usando uma propriedade da convolução

$$F(t) = -m \int_0^t \Gamma(t-t')v(t')dt' + F_a(t) \quad (\text{C.57})$$

sendo  $F(t)$  a força resultante sobre a partícula.  $F_a(t)$  é a força flutuante e satisfaz o teorema de flutuação-dissipação

$$(F_a(t), F_a(0)) = m^2\Gamma(t)(v(0), v(0)). \quad (\text{C.58})$$

Considerando que o sistema já esteja no equilíbrio no tempo igual a zero e o teorema da equipartição da energia temos  $(v(0), v(0)) = \frac{K_B T}{m}$  logo

$$(F_a(t), F_a(0)) = mK_B T\Gamma(t). \quad (\text{C.59})$$

A partir da relação (C.51) temos também que

$$(v(0), A(t)) = 0 \quad (\text{C.60})$$

ou seja  $v(0)$  e  $A(t)$  são linearmente descorrelacionadas.

Podemos acrescentar, se necessário, uma força externa na

equação de Langevin generalizada

$$F(t) = -m \int_0^t \Gamma(t-t')v(t')dt' + F_a(t) + F_{ext}(t). \quad (\text{C.61})$$

A força  $F_a(t)$  na relação acima continua a satisfazer o mesmo teorema de flutuação-dissipação (C.59).



## D. PROGRAMAS UTILIZADOS

Neste apêndice listamos os programas em linguagem fortran utilizados neste trabalho.

---

```
1 ! Descrição: programa que calcula , para uma memória delta de Dirac ,
   o número médio de passos , a velocidade média e
2 ! a eficiência termodinâmica de um motor liga-desliga submetido a
   uma força externa.
3
4 Program Lg1
5
6
7 Implicit none ! Neutralizando os tipos implícitos das variáveis.
8
9
10 ! Declaração de variáveis.
11
12 Integer I1, I
13
14 Real(16) Aext, C, DU, ET
15 Real(16) Fe, Fext, Fd, Fparar
16 Real(16) Gama, Htd, Htl
17 Real(16) IHtl, IHtd, Intde
18 Real(16) KB, L, M
19 Real(16) Param, Pi, Pot, Prob, R, T
20 Real(16) Tdmax, Tdmin, Tl, Tlmin
21 Real(16) Va, Vmed, Zeta
22 Real(16) Td, PassoTd
23
24
25 ! Atribuindo valores às variáveis nas unidades do SI.
26
27
28 ! Para as partículas leves.
29
30 !Zeta = 3e-8 ! Coeficiente de atrito viscoso de Stokes.
31 !M = 3.518583e-14 ! Massa da partícula.
```

```
32
33
34 ! Para as partículas pesadas.
35
36 Zeta = 7.5e-8 ! Coeficiente de atrito viscoso de Stokes.
37 M = 5.497787e-13 ! Massa da partícula.
38
39
40 Gama = Zeta / M ! Razão entre coeficiente de atrito de Stokes e a
    massa.
41 KB = 1.3806e-23 ! Constante de Boltzmann.
42 T = 303.15 ! Temperatura da água.
43 DU = 3e-16 ! Barreira de potencial.
44 L = 1e-5 ! Período do potencial.
45 Param = 0.1 ! Parâmetro do potencial.
46 Pi = 3.141592654 ! Constante Pi.
47 Tl = 2e-3 ! Tempo que o potencial permanece ligado.
48 Tdmin = 0 ! Tempo de desligamento inicial.
49 Tdmax = 100 ! Tempo máximo que o potencial permanece desligado.
50 PassoTd = 0.25 ! Passo do tempo desligado.
51
52
53 Fd = DU / ( ( 1 - Param ) * L ) ! Força que atua para a direita
    devida ao potencial.
54 Fe = DU / ( Param * L ) ! Força que atua para a esquerda devida ao
    potencial.
55
56 Write(*,*) "Fd:" , Fd
57 Write(*,*) "Fe:" , Fe
58
59
60 !Fext = 1.245050e-15 ! Força externa para as partículas leves.
61 Fext = 1.945392e-14 ! Força externa para as partículas pesadas.
62
63
64 ! Tornando as grandezas adimensionais.
65
66 Fd = Fd * 1e16
67 Fe = Fe * 1e16
68 Fext = Fext * 1e16
69 Gama = Gama * 1e-5
70 L = L * 1e9
71 M = M * 1e17
72 Aext = Fext / M
73 T = T * 1e25 * KB
74 KB = 1
```

```

75 Tl = Tl * 1e5
76 Tdmin = Tdmin * 1e5
77 Tdmax = Tdmax * 1e5
78 PassoTd = PassoTd * 1e5
79
80
81 ! Abrindo arquivos de dados que servirão de saída.
82
83 Open ( 1, FILE = "C:\Users\Guilherme\Documents\Doutorado\Dados\LG2
      - Eficiência Termodinâmica", ACCESS = 'SEQUENTIAL', STATUS = '
      REPLACE' )
84 Open ( 2, FILE = "C:\Users\Guilherme\Documents\Doutorado\Dados\LG2
      - Passos", ACCESS = 'SEQUENTIAL', STATUS = 'REPLACE' )
85 Open ( 3, FILE = "C:\Users\Guilherme\Documents\Doutorado\Dados\LG2
      - Velocidade média", ACCESS = 'SEQUENTIAL', STATUS = 'REPLACE
      ' )
86 Open ( 4, FILE = "C:\Users\Guilherme\Documents\Doutorado\Dados\LG2
      - Variância", ACCESS = 'SEQUENTIAL', STATUS = 'REPLACE' )
87 Open ( 5, FILE = "C:\Users\Guilherme\Documents\Doutorado\Dados\LG2
      - Htd", ACCESS = 'SEQUENTIAL', STATUS = 'REPLACE' )
88 Open ( 6, FILE = "C:\Users\Guilherme\Documents\Doutorado\Dados\LG2
      - IHtd", ACCESS = 'SEQUENTIAL', STATUS = 'REPLACE' )
89 Open ( 7, FILE = "C:\Users\Guilherme\Documents\Doutorado\Dados\LG2
      - Energia potencial", ACCESS = 'SEQUENTIAL', STATUS = '
      REPLACE' )
90 Open ( 8, FILE = "C:\Users\Guilherme\Documents\Doutorado\Dados\LG2
      - Força para parar", ACCESS = 'SEQUENTIAL', STATUS = 'REPLACE'
      )
91 Open ( 9, FILE = "C:\Users\Guilherme\Documents\Doutorado\Dados\LG2
      - Potência", ACCESS = 'SEQUENTIAL', STATUS = 'REPLACE' )
92
93
94 ! Tempo mínimo que o potencial tem que permanecer ligado para que a
      partícula alcance o fundo do poço de potencial.
95
96 Tlmin = ( dble( Fext * (0.00000733038242) ) + sqrt( dble( Fext ** 2
      * (0.00000733038242) ** 2 - 2 * L * M * Param * Fd + 2 * L * M
      * Param * Fext + 2 * L * M * Fd - 2 * L * M * Fext ) ) ) /
      dble( Fd - Fext )
97
98 Write(*,*) "Tempo mínimo que o potencial deve ficar ligado:", Tlmin
      * 1e-5
99
100
101 ! Laço do tempo desligado.
102

```

---

```

103 Do Td = Tdmin , Tdmax, PassoTd
104
105
106 R = 0 ! Zerando o número médio de passos.
107
108
109 ! Integral da função H para o tempo Td.
110
111 IHtd = ( -0.1D1 + Gama * Td + exp( -Gama * Td ) ) / Gama ** 2
112
113
114 ! Calculando <Xdtd> = C.
115
116 C = - Aext * IHtd
117
118
119 ! Função H para a memória delta de Dirac.
120
121 Htd = - ( -0.1D1 + exp( -Gama * Td ) ) / Gama
122
123
124 ! Variância Va.
125
126 Va = ( ( 2 * KB * T ) / M ) * IHtd
127
128
129 ! Calculando <R> o número médio de passos.
130
131 Do I = -1000, 1000, 1
132
133 Prob = ( erf( ( (Param + I) * L - C ) / sqrt( 2 * Va ) ) - erf( ( (
      Param + I - 1) * L - C ) / sqrt( 2 * Va ) ) )
134
135 R = R + I * Prob
136
137 End do
138
139
140 ! Normalização do número médio de passos.
141
142 R = R / ( erf( ( (Param + 1000) * L - C ) / sqrt( 2 * Va ) ) - erf(
      ( (Param - 1001) * L - C ) / sqrt( 2 * Va ) ) )
143
144
145 ! Velocidade média de uma partícula.
146

```

```

147 Vmed = ( R * L ) / ( Tl + Td )
148
149
150 ! Potência do motor Browniano.
151
152 Pot = Vmed * Fext
153
154
155 ! Cálculos do denominador da eficiência.
156
157
158 Intde = 0.0 ! Zerando o denominador da eficiência.
159
160
161
162 ! Calculando a energia potencial média.
163
164 Do I1 = -1000, 1000, 1
165
166 Intde = Intde -(-Fext + Fd) * sqrt(0.2D1) * (0.2D1 * Va * exp(-(-L
    * Param+ L - I1 * L + C) ** 2 / Va / 0.2D1) + C * sqrt(Va) *
    sqrt(0.3141592654D1) * sqrt(0.2D1) * erf(sqrt(0.2D1) * (-L *
    Param + L - I1 * L + C) * Va ** (-0.1D1 / 0.2D1) / 0.2D1) - 0.2
    D1 * Va * exp(-(-I1 * L + C) ** 2 / Va / 0.2D1) - C * sqrt(Va)
    * sqrt(0.3141592654D1) * sqrt(0.2D1) * erf(sqrt(0.2D1) * (-I1 *
    L + C) * Va ** (-0.1D1 / 0.2D1) / 0.2D1)) * 0.3141592654D1 **
    (-0.1D1 / 0.2D1) * Va ** (-0.1D1 / 0.2D1) / 0.4D1
167
168 Intde = Intde + (-Fext + Fd) * I1 * L * (erf(sqrt(0.2D1) * (-L *
    Param + L - I1 * L + C) * Va ** (-0.1D1 / 0.2D1) / 0.2D1) - erf
    (sqrt(0.2D1) * (-I1 * L + C) * Va ** (-0.1D1 / 0.2D1) / 0.2D1))
    / 0.2D1
169
170 Intde = Intde + (Fext + Fe) * sqrt(0.2D1) * (0.2D1 * Va * exp(-(-I1
    * L + C) ** 2 / Va / 0.2D1) + C * sqrt(Va) * sqrt(0.3141592654
    D1) * sqrt(0.2D1) * erf(sqrt(0.2D1) * (-I1 * L + C) * Va **
    (-0.1D1 / 0.2D1) / 0.2D1) - 0.2D1 * Va * exp(-(-L * Param - I1
    * L + C) ** 2 / Va / 0.2D1) - C * sqrt(Va) * sqrt(0.3141592654
    D1) * sqrt(0.2D1) * erf(sqrt(0.2D1) * (-L * Param - I1 * L + C)
    * Va ** (-0.1D1 / 0.2D1) / 0.2D1)) * 0.3141592654D1 ** (-0.1D1
    / 0.2D1) * Va ** (-0.1D1 / 0.2D1) / 0.4D1
171
172 Intde = Intde - (Fext + Fe) * I1 * L * (erf(sqrt(0.2D1) * (-I1 * L +
    C) * Va ** (-0.1D1 / 0.2D1) / 0.2D1) - erf(sqrt(0.2D1) * (-L *
    Param - I1 * L + C) * Va ** (-0.1D1 / 0.2D1) / 0.2D1)) / 0.2D1
173

```

```
174 End do
175
176
177 ! Normalização da energia potencial média.
178
179 Intde = 2 * Intde / ( erf( ( (Param + 1000) * L - C ) / sqrt( 2 *
      Va ) ) - erf( ( (Param - 1001) * L - C ) / sqrt( 2 * Va ) ) )
180
181
182 ! Eficiência termodinâmica.
183
184 ET = ( Fext * R * L ) / Intde
185
186
187 ! Calculando a força necessária para parar o motor.
188
189 Fparar = ( M * ( 0.5 - Param ) * L ) / IHtd
190
191
192 ! Escrevendo nos arquivos.
193
194
195 ! Td em segundos.
196
197
198 Write(1,"( F17.14, 3X, F17.14)") Td * 1e-5, ET * 100 ! Eficiência
      em porcentagem.
199 Write(2,"( F17.14, 3X, F17.14)") Td * 1e-5, R
200 Write(3,"( F17.14, 3X, F17.14)") Td * 1e-5, Vmed * 1e2 ! Velocidade
      em micrômetros por segundo.
201 Write(4,"( F17.14, 3X, F17.14)") Td * 1e-5, Va * 1e-18
202 Write(5,"( F17.14, 3X, F17.14)") Td * 1e-5, Htd * 1e-5
203 Write(6,"( F17.14, 3X, F17.14)") Td * 1e-5, IHtd * 1e-10
204 Write(7,"( F17.14, 3X, F17.14)") Td * 1e-5, Intde * 1e-25
205 Write(8,"( F17.14, 3X, F17.14)") Td * 1e-5, Fparar * 1e-4 ! Força
      em picoNewtons
206 Write(9,"( F17.14, 3X, F17.14)") Td * 1e-5, Pot * 1e-20
207
208
209 End do ! Fim do laço Td.
210
211 Close(1)
212 Close(2)
213 Close(3)
214 Close(4)
215 Close(5)
```

---

```
216 Close (6)
217 Close (7)
218 Close (8)
219 Close (9)
220
221 End program Lg1
```

---

```
1 ! Descrição: programa que calcula , para uma memória exponencial /
   delta de Dirac , o número médio de passos , a velocidade média e
2 ! a eficiência termodinâmica de um motor liga-desliga submetido a
   uma força externa.
3
4 Program Expl
5
6
7 Implicit none ! Neutralizando os tipos implícitos das variáveis.
8
9
10 ! Declaração de variáveis.
11
12 Integer I1, I
13
14 Real(16) Aext, Beta, C, DU
15 Real(16) ET, E1, E2, Fe, Fext
16 Real(16) Fd, Fparar, Gama, Htd
17 Real(16) Ht1, IHt1, IHtd
18 Real(16) Intde, KB, L, M
19 Real(16) Param, PassoTd, Pi, Pot, Prob
20 Real(16) R, T, T1, Td, Tdmax, Tdmin
21 Real(16) Tl, Tlmin, Va, Vmed, Zeta
22
23
24 ! Atribuindo valores às variáveis nas unidades do SI.
25
26
27 ! Para as partículas leves.
28
29 Zeta = 3e-8 ! Coeficiente de atrito viscoso de Stokes.
30 M = 3.518583e-14 ! Massa da partícula.
31
32
33 ! Para as partículas pesadas.
34
35 !Zeta = 7.5e-8 ! Coeficiente de atrito viscoso de Stokes.
36 !M = 5.497787e-13 ! Massa da partícula.
37
```

```
38
39 Gama = Zeta / M ! Razão entre coeficiente de atrito de Stokes e a
    massa.
40 KB = 1.3806503e-23 ! Constante de Boltzmann.
41 T = 303.15 ! Temperatura da água.
42 DU = 3e-16 ! Barreira de potencial.
43 L = 1e-5 ! Período do potencial.
44 Param = 0.1 ! Parâmetro do potencial.
45 Pi = 3.141592654 ! Constante Pi.
46 T1 = 5 ! Tempo de decaimento da memória.
47 Tl = 2e-3 ! Tempo que o potencial permanece ligado.
48 Tdmin = 0 ! Tempo de desligamento inicial.
49 Tdmax = 30 ! Tempo máximo que o potencial permanece desligado.
50 PassoTd = 0.25 ! Passo do tempo desligado.
51
52
53 Fd = DU / ( ( 1 - Param ) * L ) ! Força que atua para a direita
    devida ao potencial.
54 Fe = DU / ( Param * L ) ! Força que atua para a esquerda devida ao
    potencial.
55
56 Write(*,*) "Fd:", Fd , "Fe:", Fe
57
58
59 Fext = 1.245050e-15 ! Força externa para as partículas leves.
60 !Fext = 1.945392e-14 ! Força externa para as partículas pesadas.
61
62
63 ! Tornando as grandezas adimensionais.
64
65 Fd = Fd * 1e16
66 Fe = Fe * 1e16
67 Fext = Fext * 1e16
68 Gama = Gama * 1e-5
69 L = L * 1e9
70 M = M * 1e17
71 Aext = Fext / M
72 T = T * 1e25 * KB
73 KB = 1
74 T1 = T1 * 1e5
75 Tl = Tl * 1e5
76 Tdmin = Tdmin * 1e5
77 Tdmax = Tdmax * 1e5
78 PassoTd = PassoTd * 1e5
79
80 Beta = sqrt( 4.0D0 * Gama * T1 - 1 )
```



```

81
82 Write(*,*) "Beta:", Beta
83
84
85 ! Abrindo arquivos de dados que servirão de saída.
86
87 Open ( 1, FILE = "C:\Users\Guilherme\Documents\Doutorado\Dados\Exp1
      - Eficiência Termodinâmica", ACCESS = 'SEQUENTIAL', STATUS = '
      REPLACE' )
88 Open ( 2, FILE = "C:\Users\Guilherme\Documents\Doutorado\Dados\Exp1
      - Passos", ACCESS = 'SEQUENTIAL', STATUS = 'REPLACE' )
89 Open ( 3, FILE = "C:\Users\Guilherme\Documents\Doutorado\Dados\Exp1
      - Velocidade média", ACCESS = 'SEQUENTIAL', STATUS = '
      REPLACE' )
90 Open ( 4, FILE = "C:\Users\Guilherme\Documents\Doutorado\Dados\Exp1
      - Variância", ACCESS = 'SEQUENTIAL', STATUS = 'REPLACE' )
91 Open ( 5, FILE = "C:\Users\Guilherme\Documents\Doutorado\Dados\Exp1
      - Htd", ACCESS = 'SEQUENTIAL', STATUS = 'REPLACE' )
92 Open ( 6, FILE = "C:\Users\Guilherme\Documents\Doutorado\Dados\Exp1
      - IHtd", ACCESS = 'SEQUENTIAL', STATUS = 'REPLACE' )
93 Open ( 7, FILE = "C:\Users\Guilherme\Documents\Doutorado\Dados\Exp1
      - Energia potencial", ACCESS = 'SEQUENTIAL', STATUS = '
      REPLACE' )
94 Open ( 8, FILE = "C:\Users\Guilherme\Documents\Doutorado\Dados\Exp1
      - Força para parar", ACCESS = 'SEQUENTIAL', STATUS = 'REPLACE
      ' )
95 Open ( 9, FILE = "C:\Users\Guilherme\Documents\Doutorado\Dados\Exp1
      - Potência", ACCESS = 'SEQUENTIAL', STATUS = 'REPLACE' )
96
97
98 ! Tempo mínimo que o potencial tem que permanecer ligado para que a
      partícula alcance o fundo do poço de potencial.
99
100 Tlmin = ( dble( Fext * (0.00000733038242) ) + sqrt( dble( Fext ** 2
      * (0.00000733038242) ** 2 - 2 * L * M * Param * Fd + 2 * L * M
      * Param * Fext + 2 * L * M * Fd - 2 * L * M * Fext ) ) ) /
      dble( Fd - Fext )
101
102 Write(*,*) "Tempo mínimo que o potencial deve ficar ligado:", Tlmin
      * 1e-5
103
104
105 ! Laço do tempo desligado.
106
107 Do Td = Tdmin , Tdmax, PassoTd
108

```

```

109
110 R = 0 ! Zerando o número médio de passos.
111
112
113 ! Integral da função H para o tempo Td.
114
115 IHtd = -0.4D1 * (-Td * Beta ** 3 + Beta ** 3 * T1 * exp(-Td / T1 /
      0.2D1) * cos(Td * Beta / T1 / 0.2D1) - Beta ** 3 * T1 + 0.3D1 *
      Beta ** 2 * T1 * exp(-Td / T1 / 0.2D1) * sin(Td * Beta / T1 /
      0.2D1) - Td * Beta + 0.3D1 * Beta * T1 - 0.3D1 * Beta * T1 *
      exp(-Td / T1 / 0.2D1) * cos(Td * Beta / T1 / 0.2D1) - T1 * exp
      (-Td / T1 / 0.2D1) * sin(Td * Beta / T1 / 0.2D1)) * T1 / Beta /
      (0.1D1 + Beta ** 2) ** 2
116
117
118 ! Calculando <Xtdt> = C.
119
120 C = - Aext * IHtd
121
122
123 ! Função H para a memória exponencial / Dirac.
124
125 Htd = -0.2D1 * T1 * ( -dble( 2 * Beta ) + 0.2D1 * exp( -Td / T1 /
      0.2D1 ) * dble( Beta ) * cos( Td * dble( Beta ) / T1 / 0.2D1 )
      - exp( -Td / T1 / 0.2D1 ) * dble( Beta ** 2 ) * sin( Td * dble(
      Beta ) / T1 / 0.2D1 ) + exp( -Td / T1 / 0.2D1 ) * sin( Td *
      dble( Beta ) / T1 / 0.2D1 ) ) / dble( Beta ) / dble( 1 + Beta
      ** 2 )
126
127
128 ! Variância Va.
129
130 Va = ( ( 2 * KB * T ) / M ) * IHtd
131
132
133 ! Calculando <R> o número médio de passos.
134
135 Do I = -1000, 1000, 1
136
137 Prob = ( erf( ( (Param + I) * L - C ) / sqrt( 2 * Va ) ) - erf( ( (
      Param + I - 1) * L - C ) / sqrt( 2 * Va ) ) )
138
139 R = R + I * Prob
140
141 End do
142

```

```

143
144 ! Normalização do número médio de passos.
145
146 R = R / ( erf( ( (Param + 1000) * L - C ) / sqrt( 2 * Va ) ) - erf(
      ( (Param - 1001) * L - C ) / sqrt( 2 * Va ) ) )
147
148
149 ! Velocidade média de uma partícula.
150
151 Vmed = ( R * L ) / ( Tl + Td )
152
153
154 ! Potência do motor Browniano.
155
156 Pot = Vmed * Fext
157
158
159 ! Cálculos do denominador da eficiência.
160
161
162 Intde = 0.0 ! Zerando o denominador da eficiência.
163
164
165 ! Calculando a energia potencial média.
166
167 Do I1 = -1000, 1000, 1
168
169 Intde = Intde - (-Fext + Fd) * sqrt(0.2D1) * (0.2D1 * Va * exp(-(-L
      * Param + L - I1 * L + C) ** 2 / Va / 0.2D1) + C * sqrt(Va) *
      sqrt(0.3141592654D1) * sqrt(0.2D1) * erf(sqrt(0.2D1) * (-L *
      Param + L - I1 * L + C) * Va ** (-0.1D1 / 0.2D1) / 0.2D1) - 0.2
      D1 * Va * exp(-(-I1 * L + C) ** 2 / Va / 0.2D1) - C * sqrt(Va)
      * sqrt(0.3141592654D1) * sqrt(0.2D1) * erf(sqrt(0.2D1) * (-I1 *
      L + C) * Va ** (-0.1D1 / 0.2D1) / 0.2D1)) * 0.3141592654D1 **
      (-0.1D1 / 0.2D1) * Va ** (-0.1D1 / 0.2D1) / 0.4D1
170
171 Intde = Intde + (-Fext + Fd) * I1 * L * (erf(sqrt(0.2D1) * (-L *
      Param + L - I1 * L + C) * Va ** (-0.1D1 / 0.2D1) / 0.2D1) - erf
      (sqrt(0.2D1) * (-I1 * L + C) * Va ** (-0.1D1 / 0.2D1) / 0.2D1))
      / 0.2D1
172
173 Intde = Intde + (Fext + Fe) * sqrt(0.2D1) * (0.2D1 * Va * exp(-(-I1
      * L + C) ** 2 / Va / 0.2D1) + C * sqrt(Va) * sqrt(0.3141592654
      D1) * sqrt(0.2D1) * erf(sqrt(0.2D1) * (-I1 * L + C) * Va **
      (-0.1D1 / 0.2D1) / 0.2D1) - 0.2D1 * Va * exp(-(-L * Param - I1
      * L + C) ** 2 / Va / 0.2D1) - C * sqrt(Va) * sqrt(0.3141592654

```

```

D1) * sqrt(0.2D1) * erf(sqrt(0.2D1) * (-L * Param - I1 * L + C)
  * Va ** (-0.1D1 / 0.2D1) / 0.2D1) * 0.3141592654D1 ** (-0.1D1
  / 0.2D1) * Va ** (-0.1D1 / 0.2D1) / 0.4D1
174
175 Intde = Intde -(Fext + Fe) * I1 * L * (erf(sqrt(0.2D1) * (-I1 * L +
  C) * Va ** (-0.1D1 / 0.2D1) / 0.2D1) - erf(sqrt(0.2D1) * (-L *
  Param - I1 * L + C) * Va ** (-0.1D1 / 0.2D1) / 0.2D1)) / 0.2D1
176
177 End do
178
179
180 ! Normalização da energia potencial média.
181
182 Intde = 2 * Intde / ( erf( ( (Param + 1000) * L - C ) / sqrt( 2 *
  Va ) ) - erf( ( (Param - 1001) * L - C ) / sqrt( 2 * Va ) ) )
183
184
185 ! Eficiência termodinâmica.
186
187 ET = ( Fext * R * L ) / Intde
188
189
190 ! Calculando a força necessária para parar o motor.
191
192 Fparar = ( M * ( 0.5 - Param ) * L ) / IHtd
193
194
195 ! Escrevendo nos arquivos.
196
197
198 ! Td em segundos.
199
200 Write(1,"( F17.14, 3X, F17.14)") Td * 1e-5, ET * 100 ! Eficiência
  em porcentagem.
201 Write(2,"( F17.14, 3X, F17.14)") Td * 1e-5, R
202 Write(3,"( F17.14, 3X, F17.14)") Td * 1e-5, Vmed * 1e2 ! Velocidade
  em micrômetros por segundo.
203 Write(4,"( F17.14, 3X, F17.14)") Td * 1e-5, Va * 1e-18
204 Write(5,"( F17.14, 3X, F17.14)") Td * 1e-5, Htd * 1e-5
205 Write(6,"( F17.14, 3X, F17.14)") Td * 1e-5, IHtd * 1e-10
206 Write(7,"( F17.14, 3X, F17.14)") Td * 1e-5, Intde * 1e-25
207 Write(8,"( F17.14, 3X, F17.14)") Td * 1e-5, Fparar * 1e-4 ! Força
  em picoNewtons
208 Write(9,"( F17.14, 3X, F17.14)") Td * 1e-5, Pot * 1e-20
209
210

```

```
211 End do ! Fim do laço Td.
212
213 Close (1)
214 Close (2)
215 Close (3)
216 Close (4)
217 Close (5)
218 Close (6)
219 Close (7)
220 Close (8)
221 Close (9)
222
223 End program Exp1
```

---

```
1 ! Descrição: programa que calcula, para uma memória cosseno
   hiperbólico, o número médio de passos, a velocidade média e
2 ! a eficiência termodinâmica de um motor liga-desliga submetido a
   uma força externa.
3
4 Program Cosh1
5
6
7 Implicit none ! Neutralizando os tipos implícitos das variáveis.
8
9
10 ! Declaração de variáveis.
11
12 Integer Il, I
13
14 Real(16) Aext, C, DU, ET
15 Real(16) Fe, Fext, Fd, Fparar
16 Real(16) Gama, Htd, Htl
17 Real(16) IHtl, IHtd, Intde
18 Real(16) KB, L, M
19 Real(16) Param, Pi, Pot, Prob, R, T
20 Real(16) Tdmax, Tdmin, Tl, Tlmin
21 Real(16) Va, Vmed, Zeta
22 Real(16) Td, PassoTd
23
24
25 ! Atribuindo valores às variáveis nas unidades do SI.
26
27
28 ! Para as partículas leves.
29
30 !Zeta = 3e-8 ! Coeficiente de atrito viscoso de Stokes.
```

```
31 !M = 3.518583e-14 ! Massa da partícula.
32
33
34 ! Para as partículas pesadas.
35
36 Zeta = 7.5e-8 ! Coeficiente de atrito viscoso de Stokes.
37 M = 5.497787e-13 ! Massa da partícula.
38
39
40 Gama = (Zeta / M)*1e-6 ! Razão entre coeficiente de atrito de
    Stokes e a massa.
41 KB = 1.3806503e-23 ! Constante de Boltzmann.
42 T = 303.15 ! Temperatura da água.
43 DU = 3e-16 ! Barreira de potencial.
44 L = 1e-5 ! Período do potencial.
45 Param = 0.1 ! Parâmetro do potencial.
46 Pi = 3.141592654 ! Constante Pi.
47 Tl = 2e-3 ! Tempo que o potencial permanece ligado.
48 Tdmin = 1000e-5 ! Tempo de desligamento inicial.
49 Tdmax = 1500e-5 ! Tempo máximo que o potencial permanece desligado
    .
50 PassoTd = 0.25e-5 ! Passo do tempo desligado.
51
52
53 Fd = DU / ( ( 1 - Param ) * L ) ! Força que atua para a direita
    devida ao potencial.
54 Fe = DU / ( Param * L ) ! Força que atua para a esquerda devida ao
    potencial.
55
56 Write(*,*) "Fd:", Fd
57 Write(*,*) "Fe:", Fe
58
59
60 !Fext = 1.245050e-15 ! Força externa para as partículas leves.
61 Fext = 1.945392e-14 ! Força externa para as partículas pesadas.
62
63
64 ! Tornando as grandezas adimensionais.
65
66 Fd = Fd * 1e16
67 Fe = Fe * 1e16
68 Fext = Fext * 1e16
69 Gama = Gama * 1e-5
70 L = L * 1e9
71 M = M * 1e17
72 Aext = Fext / M
```

```

73 T = T * 1e25 * KB
74 KB = 1
75 Tl = Tl * 1e5
76 Tdmin = Tdmin * 1e5
77 Tdmax = Tdmax * 1e5
78 PassoTd = PassoTd * 1e5
79
80
81 ! Abrindo arquivos de dados que servirão de saída.
82 Open ( 1, FILE = "C:\Users\Guilherme\Documents\Doutorado\Dados\
      Cosh2 - Eficiência Termodinâmica", ACCESS = 'SEQUENTIAL',
      STATUS = 'REPLACE' )
83 Open ( 2, FILE = "C:\Users\Guilherme\Documents\Doutorado\Dados\
      Cosh2 - Passos", ACCESS = 'SEQUENTIAL', STATUS = 'REPLACE' )
84 Open ( 3, FILE = "C:\Users\Guilherme\Documents\Doutorado\Dados\
      Cosh2 - Velocidade média", ACCESS = 'SEQUENTIAL', STATUS = '
      REPLACE' )
85 Open ( 4, FILE = "C:\Users\Guilherme\Documents\Doutorado\Dados\
      Cosh2 - Variância", ACCESS = 'SEQUENTIAL', STATUS = '
      REPLACE' )
86 Open ( 5, FILE = "C:\Users\Guilherme\Documents\Doutorado\Dados\
      Cosh2 - Htd", ACCESS = 'SEQUENTIAL', STATUS = 'REPLACE' )
87 Open ( 6, FILE = "C:\Users\Guilherme\Documents\Doutorado\Dados\
      Cosh2 - IHtd", ACCESS = 'SEQUENTIAL', STATUS = 'REPLACE' )
88 Open ( 7, FILE = "C:\Users\Guilherme\Documents\Doutorado\Dados\
      Cosh2 - Energia potencial", ACCESS = 'SEQUENTIAL', STATUS
      = 'REPLACE' )
89 Open ( 8, FILE = "C:\Users\Guilherme\Documents\Doutorado\Dados\
      Cosh2 - Força para parar", ACCESS = 'SEQUENTIAL', STATUS = '
      REPLACE' )
90 Open ( 9, FILE = "C:\Users\Guilherme\Documents\Doutorado\Dados\
      Cosh2 - Potência", ACCESS = 'SEQUENTIAL', STATUS = 'REPLACE' )
91
92
93 ! Tempo mínimo que o potencial tem que permanecer ligado para que a
      partícula alcance o fundo do poço de potencial.
94
95 Tlmin = ( dble( Fext * Tdmax ) + sqrt( dble( Fext ** 2 * Tdmax ** 2
      - 2 * L * M * Param * Fd + 2 * L * M * Param * Fext + 2 * L *
      M * Fd - 2 * L * M * Fext ) ) ) / dble( Fd - Fext )
96
97 Write(*,*) "Tempo mínimo que o potencial deve ficar ligado:", Tlmin
      * 1e-5
98
99
100 ! Laço do tempo desligado.

```

```

101
102 Do Td = Tdmin , Tdmax, PassoTd
103
104
105 R = 0 ! Zerando o número médio de passos.
106
107
108 ! Integral da função H para o tempo Td.
109
110 IHtd = Td ** 2 / 0.2D1 - Gama * Td ** 4 / 0.24D2
111
112
113 ! Calculando <Xdtd> = C.
114
115 C = - Aext * IHtd
116
117
118 ! Função H para a memória delta de Dirac.
119
120 Htd = Td - Gama * Td ** 3 / 0.6D1
121
122
123 ! Variância Va.
124
125 Va = ( ( 2 * KB * T ) / M ) * IHtd
126
127
128 ! Calculando <R> o número médio de passos.
129
130 Do I = -1000, 1000, 1
131
132 Prob = ( erf( ( (Param + I) * L - C ) / sqrt( 2 * Va ) ) - erf( ( (
      Param + I - 1) * L - C ) / sqrt( 2 * Va ) ) )
133
134 R = R + I * Prob
135
136 End do
137
138 ! Normalização do número médio de passos.
139
140 R = R / ( erf( ( (Param + 1000) * L - C ) / sqrt( 2 * Va ) ) - erf(
      ( (Param - 1001) * L - C ) / sqrt( 2 * Va ) ) )
141
142
143 ! Velocidade média de uma partícula.
144

```



```

145 Vmed = ( R * L ) / ( Tl + Td )
146
147
148 ! Potência do motor Browniano.
149
150 Pot = Vmed * Fext
151
152
153 ! Cálculos do denominador da eficiência.
154
155
156 Intde = 0.0 ! Zerando o denominador da eficiência.
157
158
159 ! Calculando a energia potencial média.
160
161 Do I1 = -1000, 1000, 1
162
163 Intde = Intde -(-Fext + Fd) * sqrt(0.2D1) * (0.2D1 * Va * exp(-(-L
    * Param+ L - I1 * L + C) ** 2 / Va / 0.2D1) + C * sqrt(Va) *
    sqrt(0.3141592654D1) * sqrt(0.2D1) * erf(sqrt(0.2D1) * (-L *
    Param + L - I1 * L + C) * Va ** (-0.1D1 / 0.2D1) / 0.2D1) - 0.2
    D1 * Va * exp(-(-I1 * L + C) ** 2 / Va / 0.2D1) - C * sqrt(Va)
    * sqrt(0.3141592654D1) * sqrt(0.2D1) * erf(sqrt(0.2D1) * (-I1 *
    L + C) * Va ** (-0.1D1 / 0.2D1) / 0.2D1)) * 0.3141592654D1 **
    (-0.1D1 / 0.2D1) * Va ** (-0.1D1 / 0.2D1) / 0.4D1
164
165 Intde = Intde + (-Fext + Fd) * I1 * L * (erf(sqrt(0.2D1) * (-L *
    Param + L - I1 * L + C) * Va ** (-0.1D1 / 0.2D1) / 0.2D1) - erf
    (sqrt(0.2D1) * (-I1 * L + C) * Va ** (-0.1D1 / 0.2D1) / 0.2D1))
    / 0.2D1
166
167 Intde = Intde + (Fext + Fe) * sqrt(0.2D1) * (0.2D1 * Va * exp(-(-I1
    * L + C) ** 2 / Va / 0.2D1) + C * sqrt(Va) * sqrt(0.3141592654
    D1) * sqrt(0.2D1) * erf(sqrt(0.2D1) * (-I1 * L + C) * Va **
    (-0.1D1 / 0.2D1) / 0.2D1) - 0.2D1 * Va * exp(-(-L * Param - I1
    * L + C) ** 2 / Va / 0.2D1) - C * sqrt(Va) * sqrt(0.3141592654
    D1) * sqrt(0.2D1) * erf(sqrt(0.2D1) * (-L * Param - I1 * L + C)
    * Va ** (-0.1D1 / 0.2D1) / 0.2D1)) * 0.3141592654D1 ** (-0.1D1
    / 0.2D1) * Va ** (-0.1D1 / 0.2D1) / 0.4D1
168
169 Intde = Intde - (Fext + Fe) * I1 * L * (erf(sqrt(0.2D1) * (-I1 * L +
    C) * Va ** (-0.1D1 / 0.2D1) / 0.2D1) - erf(sqrt(0.2D1) * (-L *
    Param - I1 * L + C) * Va ** (-0.1D1 / 0.2D1) / 0.2D1)) / 0.2D1
170
171 End do

```

```
172
173
174 ! Normalização da energia potencial média.
175
176 Intde = 2 * Intde / ( erf( ( (Param + 1000) * L - C ) / sqrt( 2 *
      Va ) ) - erf( ( (Param - 1001) * L - C ) / sqrt( 2 * Va ) ) )
177
178
179 ! Eficiência termodinâmica.
180
181 ET = ( Fext * R * L ) / Intde
182
183
184 ! Calculando a força necessária para parar o motor.
185
186 Fparar = ( M * ( 0.5 - Param ) * L ) / IHtd
187
188
189 ! Escrevendo nos arquivos.
190
191
192 ! Td em segundos.
193
194
195 Write(1,"( F17.14, 3X, F17.14)") Td * 1e-5, ET * 100 ! Eficiência
      em porcentagem.
196 Write(2,"( F17.14, 3X, F17.14)") Td * 1e-5, R
197 Write(3,"( F17.14, 3X, F18.14)") Td * 1e-5, Vmed * 1e2 ! Velocidade
      em micrômetros por segundo.
198 Write(4,"( F17.14, 3X, F17.14)") Td * 1e-5, Va * 1e-18
199 Write(5,"( F17.14, 3X, F17.14)") Td * 1e-5, Htd * 1e-5
200 Write(6,"( F17.14, 3X, F17.14)") Td * 1e-5, IHtd * 1e-10
201 Write(7,"( F17.14, 3X, F17.14)") Td * 1e-5, Intde * 1e-25
202 Write(8,"( F17.14, 3X, F17.14)") Td * 1e-5, Fparar * 1e-4 ! Força
      em picoNewtons
203 Write(9,"( F17.14, 3X, F17.14)") Td * 1e-5, Pot * 1e-20
204
205
206 End do ! Fim do laço Td.
207
208 Close(1)
209 Close(2)
210 Close(3)
211 Close(4)
212 Close(5)
213 Close(6)
```

---

```

214 Close (7)
215 Close (8)
216 Close (9)
217
218 End program Cosh1

```

---

```

1 ! Descrição: programa que calcula, para uma memória senoidal, o
   número médio de passos, a velocidade média e
2 ! a eficiência de um motor liga-desliga submetido a uma força
   externa.
3
4 Program Sen1
5
6
7 Implicit none ! Neutralizando os tipos implícitos das variáveis.
8
9
10 ! Declaração de variáveis.
11
12 Integer C1, C2, C3, I1, I
13
14 Real(16) A, Aext, C, DU
15 Real(16) ET, E1, E2, Fe, Fext
16 Real(16) Fd, Fparar, Gama, H(0:1600000)
17 Real(16) IH(0:1600000), Intde, Kapa
18 Real(16) KB, L, M, Max, Memo(0:1600000)
19 Real(16) Param, PassoTd, PassoTd2, Pi, Pot, Omega
20 Real(16) Prob, R, R1, R2, R3, Re(0:1600000), SIH, SH, SR, T, T1,
   Tgrande
21 Real(16) Td, Tdmax, Tdmin, Tlmin, Va, Vmed, Zeta
22
23
24 ! Abrindo arquivos de dados que servirão de saída.
25
26 Open ( 1, FILE = "C:\Users\Guilherme\Documents\Doutorado\Dados\Sen2
   - Eficiência termodinâmica", ACCESS = 'SEQUENTIAL', STATUS = '
   REPLACE' )
27 Open ( 2, FILE = "C:\Users\Guilherme\Documents\Doutorado\Dados\Sen2
   - Passos", ACCESS = 'SEQUENTIAL', STATUS = 'REPLACE' )
28 Open ( 3, FILE = "C:\Users\Guilherme\Documents\Doutorado\Dados\Sen2
   - Velocidade média", ACCESS = 'SEQUENTIAL', STATUS = '
   REPLACE' )
29 Open ( 4, FILE = "C:\Users\Guilherme\Documents\Doutorado\Dados\Sen2
   - Variância", ACCESS = 'SEQUENTIAL', STATUS = 'REPLACE' )
30 Open ( 5, FILE = "C:\Users\Guilherme\Documents\Doutorado\Dados\R-
   NumSdsdireta", ACCESS = 'SEQUENTIAL', STATUS = 'REPLACE' )

```

```
31 Open ( 6, FILE = "C:\Users\Guilherme\Documents\Doutorado\Dados\H-
    NumSdsdireta", ACCESS = 'SEQUENTIAL', STATUS = 'REPLACE' )
32 Open ( 7, FILE = "C:\Users\Guilherme\Documents\Doutorado\Dados\IH-
    NumSdsdireta", ACCESS = 'SEQUENTIAL', STATUS = 'REPLACE' )
33 Open ( 8, FILE = "C:\Users\Guilherme\Documents\Doutorado\Dados\Sen2
    - Potencial", ACCESS = 'SEQUENTIAL', STATUS = 'REPLACE' )
34 Open ( 9, FILE = "C:\Users\Guilherme\Documents\Doutorado\Dados\Sen2
    - Potência", ACCESS = 'SEQUENTIAL', STATUS = 'REPLACE' )
35 Open ( 10, FILE = "C:\Users\Guilherme\Documents\Doutorado\Dados\
    sen2- - Força para parar", ACCESS = 'SEQUENTIAL', STATUS = '
    REPLACE' )
36
37 ! Atribuindo valores às variáveis nas unidades do SI.
38
39 ! Para as partículas leves.
40
41 !Zeta = 3e-8 ! Coeficiente de atrito viscoso de Stokes.
42 !M = 3.518583e-14 ! Massa da partícula.
43
44
45 ! Para as partículas pesadas.
46
47 Zeta = 7.5e-8 ! Coeficiente de atrito viscoso de Stokes.
48 M = 5.497787e-13 ! Massa da partícula.
49
50
51 Gama = Zeta / M ! Razão entre coeficiente de atrito de Stokes e a
    massa.
52 KB = 1.3806503e-23 ! Constante de Boltzmann.
53 L = 1e-5 ! Período do potencial.
54 Omega = 7e23
55 Param = 0.1 ! Parâmetro do potencial.
56 Pi = 3.141592654
57 T = 303.15 ! Temperatura da água.
58 DU = 3e-16 ! Barreira de potencial.
59 Tl = 2e-3 ! Tempo que o potencial permanece ligado.
60 Tdmin = 0.1
61 Tdmax = 100
62 PassoTd = 0.25e-1 ! Discretização do tempo.
63
64
65 Fd = DU / ( ( 1 - Param ) * L ) ! Força que atua para a direita
    devida ao potencial.
66 Fe = DU / ( Param * L ) ! Força que atua para a esquerda devida ao
    potencial.
67
```

```
68 Write(*,*) "Fd:", Fd , "Fe:", Fe
69
70 !Fext = 1.245050e-15 ! Força externa para as partículas leves.
71 Fext = 1.945392e-14 ! Força externa para as partículas pesadas.
72
73 ! Tornando as grandezas adimensionais.
74
75 Fd = Fd * 1e16
76 Fe = Fe * 1e16
77 Fext = Fext * 1e16
78 Gama = Gama * 1e-5
79 KB = 1
80 L = L * 1e9
81 M = M * 1e17
82 Aext = Fext / M
83 Omega = Omega * 1e-5
84 PassoTd = PassoTd * 1e5
85 PassoTd2 = PassoTd ** 2
86 T = T * 1e25 * KB
87 Tl = Tl * 1e5
88 Tdmin = Tdmin * 1e5
89 Tdmax = Tdmax * 1e5
90
91
92 ! Tempo mínimo que o potencial tem que permanecer ligado para que a
    partícula alcance o fundo do poço de potencial.
93
94 Tlmin = ( dble( Fext * Tdmax ) + sqrt( dble( Fext ** 2 * Tdmax ** 2
    - 2 * L * M * Param * Fd + 2 * L * M * Param * Fext + 2 * L *
    M * Fd - 2 * L * M * Fext ) ) ) / dble( Fd - Fext )
95
96 Write(*,*) "Tempo mínimo que o potencial deve ficar ligado:", Tlmin
    * 1e-5
97
98
99 ! Início da integração numérica.
100
101
102 ! Zerando os vetores referentes às funções resposta.
103
104 Re = 0
105 H = 0
106 IH = 0
107
108
109 ! Valor inicial da função resposta R.
```

```
110
111 Re(0) = 1
112 H(0) = 0
113 IH(0) = 0
114
115
116 ! Escrevendo nos arquivos os valores iniciais.
117
118 Write(5,*) Re(0)
119 Write(6,*) H(0)
120 Write(7,*) IH(0)
121
122
123 ! Fornecendo valores para a função memória.
124
125 Memo(0) = 2 * Gama * Omega / Pi
126
127 C1 = 0
128 C2 = 0
129 C3 = 0
130
131
132 Do R1 = Tdmin, Tdmax, PassoTd
133
134 C1 = C1 + 1
135
136 Memo( C1 ) = ( 0.2D1 * Gama / Pi ) * sin( Omega * R1 ) / R1
137
138 End do
139
140
141 ! Calculando as integrais numéricas e as funções resposta.
142
143 Do R2 = Tdmin, Tdmax, PassoTd
144
145     C2 = C2 + 1
146
147
148     SR = 0 ! Zerando a soma SR.
149     SH = 0 ! Zerando a soma SH.
150     SIH = 0 ! Zerando a soma SIH.
151
152
153     ! Calculando os termos intermediários das integrais.
154
155     Do C3 = 1, C2 - 1
```

```

156
157     SR = SR + Memo( C2 - C3 ) * Re( C3 )
158     SH = SH + Memo( C2 - C3 ) * H( C3 )
159     SIH = SIH + Memo( C2 - C3 ) * IH( C3 )
160
161     End do
162
163
164     SR = SR * 2.0d0 ! Multiplicando os termos intermediários de SR
165     SH = SH * 2.0d0 ! Multiplicando os termos intermediários de SH
166     SIH = SIH * 2.0d0 ! Multiplicando os termos intermediários de
167     SIH por dois.
168
169     SR = SR + Memo( C2 ) ! Acrescentando o primeiro valor da
170     integral: Memo( N3 ) * R( 0 ); R( 0 ) = 1.
171     ! SH = SH + Memo( C2 ) ! Acrescentando o primeiro valor da integral
172     : Memo( N3 ) * H( 0 ); H( 0 ) = 0.
173     ! SIH = SIH + Memo( C2 ) ! Acrescentando o primeiro valor da
174     integral: Memo( N3 ) * IH( 0 ); IH( 0 ) = 0.
175
176     Re( C2 ) = ( Re( C2 - 1 ) - ( PassoTd2 / 2.0d0 ) * SR ) / ( 1 +
177     ( PassoTd2 / 2 ) * Memo(0) ) ! Função resposta R(t).
178     H( C2 ) = ( H( C2 - 1 ) + - ( PassoTd2 / 2.0d0 ) * SH ) / ( 1
179     + ( PassoTd2 / 2 ) * Memo(0) ) ! Função resposta H(t).
180     IH( C2 ) = ( IH( C2 - 1 ) + ( C2 - 1 ) * PassoTd2 - ( PassoTd2
181     / 2.0d0 ) * SIH ) / ( 1 + ( PassoTd2 / 2 ) * Memo(0) ) !
182     Função resposta IH(t).
183
184     ! Escrevendo nos arquivos.
185     Write(5,*) Re(C2)
186     Write(6,*) H(C2)
187     Write(7,*) IH(C2)
188
189     End do
190
191

```

---

```

192 ! Fim da integração numérica.
193
194
195 ! Início dos cálculos das grandezas de interesse.
196
197 C1 = 1
198
199
200 ! Laço do tempo desligado.
201
202 Do Td = Tdmin + PassoTd , Tdmax, PassoTd
203
204 C1 = C1 + 1
205
206
207 R = 0 ! Zerando o número médio de passos.
208
209
210 ! Calculando <Xtdt> = C.
211
212 C = - Aext * IH(C1)
213
214
215 ! Variância Va.
216
217 Va = ( ( 2 * KB * T ) / M ) * IH(C1)
218
219
220 ! Calculando <R> o número médio de passos.
221
222 Do I = -1000, 1000, 1
223
224 Prob = ( erf( ( (Param + I) * L - C ) / sqrt( 2 * Va ) ) - erf( ( (
      Param + I - 1) * L - C ) / sqrt( 2 * Va ) ) )
225
226 R = R + I * Prob
227
228 End do
229
230
231 ! Normalização do número médio de passos.
232
233 R = R / ( erf( ( (Param + 1000) * L - C ) / sqrt( 2 * Va ) ) - erf(
      ( (Param - 1001) * L - C ) / sqrt( 2 * Va ) ) )
234
235

```



```

236 ! Velocidade média de uma partícula.
237
238 Vmed = ( R * L ) / ( Tl + Td )
239
240
241 ! Potência do motor Browniano.
242
243 Pot = Vmed * Fext
244
245
246 ! Cálculos do denominador da eficiência.
247
248
249 Intde = 0.0 ! Zerando o denominador da eficiência.
250
251
252 ! Calculando a energia potencial média.
253
254 Do I1 = -1000, 1000, 1
255
256 Intde = Intde - (-Fext + Fd) * sqrt(0.2D1) * (0.2D1 * Va * exp(-(-L
    * Param + L - I1 * L + C) ** 2 / Va / 0.2D1) + C * sqrt(Va) *
    sqrt(0.3141592654D1) * sqrt(0.2D1) * erf(sqrt(0.2D1) * (-L *
    Param + L - I1 * L + C) * Va ** (-0.1D1 / 0.2D1) / 0.2D1) - 0.2
    D1 * Va * exp(-(-I1 * L + C) ** 2 / Va / 0.2D1) - C * sqrt(Va)
    * sqrt(0.3141592654D1) * sqrt(0.2D1) * erf(sqrt(0.2D1) * (-I1 *
    L + C) * Va ** (-0.1D1 / 0.2D1) / 0.2D1)) * 0.3141592654D1 **
    (-0.1D1 / 0.2D1) * Va ** (-0.1D1 / 0.2D1) / 0.4D1
257
258 Intde = Intde + (-Fext + Fd) * I1 * L * (erf(sqrt(0.2D1) * (-L *
    Param + L - I1 * L + C) * Va ** (-0.1D1 / 0.2D1) / 0.2D1) - erf
    (sqrt(0.2D1) * (-I1 * L + C) * Va ** (-0.1D1 / 0.2D1) / 0.2D1))
    / 0.2D1
259
260 Intde = Intde + (Fext + Fe) * sqrt(0.2D1) * (0.2D1 * Va * exp(-(-I1
    * L + C) ** 2 / Va / 0.2D1) + C * sqrt(Va) * sqrt(0.3141592654
    D1) * sqrt(0.2D1) * erf(sqrt(0.2D1) * (-I1 * L + C) * Va **
    (-0.1D1 / 0.2D1) / 0.2D1) - 0.2D1 * Va * exp(-(-L * Param - I1
    * L + C) ** 2 / Va / 0.2D1) - C * sqrt(Va) * sqrt(0.3141592654
    D1) * sqrt(0.2D1) * erf(sqrt(0.2D1) * (-L * Param - I1 * L + C)
    * Va ** (-0.1D1 / 0.2D1) / 0.2D1)) * 0.3141592654D1 ** (-0.1D1
    / 0.2D1) * Va ** (-0.1D1 / 0.2D1) / 0.4D1
261
262 Intde = Intde - (Fext + Fe) * I1 * L * (erf(sqrt(0.2D1) * (-I1 * L +
    C) * Va ** (-0.1D1 / 0.2D1) / 0.2D1) - erf(sqrt(0.2D1) * (-L *
    Param - I1 * L + C) * Va ** (-0.1D1 / 0.2D1) / 0.2D1)) / 0.2D1

```

```
263
264 End do
265
266
267 ! Normalização da energia potencial média.
268
269 Intde = 2 * Intde / ( erf( ( (Param + 1000) * L - C ) / sqrt( 2 *
      Va ) ) - erf( ( (Param - 1001) * L - C ) / sqrt( 2 * Va ) ) )
270
271
272 ! Eficiência termodinâmica.
273
274 ET = ( Fext * R * L ) / Intde
275
276 ! Calculando a força necessária para parar o motor.
277
278 Fparar = ( M * ( 0.5 - Param ) * L ) / IH(C1)
279
280
281 ! Td em segundos.
282
283 Write(1,"( F17.14, 3X, F17.14)") Td * 1e-5, ET * 100 ! Eficiência
      em porcentagem
284 Write(2,"( F17.14, 3X, F17.14)") Td * 1e-5, R
285 Write(3,"( F18.14, 3X, F19.14)") Td * 1e-5, Vmed * 1e2 ! Velocidade
      em micrômetros por segundo.
286 Write(4,"( F17.14, 3X, F17.14)") Td * 1e-5, Va * 1e-18
287 Write(8,"( F17.14, 3X, F17.14)") Td * 1e-5, Intde * 1e-25
288 Write(9,"( F17.14, 3X, F17.14)") Td * 1e-5, Pot * 1e-20
289 Write(10,"( F17.14, 3X, F17.14)") Td * 1e-5, Fparar * 1e-4 ! Força
      em picoNewtons
290
291 End do ! Fim do laço Td.
292
293
294 Close(1)
295 Close(2)
296 Close(3)
297 Close(4)
298 Close(5)
299 Close(6)
300 Close(7)
301 Close(8)
302 Close(9)
303 Close(10)
304
```

305 End program Sen1

---

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Einstein, A. in: On the Movement of Small Particles Suspended in Stationary Liquids Required by the Molecular-Kinetic Theory of Heat (uber die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flussigkeiten suspendierender Teilchen). *Annalen der Physik*, vol. 17 (1905), pp. 549-560.
- [2] Smoluchowski, Marian Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen *AdP* 21 [326], 756-780 (1906).
- [3] Langevin, P. Sur la théorie du mouvement brownien. *C. R. Acad. Sci.* **146**, 530 (1908).
- [4] Perrin, Jean: *Les Atomes* (Flammarion, Paris, 1991). Publicado a partir do texto original de 1913, com uma introdução de Pierre-Gilles de Gennes.
- [5] Carapella, G., Costabile, G. Ratchet Effect: Demonstration of a Relativistic Fluxon Diode. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 077002 (2001).
- [6] Palfy-Muhoray, P., Kosa, T., Weinan E. Brownian motors in the photoalignment of liquid crystals. *Appl. Phys. A* **75**, 293-300 (2002).
- [7] Astumian R. and Bier M. in: Fluctuation Driven Ratchets: Molecular Motors. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1766 (1994).

- 
- [8] Hänggi P., Schmid G., Goychuck I. in: Statistical Physics of Biocomplexity. Nova Acta Leopoldina NF 88, Nr. 332, 17-33 (2003).
- [9] Prost, J., Chauwin, J., Peliti, L. and Armand Ajdari in: Asymmetric Pumping of Particles Phys. Rev. Lett. 72, 2652 (1994).
- [10] Zwanzig, Robert: *Nonequilibrium* Statistical Mechanics (Oxford University Press, 2001).
- [11] Mori, H. Transport collective motion and brownian motion. Prog. Theor. Phys. **33**,423 (1965).
- [12] Kubo, R. The Fluctuation-dissipation theorem. Rep. Prog. Phys. 29, 255 (1966).
- [13] Lee, M. Howard, Orthogonalization Process by Recurrence Relations. Phys. Rev. Lett. 49, 1072 (1982).
- [14] Vainstein, M. H., Costa, I. V. L., Morgado, R., Oliveira, F. A. Non-exponential relaxation for anomalous diffusion. Europhys. Lett., 73(5), pp. 726-732 (2006).
- [15] Lee, M. Howard, Solutions of the generalized Langevin equation by a method of recurrence relations. Phys. Rev. B 26, 2547 (1982).
- [16] Brown, R. 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. Phil. Mag. **4**, 161 (1828).
- [17] Einstein, A. in: Investigations on the theory of the brownian movement (Dover Publications, New York, 1956).

- 
- [18] Sutherland, W., A dynamical theory of diffusion for non-electrolytes and the molecular mass of albumin, *Phil. Mag.* **9**, 781 (1905).
- [19] A New Determination of Molecular Dimensions (University of Zurich dissertation) (Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen)
- [20] Salinas, Silvio R.A., Einstein e a teoria do movimento browniano. *Revista Brasileira do Ensino de Física*, v, 27, n.2, p. 263-269, (2005).
- [21] Nelson, E. in: *Dynamical theories of brownian motion* (Princeton University Press, Princeton, 2001).
- [22] Feynman, Richard P. (1963). *The Feynman Lectures on Physics*, Vol. 1. Massachusetts, USA: Addison-Wesley. Chapter 46.
- [23] Magnasco, M. O. in: *Molecular Combustion Motors*. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2656 (1994).
- [24] Julicher, F., Ajdari, A. and Jacques Prost in: *Modeling molecular motors*. *Rev. Mod. Phys.* **69**, 1269 (1997).
- [25] Bier M., Astumian R. in: *Biased Brownian motion as the operating principle for microscopic engines*. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics* **39** (1996) 67-75.
- [26] Parrondo, J. M. R., Espanol, P. in: *Criticism of Feynman's analysis of the ratchet as an engine*. *American Journal of Physics*, Volume 64, Issue 9, pp. 1125-1130 (1996).
- [27] Bouchaud, J. P. & Georges, A. *Anomalous diffusion in disordered media – statistical mechanisms, models and physical applications*. *Phys. Rep.* **195**, 127 (1990).
- [28] Scher, H., Shlesinger, M. F. & Bendler, J. T. *Time-scale invariance in transport and relaxation*. *Phys. Today* **44**, 26 (1991).

- 
- [29] Morgado, R., Oliveira, F. A., Bartrouni, G. G., Hansen, A. Relation between Anomalous and Normal Diffusion in Systems with Memory. *Phys. Rev. Lett.* 89, 100601 (2002).
- [30] A.O. Caldeira, A.J. Leggett. Path integral approach to quantum Brownian motion. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, Volume 121, Issue 3, September 1983, Pages 587-616.
- [31] Astumian, R., D. . Thermodynamics and Kinetics of a Brownian Motor. *SCIENCE* vol. 276, 917, 922 (1997).
- [32] Fox, Ronald F., Choi, Mee. Rectified Brownian motion and kinesin motion along microtubules. *Physical review E*, Volume 63, 051901.
- [33] *Molecular Motors*, M. Schliwa, ed., J. Wiley 2002.
- [34] Rezende, G. R., Lapas, L.C., Oliveira, F.A. Complexity perspectives: an anomalous diffusion approach. *Journal of computational interdisciplinary sciences* 1(2): 105-111 (2009).
- [35] Cunha, J.A.R., Rezende, G. R., Penna, A.L.A., Morgado, R., Oliveira, F.A. Pattern formation in a nonlocal convective fisher equation. *Acta Physica polonica B* No 5 Vol. 40 (2009).