

Leonardo Ferreira Calazans

**Termodinâmica de Estados Estacionários: entropia,
equivalência de ensembles e independência de
reservatórios**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Ronald Dickman

Belo Horizonte

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

C143t Calazans, Leonardo Ferreira.

Termodinâmica de estados estacionários: entropia, equivalência de ensembles e independência de reservatórios / Leonardo Ferreira Calazans. – 2020.
108f., enc. : il.

Orientador: Ronald Dickman.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais,
Departamento de Física.

Bibliografia: f. 87-89.

1. Termodinâmica de sistemas em não-equilíbrio. 2. Mecânica estatística de sistemas em não-equilíbrio. 3. Entropia.

I. Título. II. Dickman, Ronald. III. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física.

CDU – 536 (043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

A presente tese, intitulada **"Termodinâmica de Estados Estacionários: entropia, equivalência de ensembles e independência de reservatórios"** de autoria de **LEONARDO FERREIRA CALAZANS** submetida à Comissão Examinadora, abaixo-assinada, foi aprovada para obtenção do grau de **DOUTOR EM CIÊNCIAS**, em onze de dezembro de 2020.

Belo Horizonte, 11 de Dezembro de 2020.

Prof. Ronald Dickman

Prof. Andre Cardoso Barato

Orientador do estudante

University of Houston

Departamento de Física/UFMG

Prof. Bismarck Vaz da Costa

Prof. Mário José de Oliveira

Departamento de Física/UFMG

Instituto de Física/USP

Prof. Allbens Atman Picardi Faria

CEFET/MG



Documento assinado eletronicamente por **Allbens Atman Picardi Faria, Usuário Externo**, em 21/12/2020, às 14:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Bismarck Vaz da Costa, Diretor(a)**, em 28/12/2020, às 11:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ronald Dickman, Professor do Magistério Superior**, em 15/03/2021, às 17:56, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Andre Cardoso Barato, Usuário Externo**, em 29/03/2021, às 15:32, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Mário José de Oliveira, Usuário Externo**, em 10/05/2021, às 14:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0472985** e o código CRC **083CFE91**.

Agradecimentos

Agradeço a minha mãe Maria Clara, e aos meus irmãos Leandro e Ana Carolina, pelo apoio inabalável durante essa jornada.

Ao Ron, meu orientador, que além de ser um físico e pesquisador espetacular é também um ser humano incrível, e com sua orientação cuidadosa e persistente me ajudou a chegar até aqui.

A todos os meus amigos, que tornaram mais fácil e agradável o meu caminho! Aos amigos da Física: Ana Clara, Danielle, Edson, Filomeno, Wilmer, Monalisa, Luana, Ludmila, Zé e Gustavo. Aos amigos, colegas e professores, que fiz em todas as minhas passagens pelo CEFET-MG, que são tantos que nem consigo enumerar aqui.

Agradeço à Capes e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Resumo

Para modelos estocásticos em rede em estado estacionário de não equilíbrio (EENE) é possível definir potencial químico e temperatura via coexistência com reservatórios térmicos e de partículas. Neste trabalho investigamos as consequências desta definição na construção da Termodinâmica de Estados Estacionários (TEE). Essa pesquisa é parte de uma investigação mais ampla sobre a possibilidade de construção de uma teoria termodinâmica longe do equilíbrio. Assim, investigamos a definição de uma entropia termodinâmica para a TEE via a integração termodinâmica de parâmetros intensivos. Determinando a distribuição de probabilidade sobre configurações para três modelos que apresentam EENE, mostramos que a entropia termodinâmica não é uma função de estado e é diferente da entropia de Shannon. Para o gás de rede dirigido com exclusão de primeiros vizinhos (NNE), estudamos se a descrição quando o sistema tem número fixo de partículas é equivalente àquela quando o sistema está em contato com um reservatório de partículas com potencial químico determinado. Por analogia com o equilíbrio, chamamos as duas situações de ensemble canônico e grande canônico. Fornecemos evidências numéricas de que as duas descrições são equivalentes no limite termodinâmico. Por fim, investigamos se as propriedades macroscópicas do NNE dependem da maneira como a troca de partículas é realizada entre o reservatório e o sistema (*e.g.*, uma por vez ou aos pares). No equilíbrio, devido a forma canônica da distribuição de probabilidade, tais propriedades independem de como a troca é realizada, e encontramos que, fora do equilíbrio, essa independência não se mantém. Esse resultado tem algumas implicações importantes, como diferentes previsões físicas para cada esquema de troca e violações da Segunda Lei da termodinâmica.

Palavras-chave: Termodinâmica de não equilíbrio, Estados estacionários de não equilíbrio, Parâmetros intensivos, Mecânica Estatística de não equilíbrio.

Abstract

For stochastic lattice models in nonequilibrium steady state (NESS), it is possible to define a chemical potential and temperature via coexistence with heat and particle reservoirs. In this work, we investigated the consequences of this definition to Steady-State Thermodynamics (SST). This research is part of a major investigation on the possibility of thermodynamic theory for far from equilibrium systems. Thus, we investigated a definition of thermodynamic entropy for SST via thermodynamic integration of intensive parameters. By determining the probability distribution over configuration for three distinct models which present NESS, we have shown that thermodynamic entropy is not a state function and it is not equal to Shannon entropy. For driven lattice gas with nearest neighbors exclusion (NNE), we have studied if the description when system has a fix number of particle is equivalent to that when system is in contact with a particle reservoir characterized by a value of chemical potential. By analogy with equilibrium, we have called both canonical and grand canonical ensemble. We provided numerical evidences that both descriptions are equivalent in thermodynamic limit. Finally, we have investigated if the macroscopic properties of NNE depend on how the reservoir exchanges particles with system (*e.g.*, one particle at time or pairs of particles at time). In equilibrium, due the canonical form of probability distribution, such properties do not depend on how the exchange is done, and we found that, out of equilibrium, this independence no longer holds. This result has important implications as generate distinct predictions for each exchange scheme and Second Law of Thermodynamics violations.

Keywords: Non-equilibrium thermodynamics , Non-equilibrium steady state, intensive parameters, Non-equilibrium statistical mechanics.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	13
2	TERMODINÂMICA DE ESTADOS ESTACIONÁRIOS	19
2.1	Estados Estacionários de Não Equilíbrio	19
2.1.1	Caracterização macroscópica e microscópica de EENE	19
2.1.2	Modelos que apresentam EENE	21
2.1.2.1	Gás de Rede Dirigido com Exclusão de Primeiros Vizinhos	21
2.1.2.2	Modelo Gás de Rede dirigido com interações atrativas entre primeiros vizinhos ou modelo Katz-Lebowitz-Spohn (KLS)	22
2.1.2.3	Modelo de Ising de duas temperaturas	24
2.2	Termodinâmica de Estados Estacionários (TEE)	25
2.2.1	Coexistência, o problema da TEE e parâmetros intensivos	25
2.2.2	Princípio de Maximização da Probabilidade Condicional	28
2.2.3	Princípio da Coexistência	31
2.2.3.1	Contato com Reservatório, troca real e troca virtual	32
2.2.4	Equivalência entre as duas abordagens	39
3	ENTROPIA DE ESTADOS ESTACIONÁRIOS	41
3.1	Definição de uma entropia termodinâmica para TEE.	41
3.2	Metodologia	42
3.3	Resultados	43
3.3.1	NNE	43
3.3.2	KLS	45
3.3.3	TTI	51
3.3.4	Discussão dos resultados	56
4	EQUIVALÊNCIA DE ENSEMBLES PARA O GÁS DE REDE NNE	57
4.1	Reservatório e a distribuição de probabilidade estacionária $\tilde{P}_N$	58
4.2	A função $\Xi(z, D)$ no limite termodinâmico e as condições para equivalência de ensembles	60
4.3	Metodologia	61
4.4	Resultados	63
4.4.1	Equivalência de Macroestados	63
4.4.2	Concavidade da função $\lambda(\rho, D)$	63
4.4.3	Função de grandes desvios	65
4.5	Conclusão	67

5	INDEPENDÊNCIA DE RESERVATÓRIOS	71
5.1	Introdução	71
5.2	O gás de rede dirigido NNE em contato simultâneo com dois reser- vatórios	72
5.3	Resultados $\mu_1^* = \mu_2^*$	74
5.4	Resultados $\mu_1^* \neq \mu_2^*$	74
5.5	Conclusão	80
6	CONCLUSÃO	83
	REFERÊNCIAS	87
	 APÊNDICES	 91
	APÊNDICE A – TRATAMENTO DE ERROS PARA DETERMI- NAÇÃO DE MÉDIAS ESTACIONÁRIAS DO MO- DELO NNE POR MEIO DA INTERPOLAÇÃO DE POLINÔMIOS	93
	 ANEXOS	 95
	ANEXO A – ARTIGO PUBLICADO NA REVISTA PHYSICAL RE- VIEW E	97

1 Introdução

Nesta tese de doutorado estudamos questões que visam contribuir na resposta da pergunta: “Existe uma teoria termodinâmica para sistemas físicos longe do equilíbrio”? Particularmente investigamos os limites e as possibilidades de uma termodinâmica de estados estacionários.

A teoria termodinâmica de equilíbrio (TEq) nos permite descrever um sistema físico, que possui uma quantidade gigantesca de graus de liberdade microscópicos, em termos de uma quantidade reduzida, e por isto mesmo simplificada, de quantidades macroscópicas, uma vez que tal sistema se encontra em um estado muito especial chamado de equilíbrio [1]. Entretanto, grande parte dos fenômenos que acontecem no universo ainda não atingiram o equilíbrio e talvez nem venham atingi-lo (nas escalas de tempo de interesse ou por que estão sendo forçados). Desta maneira, seria muito importante a construção de uma teoria termodinâmica de não equilíbrio.

As primeiras contribuições constituíram a termodinâmica irreversível [2–5] que fornece uma descrição de sistemas que não estão em equilíbrio, entretanto estão próximos dele. Trabalhando com a hipótese de equilíbrio local, é possível definir pontualmente as funções de estado termodinâmicas que são definidas apenas no equilíbrio, *e.g.*, temperatura, e obter uma descrição em termos de fluxos de quantidades extensivas (energia, massa e etc.) e suas afinidades (gradientes de parâmetros intensivos). Ainda, com a teoria da resposta linear e a teoria cinética [1–4] é possível calcular coeficientes de Onsager que estão relacionados com características macroscópicas dos sistemas, por exemplo, condutividade térmica e constante de difusão de partículas.

Construir uma termodinâmica longe do equilíbrio permanece um problema em aberto. Nos dias atuais, existe uma grande atividade nesta investigação e uma das teorias que tem sido desenvolvida é a termodinâmica estocástica (TE) [6–8]. Ela estuda relações termodinâmicas em sistemas microscópicos e mesoscópicos em que as flutuações são da mesma ordem de grandeza dos valores médios de quantidades termodinâmicas, em equilíbrio ou fora dele. Na TE clássica a variação de energia interna, trabalho realizado e calor trocado com o ambiente ou reservatório, dependem de uma trajetória estocástica do sistema no espaço de configurações. Como cada realização do processo gera trajetórias diferentes, várias realizações geram uma distribuição de trabalho, de calor e de variação da energia interna e as leis da termodinâmica são formuladas em termos da média dessas quantidades em um ensemble de trajetórias. A TE coleciona muitos resultados importantes como a relação de Jarzynski, os teoremas de flutuação e as relações de incerteza termodinâmica, e tem encontrado aplicações em muitos sistemas físicos como máquinas moleculares, sistemas

biomoleculares entre outras [6, 8].

Nossos estudos se concentrarão em outro corpo teórico, a Termodinâmica de estados estacionários (TEE) [9, 10] que busca estudar sistemas que estão em estados estacionários de não equilíbrio (EENE) [11]. Modelos e sistemas que apresentam estados estacionários têm sido amplamente estudado do ponto de vista microscópico [11] e parte fundamental destes estudos é determinar as distribuições de probabilidades sobre os seus microestados. Para o equilíbrio, sabemos escrever *a priori* a distribuição de probabilidades sobre as possíveis configurações, como por exemplo, no ensemble canônico a probabilidade de uma configuração $\mathcal{C}$ é $p_{\mathcal{C}}^{\text{eq}} \propto \exp[-\mathcal{E}(\mathcal{C})/k_B T]$, em que $\mathcal{E}(\mathcal{C})$ é a energia de $\mathcal{C}$. Ao contrário do que acontece para sistemas em equilíbrio, não sabemos a distribuição de probabilidades $P_{\mathcal{C}}$ e para obtê-la é necessário resolver a equação mestra ou equação de Fokker-Planck para cada sistema. Métodos de Monte Carlo também são amplamente utilizados para estudar as propriedades estacionárias destes sistemas [11].

Os EENE são parecidos macroscopicamente com os estados de equilíbrio, pois suas propriedades macroscópicas não variam com o tempo. Entretanto, tais sistemas apresentam fluxos de calor através deles e, dependendo do sistema, fluxos internos de outras quantidades, como por exemplo partículas. Uma questão que se coloca é: se a caracterização macroscópica de EENE é tão simples, quase tanto como a dos estados de equilíbrio, será possível uma termodinâmica para estados estacionários?

Oono e Paniconi [9] propõem uma construção fenomenológica para essa teoria e Sasa e Tasaki [10] estendem essa abordagem aplicando-a em sistemas físicos como o fluido cisalhado, entre outros, e definem operacionalmente várias quantidades de interesse termodinâmico, como parâmetros intensivos, dando um passo na direção da realização de experimentos.

O problema central da TEE é análogo ao da TEeq. Considere dois sistemas em estados estacionários. Coloque estes dois sistemas em contato e permita que eles troquem quantidades, como por exemplo, energia e partículas, alcançando um novo estado estacionário, em que a troca líquida de quantidades entre os subsistemas é zero. Nesta situação, dizemos que os dois estados *coexistem*. Qual são os valores que cada uma dessas quantidades físicas irão assumir neste novo estado estacionário? O que se busca é uma teoria que seja capaz de prever esses valores no estado estacionário, quando dois sistemas coexistem [12].

Uma das possíveis maneiras de resolver este problema é pela definição de parâmetros intensivos para EENE. Na TEeq uma das maneiras de caracterizar o estado de equilíbrio de um sistema composto é quando os parâmetros intensivos das partes (que são funções das coordenadas termodinâmicas) se igualam. Se conhecermos a forma funcional dos parâmetros intensivos (temperatura, pressão, potencial químico e etc.) dos subsistemas podemos prever os estados de equilíbrio. A possibilidade da definição de parâmetros

intensivos em TEE tem sido estudada em vários trabalhos na literatura [12–21].

Uma das linhas de investigação, trabalha tentando identificar quais propriedades as taxas de transição e as distribuições de probabilidades devem apresentar para garantir a existência de parâmetros intensivos [20,21]. Parte da argumentação é baseada na suposição de uma função de grandes desvios [22] para descrever a distribuição de probabilidades [23]. Bertin *et al.* [14] introduzem uma abordagem estatística para definir parâmetros intensivos termodinâmicos. A definição depende de uma condição de aditividade geral relacionada à fatoração da distribuição de probabilidade conjunta sobre as quantidades trocadas, no limite termodinâmico. Essa condição é satisfeita para alguns modelos, incluindo um modelo que apresenta transporte de massa, o *Zero Range Process* (ZRP) [24], para o qual é possível escrever a distribuição de probabilidade estacionária analiticamente. Chatterjee *et al.* [18] analisando sistemas de transporte de massa com correlações de curto alcance e que coexistem sob troca de partículas, argumentam que é possível definir uma energia livre de não equilíbrio para tais sistemas desde que eles e as regiões de contato sejam muito maiores que o comprimento de correlação. Além disto, se as taxas de trocas obedecem uma propriedade macroscópica de balanço, é possível definir os parâmetros intensivos como derivadas da energia livre. Ademais, Guioth e Bertin [20,21] mostram que quando balanço detalhado macroscópico é satisfeito é possível definir uma condição sobre as taxas de troca macroscópicas que garante a aditividade da função de grandes desvios, na descrição dos dois sistemas.

Outras abordagens são baseadas na definição de parâmetro intensivo e a utilização de experimentos numéricos para verificar a consistência desta definição. Utilizando simulações de Monte Carlo, Pradhan *et al.* estudaram coexistência [15,16] entre dois gases de redes dirigidos estocásticos [11,25]. Definindo o potencial químico de um sistema fora de equilíbrio a partir da coexistência com um sistema em equilíbrio, conseguiram verificar a igualdade dos potenciais químicos em duas redes que trocavam partículas. Os testes numéricos, encontraram uma pequena violação da Lei Zero para densidades mais altas.

Dickman e Motai [12] definem potencial químico e temperatura a partir da ideia de coexistência virtual com um reservatório térmico e de partículas. Os autores realizaram experimentos numéricos em dois gases de rede estocásticos que são dirigidos para fora do equilíbrio por um campo que interage com as partículas em uma situação em que eles podiam trocar partículas globalmente. Estes estudos verificaram que há consistência desta definição no limite de troca fraca e quando as taxas usadas na definição tinham a propriedade, além de satisfazer o balanço detalhado, de dependerem de quantidades físicas relacionadas apenas ao sistema de partida da partícula (a essa propriedade chamaremos de propriedade Sasa-Tasaki [10,12] ou simplesmente ST). Apesar dos êxitos dessa definição, alguns limites dela já foram identificados, por exemplo, o potencial químico não prevê corretamente a coexistência para sistemas não uniformes (*e.g.*, o campo aplicado em apenas

uma região da rede) e nem consegue descrever coexistência de fases [17, 19]. Parte destes resultados, podem ser explicados pelo fato de que as taxas de troca macroscópicas não satisfazerem uma condição de fatoração [21], que generaliza as taxas de ST.

Por completeza, vale mencionar uma outra abordagem da TEE. Komatsu *et al.* [26] usam técnicas e definições de TE para identificar quantidades de interesse termodinâmico como energia livre e algumas desigualdades no espírito da desigualdade de Clausius. Entretanto, não abordam o problema da definição de parâmetros intensivos nem o problema da coexistência.

O êxito da definição de parâmetros intensivos por contato virtual para sistemas uniformes em [12] motiva mais investigações. Nesta tese, investigamos principalmente duas questões: a independência de reservatórios e a construção de uma função entropia.

Um problema particularmente desafiador é a construção de uma função entropia termodinâmica para estados estacionários. Como é possível definir parâmetros intensivos para sistemas uniformes, podemos integrar essas funções e obter uma entropia termodinâmica. Essa entropia é igual à entropia de Shannon? Essa função é uma função de estado? No capítulo 3, mostraremos que fora do equilíbrio a entropia termodinâmica definida como integração dos parâmetros intensivos é diferente da entropia de Shannon e que ela depende do caminho de integração, mostrando que ela não pode ser uma função de estado.

Na termodinâmica é muito comum que um dos subsistemas envolvidos seja muito maior que o outro e que funcione como um reservatório de uma determinada quantidade para o outro subsistema impondo-o os seus valores de parâmetros intensivos. No capítulo 4, investigamos a descrição do gás de rede dirigido com exclusão de primeiros vizinhos (modelo NNE) em contato com um reservatório de partículas, e perguntamos se essa descrição é fisicamente equivalente àquela dada quando o sistema tem número fixo de partículas. Por analogia com o equilíbrio, chamamos a primeira situação de ensemble grande canônico e a segunda de ensemble canônico. Forneceremos evidências numéricas para sustentar que, no limite termodinâmico, existe uma equivalência de descrições, a qual chamamos de equivalência de ensembles.

Na TEq para caracterizar um reservatório é necessário apenas especificar o valor dos seus parâmetros intensivos, independente de como o contato é feito ou de como as quantidades são trocadas. A esta propriedade chamamos de *independência de reservatórios*. Uma pergunta em aberto é se esta definição de parâmetro intensivo para TEE mantém essa propriedade de independência de reservatórios. No capítulo 5, estudaremos o contato do modelo NNE, denotado por $\mathcal{S}$, em contato simultâneo com dois reservatórios distintos $\mathcal{R}_1$ e $\mathcal{R}_2$. O primeiro, com potencial químico μ_1^* , troca com $\mathcal{S}$ uma partícula por evento de troca e o segundo, com potencial químico μ_2^* , troca pares de partículas. Mostraremos que a maneira como a troca é realizada se torna relevante, de tal maneira que quando $\mu_1^* = \mu_2^*$, existe uma corrente líquida de partículas através de $\mathcal{S}$ de um reservatório para outro, como

se efetivamente eles estivessem com potenciais químicos diferentes e discutiremos como a existência desta corrente líquida de partículas entre os reservatórios viola a Segunda Lei da termodinâmica. Contudo, se ajustarmos corretamente os valores do potencial químico de cada reservatório, a troca líquida de partícula de cada um deles com o sistema é zero. Ou seja, $\mathcal{S}$ coexistirá simultaneamente com $\mathcal{R}_1$ e $\mathcal{R}_2$ e então é possível estabelecer uma equivalência entre reservatórios com esquemas de trocas distintos.

Esta tese está organizada da seguinte maneira, no capítulo 2 expomos a o problema da TEE e uma discussão sobre a definição e uso de parâmetros intensivos para a sua resolução. Na capítulo 3, descrevemos a metodologia utilizada e os resultados alcançados no estudo da função entropia. Em seguida, no capítulo 4 discutimos a equivalência de ensembles na TEE e no capítulo 5 apresentamos a discussão sobre independência de reservatórios. Por fim, no capítulo 6 apresentamos as conclusões de nossas investigações.

2 Termodinâmica de Estados Estacionários

Neste capítulo expomos os principais resultados e conceitos para a Termodinâmica de Estados Estacionários (TEE). Definiremos o que são estados estacionários de não equilíbrio e discutiremos sua caracterização macroscópica e microscópica. Formularemos de maneira clara e geral o problema físico que pretendemos resolver através da construção de uma TEE. Aqui, entendemos a termodinâmica como uma descrição em termos de um conjunto reduzido de variáveis macroscópicas com poder preditivo sobre as propriedades do sistema físico no estado estacionário. Por se tratar de fenômenos fora de equilíbrio, entendemos que mais variáveis serão necessárias para a descrição termodinâmica do que aquelas utilizadas no equilíbrio. Nos principais trabalhos aqui citados, há um esforço por definir parâmetros intensivos fora do equilíbrio e a busca por um princípio que nos leva à resolução do problema da TEE. Exporemos os principais resultados, fazendo um esforço para sempre que possível manter a generalidade das formulações. Neste capítulo, também definiremos a notação que será usada ao longo desta tese e os resultados aqui expostos servem de ponto de partida para as contribuições expostas nos capítulos posteriores.

2.1 Estados Estacionários de Não Equilíbrio

2.1.1 Caracterização macroscópica e microscópica de EENE

Parte da caracterização macroscópica de um estado estacionário (EE) é feita pelas mesmas variáveis usadas para estados de equilíbrio (EEq), ou seja, a energia interna E , número de partículas N , tamanho do sistema V (em geral é utilizado o volume) e dependendo da situação pode haver outras, como magnetização, etc. Estas quantidades não são suficientes para descrever tudo que acontece no sistema. Por exemplo, é comum a existência de fluxo de energia J_E através do sistema, e às vezes também existem fluxos de quantidades, como por exemplo, fluxo de partículas, J_N . A estas quantidades macroscópicas chamaremos de coordenadas termodinâmicas e serão denotadas de uma maneira geral por $\{Q\} = E, N, V, J_E, J_N, \dots$. Em um EE essas quantidades não variam no tempo e o sistema é unicamente determinado pelo valor que essas quantidades assumem e mais pelo valor de um parâmetro (τ) que determina o quão distante do equilíbrio o sistema está. Este parâmetro pode estar relacionado a quantidades de natureza diferentes, por exemplo, pode estar associado à força, a um campo que interage com partículas, a uma tensão de cisalhamento ou a uma diferença de temperaturas. Assim, a caracterização macroscópica geral de um EE é denotada por $(\{Q\}; \tau)$, o que também chamaremos de macroestados.

Quando o sistema está fora do equilíbrio (parâmetro $\tau \neq 0$), há duas implicações

físicas importantes: a primeira é que, em muitos modelos, para manter o sistema em EENE é necessário o fornecimento permanente de energia para o sistema e portanto é necessário um mecanismo eficiente de dissipação, uma vez que a energia interna do sistema não está variando, implicando em um fluxo de energia através do sistema; a segunda é que dependendo do modelo, aparecem fluxos internos de outras quantidades (*e.g.*, partículas). Essas duas características são ausentes em EEq.

Em nossas investigações estudaremos modelos em rede que evoluem de acordo com uma dinâmica estocástica markoviana em tempo contínuo de saltos de partículas ou inversão de spins. Considere uma rede d -dimensional. Chamaremos o número de sítios na rede de V . Cada configuração $\mathcal{C}$ da rede representa um *microestado* e tem associada a ela quantidades físicas, por exemplo energia e número de partículas, denotadas respectivamente por $\mathcal{E}(\mathcal{C})$ e $\mathcal{N}(\mathcal{C})$. Para denotar uma quantidade genérica, usaremos o símbolo $\mathcal{Q}(\mathcal{C})$. A especificação da taxa de transição entre duas configurações arbitrárias, de $\mathcal{C}$ para $\mathcal{C}'$, denotada por $w_\tau(\mathcal{C}'|\mathcal{C})$, determina a dinâmica. Estas taxas de transição dependem explicita ou implicitamente de τ . A dinâmica estocástica dos sistemas estudados é governada pela equação mestra

$$\frac{dp_{\mathcal{C}}(t)}{dt} = \sum_{\mathcal{C}'} [w_\tau(\mathcal{C}|\mathcal{C}') p_{\mathcal{C}'}(t) - w_\tau(\mathcal{C}'|\mathcal{C}) p_{\mathcal{C}}(t)], \quad \forall \mathcal{C} \quad (2.1)$$

em que $p_{\mathcal{C}}(t)$ é a probabilidade do sistema se encontrar na configuração $\mathcal{C}$ no instante t e a soma é realizada sobre todas as configurações. Estamos interessados em estudar esses sistemas nos estados estacionários, ou seja, quando

$$\frac{dp_{\mathcal{C}}(t)}{dt} = 0, \quad \forall \mathcal{C}. \quad (2.2)$$

Assim, no estado estacionário a distribuição de probabilidade é independente do tempo e é função de τ . De agora em diante denotaremos a probabilidade estacionária de $\mathcal{C}$ como $\tilde{p}_{\mathcal{C}}$. É conhecido que se existe ergodicidade, que neste contexto significa que o espaço de configurações é todo conectado, a equação mestra possui uma *única solução estacionária* [27].

Note que a definição de estados estacionários dada pela Eq. (2.2) inclui estados estacionários de equilíbrio, denotados daqui para frente como $p_{\mathcal{C}}^{\text{eq}}$, e para tanto basta fazer $\tau = 0$. Uma característica física de estados de equilíbrio é a ausência de fluxos líquidos de quantidades macroscópicas e para isto não se pode ter fluxo de probabilidade entre dois estados quaisquer. Para reproduzir a situação de equilíbrio é suficiente que cada termo do somatório se anule. A esta condição, nós chamamos de balanço detalhado e matematicamente temos

$$w_0(\mathcal{C}|\mathcal{C}') p_{\mathcal{C}'}^{\text{eq}} - w_0(\mathcal{C}'|\mathcal{C}) p_{\mathcal{C}}^{\text{eq}} = 0. \quad (2.3)$$

Para estados estacionários de não equilíbrio, o somatório em (2.2) se anula, mas não termo a termo.

A conexão entre a descrição microscópica e macroscópica é feita calculando a média das quantidades físicas no estado estacionário. Por exemplo, a relação entre a energia interna macroscópica E e a descrição microscópica é dada por

$$E = \tilde{\mathcal{E}} \equiv \sum_{\mathcal{C}} \tilde{p}_{\mathcal{C}} \mathcal{E}(\mathcal{C}) \quad (2.4)$$

e analogamente para as outras quantidades. Daqui para frente o símbolo $\tilde{}$ será usado para denotar médias estacionárias quando o sistema tem um número fixo de partículas e também para distribuições estacionárias em geral. Como $\tilde{p}_{\mathcal{C}}$ depende de τ , as quantidades macroscópicas também dependerão deste parâmetro.

2.1.2 Modelos que apresentam EENE

Nesta seção fazemos uma breve descrição dos modelos que usaremos em nossas investigações. Para cada modelo, determinaremos a dinâmica definindo as taxas de transição entre microestados $w_{\tau}(\mathcal{C}'|\mathcal{C})$. No equilíbrio, é possível escolher diferentes taxas sem afetar a distribuição de probabilidade $\tilde{p}_{\mathcal{C}}$, e uma condição suficiente é que as taxas satisfaçam o balanço detalhado (Eq. 2.3). Fora do equilíbrio, estas taxas são determinantes na distribuição estacionárias, e uma escolha de taxa define unicamente o processo estocástico. Alterações nestas taxas levam, de uma maneira geral, à diferentes propriedades estacionárias. A escolha dos modelos a seguir foram baseadas em suas simplicidades e no fato de que já foram estudados na literatura.

2.1.2.1 Gás de Rede Dirigido com Exclusão de Primeiros Vizinhos

O gás de rede dirigido com exclusão de primeiros vizinhos (NNE)¹ [28, 29] é definido em uma rede d -dimensional com condições periódicas de contorno. Cada sítio pode ser ocupado por apenas uma partícula, e a presença desta bloqueia seus primeiros vizinhos para a inserção de outras partículas. Este modelo pode ser entendido como uma versão discreta de um gás de esferas duras. Como todas as configurações factíveis têm a mesma energia, este tipo de modelo é denominado atômico, sendo o potencial químico adimensional $\mu^* \equiv \mu/k_B T$ o único parâmetro intensivo importante na sua descrição.

As partículas da rede interagem com um campo externo $\vec{D}$ que interfere na dinâmica interna do sistema. Uma dinâmica estocástica markoviana é definida em que as transições entre as configurações se dão por saltos de uma das partículas para os primeiros e segundos vizinhos, e o efeito do campo é favorecer saltos que tem componentes no sentido dele e inibir saltos que tem componentes no sentido contrário a ele. Esta dinâmica conserva o número de partículas N no sistema e por isso, às vezes escreveremos a sua distribuição estacionária como $\tilde{p}_{\mathcal{C}|N}$. Para redes bidimensionais, dimensão de rede que nos propusemos a

¹ Do inglês Next Neighbor Exclusion

estudar, a ação do campo pode ser parametrizado de tal maneira que as taxas de transição ficam determinadas por

$$w_\tau(\mathcal{C}'|\mathcal{C}) = w(\sigma\mathbf{i} + \eta\mathbf{j}) = \epsilon \frac{1 + \sigma D}{8} \quad (2.5)$$

em que ϵ é uma constante, $\sigma = \{-1, 0, 1\}$ e de maneira semelhante para η , excluindo $\eta = \sigma = 0$. Aqui, o parâmetro τ é identificado com D , e para $D = 0$ reproduzimos a situação de equilíbrio e para $D = 1$ a situação de campo máximo, onde saltos na direção contrária ao campo são completamente proibidos.

O gás de rede NNE já é bem estudado no contexto de equilíbrio [30–32]. É conhecido que este modelo sofre uma transição de fase contínua do tipo Ising entre uma fase em que as partículas ocupam igualmente ambas as subredes e outra em que as partículas ocupam preferencialmente uma subrede. Em uma rede quadrada a transição acontece na densidade crítica de $\rho_c = 0,3677429990410(3)$ correspondente a um potencial químico adimensional crítico $\mu_c^* = 1,33401510027774(1)$ [32].

Fora do equilíbrio, o NNE com uma dinâmica de saltos estendida para segundos vizinhos, tal qual a definimos nesta tese já foi estudado em [29]. Neste trabalho, os autores encontraram que para $D > 0$ a transição de fase contínua também acontece, porém a uma densidade crítica de $\rho_c \approx 0,350(5)$, também encontraram evidências de que o sistema está na classe de universalidade do modelo de Ising.

A Figura 1a apresenta uma ilustração de uma configuração $\mathcal{C}$ típica deste modelo em uma rede $L \times L$ com $L = 6$ e número de partículas $\mathcal{N}(\mathcal{C}) = 8$. Na figura, os círculos representam partículas, os sítios cinzas são bloqueados para inserção de partículas, e os brancos são sítios abertos para a inserção de novas partículas. A média estacionária de densidade de sítios abertos $\tilde{\rho}_{\text{op}}(N)$ será uma quantidade relevante no desenvolvimento deste trabalho. A Figura 1b apresenta um esquema ilustrativo dos possíveis saltos de uma partícula e suas respectivas taxas.

2.1.2.2 Modelo Gás de Rede dirigido com interações atrativas entre primeiros vizinhos ou modelo Katz-Lebowitz-Spohn (KLS)

No modelo KLS [11, 25, 33] partículas ocupam sítios em uma rede d -dimensional com condições periódicas de contorno. Ao sítio i atribuímos uma variável de ocupação σ_i tal que $\sigma_i = 0$ quando o sítio está vazio e $\sigma_i = 1$ quando o sítio está ocupado. As partículas interagem atrativamente com seus primeiros vizinhos e a energia de uma configuração é dada por

$$\mathcal{E}(\mathcal{C}) = - \sum_{\langle i, j \rangle} \sigma_i \sigma_j \quad (2.6)$$

em que a soma é realizada sobre os primeiros vizinhos (denotados por $\langle i, j \rangle$). Um campo externo denotado por $\mathbf{D} = D\mathbf{i}$ é aplicado uniformemente em toda a rede e interage com as

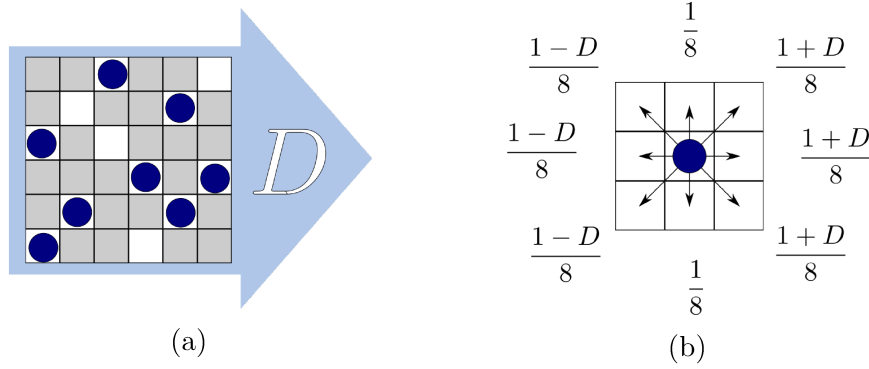


Figura 1 – a) Exemplo de uma configuração típica do modelo NNE em uma rede bidimensional com condições periódicas de contorno. Os círculos representam partículas na rede. Os sítios cinzas estão bloqueados para a inserção de novas partículas. Os brancos são sítios abertos para inserção de novas partículas. b) Diagrama esquemático dos valores das taxas de transição para cada salto possível de uma partícula.

partículas favorecendo saltos na direção do campo e inibindo-os na direção contrária a ele, não interferindo naqueles transversais ao campo. O sistema está em contato com um reservatório térmico que pode trocar energia com o sistema, fornecendo um mecanismo de dissipação de energia. A esse reservatório, que faz parte da definição do sistema, chamamos de *reservatório privado* ($\mathcal{R}_S$) a *temperatura nominal* T_n . A Figura 2 mostra uma configuração típica do modelo com tamanho de rede $L = 6$.

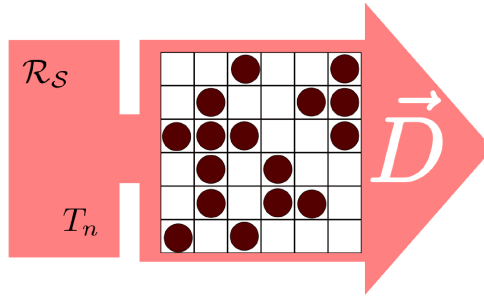


Figura 2 – Uma configuração possível do modelo KLS. Todos os sítios vazios são abertos para a inserção de partículas.

Para construirmos a equação mestra, definimos uma dinâmica estocástica markoviana de tempo contínuo de saltos das partículas para primeiros vizinhos. Seja $\mathcal{C}$ uma configuração da rede, e seja $\Delta \mathbf{x}$ o deslocamento causado por um salto de uma partícula, resultando em uma nova configuração $\mathcal{C}'$. A taxa desta transição, denotada por $w_\tau(\mathcal{C}'|\mathcal{C})$, é dada

$$w_\tau(\mathcal{C}'|\mathcal{C}) = \epsilon \min\{1, \exp[-\beta_n(\Delta \mathcal{E} - \mathbf{D} \cdot \Delta \mathbf{x})]\} \quad (2.7)$$

em que $\Delta \mathcal{E} \equiv \mathcal{E}(\mathcal{C}') - \mathcal{E}(\mathcal{C})$ e $\beta_n \equiv 1/T_n$. Aqui, τ também é identificado com D e a dinâmica conserva o número de partículas.

Quando $D = 0$, o modelo KLS se reduz ao gás de rede com interações atrativas que tem uma analogia completa com o modelo de Ising, inclusive passando por uma transição de fase contínua (para $\rho = 0,5$) em que há coexistência de fases (uma região mais densa e outra rarefeita) para uma fase com densidade uniforme. A transição acontece à temperatura $T_c = \left[2 \ln(1 + \sqrt{2})\right]^{-1} \approx 0,56729$ (que é a temperatura crítica de Onsager dividida por 4) [25].

Fora do equilíbrio, o campo realiza trabalho sobre as partículas que podem trocar energia com o reservatório privado em forma de calor. No estado estacionário, na média, o sistema recebe energia do campo e a entrega ao reservatório. Esse modelo é bastante estudado na literatura e também é conhecida uma transição de fase contínua. Na fase abaixo da temperatura crítica, o sistema apresenta uma faixa de alta densidade em contraste com regiões de baixas densidades. Estas faixas estão sempre orientadas na direção do campo. Acima da temperatura crítica as faixas de alta e baixa densidade desaparecem. Em uma rede com densidade $\rho = 0,5$, a temperatura crítica é função da intensidade do campo [$T_c = T_c(D)$] e temos que $T_c(D \rightarrow \infty) \approx 1,41T_c(0)$ [25].

2.1.2.3 Modelo de Ising de duas temperaturas

O modelo de Ising de duas temperaturas (TTI) [34] é um modelo em uma rede d -dimensional com condições periódicas, cuja a energia também é dada pela eq. (2.6), porém, agora σ_i representa uma variável de spin e pode assumir valores ± 1 . Os sítios das subredes A e B estão em contato com reservatórios distintos. Cada sítio pode ser determinado unicamente através de dois índices, o número da linha k e o da coluna l . A subrede A(B) é formada pelos sítios tais que $k + l$ é igual a um número par (ímpar). A Figura 3 mostra uma configuração típica do TTI.

A dinâmica de inversão de spins é definida pelas seguintes taxas de transição

$$w_\tau(\mathcal{C}'|\mathcal{C}) = w(\sigma_i \rightarrow -\sigma_i) = \exp \left[-\beta_i \sigma_i \sum_j \sigma_j \right] \quad (2.8)$$

em que a soma é feita sobre os primeiros vizinhos do sítio i . Além disto, $\beta_i \equiv 1/T_i$, em que T_i é a temperatura do reservatório conectado ao sítio i . Note que a taxa de transição depende apenas da energia associada ao sítio na configuração original. Ainda, a taxa depende da temperatura daquela subrede. No estado estacionário, existe um fluxo de energia do reservatório de temperatura maior para o de temperatura menor. O parâmetro τ é identificado com o módulo da diferença das temperaturas dos dois reservatórios ($\tau = |T_A - T_B|$). Quando τ é igual a zero, recuperamos o equilíbrio. Uma característica importante deste modelo é a ausência de correntes globais internas no sistema.

Transições de fase em modelos TTI com a dinâmica definida por taxas de inversão de spin similares às apresentadas aqui, que dependem apenas da temperatura do reservatório

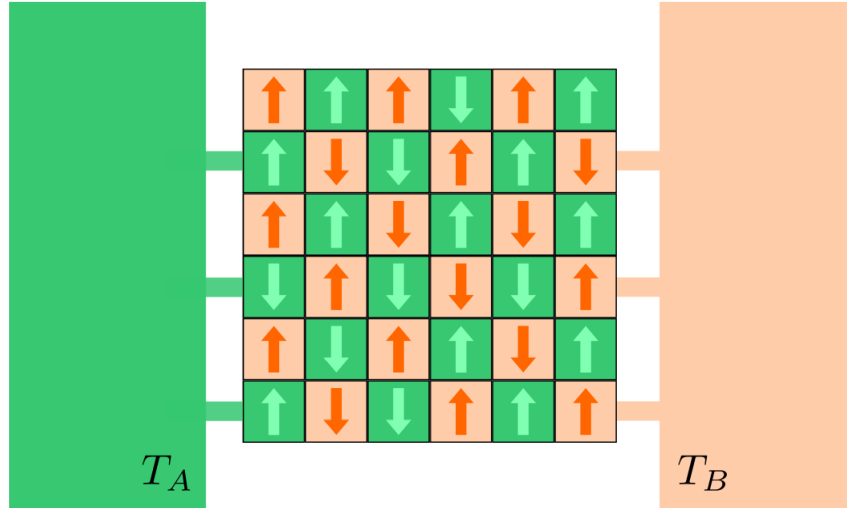


Figura 3 – Ilustração do modelo (TTI), as diferentes cores (uma mais escura e outra mais clara), representam subredes diferentes, e as setas em cada sítio representam a orientação de spin. Por motivos ilustrativos, cada reservatório com a sua respectiva temperatura indicada, estão desenhados em lados diferentes da figura.

ligado à subrede do qual o spin pertence, foram estudados em [34] concluindo que a transição de fase contínua do tipo ordem-desordem pertence a classe universalidade do modelo de Ising. Em [35], Barbosa e Tomé fornecem evidências que o termo da derivada temporal da entropia de Shannon, denominada produção da entropia, pode ser usado para caracterizar a transição de fase.

2.2 Termodinâmica de Estados Estacionários (TEE)

2.2.1 Coexistência, o problema da TEE e parâmetros intensivos

Considere dois sistemas em EE ($\mathcal{S}_A$ e $\mathcal{S}_B$). Estes sistemas são colocados em contato e permiti-se que troquem quantidades extensivas como energia e número de partículas, e depois de um tempo suficientemente longo, o sistema composto atingirá um novo estado estacionário. *Quando a troca líquida de quantidades entre os dois subsistemas for zero, dizemos que os dois sistemas coexistem.* O problema que queremos resolver com a TEE é *prever* o valor que as coordenadas termodinâmicas irão assumir quando $\mathcal{S}_A$ e $\mathcal{S}_B$ coexistem, baseado nas informações termodinâmicas sobre $\mathcal{S}_A$ e $\mathcal{S}_B$ quando isolados.

Na termodinâmica de equilíbrio (TEq), o problema análogo é resolvido por meio de parâmetros intensivos. Nela, quando dois sistemas podem trocar calor, a coexistência (ou equilíbrio) é caracterizada pelo compartilhamento do mesmo valor de temperatura nos dois sistemas. O mesmo acontece com a pressão, quando é possível trocar o volume, e analogamente com o potencial químico quando há troca de partículas de determinado tipo. Os parâmetros intensivos são funções das coordenadas termodinâmicas e uma vez

que as funções são conhecidas para cada subsistema é possível resolver um sistema de equações e obter o valor que as variáveis termodinâmicas assumem no equilíbrio para cada subsistema. Logo, *a equalização dos parâmetros intensivos*, que são quantidades físicas mensuráveis, caracteriza o estado de equilíbrio termodinâmico e constitui um princípio geral que fornece o poder preditivo da teoria [1].

Um passo natural na tentativa de buscar uma solução para o problema da TEE é investigar a possibilidade de um princípio tão simples como a equalização de parâmetros intensivos neste contexto. Entretanto, parâmetros intensivos carecem de definição fora do equilíbrio. Na literatura, vários trabalhos investigam o problema da determinação dos estados macroscópicos do sistema composto no novo estado estacionário, por meio da definição e equalização de parâmetros intensivos [12, 14–19, 21, 23].

Nestas investigações, são utilizados modelos estocásticos em rede, como gases de rede dirigidos, ou modelos de transporte de massa. O problema do contato entre duas redes que podem trocar quantidades pode ser formulado de maneira geral. Na totalidade dos trabalhos mencionados nesta tese, todos os problemas estudados envolvem apenas trocas de energia e partículas. Por isso vamos expor a teoria em cima destas quantidades, embora seja possível a existência de outros tipos de troca, como volume. De qualquer maneira, a generalização para outras quantidades conservadas é direta.

Considere dois subsistemas, $\mathcal{S}_A$ e $\mathcal{S}_B$ em contato. Agora, uma configuração $\mathcal{C} = (\mathcal{C}_A, \mathcal{C}_B)$ é o par de configurações em que se encontram o subsistema A e o subsistema B e as taxas $w(\mathcal{C}'|\mathcal{C}) = w(\mathcal{C}'_A, \mathcal{C}'_B|\mathcal{C}_A, \mathcal{C}_B)$. A equação mestra pode ser escrita assim:

$$\begin{aligned} \frac{dp_{\mathcal{C}}(t)}{dt} &= \epsilon_A \sum_{\mathcal{C}'} [w_{\tau_A}(\mathcal{C}|\mathcal{C}') p_{\mathcal{C}'}(t) - w_{\tau_A}(\mathcal{C}'|\mathcal{C}) p_{\mathcal{C}}(t)] \\ &+ \epsilon_B \sum_{\mathcal{C}'} [w_{\tau_B}(\mathcal{C}|\mathcal{C}') p_{\mathcal{C}'}(t) - w_{\tau_B}(\mathcal{C}'|\mathcal{C}) p_{\mathcal{C}}(t)] \\ &+ \epsilon_{\text{cont}} \sum_{\mathcal{C}'} [w_{\text{cont}}(\mathcal{C}|\mathcal{C}') p_{\mathcal{C}'}(t) - w_{\text{cont}}(\mathcal{C}'|\mathcal{C}) p_{\mathcal{C}}(t)], \end{aligned} \quad (2.9)$$

em que $p_{\mathcal{C}}(t)$ representa a distribuição de probabilidade conjunta sobre as configurações dos dois subsistemas. Na primeira linha da Eq. 2.9, estão separadas as transições internas de $\mathcal{S}_A$. Analogamente, na segunda linha estão separadas as transições que acontecem internamente em $\mathcal{S}_B$. Por fim, a terceira linha, estão separadas as transições em que ocorrem trocas de quantidades entre os dois subsistemas. As constantes que multiplicam as taxas de transição em cada somatório, ϵ_A , ϵ_B e ϵ_{cont} , determinam um tempo característico para cada tipo de transição. Assim, os valores destas constantes estão associados à frequência com que cada tipo de transição acontece. Note que o contato não altera os valores de $\mathcal{Q}(\mathcal{C}_A)$ e $\mathcal{Q}(\mathcal{C}_B)$, e assim $\mathcal{Q}(\mathcal{C}) = \mathcal{Q}((\mathcal{C}_A, \mathcal{C}_B)) = \mathcal{Q}(\mathcal{C}_A) + \mathcal{Q}(\mathcal{C}_B)$.

Na grande maioria destes trabalhos, a Eq. 2.9 é considerada explicitamente ou implicitamente no regime em que $\epsilon_{\text{cont}} \rightarrow 0$, chamado de *limite de troca fraca* ou limite de troca lenta [12, 18, 23]. Isto, porque se deseja relacionar as propriedades de um sistema

em EE em contato com suas propriedades isoladas e considerando este limite é possível garantir que toda troca de quantidades acontecem quando os sistemas individualmente alcançaram o estado estacionário. Como consequência, a distribuição de probabilidade estacionária conjunta pode ser fatorada e as distribuições estacionárias sobre cada sistema são independentes ($\tilde{p}_{\mathcal{C}} = \tilde{p}_{\mathcal{C}_A} \tilde{p}_{\mathcal{C}_B}$). Daqui em diante iremos discutir principalmente as taxas de troca, e por isso, vamos abandonar o subscrito cont, ficando subentendido que estamos falando destas taxas.

A partir da Eq. (2.9) podemos escrever uma equação mestra para a distribuição de probabilidade para o número de partículas em $\mathcal{S}_A$ e $\mathcal{S}_B$, denotada por $P(N_A, N_B)$. Seja $\Gamma(L_{A(B)}, N_{A(B)})$ o conjunto de todas as configurações $\mathcal{C}_{A(B)}$ que tem quantidade $\mathcal{N}(\mathcal{C}_{A(B)}) = N_{A(B)}$ em uma rede de tamanho $L_{A(B)}$. Para escrever $P(N_A, N_B, t)$ usamos

$$P(N_A, N_B, t) = \sum_{\substack{\mathcal{C}=(\mathcal{C}_A, \mathcal{C}_B) \\ \mathcal{C}_A \in \Gamma(L_A, N_A) \\ \mathcal{C}_B \in \Gamma(L_B, N_B)}} p_{\mathcal{C}}(t) \quad (2.10)$$

Como N é uma quantidade conservada, temos o vínculo $N_A + N_B = N$, e vamos escrever a probabilidade condicional $P(N_A, t|N)$. A troca de quantidades entre dois sistemas pode ser realizado de muitas maneiras, seguindo diferentes esquemas de troca.

$$\frac{dP(N_A, t|N)}{dt} = \sum_{\Delta N_A = \pm 1, \pm 2, \dots} [w(N'_A, \Delta N_A) P(N'_A, t|N) - w(N_A, \Delta N_A) P(N_A, t|N)]. \quad (2.11)$$

em que $w(N_A, \Delta N_A)$ é a taxa de transição dada para a variação da quantidade ΔN_A quando $\mathcal{S}_A$ tem quantidade N_A e $N'_A = N_A - \Delta N_A$. Esta taxa pode ser obtida pela média estacionária de todas as taxas de transição partindo de configurações $\mathcal{C}_A$ com N_A partículas para outra $\mathcal{C}'_A$ com $N_A + \Delta N_A$. Assim, $w(N_A, \Delta N_A)$ é dada por

$$w(N_A, \Delta N_A) = \sum_{\mathcal{C}'} \sum_{\mathcal{C}} w(\mathcal{C}'|\mathcal{C}) \tilde{p}_{\mathcal{C}}, \quad (2.12)$$

em que $\mathcal{C} = (\mathcal{C}_A, \mathcal{C}_B)$ e $\mathcal{C}' = (\mathcal{C}'_A, \mathcal{C}'_B)$ para todo $\mathcal{C}_A \in \Gamma(L, N_A)$ e $\mathcal{C}'_A \in \Gamma(L, N_A + \Delta N_A)$. Note, que devido a conservação de N , os subconjuntos de $\mathcal{C}_B$ e $\mathcal{C}'_B$ também ficam determinados. Na equação (2.12), aparece a probabilidade estacionária $\tilde{p}_{\mathcal{C}} = \tilde{p}_{\mathcal{C}_A|N_A} \tilde{p}_{\mathcal{C}_B|N-N_A}$ por que estamos considerando o limite de troca fraca.

Mais uma especificação é importante ser feita. Queremos incluir o equilíbrio dentro de nosso formalismo como um caso particular, embora estamos investigando sistemas que em geral estão fora dele [12]. Assim, as taxas que descrevem as trocas não dependem explicitamente de τ_A e τ_B e devem satisfazer o balanço detalhado com as probabilidades de equilíbrio. Isto implica que, de uma maneira geral,

$$\frac{w(\mathcal{C}'|\mathcal{C})}{w(\mathcal{C}|\mathcal{C}')} = \exp [\Delta N (\mu_A^* - \mu_B^*) - (\Delta \mathcal{E}_A - \Delta \mathcal{E}_B)/T]. \quad (2.13)$$

Embora essa seja a única condição sobre as taxas no contexto do equilíbrio, fora dele há condições adicionais para que se alcance uma estrutura termodinâmica para estados estacionários como será discutido na subseção 2.2.2.

Finalmente, se o subsistema $\mathcal{S}_B$ é um reservatório térmico e de partículas com temperatura T e potencial químico μ , apenas as configurações do subsistema $\mathcal{S}_A$ nos interessa. Neste contexto, de um subsistema em contato com um reservatório, abandonaremos os subscritos A e B por não serem mais necessários. As taxas de troca são dadas por,

$$\frac{w(\mathcal{C}'|\mathcal{C})}{w(\mathcal{C}|\mathcal{C}')} = \exp[\Delta N \mu^* - \Delta \mathcal{E}/T]. \quad (2.14)$$

Nesta circunstância a equação (2.11) se torna

$$\frac{dP_N(t)}{dt} = \sum_{\Delta N=\pm 1, \pm 2, \dots} [w(N', \Delta N) P_{N'}(t) - w(N, \Delta N) P_N(t)]. \quad (2.15)$$

Nas seções seguintes, exporemos dois métodos distintos encontrados na literatura para relacionar o macroestado dos subsistemas no novo estado estacionário com parâmetros intensivos cujos valores se igualam.

2.2.2 Princípio de Maximização da Probabilidade Condicional

De uma maneira geral podemos escrever que a distribuição de probabilidade estacionária como proporcional a um peso, $\tilde{p}_{\mathcal{C}|N} \propto \omega(\mathcal{C}|N)$ (no equilíbrio, $\omega(\mathcal{C}|N) = e^{-\mathcal{E}(\mathcal{C})/T}$ no ensemble canônico). A distribuição de probabilidade estacionária $\tilde{p}_{\mathcal{C}|N}$ pode então ser escrita como,

$$\tilde{p}_{\mathcal{C}|N} = \frac{\omega(\mathcal{C}|N)}{Z(N)}, \quad (2.16)$$

em que,

$$Z(N) = \sum_{\mathcal{C}} \omega(\mathcal{C}|N). \quad (2.17)$$

Note que a equação (2.17) pode ser definida para o sistema composto ou individualmente para cada subsistema, ou seja $Z_A(N_A)(Z_B(N_B))$ para subsistema $\mathcal{S}_A(\mathcal{S}_B)$. Considere então dois subsistemas $\mathcal{S}_A$ e $\mathcal{S}_B$, em contato de tal maneira que possam trocar partículas sob uma dinâmica que conserva o seu número.

O estado macroscópico pode ser determinado maximizando $P(N_A|N)$ em N_A . Segundo Bertin *et al.* [14], se assumirmos que o logaritmo de $P(N_A|N)$ satisfaz a *propriedade de aditividade assintótica* (p.a.a.) é possível definir um parâmetro intensivo μ^* associado à N . Mais especificamente, $\ln P(N_A|N)$ satisfaz esta propriedade quando,

$$\ln P(N_A|N) = \ln Z_A(N_A) + \ln Z_B(N - N_A) - \ln Z(N) + \varepsilon_{V,N}(N_A, N), \quad (2.18)$$

com

$$|\varepsilon_{V,N}(N_A, N)| \ll |\ln P(N_A|N)|, \quad (2.19)$$

no limite termodinâmico: $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$ com $\rho = N/V$ constante [14]². Note que se as distribuições de probabilidades sobre as configurações de cada sistema forem independentes, ou seja, a distribuição conjunta for fatorável, esta propriedade é automaticamente satisfeita. Consequentemente,

$$\left. \frac{\partial \ln P(N_A|Q)}{\partial N_A} \right|_{N_A^*} = \left. \frac{\partial \ln Z_A(N_A)}{\partial N_A} \right|_{N_A^*} - \left. \frac{\partial \ln Z_B(N_B)}{\partial N_B} \right|_{N-N_A^*} = 0 \quad (2.21)$$

Logo, o parâmetro intensivo do subistema i , $\mu_i^*(N_i)$ é definido como

$$\mu_i^*(N_i) \equiv \frac{\partial \ln Z_i(N_i)}{\partial N_i}. \quad (2.22)$$

Assim, podemos associar μ^* aos potenciais químicos de cada sistema que se igualam na coexistência. O argumento pode ser generalizado para uma situação em que mais de uma quantidade conservada pode ser trocada.

Uma das dificuldades é obter as funções $Z_i(N_i)$. Todavia, alguns trabalhos assumem que $P(N_A|N)$ tem a forma de *uma função de grandes desvios* no limite termodinâmico [16, 18, 20–22]. Isto significa que no limite em que o volume dos sistemas $V \rightarrow \infty$, com ρ_A e ρ_B constantes temos

$$P(\rho_A|\rho) \asymp \exp[-VI(\rho_A, \rho_B)]. \quad (2.23)$$

onde $V = V_A + V_B$, $\rho_{A(B)} \equiv N_{A(B)}/V_{A(B)}$ e $\rho = (N_A + N_B)/V$. Aqui o símbolo $\asymp$ significa que quando $V \rightarrow \infty$, a parte exponencial domina $P(\rho_A|\rho)$ [22]. Mais formalmente, isso quer dizer que

$$I(\rho) = \lim_{V \rightarrow \infty} -\frac{1}{V} \ln P(\rho_A|\rho). \quad (2.24)$$

Agora, o problema da maximização da probabilidade condicional se transforma em um de minimização da função de grandes desvios I . No trabalho de Chatterjee *et al.* [18] essa função está ligada diretamente com a sua formulação de energia livre. No seguimento desta discussão, duas propriedades do processo são importantes. A primeira é a *aditividade da função de grandes desvios* no limite termodinâmico $VI(\rho_A, \rho_B) = V_A I_A(\rho_A) + V_B I_B(\rho_B)$. Esta propriedade em geral é garantida com o limite de troca fraca.

A segunda é que o processo de troca satisfaça uma condição de *balanço detalhado macroscópico* que consiste na validade da seguinte relação entre as taxas macroscópicas na equação (2.11),

$$w(N_A + \Delta N_A, -\Delta N_A) \tilde{P}_{N_A + \Delta N_A} = w(N_A, \Delta N_A) \tilde{P}_{N_A}. \quad (2.25)$$

Quando apenas um esquema de troca pode acontecer, *e.g.* trocar uma partícula por vez, essa condição é satisfeita trivialmente pois é a única maneira das correntes de probabilidade

² Esta é a definição que está no trabalho de Bertin *et al.* [14], contudo a entendemos desta maneira:

$$\lim_{N, V \rightarrow \infty} \frac{|\varepsilon_{V,N}(N_A, N)|}{|\ln P(N_A|N)|} = 0. \quad (2.20)$$

se cancelarem entre dois valores sucessivos de N_A . Contudo, se houver dois esquemas de trocas distintas possíveis, por exemplo $\Delta N = \pm 1, \pm 2$, implicaria outros termos na Eq. (2.11) e a satisfação desta propriedade dependeria do modelo e/ou de um ajuste fino dos seus parâmetros.

Usando a função de grandes desvios na Eq. 2.25 com $N'_A = N_A + \Delta N_A$, $N'_B = N_B - \Delta N_A$, $\rho'_A = N'_A/V_A$ e $\rho'_B = N'_B/V_B$, temos

$$\frac{w(N'_A, -\Delta N_A)}{w(N_A, \Delta N_A)} = \frac{P(\rho_A|\rho)}{P(\rho'_A|\rho)} = e^{V\Delta I} \quad (2.26)$$

onde

$$\Delta I = I(\rho'_A, \rho'_B) - I(\rho_A, \rho_B) \approx \frac{dI(\rho_A, \rho_B)}{d\rho_A} \Delta\rho_A \quad (2.27)$$

$$= \left[\frac{\partial I(\rho_A, \rho_B)}{\partial \rho_A} + \frac{\partial I(\rho_A, \rho_B)}{\partial \rho_B} \frac{\partial \rho_B}{\partial \rho_A} \right] \frac{\Delta N_A}{V_A} \quad (2.28)$$

$$= \left[\frac{1}{V_A} \frac{\partial I}{\partial \rho_A} - \frac{1}{V_B} \frac{\partial I}{\partial \rho_B} \right] \Delta N_A \quad (2.29)$$

em que usamos o fato que $\partial \rho_B / \partial \rho_A = -V_A/V_B$. Chatterjee *et al.* [18], assumem a aditividade e o balanço detalhado macroscópico e analisam quando dois sistemas coexistem e chegam em uma condição sobre as taxas de troca microscópica para ter uma equalização de parâmetros intensivos. Note que, caso a aditividade seja satisfeita temos que

$$\Delta I = \left[\frac{\partial I_A(\rho_A)}{\partial \rho_A} - \frac{\partial I_B(\rho_B)}{\partial \rho_B} \right] \Delta N_A \quad (2.30)$$

Se definirmos $\mu_i^*(\rho_i) \equiv \partial I_i(\rho_i) / \partial \rho_i$, temos que o mínimo da função $I(\rho_A, \rho_B)$ é dado quando $\mu_A^*(\rho_A) = \mu_B^*(\rho_B)$.

Guioth e Bertin [20, 21], buscam quais propriedades as taxas macroscópicas devem ter para que a função de grandes desvios seja aditiva. Substituindo a relação (2.23) na equação mestra, e supondo o balanço detalhado macroscópico, chegam na seguinte relação:

$$\frac{dI(\rho_A, \rho_B)}{d\rho_A} = \frac{1}{\Delta N_A} \ln \frac{w(N'_A, -\Delta N_A)}{w(N_A, \Delta N_A)}. \quad (2.31)$$

Concluem que quando as taxas macroscópicas (Eq. 2.12) satisfazem a propriedade de fatoração

$$w(N_A, \Delta N_A) = \epsilon \phi_A(\rho_A, \Delta N_A) \phi_B(N_B, \Delta N_B), \quad (2.32)$$

a função $I(\rho_A, \rho_B)$ é aditiva e a relação para os parâmetros intensivos fica,

$$\mu_i^* = \ln \frac{\phi_i(\rho_i, -\Delta N_i)}{\phi_i(\rho_i, +\Delta N_i)}, \quad i = A, B. \quad (2.33)$$

Note que na equação (2.32), ϵ é uma constante positiva qualquer com unidades de t^{-1} . Uma condição suficiente para que a relação (2.32) seja alcançada é que as taxas microscópicas também sejam fatoráveis

$$w(\mathcal{C}'|\mathcal{C}) = \epsilon \theta_A(\mathcal{C}'_A|\mathcal{C}_A) \theta_B(\mathcal{C}'_B|\mathcal{C}_B). \quad (2.34)$$

Um conjunto de taxas importantes que satisfazem essa propriedade, são *as taxas de Sasa-Tasaki*, ou simplesmente taxas ST. Essas taxas são dadas por

$$w(\mathcal{C}'|\mathcal{C}) = \begin{cases} \epsilon\theta_A(\mathcal{C}_A) & \text{se } \Delta N_A = -1 \\ \epsilon\theta_B(\mathcal{C}_B) & \text{se } \Delta N_A = +1 \end{cases} \quad (2.35)$$

e elas estabelecem que as transições dependem apenas das quantidades do sistema do qual a partícula está saindo. Ainda que toda a discussão foi feita em torno de sistemas que podem trocar partículas, a condição (2.34) e, particularmente as taxas ST, também serve para outros sistemas como TTI.

2.2.3 Princípio da Coexistência

Outra estratégia é olhar para corrente da quantidade Q que é dada por

$$J_Q(t) = \frac{d}{dt} \langle Q \rangle = \sum_{\mathcal{C}, \mathcal{C}'} [\mathcal{Q}(\mathcal{C}') - \mathcal{Q}(\mathcal{C})] w(\mathcal{C}'|\mathcal{C}) p_{\mathcal{C}}(t). \quad (2.36)$$

Neste trabalho, Q pode ser energia E ou número de partículas N .

Aqui, definiremos de maneira operacional os parâmetros intensivos. Quando os dois sistemas coexistem, isto é, $J_Q = 0$, sob a troca de quantidades (*e.g.* energia e partículas), *dizemos que os dois sistemas compartilham o mesmo valor de parâmetros intensivos associados às quantidades trocadas* (*e.g.*, temperatura e potencial químico). Esta definição só é consistente se ela satisfazer uma Lei Zero.

Pradhan *et al.* [15,16] fizeram experimentos numéricos usando simulações de Monte Carlo, realizando o processo estocástico descrito pela Eq. 2.9 para dois gases KLS em contato e testaram a validade da lei zero para TEE. A figura 4 mostra uma representação do experimento numérico realizado. Eles colocaram um sistema $\mathcal{S}_A$ em contato com um sistema $\mathcal{S}_C$ e permitiram que eles trocassem partículas registrando as densidades de coexistência ρ_A, ρ_C . Em seguida, puseram um sistema $\mathcal{S}_B$ em contato com $\mathcal{S}_C$, e ajustaram a densidade total de tal maneira que ρ_C na coexistência fosse igual ao do procedimento anterior. Em seguida, colocaram $\mathcal{S}_A$ e $\mathcal{S}_B$, que coexistiam com o mesmo $\mathcal{S}_C$ sob a troca de partículas e verificaram que eles também coexistiam entre si para uma faixa considerável de valores dos parâmetros. Porém, encontraram pequenas violações para um conjunto de parâmetros e tentaram explicar as violações com algumas considerações relacionadas ao contato. Os autores concluíram que existia uma estrutura termodinâmica mesmo que aproximada. Baseados na definição de parâmetros intensivos por coexistência, eles atribuíram valores de potenciais químicos para gases de rede fora do equilíbrio através da coexistência destes com gases de rede em equilíbrio que conhecemos as equações de estado.

Dickman e Motai [12] mostraram que as violações encontradas em [16] eram devido à escolha das taxas de trocas para modelar o contato (taxas de Metropolis) e que as

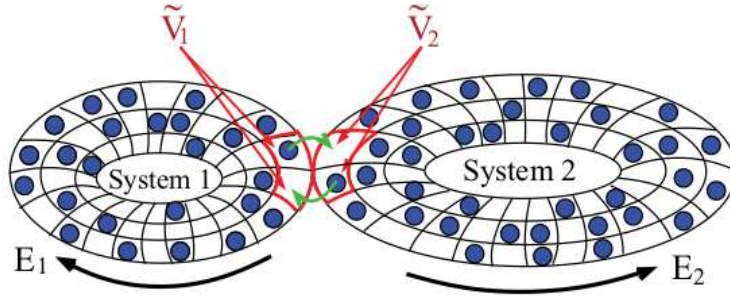


Figura 4 – Diagrama esquemático do experimento realizado em [16]. Dois gases KLS trocam partículas por uma região de contato, denotadas $\tilde{V}_1$ e $\tilde{V}_2$ na figura. Os autores encontram pequenas violações na lei zero.

violações desapareciam se as taxas ST fossem utilizadas. Estas taxas satisfazem a condição de fatorabilidade de Guioth e Bertin [20, 21] já discutida acima, enquanto a taxa de Metropolis não a satisfazia. Ainda, Dickman e Motai [12] mostraram que mesmo que dois gases de rede KLS coexistam sob a troca de partículas, eles não coexistem necessariamente sob a troca de energia, e mostraram a importância também de introduzir uma temperatura para esses sistemas, que em geral é maior que a temperatura do reservatório privado deste modelo. Para realizar seus estudos os autores consideraram o sistema em contato com reservatórios.

2.2.3.1 Contato com Reservatório, troca real e troca virtual

Vamos analisar o contato de um sistema $\mathcal{S}$ com um reservatório térmico e de partículas $\mathcal{R}$. Reservatórios são sistemas tão grandes que qualquer troca de quantidades com ele realize não modifica o valor de seus parâmetros intensivos e consequentemente, todo sistema que coexiste com um reservatório compartilha os mesmos valores de parâmetros intensivos. Analisaremos então sistemas em EE em coexistência real e virtual com reservatórios. Concentraremos o nosso desenvolvimento para reservatórios térmicos e de partículas a uma temperatura T e a um potencial químico μ .

Considere a transição de $\mathcal{C}$ para $\mathcal{C}'$ em que as quantidades ΔN de partículas e $\Delta \mathcal{E}$ de energia são transferidas de $\mathcal{R}$ para $\mathcal{S}$. As taxas desta transição e da sua reversa devem satisfazer o balanço detalhado, o que pode ser interpretado neste contexto como o fato de que o reservatório não tem como “saber” com qual tipo de sistema ele está em contato. Logo,

$$\frac{w(\mathcal{C}'|\mathcal{C})}{w(\mathcal{C}|\mathcal{C}')} = e^{\Delta N\mu^* - \beta\Delta \mathcal{E}}. \quad (2.37)$$

com $\beta = 1/T$. Uma característica importante é que independente de como escolhemos as taxas as taxas de inserção ou remoção, elas não dependerão explicitamente de $\mathcal{C}$ e $\mathcal{C}'$, e apenas de ΔN , $\Delta \mathcal{E}$, μ e T . Então, podemos escrever de uma maneira geral $w(\mathcal{C}'|\mathcal{C}) = f(\Delta N, \Delta \mathcal{E})$.

As taxas de troca com o reservatório, também devem satisfazer a condição de fatorabilidade (2.34). Particularmente escolheremos as taxas ST, ou seja, taxas que dependem apenas da configuração de saída. Uma escolha razoável que satisfaz as duas condições é que a taxa de transição envolvendo um determinado sítio, só dependa da energia deste sítio. Considere uma transição que envolva somente troca de energia. Seja $\mathcal{E}_i(\mathcal{C})$ a energia de interação envolvendo o sítio i na configuração $\mathcal{C}$, temos

$$w(\mathcal{C}'|\mathcal{C}) = \epsilon e^{\beta \mathcal{E}_i(\mathcal{C})}. \quad (2.38)$$

Podemos escrever uma expressão para as correntes de partículas e energia entre $\mathcal{R}$ e $\mathcal{S}$, dada pela Eq. (2.36) agora em função μ e T . Quando a troca é real, ao colocar $\mathcal{R}$ em contato com $\mathcal{S}$, as quantidades neste vão se modificar a medida que o tempo passa até que o conjunto coexista. Consideremos a corrente de partículas dada por,

$$J_N(t) = \sum_{\mathcal{C}, \mathcal{C}'} \Delta N w(\mathcal{C}'|\mathcal{C}) p_{\mathcal{C}}(t). \quad (2.39)$$

Vamos separar o somatório em duas partes distintas. Uma que chamaremos de corrente de inserção $J_{N,\text{ins}}$ ($\Delta N > 0$) e outra de remoção $J_{N,\text{rem}}$ ($\Delta N < 0$), de tal maneira que $J_N(t) = J_{N,\text{ins}} + J_{N,\text{rem}}$. Separando o somatório também pelo número de partículas nas configurações e escrevendo como $p_{\mathcal{C}}(t) = \tilde{p}_{\mathcal{C}|N} P_N(t)$, temos para $J_{N,\text{ins}}$

$$J_{N,\text{ins}}(t) = \Delta N \sum_{N=0}^{N_{\max}} \left[\sum_{\substack{\mathcal{C} \in \Gamma(L, N) \\ \mathcal{C}' \in \Gamma(L, N+\Delta N)}} w(\mathcal{C}'|\mathcal{C}) \tilde{p}_{\mathcal{C}|N} \right] P_N(t), \quad (2.40)$$

sempre que $\Delta N > 0$. Note que a quantidade entre colchetes é a mesma na equação (2.12), então

$$J_{N,\text{ins}} = \Delta N \sum_{N=0}^{N_{\max}} w(N, \Delta N) P_N(t), \quad (2.41)$$

e analogamente para a corrente de remoção, porém com $\Delta N < 0$. Note que a corrente de remoção é sempre negativa. Consequentemente as duas correntes no estado estacionário, quando $P_N(t) \rightarrow \tilde{P}_N$, são dadas por

$$J_{N,\text{ins}} = \Delta N \langle w(N, \Delta N) \rangle \quad (2.42)$$

quando $\Delta N > 0$, e

$$J_{N,\text{rem}} = \Delta N \langle w(N, \Delta N) \rangle \quad (2.43)$$

quando $\Delta N < 0$. Aqui o símbolo $\langle \rangle$ representa valor médio tomado com distribuição de probabilidade sobre o número de partículas.

Podemos agora olhar para $w(N, \Delta N)$ que é uma média estacionária das taxas de inserção de partículas quando $\Delta N > 0$ e remoção quando $\Delta N < 0$. Escrevemos então,

$$w(N, \Delta N) = \sum_{\substack{\mathcal{C} \in \Gamma(L, N) \\ \mathcal{C}' \in \Gamma(L, N+\Delta N)}} w(\mathcal{C}'|\mathcal{C}) \tilde{p}_{\mathcal{C}|N} = \sum_{\Delta \mathcal{E}} \left[\sum_{\substack{\mathcal{C} \in \Gamma(L, N) \\ \mathcal{C}'}} w(\mathcal{C}'|\mathcal{C}) \tilde{p}_{\mathcal{C}|N} \right] \quad (2.44)$$

em que $\mathcal{C}'$ no somatório dentro do colchetes representa a configuração que pode ser alcançada a partir de $\mathcal{C}$ ao inserir ΔN partículas e obter uma diferença de energia $\Delta\mathcal{E}$. Dada uma configuração $\mathcal{C}$, a quantidade $w(\mathcal{C}'|\mathcal{C}) = f(\Delta N, \Delta\mathcal{E})$ aparece tantas vezes quanto é possível que essa transição aconteça. De uma maneira geral, vamos chamar esse número de $\Pi_{\text{op}}(\mathcal{C}, N; \Delta N, \Delta\mathcal{E})$. Podemos escrever a quantidade dentro dos colchetes como

$$f(\Delta N, \Delta\mathcal{E}) \sum_{\mathcal{C} \in \Gamma(L, N)} \Pi_{\text{op}}(\mathcal{C}, N; \Delta N, \Delta\mathcal{E}) \tilde{p}_{\mathcal{C}|N} = f(\Delta N, \Delta\mathcal{E}) \tilde{\Pi}_{\text{op}}(N; \Delta N, \Delta\mathcal{E}) \quad (2.45)$$

Analogamente para remoção temos

$$f(\Delta N, \Delta\mathcal{E}) \sum_{\mathcal{C} \in \Gamma(L, N)} \Pi(\mathcal{C}, N; \Delta N, \Delta\mathcal{E}) \tilde{p}_{\mathcal{C}|N} = f(\Delta N, \Delta\mathcal{E}) \tilde{\Pi}(N; \Delta N, \Delta\mathcal{E}) \quad (2.46)$$

em que $\Pi(\mathcal{C}, N; \Delta N, \Delta\mathcal{E})$ é o número de transições de remoção distintas entre uma $\mathcal{C} \in \Gamma(L, N)$ e outras configurações, tal que as mudanças de N e $\mathcal{E}$ são ΔN e $\Delta\mathcal{E}$. Podemos então estabelecer que

$$w(N, \Delta N) = \begin{cases} \sum_{\Delta\mathcal{E}} f(\Delta N, \Delta\mathcal{E}) \tilde{\Pi}_{\text{op}}(N; \Delta N, \Delta\mathcal{E}) & \text{se } \Delta N > 0 \\ \sum_{\Delta\mathcal{E}} f(\Delta N, \Delta\mathcal{E}) \tilde{\Pi}(N; \Delta N, \Delta\mathcal{E}) & \text{se } \Delta N < 0. \end{cases} \quad (2.47)$$

E com isso podemos escrever $J_{N,\text{ins}}$ e $J_{N,\text{rem}}$ e consequentemente J_N .

Agora vamos escrever uma equação para a corrente estacionária de energia J_E devido a troca de partículas. Assim temos,

$$J_E = \sum_{\mathcal{C}, \mathcal{C}'} [\mathcal{E}(\mathcal{C}') - \mathcal{E}(\mathcal{C})] w(\mathcal{C}'|\mathcal{C}) \tilde{p}_{\mathcal{C}}. \quad (2.48)$$

Seguindo o mesmo o desenvolvimento que foi realizado para a corrente de partículas, escrevendo $\tilde{p}_{\mathcal{C}} = \tilde{p}_{\mathcal{C}|N} P_N$, separando os somatórios por termos com mesmo número de partículas e por transições com mesma variação de energia, temos,

$$J_E = \sum_N \left[\sum_{\mathcal{C} \in \Gamma(L, N)} \sum_{\Delta\mathcal{E}} \Delta\mathcal{E} w(\mathcal{C}'|\mathcal{C}) \tilde{p}_{\mathcal{C}|N} \right] \tilde{P}_N \quad (2.49)$$

Novamente, contando quantas vezes cada configuração $\mathcal{C}$ aparece no somatório separando em grupos em que ΔN partículas são inseridas ou removidas levando a uma variação de energia $\Delta\mathcal{E}$ ($\Pi_{\text{op}}(\mathcal{C}, N; \Delta N, \Delta\mathcal{E})$ para inserção e $\Pi(\mathcal{C}, N; \Delta N, \Delta\mathcal{E})$ para remoção), podemos então separar a corrente de energia devido a inserção de partícula $J_{E,\text{ins}}$ e devido a remoção, e escrevê-las como

$$J_{E,\text{ins}} = \sum_{\Delta\mathcal{E}} \Delta\mathcal{E} f(\Delta N, \Delta\mathcal{E}) \langle \tilde{\Pi}_{\text{op}}(N; \Delta N, \Delta\mathcal{E}) \rangle \quad (2.50)$$

e

$$J_{E,\text{rem}} = \sum_{\Delta\mathcal{E}} \Delta\mathcal{E} f(\Delta N, \Delta\mathcal{E}) \langle \tilde{\Pi}(N; \Delta N, \Delta\mathcal{E}) \rangle \quad (2.51)$$

onde $J_E = J_{E,\text{ins}} + J_{E,\text{rem}}$. Novamente, $J_{E,\text{ins}}$ diz respeito $\Delta N > 0$ e $J_{E,\text{rem}}$ a $\Delta N < 0$.

Em seguida aplicamos o procedimento descrito de maneira geral acima nos modelos NNE e KLS.

Aplicação no gás de rede NNE

Vamos usar as expressões obtidas acima para estudar o gás de rede NNE em contato com um reservatório $\mathcal{R}$ que tem potencial químico μ^* que interage com o sistema trocando uma partícula por vez, assim que $|\Delta N| = 1$. Para este modelo temos que $\Delta \mathcal{E} = 0$ para todas as transições. A partir da equação (2.37) vamos escrever a taxa de inserção como $w(\mathcal{C}'|\mathcal{C}) = w_{\text{ins}}(+1) = \epsilon e^{\mu^*}/L^2$. A quantidade $\Pi_{\text{op}}(\mathcal{C}, N; \Delta N, \Delta \mathcal{E}) = \Pi_{\text{op}}(\mathcal{C}, N; 1, 0) = \mathcal{N}_{\text{op}}(\mathcal{C}, N)$, o número de sítios abertos para inserção de partículas na rede. A taxa de remoção $w(\mathcal{C}|\mathcal{C}') = w_{\text{rem}}(-1) = \epsilon/L^2$ e a quantidade de $\Pi(\mathcal{C}, N; \Delta N, \Delta \mathcal{E}) = \Pi(\mathcal{C}, N; -1, 0) = N$. Usando o fato que no estado estacionário a corrente é nula. Temos que

$$\mu^* = \ln \frac{\langle \rho \rangle}{\langle \tilde{\rho}_{\text{op}} \rangle} \quad (2.52)$$

Em que $\tilde{\rho}_{\text{op}} = \tilde{\mathcal{N}}_{\text{op}}(N)/L^2$ e $\rho = N/L^2$. Com esse procedimento fomos capazes de escrever uma expressão para μ^* em termos das quantidades estacionárias do gás de rede NNE, mesmo que ele esteja fora do equilíbrio.

Aplicação no gás de rede KLS

Uma segunda aplicação seria para o gás de rede KLS. Vamos escolher as taxas da seguinte maneira: $w(\mathcal{C}'|\mathcal{C}) = w_{\text{ins}}(\Delta N, \Delta \mathcal{E}) = \epsilon/L^2$ e $w(\mathcal{C}|\mathcal{C}') = w_{\text{rem}}(\Delta N, \Delta \mathcal{E}) = \epsilon \exp[-\mu^* + \beta \mathcal{E}_i(\mathcal{C})]/L^2$. Novamente, $\mathcal{E}_i(\mathcal{C})$ é a energia associada à presença de uma partícula no sítio i do qual a partícula é removida nesta transição. Os valores de energia associados à uma partícula ocupando um sítio i com j vizinhos ocupados é dada $\mathcal{E}_i(\mathcal{C}) = -j$, em que j pode assumir valores de 0 a 4 na rede quadrada. Neste caso $\tilde{\Pi}_{\text{op}}(N; +1, -j)$ é igual ao número de sítios vazios³ com j vizinhos ocupados. Assim que

$$\sum_{\Delta \mathcal{E}} w_{\text{ins}}(\Delta N, \Delta \mathcal{E}) \langle \tilde{\Pi}_{\text{op}}(N; \Delta N, \Delta \mathcal{E}) \rangle = \frac{\epsilon}{L^2} \sum_j \langle \tilde{\Pi}_{\text{op}}(N; +1, -j) \rangle = \epsilon(1 - \langle \rho \rangle), \quad (2.53)$$

uma vez que o resultado do somatório é igual a a média da soma de todos os sítios vazios. No processo de remoção $\Pi(\mathcal{C}, N; \Delta N, \Delta \mathcal{E}) = \Pi(\mathcal{C}, N; -1, +j)$ é o número de sítios ocupados com j vizinhos também ocupados.

$$\begin{aligned} \sum_{\Delta \mathcal{E}} w_{\text{rem}}(\Delta N, \Delta \mathcal{E}) \langle \tilde{\Pi}(N; \Delta N, \Delta \mathcal{E}) \rangle &= \sum_j \frac{\epsilon \exp[-\mu^* - \beta j]}{L^2} \langle \tilde{\Pi}(N; -1, -j) \rangle \\ &= \epsilon e^{-\mu^*} \sum_j \langle \tilde{\rho}(j, N) \rangle e^{-\beta j}, \end{aligned} \quad (2.54)$$

em que $\tilde{\rho}(j, N) = \Pi(\mathcal{C}, N; -1, -j)/L^2$. Como no estado estacionário a corrente é igual a zero, podemos escrever

$$\mu^* = \ln \frac{\langle g(N, \beta) \rangle}{1 - \langle \rho \rangle} \quad (2.55)$$

³ Diferentemente do NNE, no modelo KLS todo sítio vazio é também um sítio aberto.

em que $g(N, \beta) = \sum_j \tilde{\rho}(j, N) e^{-\beta j}$. Seguindo o mesmo procedimento é possível escrever uma equação para a corrente de energia. Isolando o fator e^{μ^*} nas duas equações de corrente e igualando as duas obtemos

$$\frac{\sum_j j \langle \tilde{\rho}(j, N) \rangle e^{-\beta j}}{\sum_j \langle \tilde{\rho}(j, N) \rangle e^{-\beta j}} = \frac{\sum_j \langle \tilde{\rho}_{\text{op}}(j, N) \rangle}{1 - \langle \rho \rangle} \quad (2.56)$$

em que $\tilde{\rho}_{\text{op}}(j, N)$ é a média estacionária do sistema quando ele tem N partículas da quantidade $\rho_{\text{op}}(\mathcal{C}; j, N)$ que é a densidade de sítios abertos com j vizinhos ocupados. Assim é possível, resolver a equação para β e portanto obter T . É importante destacar que essa quantidade T é diferente do parâmetro T_n definido no modelo KLS, a temperatura do reservatório privado que entra na definição das taxas de transição da dinâmica interna do modelo (ver equação (2.7)).

Troca virtual

Anteriormente nesta seção vimos como as propriedades estacionárias de um sistema em contato com um reservatório $\mathcal{R}$ podem ser relacionadas com os valores dos parâmetros intensivos deste. Dickman e Motai [12] aplicaram o método de troca virtual para estabelecer uma relação entre um parâmetro intensivo e as propriedades estacionárias de EENE's isolados.

Formalmente, o método da troca virtual consiste em conectar um reservatório térmico e/ou de partículas ($\mathcal{R}$) ao sistema ($\mathcal{S}$) com um número de partículas N quando $\mathcal{S}$ tem distribuição de probabilidade sobre as configurações $p_{\mathcal{C}|N}$. Usando as taxas ST, calculamos a corrente de energia e de partículas que estabelece entre $\mathcal{S}$ e $\mathcal{R}$, $J_E(\mu^*, \beta)$ e $J_N(\mu^*, \beta)$ respectivamente. Então, buscamos quais são os valores β_o e μ_o^* que anulam as duas correntes. Na prática nenhuma quantidade é realmente trocada. Esse método pode ser interpretado como uma maneira de buscar o reservatório como o qual o sistema coexistiria. *A esse procedimento, de determinar o valor dos parâmetros intensivos sem que nenhuma quantidade seja realmente trocada com um reservatório chamaremos de método da troca virtual ou método da coexistência virtual.*

Através deste método, podemos estabelecer um mapa entre uma distribuição de probabilidade qualquer $p_{\mathcal{C}|N}$ definida sobre o espaço de configurações $\Gamma(L, N)$ e valores de parâmetros intensivos. Neste trabalho, estamos interessados particularmente nas distribuições estacionárias $\tilde{p}_{\mathcal{C}|N}$, pois neste caso podemos afirmar que $\mathcal{S}$ em estado estacionário coexiste com $\mathcal{R}$ com potencial químico μ_o^* e temperatura inversa β_o e portanto estes valores são atribuídos ao sistema isolado.

Como exemplo, vamos aplicar esse método ao NNE, para determinar o potencial químico adimensional μ^* em uma rede quadrada de tamanho L com N partículas e parâmetro D em contato com um reservatório $\mathcal{R}$ que troca uma partícula por vez. Usando

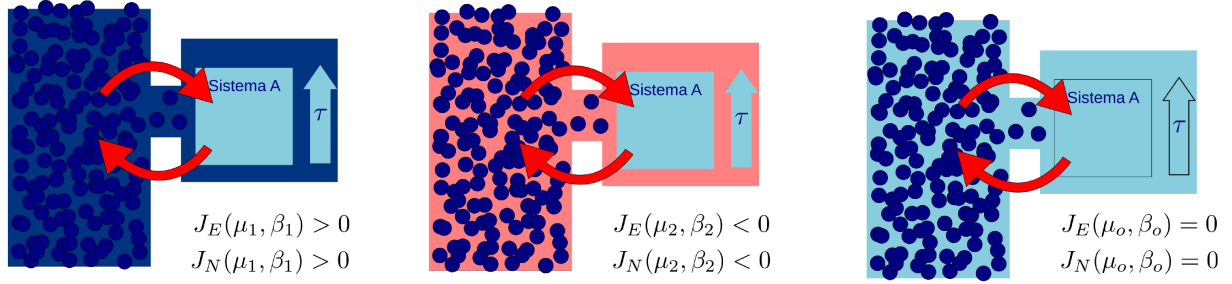


Figura 5 – Ilustração do método da troca virtual. Um reservatório térmico e de partículas com parâmetros intensivos μ e T bem definidos. O método consiste em buscar qual valores de parâmetros intensivos o reservatório deve ter para coexistir com o sistema dado que o sistema é descrito por $p_{C|N}$. Nenhuma quantidade é realmente trocada.

as mesmas taxas que no contexto de troca real, e aplicando o método da troca virtual temos que as correntes de inserção $J_{N,\text{ins}} = \epsilon e^{\mu^*} \tilde{\rho}_{\text{op}}$ e a de remoção $J_{N,\text{rem}} = \epsilon \rho$. Então, obtemos a seguinte relação para o potencial químico

$$\mu^* = \ln \frac{\rho}{\tilde{\rho}_{\text{op}}} \quad (2.57)$$

Tal como no NNE, podemos obter a relação para KLS substituindo nas relações encontradas anteriormente as médias estacionárias tomadas sobre o número de partículas por suas médias estacionárias dado um número de partículas, *e.g.* $\langle \tilde{\rho}_{\text{op}} \rangle \rightarrow \tilde{\rho}_{\text{op}}$. Assim a Eq. (2.55) fica

$$\mu^* = \ln \frac{g(N, \beta)}{1 - \rho} \quad (2.58)$$

E o mesmo vale para a Eq. (2.56).

Dickman e Motai [12] usaram o método de troca virtual para estabelecer μ^* como função da densidade de partículas e do campo D . Os autores simularam dois gases de rede que poderiam trocar partículas em um esquema de troca global, em que qualquer sítio de uma rede pode transferir ou receber partículas de qualquer sítio da outra rede, o que ajuda a diminuir heterogeneidades introduzidas pela troca. A Figura 6 é uma ilustração esquemática do experimento numérico. Ainda consideraram o regime de troca fraca, fazendo a probabilidade de troca $p_r \rightarrow \infty$. Mostraram que o sistema alcançava a coexistência quando eles tinham os mesmos valores de parâmetros intensivos. A Figura 7 mostra o gráfico dos resultados para o NNE. As linhas representam o valor do potencial químico em função da densidade e do campo para os sistemas isolados (a linha de baixo é para $D = 1$ e a linha de cima é para $D = 0$)⁴. Os pontos são os valores do potencial químico que cada sistema assume na coexistência quando estão em contato. Como pode ser analisado na Figura 7 os valores de potencial químico são iguais para várias densidades

⁴ No modelo NNE, $\mu^*(D = 1) < \mu^*(D = 0)$ porque a presença do campo favorece a formação de faixas de maiores densidades. Com a formação destas estruturas, o número médio de sítios abertos aumenta quando $D > 0$.

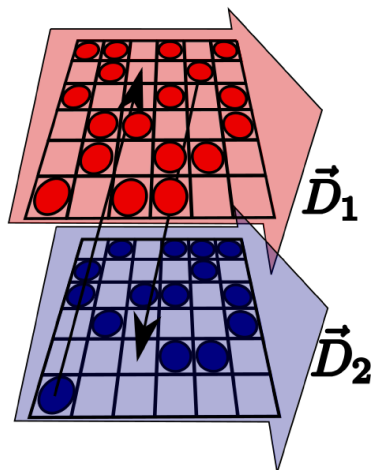


Figura 6 – Ilustração esquemática do experimento numérico realizado por Dickman e Motai em [12]. Dois gases de rede podem trocar partículas sob um esquema de troca global, em que um sítio em uma rede pode fornecer (receber) partículas para (de) qualquer sítio da outra rede.

globais diferentes. Experimentos semelhantes foram feitos para o gás KLS. De fato aqui era importante também levar em consideração a temperatura. Encontraram que fora do equilíbrio, $T > T_n$. O gás KLS apresenta um fluxo contínuo de calor para seu reservatório privado, sugerindo que esteja efetivamente a uma temperatura mais alta que T_n . Outros experimentos foram realizados por Dickman [17] explorando o contato local chegando a resultados semelhantes.

Dickman [17] verificou que esta definição por troca virtual não previa corretamente as densidades de coexistência entre duas partes de um sistema não uniforme, *e.g.*, o campo atuando em apenas metade da rede, nem previa corretamente as densidades de coexistência de fases no modelo KLS [19]. Esses resultados podem ser explicados pelo fato de que nestes casos, as taxas de troca macroscópicas não podem ser efetivamente fatoradas e não satisfazem a condição de [20, 21].

A semelhanças entre as equações para os parâmetros intensivos encontradas no contexto da troca real, que chamaremos doravante de ensemble grande canônico e no contexto de troca virtual, com número de partículas fixo, que chamaremos de ensemble canônico, sugerem uma equivalência dos dois ensembles. Todavia, em nenhum dos trabalhos que temos conhecimento na literatura demonstrou essa equivalência. Neste trabalho verificamos essa equivalência para o modelo NNE no limite termodinâmico.

Por fim, uma observação. Até então temos calculado correntes de partículas e energia devido à troca de partículas. Para modelos como o TTI, não existem partículas, e até mesmo para o modelo KLS, faz sentido determinar a temperatura mesmo que não aconteça troca de partículas. Para isso, basta considerar transições internas causadas pelo reservatório. No caso do TTI, seria necessário verificar as transições de inversão spins, suas respectivas variações de energia e a taxa de ST (equação (2.38)) para aquela transição.

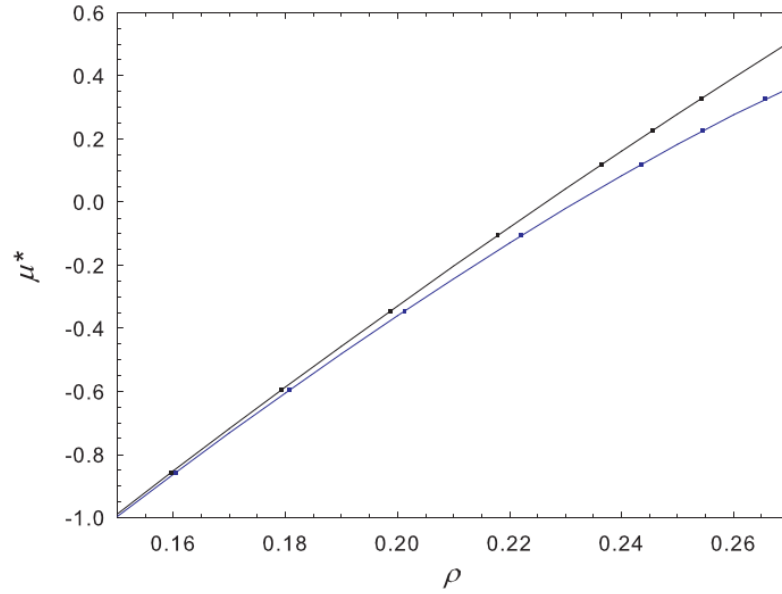


Figura 7 – Potencial químico para o modelo NNE [12]. A linha de baixo é relativa a um NNE com $D = 1$ e a linha de cima é relativa a $D = 0$. Os pontos são as densidades de coexistência obtidas por experimentos numéricos quando os sistemas podem trocar partículas no limite de troca fraca. Cada par de pontos corresponde a uma densidade global distinta (número total de partículas é fixo). Os pontos mostram que os sistemas coexistem quando ambos têm o mesmo valor de potencial químico.

Para o KLS, deveria-se olhar para os saltos de partículas, suas variações de energias e as respectivas taxas de ST (também pode ser determinadas pela equação (2.38)). Assim a expressão da corrente de energia para essa situação seria dada por,

$$J_E(\beta) = \sum_{\mathcal{C}} \sum_{\mathcal{C}'} \Delta \mathcal{E} e^{\beta \mathcal{E}_i(\mathcal{C})} p_{\mathcal{C}} \quad (2.59)$$

onde, a soma sobre $\mathcal{C}'$ é realizada sobre todas as configurações que podem ser acessadas a partir de uma transição de $\mathcal{C}$.

2.2.4 Equivalência entre as duas abordagens

Como exposto acima, há duas abordagens para relacionar os macroestados na coexistência com parâmetros intensivos: maximização da probabilidade e coexistência. De fato, fora do equilíbrio, os sistemas em geral são abertos e existe fluxo de energia através deles. Assim que um sistema composto pode alcançar um estado estacionário que seus subsistemas coexistam. De fato, isto foi verificado em [12] quando dois gases KLS chegam num estado estacionário porém há uma corrente estacionária de energia entre eles. Contudo, se a quantidade em questão for conservada, como por exemplo, partículas, o estado estacionário implica em coexistência ao menos para essa quantidade conservada. E portanto o método de maximizar a distribuição de probabilidade $P(N_A|N)$ sobre o número

de partículas ou densidade é de fato equivalente a buscar a corrente zero na coexistência. Este fato fica mais evidente quando obtemos a expressão do potencial químico usando a abordagem de Guioth e Bertin [21]. Se usarmos a equação (2.31) com as taxas de contato escolhidas para o gás NNE, chegamos em

$$\frac{dI(\rho)}{d\rho} = -\mu^* + \ln \frac{\rho}{\tilde{\rho}_{\text{op}}}. \quad (2.60)$$

Como I deve ser um mínimo, $dI/d\rho = 0$ implicando na mesma relação encontrada anteriormente.

3 Entropia de Estados Estacionários

3.1 Definição de uma entropia termodinâmica para TEE.

Na termodinâmica de equilíbrio, a entropia S_T é uma função dos parâmetros extensivos do sistema de interesse que contém toda informação termodinâmica sobre ele. Ela é definida a partir da relação

$$dS_T = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \quad (3.1)$$

Uma das características mais importantes da entropia termodinâmica é que suas derivadas em relação aos parâmetros extensivos nos fornecem as equações dos parâmetros intensivos (equações de estado). Assim, a equação para a temperatura, para a pressão e para o potencial químico podem ser obtidas por

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}, \quad \frac{p}{T} = \frac{\partial S}{\partial V}, \quad -\frac{\mu}{T} = \frac{\partial S}{\partial N}. \quad (3.2)$$

Uma vez que temos as equações de estado, podemos integrá-las e obter a entropia termodinâmica a menos de uma constante.

A entropia de Shannon S_{Sh} , definida no contexto da teoria da informação, é um funcional de uma distribuição de probabilidade. Dada uma distribuição de probabilidade sobre uma variável aleatória $\mathcal{C}$, S_{Sh} é dada por

$$S_{Sh} = - \sum_{\mathcal{C}} p_{\mathcal{C}} \ln p_{\mathcal{C}}, \quad (3.3)$$

em que o somatório é realizado sobre os possíveis valores de $\mathcal{C}$. Uma das possíveis interpretações da entropia de Shannon é que ela representa a quantidade média de informação que você ganha ao medir uma variável aleatória, ou qual é o seu estado de desinformação antes de medi-la.

Na mecânica estatística de equilíbrio, um estado termodinâmico está associado à uma distribuição de probabilidade $p_{\mathcal{C}}^{eq}$ sobre os possíveis microestados, ou configurações, do sistema. Neste contexto, é possível obter a entropia termodinâmica, denotada por S_T a partir de $p_{\mathcal{C}}^{eq}$ pela relação $S_T = k_B S_{Sh}$ ¹ em que

$$S_{Sh} = - \sum_{\mathcal{C}} p_{\mathcal{C}}^{eq} \ln p_{\mathcal{C}}^{eq}. \quad (3.4)$$

Ou seja, no equilíbrio, a menos de um fator multiplicativo, a entropia de Shannon é igual à entropia termodinâmica. De fato, no desenvolvimento da mecânica estatística, podemos

¹ Em todo trabalho que segue consideraremos $k_B = 1$.

postular que a entropia termodinâmica é dada pela Eq. (3.3) e obter p_c^{eq} buscando qual distribuição de probabilidade maximiza S_{Sh} . Essa relação entre a entropia termodinâmica e a entropia de Shannon fornece uma ligação direta entre a termodinâmica e a teoria da informação.

Definir uma função entropia termodinâmica para sistemas longe do equilíbrio é um problema em aberto. Pelo fato de S_{Sh} poder ser calculada inclusive para esses sistemas, desde que se tenha uma distribuição de probabilidade ela é constantemente usada em contexto de não equilíbrio, por exemplo para calcular a produção de entropia.

Neste capítulo, investigaremos a definição de uma entropia termodinâmica para TEE à partir da definição de parâmetros intensivos por coexistência virtual exposta no Capítulo 2. Definiremos a função entropia termodinâmica para estados estacionários a partir da integração da relação (3.1)

$$S_{\text{T}}(E_B, V_B, N_B) - S_{\text{T}}(E_A, V_A, N_A) \equiv \int_A^B \frac{1}{T} dE + \int_A^B \frac{p}{T} dV - \int_A^B \frac{\mu}{T} dN \quad (3.5)$$

em que A e B são dois estados estacionários distintos e T , p e μ são parâmetros intensivos definidos por coexistência virtual com reservatórios.

Nossas investigações têm por objetivo responder duas perguntas: 1) a função entropia termodinâmica, obtida pela integração de parâmetros intensivos, é igual a entropia de Shannon? 2) A definição da entropia termodinâmica (3.5) é uma função de estado no contexto de TEE? A integração na equação (3.5) depende da escolha de um caminho de integração?

3.2 Metodologia

Para realizar as investigações propostas, é necessária a obtenção da distribuição de probabilidade estacionária sobre o espaço de configurações de cada modelo. Para a maioria dos modelos, isto significa resolver numericamente a equação mestra, uma vez que, ao contrário do que acontece com estados de equilíbrio, não temos uma maneira geral analítica de determinar as distribuições. Nesta seção exporemos a metodologia utilizada para obtê-la.

Para construir a equação mestra, é preciso determinar todas as configurações possíveis e todas as transições entre elas. Os modelos estudados são em redes quadradas com tamanho L e condições periódicas de contorno. Os números de configurações e transições possíveis crescem muito rapidamente com L . Discutiremos algumas técnicas utilizadas para contornar, dentro do possível, as dificuldades associadas a esse crescimento rápido.

Para diminuir o esforço computacional classificamos as configurações em classes de equivalência. Devido às condições periódicas de contorno, configurações que são idênticas

a menos de uma translação da rede devem ter a mesma probabilidade. Considere duas configurações $\mathcal{C}$, $\mathcal{C}'$ com o mesmo número de partículas e mesmo tamanho de rede. Uma configuração $\mathcal{C}'$ pertence à mesma classe de equivalência de $\mathcal{C}$ se existe uma translação da rede $\mathcal{T}$ tal que $\mathcal{C} = \mathcal{T}(\mathcal{C}')$. Para cada classe χ é armazenado o número de configurações naquela classe denotada por $\omega(\chi)$.

Cada classe χ tem uma configuração representativa $\mathcal{C}_\chi$. Para cada uma dessas configurações é verificada todas as transições possíveis, e computada em qual classe de equivalência está a configuração gerada pela aquela transição bem como a taxa de transição. A partir desta lista é possível construir a equação mestra.

A equação mestra (2.1), por conveniência, pode ser escrita como

$$\dot{p}_{\mathcal{C}}(t) = -w(\mathcal{C})p_{\mathcal{C}}(t) + r(\mathcal{C}, t) \quad (3.6)$$

em que

$$r(\mathcal{C}, t) = \sum_{\mathcal{C}'} w(\mathcal{C}|\mathcal{C}') p_{\mathcal{C}'}(t) \quad (3.7)$$

é o fluxo de probabilidade para a configuração $\mathcal{C}$, e

$$w(\mathcal{C}) = \sum_{\mathcal{C}'} w(\mathcal{C}'|\mathcal{C}), \quad (3.8)$$

o fluxo saindo da configuração $\mathcal{C}$.

Para determinar a distribuição estacionária, utilizamos o método iterativo descrito em [36]. Iniciamos com uma distribuição de probabilidade uniforme e a k -ésima estimativa da distribuição estacionária é dada por

$$p_{\mathcal{C}}^{(k)} = a p_{\mathcal{C}}^{(k-1)} + (1-a) \frac{r(\mathcal{C})^{(k-1)}}{w(\mathcal{C})} \quad (3.9)$$

em que $r(\mathcal{C})^{(k-1)}$ é determinada usando $p_{\mathcal{C}}^{(k-1)}$ em (3.7). Ainda, a é um parâmetro no intervalo $(0, 1)$. Embora valores pequenos de a levam a uma convergência mais rápida, podem levar a instabilidade numérica. Nós utilizamos $a = 0.5$, valor que nunca observamos instabilidade. Como critério de parada usamos a estacionariedade da entropia de Shannon da distribuição $p(\mathcal{C})$. Mais especificamente, paramos as iterações quando $|S_{\text{Sh}}^{(k)} - S_{\text{Sh}}^{(k-1)}| \leq 10^{-10}$.

3.3 Resultados

3.3.1 NNE

Inicialmente, vamos analisar a relação da variação da entropia com o potencial químico para o equilíbrio em sistemas pequenos. Para tais sistemas devemos olhar para a

taxa de variação da entropia por variação do número de partículas como uma relação de diferenças finitas.

Seja $\Gamma(L, N)$ o conjunto de configurações de uma rede de tamanho L com N partículas, e seja $\Omega(L, N)$ o número de configurações nesse conjunto. É possível determinar $\Omega(L, N)$ contando o número de sítios abertos nas configurações de $\Gamma(L, N - 1)$. Cada configuração em $\Gamma(L, N)$ pode ser obtida de N maneiras distintas a partir das configurações em $\Gamma(L, N - 1)$. Logo,

$$N\Omega(L, N) = \sum_{\mathcal{C} \in \Gamma(L, N-1)} \mathcal{N}_{\text{op}}(\mathcal{C}). \quad (3.10)$$

Definimos agora a média estacionária de $\tilde{N}_{\text{op}}$ como

$$\tilde{N}_{\text{op}}(L, N - 1) = \sum_{\mathcal{C} \in \Gamma(L, N-1)} \mathcal{N}_{\text{op}}(\mathcal{C}) \tilde{p}_{\mathcal{C}}. \quad (3.11)$$

No equilíbrio $\tilde{p}_{\mathcal{C}} = 1/\Omega(L, N - 1) \forall \mathcal{C}$ (todas as configurações tem a mesma energia) e portanto

$$\tilde{N}_{\text{op}}(L, N - 1) = \frac{1}{\Omega(L, N - 1)} \sum_{\mathcal{C} \in \Gamma(L, N-1)} \mathcal{N}_{\text{op}}(\mathcal{C}). \quad (3.12)$$

Substituindo (3.12) em (3.10), obtemos a seguinte relação válida no equilíbrio

$$\frac{\Omega(L, N)}{\Omega(L, N - 1)} = \frac{\tilde{N}_{\text{op}}(L, N - 1)}{N}. \quad (3.13)$$

Tomando o logaritmo dos dois lados obtemos, que no equilíbrio

$$\Delta S_{\text{Sh}}(L, N) = \ln \Omega(L, N) - \ln \Omega(L, N - 1) = \ln \left[\frac{\tilde{N}_{\text{op}}(L, N - 1)}{N} \right]. \quad (3.14)$$

No limite de $L \rightarrow \infty$, a relação (3.14) equivale a

$$\frac{\partial S_{\text{Sh}}}{\partial N} = -\mu^*. \quad (3.15)$$

Para testarmos a igualdade entre a entropia de Shannon e a entropia termodinâmica neste modelo em um EENE temos que verificar a relação

$$\Delta S_{\text{Sh}}(L, N) = \sum_{\mathcal{C} \in \Gamma(L, N)} \tilde{p}_{\mathcal{C}} \ln \tilde{p}_{\mathcal{C}} - \sum_{\mathcal{C}' \in \Gamma(L, N-1)} \tilde{p}_{\mathcal{C}'} \ln \tilde{p}_{\mathcal{C}'} = \ln \left[\frac{\tilde{N}_{\text{op}}(L, N - 1)}{N} \right]. \quad (3.16)$$

Na qual $\tilde{p}_{\mathcal{C}}$ é a distribuição de não equilíbrio e $\tilde{N}_{\text{op}}$ é calculada usando essa distribuição, que não é uniforme fora do equilíbrio. Qualquer violação dessa relação implica que a entropia de Shannon não pode ser a entropia termodinâmica do sistema.

Aplicamos o método descrito na subseção 3.2 para obter a distribuição estacionária em redes de tamanho $L = 4, 5, 6$ e 7 . Pudemos, então, calcular os dois lados da relação (3.16) e testar a sua validade. Para alguns pares (L, N) há configurações congeladas, *e.g.*

($L = 6, N = 12$). Essas configurações são inacessíveis a partir de outras configurações e estas não podem acessar aquelas. Por garantia de ergodicidade do processo estocástico, para cada valor de L estudamos apenas intervalos de N em que não há configurações congeladas. Nos tamanhos de rede estudados, o maior número de configurações encontradas foi para $L = 7$ e $N = 11$, com 1 906 532 classes e 58 744 440 transições.

Variando L e N , verificamos a relação (3.14) para $D = 0$ (equilíbrio) com a precisão de uma parte em 10^{10} . Para quantificar os desvios, definimos a grandeza violação, denotada por $V(L, N)$, como

$$V(L, N) \equiv \left| \Delta S_{\text{Sh}}(L, N) - \ln \frac{\tilde{N}_{\text{op}}(L, N - 1)}{N} \right| \quad (3.17)$$

O gráfico de $V(L, N)$ por densidade pode ser analisada na Figura 8. A violação aumenta à medida que o campo aumenta. Para L par, a violação aumenta com a densidade de partículas e depois diminui. Para L ímpar, ele aumenta monotonicamente com o número de partículas.

Definimos a entropia termodinâmica do sistema como sendo a entropia que satisfaz a relação (3.16). Na Figura 9 podemos analisar a diferença entre a entropia termodinâmica e a de Shannon em função do campo para diferentes pares (L, N) . A diferença cresce a medida que o campo cresce. Para campos pequenos, esse crescimento vai com o quadrado do campo ($S_{\text{T}} - S_{\text{Sh}} \propto D^2$) como esperado na base de simetria. As linhas sólidas são ajustes quadráticos, e as marcas são valores computados a partir da distribuição estacionária.

3.3.2 KLS

No gás KLS, há dois tipos de trocas envolvidas, a de partículas e a de energia. Primeiro estudamos o KLS com um número fixo de partículas, e neste caso a entropia termodinâmica é dada por

$$S_{\text{T}}(E, V, N) = \int_{E_0}^E \frac{dE'}{T(E')} + S_0(E_0, N, V). \quad (3.18)$$

Obtivemos a distribuição estacionária para uma rede 4×4 para diferentes valores de T_n (a temperatura nominal do reservatório privado que está associado às taxas de transição da dinâmica interna). Em seguida, determinamos a temperatura termodinâmica pelo método da troca virtual com apenas o reservatório térmico, e em seguida a entropia termodinâmica. A equação (3.18) determina a entropia termodinâmica a menos de uma constante. Nós escolhemos o valor da constante igualando as duas entropias no limite de altas temperaturas $\lim_{T \rightarrow \infty} S_{\text{T}} = \lim_{T \rightarrow \infty} S_{\text{Sh}} = L^2 \ln 2$, uma vez que o campo não tem efeito neste limite.

Para o campo $D = 0$ nós verificamos que a temperatura termodinâmica (T) é igual à temperatura nominal (T_n) do reservatório privado e a entropia termodinâmica é igual

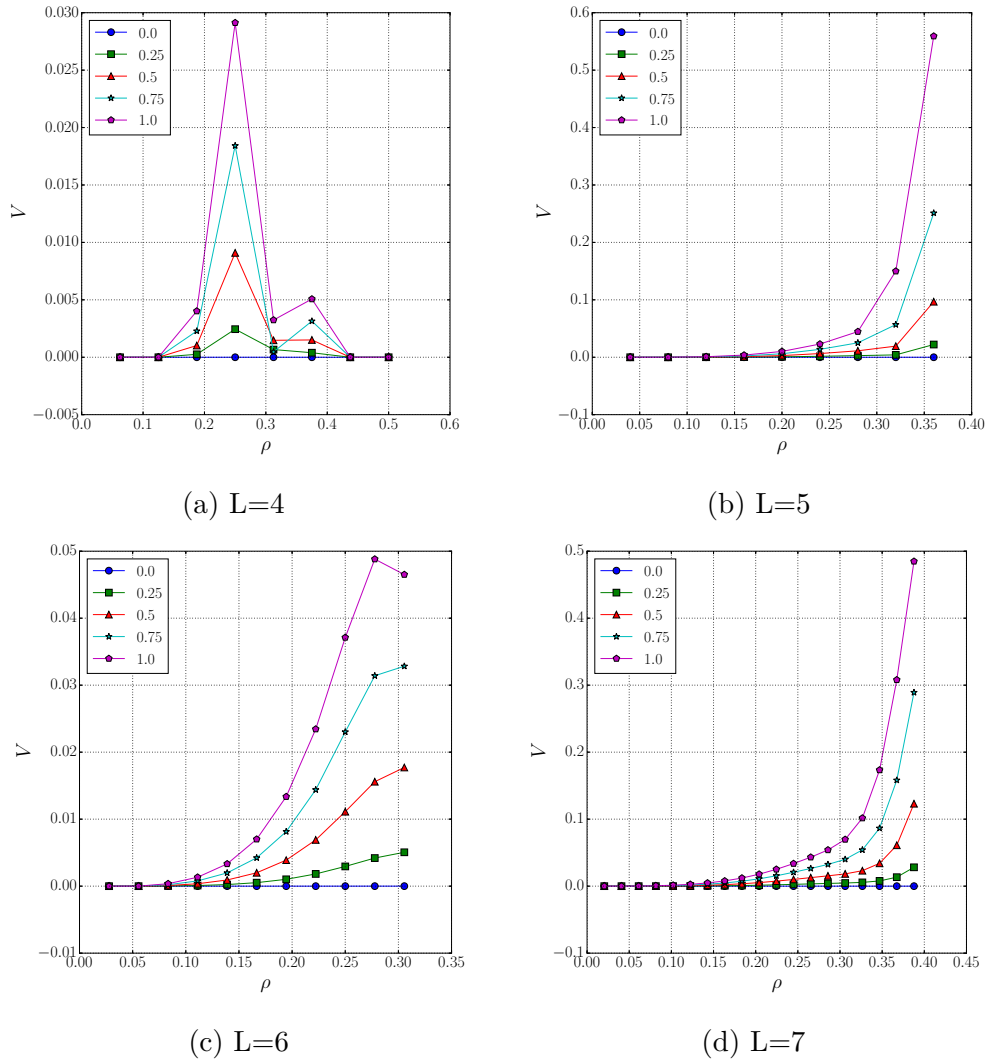


Figura 8 – Modelo NNE: Violação (Eq. 3.17) $\times$ densidade. A violação é definida como $V(L, N) \equiv \left| \Delta S_{\text{Sh}}(L, N) - \ln \frac{\tilde{N}_{\text{op}}(L, N-1)}{N} \right|$. Cada linha e marcador é referente a um valor de D conforme indicado nos gráficos. Nos gráficos, os intervalos de densidades estudados foram escolhidos para garantir a ergodicidade dos espaços de configurações, levando a diferentes intervalos para diferentes tamanhos de redes.

a entropia de Shannon. Fora do equilíbrio, *elas são diferentes*. A Figura 10 mostra os resultados para as duas entropias em função da energia interna para $N = 8$. A linha pontilhada é o valor da entropia no equilíbrio. Um fato interessante é que enquanto S_{Sh} é sempre menor que S_{eq} para campos não nulos, S_{T} é sempre maior. Verificamos a diferença entre as duas entropias para diferentes valores de D . Para valores pequenos de D temos a diferença $S_{\text{T}} - S_{\text{Sh}} \propto D^2$. Resultados semelhantes, foram obtidos para $N = 4$ e $N = 12$.

Independência de caminhos

Voltamos nossa atenção para investigar a independência de caminhos da função entropia no espaço de parâmetros. Estudamos a variação da entropia para dois caminhos

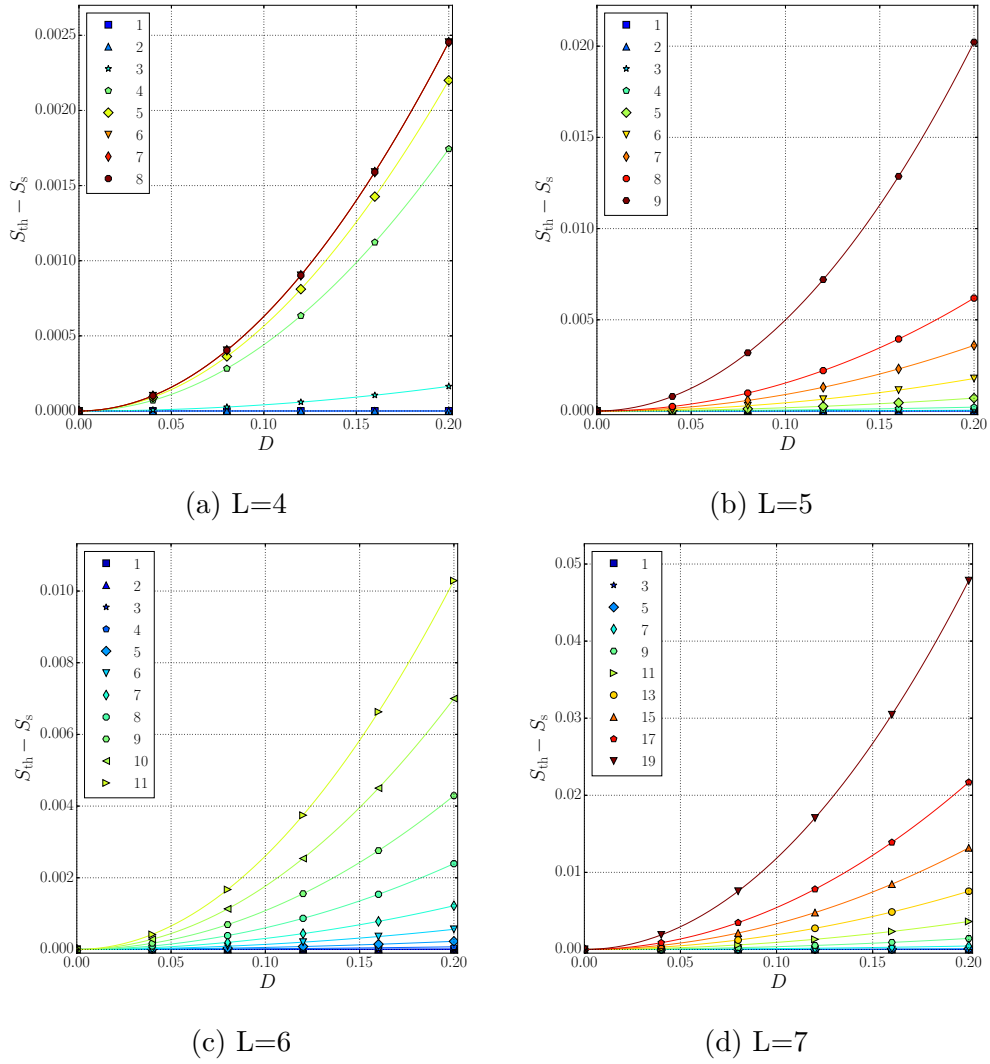


Figura 9 – Modelo NNE: $S_T - S_{Sh}$ (Diferença entre entropia termodinâmica e entropia de Shannon) $\times D$ (Campo). Os marcadores nos gráficos representam valores computados diretamente da distribuição de probabilidade estacionária e as linhas representam ajustes de polinômios de segundo grau. Para todos os tamanhos de rede estudados encontramos que $S_T - S_{Sh} \propto D^2$ para pequenos valores de D .

distintos que estão esquematizados na Figura 11. Um caminho composto pelas seguintes transformações: *i*) de T até $T = \infty$ com $N - 1$ partículas; *ii*) de $N - 1$ a N em $T = \infty$; *iii*) de $T = \infty$ a T com N partículas. Assim computamos o valor de ΔS_T neste caminho. Depois consideramos um segundo caminho simples que consiste em inserir uma partícula no sistema à temperatura T (definida pelo método da troca virtual) e então computamos a ΔS_T^* . Para isto, nos basearemos em uma relação de equilíbrio para determinar a variação da entropia, no mesmo espírito do que foi realizado para o NNE.

No equilíbrio, a energia livre de Helmholtz é dada por $F(L, N, \beta) = E(L, N, \beta) - TS(L, N, \beta)$, em que $\beta \equiv 1/T$. Para sistemas pequenos, a variação $\Delta F = F(L, N, \beta) - F(L, N - 1, \beta)$ devido a inserção de uma partícula no sistema à temperatura T pode ser

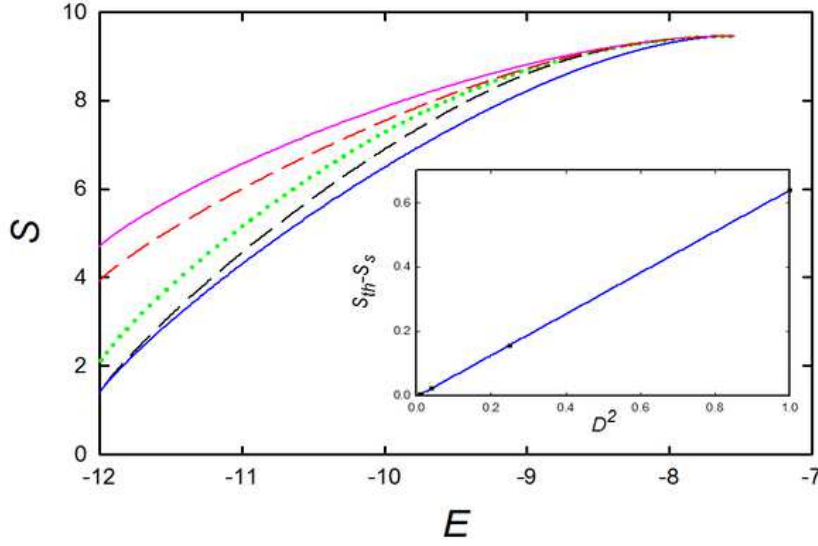


Figura 10 – Modelo KLS: Entropias termodinâmica e de Shannon por energia para um sistema de $N = 8$ partículas em uma rede quadrada de 16 sítios. Curva contínua: S_T (acima) e S_{Sh} (abaixo) para campo $D = 10$. Curva tracejada: S_T (acima) e S_{Sh} (abaixo) para campo $D = 1$. Linha pontilhada: situação de equilíbrio. Gráfico interno: $S_T - S_{Sh}$ versus D^2 para $E = -10$. A linha é um ajuste linear nos quatro pontos.

escrita como: $\Delta F(L, N, \beta) = \Delta E - T\Delta S^*$. Identificando $\Delta F = -\mu$, e isolando ΔS^* temos,

$$\Delta S^* = S(L, N, \beta) - S(L, N - 1, \beta) = -\mu^*(L, N, \beta) + \beta [E(L, N, \beta) - E(L, N - 1, \beta)]. \quad (3.19)$$

Usando a relação da mecânica estatística $F(L, N, \beta) = T \ln Z(L, N, \beta)$, em que $Z(L, N, \beta)$ é a função partição, podemos escrever μ^* como,

$$\mu^* = -\ln \frac{Z(L, N, \beta)}{Z(L, N - 1, \beta)}. \quad (3.20)$$

Ainda em equilíbrio, é possível expressar μ^* em função das médias estacionárias do sistema. Considere uma configuração $C' \in \Gamma(L, N - 1)$ e seja $\zeta_j(C')$ o conjunto de configurações que podem ser obtidas a partir de uma inserção de partículas em um sítio aberto com j vizinhos ocupados em C' . Podemos escrever a relação entre as energias de C' e de uma $C \in \zeta_j(C')$ como

$$\mathcal{E}(C) + j = \mathcal{E}(C') \quad (3.21)$$

E conseqüentemente

$$e^{-\beta j} e^{-\beta \mathcal{E}(C)} = e^{-\beta \mathcal{E}(C')} \quad (3.22)$$

Somando dos dois lados sobre todas as configurações de $\zeta_j(C')$, temos

$$e^{-\beta j} \sum_{C \in \zeta_j(C')} e^{-\beta \mathcal{E}(C)} = \mathcal{N}_{j, \text{op}}(C') e^{-\beta \mathcal{E}(C')} \quad (3.23)$$

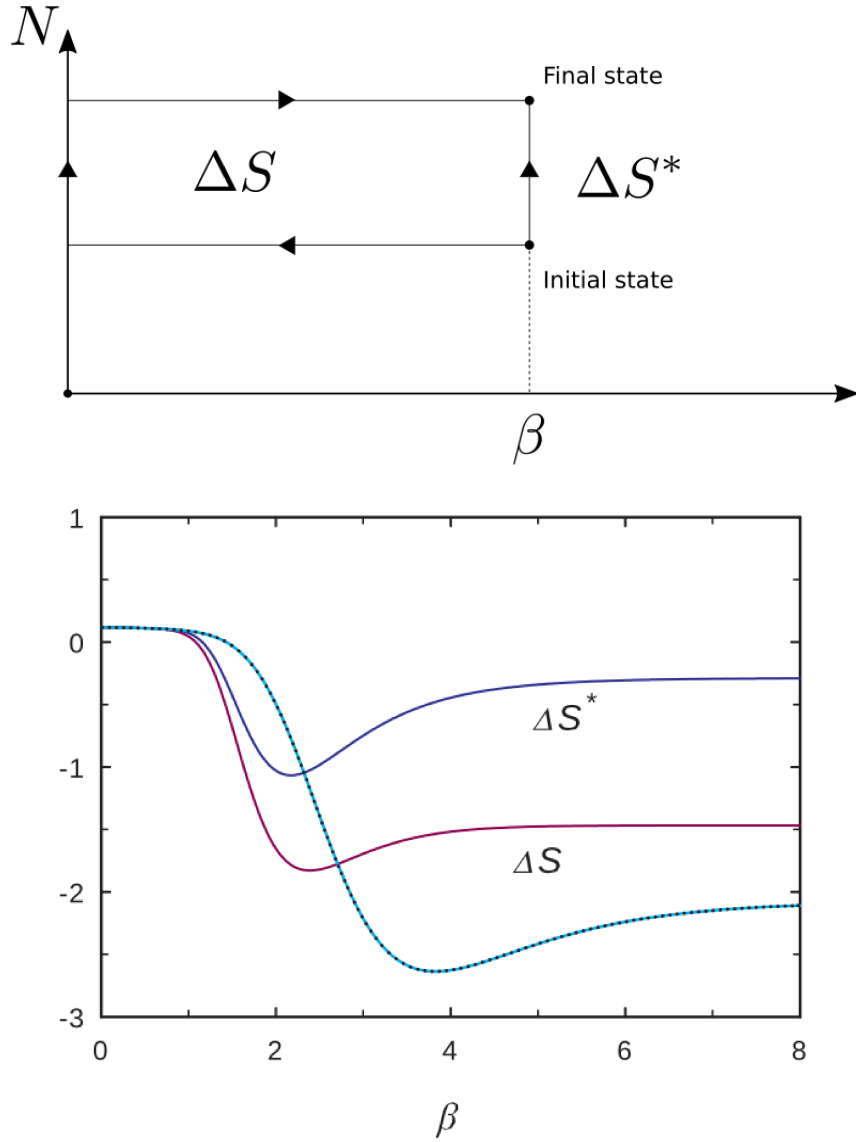


Figura 11 – Modelo KLS: A cima, caminho no espaço dos parâmetros. Um caminho consiste em ir, com $N - 1$ partículas, da temperatura T até $T = \infty$ (de $\beta = 1/T$ até $\beta = 0$), depois inserir uma partícula à essa temperatura, e em seguida voltar à temperatura T . ΔS e ΔS^* são as variações da entropia termodinâmica devido a cada um dos caminhos indicados na figura de cima. As curvas rotuladas são para fora do equilíbrio ($D = 1$). As curvas sobrepostas não rotuladas são para o equilíbrio ($D = 0$).

onde $\mathcal{N}_{j,\text{op}}(\mathcal{C}')$ denota o número de sítios abertos em $\mathcal{C}'$ com j vizinhos ocupados. Somando em j

$$\sum_j e^{-\beta j} \sum_{\mathcal{C} \in \zeta_j(\mathcal{C}')} e^{-\beta \mathcal{E}(\mathcal{C})} = \mathcal{N}_{\text{op}}(\mathcal{C}') e^{-\beta \mathcal{E}(\mathcal{C}')} \quad (3.24)$$

em que $\mathcal{N}_{\text{op}}(\mathcal{C}')$ é o número sítios abertos em $\mathcal{C}'$. Esse número é igual a $L^d - N - 1$ para todas configurações em $\Gamma(L, N - 1)$. Somando agora sobre todas as configurações $\mathcal{C}' \in \Gamma(L, N - 1)$ e rearranjando o lado esquerdo da equação temos,

$$\sum_j e^{-\beta j} \sum_{\mathcal{C}' \in \Gamma(L, N-1)} \sum_{\mathcal{C} \in \zeta_j(\mathcal{C}')} e^{-\beta \mathcal{E}(\mathcal{C})} = [L^d - (N - 1)] \sum_{\mathcal{C}' \in \Gamma(L, N-1)} e^{-\beta \mathcal{E}(\mathcal{C}')} \quad (3.25)$$

No lado direito, aparece $Z(L, N - 1, \beta) = \sum_{\mathcal{C}' \in \Gamma(L, N-1)} e^{-\beta \mathcal{E}(\mathcal{C}')}$. No lado esquerdo da equação, dado um determinado j cada configuração $\mathcal{C}$ aparece $\mathcal{N}_j(\mathcal{C})$ vezes, o número de sítios ocupados com j vizinhos também ocupados em $\mathcal{C}$. Logo,

$$\sum_j e^{-\beta j} \sum_{\mathcal{C} \in \Gamma(L, N)} \mathcal{N}_j(\mathcal{C}) e^{-\beta \mathcal{E}(\mathcal{C})} = [L^d - (N - 1)] Z(L, N - 1, \beta) \quad (3.26)$$

Dividindo por $L^d Z(L, N, \beta)$, obtemos

$$\sum_j e^{-\beta j} \sum_{\mathcal{C} \in \Gamma(L, N)} \frac{\mathcal{N}_j(\mathcal{C})}{L^d} \frac{e^{-\beta \mathcal{E}(\mathcal{C})}}{Z(L, N, \beta)} = \frac{[L^d - (N - 1)]}{L^d} \frac{Z(L, N - 1, \beta)}{Z(L, N, \beta)}. \quad (3.27)$$

Definindo,

$$\rho_j(L) \equiv \sum_{\mathcal{C} \in \Gamma(L, N)} \frac{\mathcal{N}_j(\mathcal{C})}{L^d} \frac{e^{-\beta \mathcal{E}(\mathcal{C})}}{Z(L, N, \beta)}, \quad (3.28)$$

em que ρ_j é a densidade média de sítios ocupados com j vizinhos ocupados. Definindo $g(L, N, \beta) = \sum_j e^{-\beta j} \rho_j(N)$. Assim, chegamos em

$$\mu^* = \ln \frac{Z(L, N - 1, \beta)}{Z(L, N, \beta)} = \ln \frac{g(L, N, \beta)}{1 - \frac{(N-1)}{L^d}}. \quad (3.29)$$

O lado direito da equação (3.29) depende das médias estacionárias quando o sistema tem N partículas. Essas médias também podem ser calculadas com a distribuição de probabilidade estacionária de não equilíbrio. Assim, fora do equilíbrio para sistemas pequenos definimos μ^* como,

$$\mu^* \equiv \ln \frac{g(L, N, \beta)}{1 - \frac{(N-1)}{L^d}}. \quad (3.30)$$

No limite termodinâmico, a equação (3.30) se torna igual a a equação (2.55), em que μ^* foi definido por coexistência virtual. Por fim, definimos, a variação da entropia termodinâmica fora do equilíbrio devido a inserção de uma partícula por meio da relação (3.19). Nesta expressão $\beta \equiv 1/T$, em que T é a temperatura determinada por coexistência virtual.

A Figura 11 expõe os resultados das variações de entropia devido à integração termodinâmica nos dois caminhos em função de β inicial. As curvas rotuladas são para

o sistema com $D = 1$. As curvas não rotuladas são para $D = 0$ e estão sobrepostas, significando que no equilíbrio elas são iguais. Fora do equilíbrio a diferença entre as duas curvas vai aumentando à medida que aumentamos o β , até pararem de variar alcançando um platô.

3.3.3 TTI

Estudamos o modelo de Ising de duas temperaturas em uma rede 2×1 , 2×2 e 4×4 . As duas primeiras redes, resolvemos a equação mestra analiticamente, enquanto a última a resolvemos numericamente.

Sistema 2×1

Para este tamanho de rede (apenas dois sítios), existem apenas 4 configurações possíveis: $\mathcal{C}_1 = (+, +)$, $\mathcal{C}_2 = (+, -)$, $\mathcal{C}_3 = (-, +)$, e $\mathcal{C}_4 = (-, -)$. Um sítio está conectado ao reservatório A e o outro ao reservatório B . As taxas de transição são definidas conforme em (2.8) e, definindo as quantidades $\kappa_A \equiv e^{\beta_A}$ e $\kappa_B \equiv e^{\beta_B}$, temos 4 taxas de transições distintas: κ_A , κ_B , κ_A^{-1} , κ_B^{-1} . Podemos escrever o sistemas de equações que compõe a equação mestra como

$$\begin{aligned}\dot{p}_1 &= \kappa_B p_2 + \kappa_A p_3 - w_1 p_1 \\ \dot{p}_2 &= \kappa_A^{-1}(p_1 + p_4) - w_2 p_2 \\ \dot{p}_3 &= \kappa_B^{-1}(p_1 + p_4) - w_2 p_3 \\ \dot{p}_4 &= \kappa_A p_2 + \kappa_B p_3 - w_1 p_4,\end{aligned}\tag{3.31}$$

em que $w_1 = \kappa_A^{-1} + \kappa_B^{-1}$ e $w_2 = \kappa_A + \kappa_B$. No estado estacionário, por considerações de simetria (não temos um sentido preferencial), valem as seguintes relações $\tilde{p}_{\mathcal{C}_1} = \tilde{p}_{\mathcal{C}_4}$ e $\tilde{p}_{\mathcal{C}_2} = \tilde{p}_{\mathcal{C}_3}$.

Resolvendo as equações mestra no estado estacionário temos

$$\tilde{p}_{\mathcal{C}_1} = \frac{1}{2(1 + \kappa_A^{-1} \kappa_B^{-1})}\tag{3.32}$$

e

$$\tilde{p}_{\mathcal{C}_2} = \frac{\kappa_A^{-1} \kappa_B^{-1}}{2(1 + \kappa_A^{-1} \kappa_B^{-1})}.\tag{3.33}$$

A energia média é dada por

$$\tilde{E} = -\frac{1 - e^{-(\beta_A + \beta_B)}}{1 + e^{-(\beta_A + \beta_B)}} = -\tanh \beta,\tag{3.34}$$

onde escrevemos $\beta = (\beta_A + \beta_B)/2$, a média das temperaturas inversas. Usando o método da coexistência virtual, a corrente de energia entre do reservatório para o sistemas é dada por

$$J_E = 4\tilde{p}_{\mathcal{C}_1} e^{-\beta} - 4\tilde{p}_{\mathcal{C}_2} e^{\beta} = 0,\tag{3.35}$$

Classes	Configurações representativas	Número de configurações na classe	Classes acessíveis
a		2	b(2), c(2)
b		4	a, d, e(2)
c		4	a, d, e(2)
d		2	b(2), c(2)
e		4	b(2), c(2)

Figura 12 – Classes de configurações do modelo TTI em uma rede 2×2 . A primeira coluna contém os rótulos da classe, a segunda tem uma ilustração de uma configuração representativa desta, a terceira coluna tem o número de configurações em cada classe, e a última contém as classes que são acessíveis por uma transição em uma configuração daquela classe.

pois $\tilde{p}_{C_1} = e^{2\beta} \tilde{p}_{C_2}$.

Aqui, a entropia termodinâmica é igual a entropia de Shannon, e portanto também é uma função de estado.

Sistema 2×2

Para um sistema 2×2 , temos 16 configurações possíveis. Usando considerações de simetria, podemos identificar 5 classes de equivalência. A Figura 12 lista as 5 classes, juntamente com seus pesos e transições para as outras classes.

Por exemplo, a primeira linha é referente à classe a . Na coluna denotada por Conf., tem uma configuração representativa da classe, e a coluna ω contém o número de configurações naquela classe. A última coluna tem uma lista das classes de configurações acessíveis com apenas uma transição a partir daquela classe. As transições inversas (chegando na classe) também são possíveis. As taxas são definidas de acordo com a definição do modelo na seção 2.1.2.3. Existem três energias distintas associadas a cada sítio -2 , 0 , e 2 . Assim vamos definir $e^{2\beta_A} \equiv \kappa_A$ e $e^{2\beta_B} \equiv \kappa_B$. Denotando a configuração representativa das classes de equivalência a , b , c , d e denotando-as por α , β , γ , δ e ϵ

respectivamente, podemos escrever as equações:

$$\dot{p}_\alpha = 2\kappa_A p_\beta + 2\kappa_B p_\gamma - 2(\kappa_A^{-1} + \kappa_B^{-1})p_\alpha \quad (3.36)$$

$$\dot{p}_\beta = \kappa_A^{-1} p_\alpha + \kappa_A p_\delta + 2p_\epsilon - (2 + \kappa_A + \kappa_A^{-1})p_\beta \quad (3.37)$$

$$\dot{p}_\gamma = \kappa_B^{-1} p_\alpha + \kappa_B p_\delta + 2p_\epsilon - (2 + \kappa_B + \kappa_B^{-1})p_\gamma \quad (3.38)$$

$$\dot{p}_\delta = 2\kappa_A^{-1} p_\beta + 2\kappa_B^{-1} p_\gamma - 2(\kappa_A + \kappa_B)p_\delta \quad (3.39)$$

$$\dot{p}_\epsilon = 2p_\gamma + 2p_\beta - 4p_\epsilon. \quad (3.40)$$

Usando a condição de normalização $\sum_i p_i \omega_i = 1$ e resolvendo a equação, a solução para o estado estacionário é:

$$\tilde{p}_\alpha = \frac{\kappa_A \kappa_B (\kappa_A^2 \kappa_B^2 + \kappa_A^2 \kappa_B + \kappa_A \kappa_B^2 + \kappa_A^2 - \kappa_A \kappa_B + \kappa_B^2)}{W(\kappa_A, \kappa_B)}, \quad (3.41)$$

$$\tilde{p}_\beta = \frac{\kappa_A (\kappa_B^3 + \kappa_B^2 + \kappa_A \kappa_B + \kappa_A)}{W(\kappa_A, \kappa_B)}, \quad (3.42)$$

$$\tilde{p}_\gamma = \frac{\kappa_B (\kappa_A^3 + \kappa_A^2 + \kappa_A \kappa_B + \kappa_B)}{W(\kappa_A, \kappa_B)}, \quad (3.43)$$

$$\tilde{p}_\delta = \frac{\kappa_A^2 - \kappa_A \kappa_B + \kappa_A + \kappa_B^2 + \kappa_B + 1}{W(\kappa_A, \kappa_B)}, \quad (3.44)$$

$$\tilde{p}_\epsilon = \frac{\kappa_A^3 \kappa_B + 2\kappa_A^2 \kappa_B + \kappa_A^2 + \kappa_A \kappa_B^3 + 2\kappa_A \kappa_B^2 + \kappa_B^2}{2W(\kappa_A, \kappa_B)}, \quad (3.45)$$

onde

$$\begin{aligned} W(\kappa_A, \kappa_B) &= 2\kappa_A^3 \kappa_B^3 + 2\kappa_A^3 \kappa_B^2 + 8\kappa_A^3 \kappa_B + 2\kappa_A^2 \kappa_B^3 - 2\kappa_A^2 \kappa_B^2 \\ &+ 12\kappa_A^2 \kappa_B + 8\kappa_A^2 + 8\kappa_A \kappa_B^3 + 12\kappa_A \kappa_B^2 - 2\kappa_A \kappa_B + 2\kappa_A \\ &+ 8\kappa_B^2 + 2\kappa_B + 2 \end{aligned} \quad (3.46)$$

Determinando $\beta \equiv 1/T$ por meio do método da troca virtual, encontramos que $\beta \neq (\beta_A + \beta_B)/2$ de uma maneira geral. Contudo, $\beta \rightarrow (\beta_A + \beta_B)/2$ em duas situações: 1) quando $T \rightarrow \infty$; e 2) Quando $|T_A - T_B| \rightarrow 0$.

Obtemos S_{Sh} diretamente da distribuição estacionária e S_T obtemos integrando a equação (3.16) mantendo $T_A/T_B \equiv \alpha$ constante no caminho de integração. Note que a energia interna do estado estacionário depende das temperaturas dos dois reservatórios $E(T_A, T_B)$, bem como a temperatura termodinâmica $T(T_A, T_B)$ (ver figura 13). Tal como no modelo KLS, igualamos as duas entropias no limite de temperaturas infinitas.

Verificamos que as duas entropias são iguais quando $T_A = T_B$ ($\alpha = 1$). Usando $\alpha = 2$ e $\alpha = 5$, e $\alpha = 7$, concluímos que as duas entropias são distintas. A Figura 14

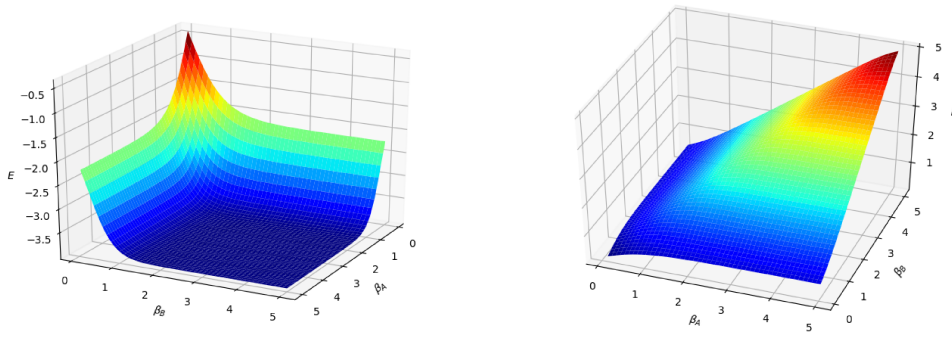


Figura 13 – Resultados para um sistema 2×2 do Modelo de Ising com duas temperaturas TTI. Gráfico da esquerda: Energia média computada a partir da distribuição de probabilidade estacionária obtida pela resolução da equação mestra em função dos inversos das temperaturas $\beta_A \equiv 1/T_A$ e $\beta_B \equiv 1/T_B$ dos dois reservatórios. Gráfico da direita: inverso da temperatura termodinâmica β computado pelo método da troca virtual em função de β_A e β_B .

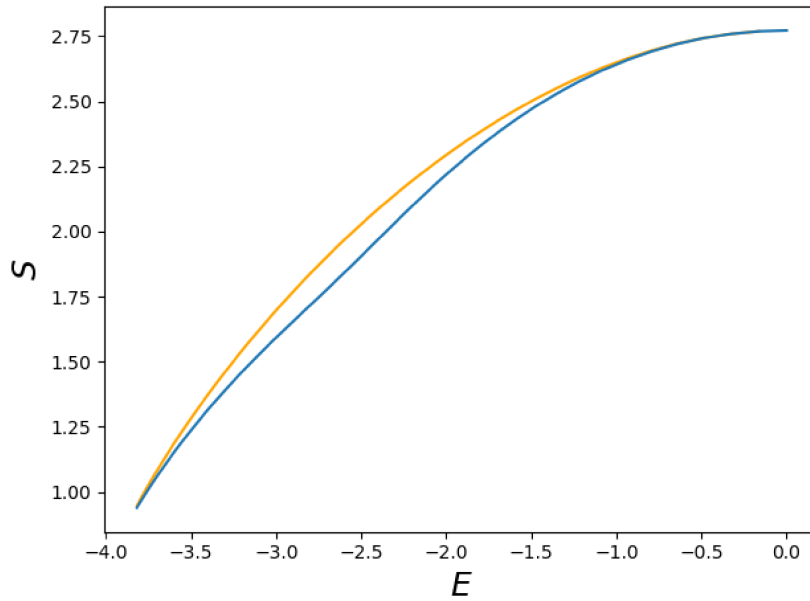


Figura 14 – Entropia termodinâmica (S_T) e Entropia termodinâmica (S_{Sh}) para o modelo TTI em uma rede 2×2 . A linha por cima (laranja) são os resultados para S_T computada no caminho $T_A = \alpha T_B$ com $\alpha = 7$. A outra (azul) é para S_{Sh} . É possível perceber a não concavidade de S_{Sh} no caminho estudado.

mostra as entropias em função da energia interna E para $\alpha = 7$. A curva azul, que vai por baixo representa a entropia de Shannon e a laranja a entropia termodinâmica. Um fato surpreendente é que a entropia de Shannon não é côncava para este valor de α . Note que essa violação de um princípio fundamental da termodinâmica independe de como definimos a temperatura fora do equilíbrio, ela é uma característica da entropia de Shannon.

Ainda testamos a independência de caminho. Computamos a entropia termodinâmica por dois caminhos distintos entre dois pontos (3,2) e (3,4) como mostrado na figura

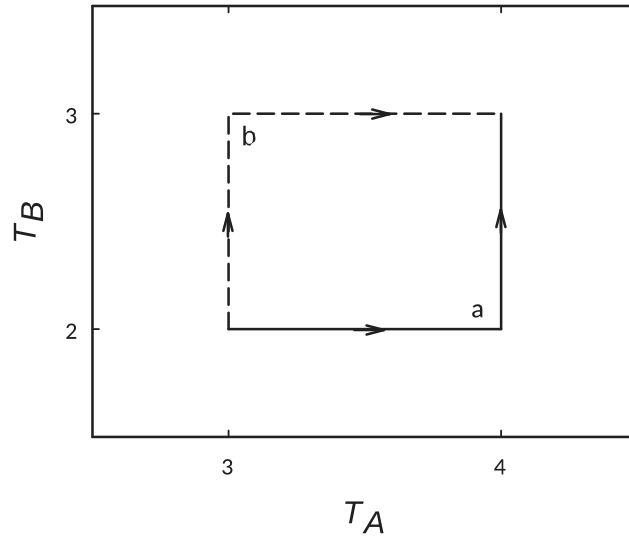


Figura 15 – Dois caminhos para proceder a integração termodinâmica no espaço de parâmetros do TTI.

15. Comparando as duas variações da entropia computamos uma variação de 0,006% do caminho b em relação ao a . Essa violação, embora pequena é uma evidência de que a S_T não é uma função de estado.

Sistema 4×4

Repetimos o mesmo procedimento para uma rede 4×4 , para a qual obtemos a solução da equação mestra numericamente. Alguns resultados podem ser observados na Figura 16. Quando $T_A = T_B$, reproduzimos a situação de equilíbrio e $S_T = S_{Sh}$ (curva com tracejados longos). Fora do equilíbrio, as duas entropias são diferentes. As linhas contínuas são para $\alpha = 5$, as linhas com tracejado curto são $\alpha = 2$ e para as duas a entropia termodinâmica são aquelas linhas que estão abaixo a esquerda. Assim com para a rede 2×2 , também encontramos que a entropia de Shannon pode ser não côncava. Para $T_B = 5T_A$ a entropia de Shannon não é uma função côncava da energia, enquanto que não foi analisado nenhum caso em que o mesmo acontece com a entropia termodinâmica. Para os resultados numéricos obtidos, a energia interna é uma função crescente com a temperatura termodinâmica, o que garante a concavidade de S_T . Finalmente, é importante mencionar que $S_T - S_{Sh} \propto |T_A - T_B|^2$ para pequenas diferenças de temperaturas dos reservatórios. Também testamos a independência de caminhos para os mesmos caminhos da Figura 15. Encontramos $\Delta S_T = 3.209$ para o caminho a e $\Delta S_T = 3.253$, uma violação de 1.4%.

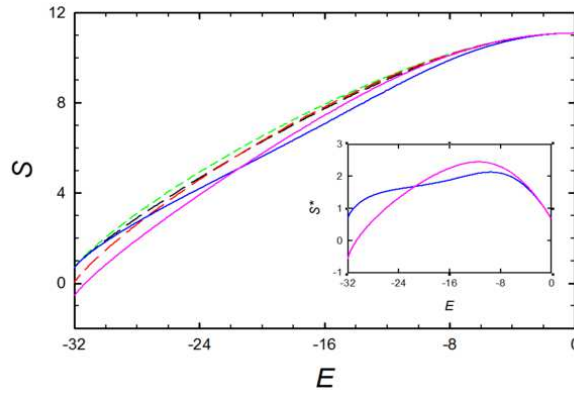


Figura 16 – Modelo de Ising de duas temperaturas. Curvas tracejadas: S_T (abaixo na esquerda) e S_{Sh} para $T_B = 2T_A$. Curvas contínuas: S_T (abaixo na esquerda) e S_{Sh} para $T_B = 5T_A$. Curva com tracejados curtos: entropia de equilíbrio. Gráfico interno: entropias menos a tendência linear geral. $S^* \equiv S - 0.3251(E + 32)$ para $T_B = 5T_A$; S_T^* é a curva abaixo na esquerda.

3.3.4 Discussão dos resultados

Calculamos a entropia termodinâmica por integração para sistemas em estados estacionários de equilíbrio em que é possível uma definição consistente de temperatura e potencial químico para três modelos diferentes: NNE, KLS e o TTI.

Em todos eles, fora do equilíbrio a entropia de Shannon é diferente da entropia termodinâmica. A diferença entre as duas cresce quadraticamente quando τ , o parâmetro que mede a distância do equilíbrio, é pequeno, indicando que a entropia de Shannon é adequada para sistemas próximos de equilíbrio. Contudo, o fato de S_T e S_{Sh} serem diferentes implica que as derivadas de S_{Sh} não nos fornece parâmetros intensivos com poder preditivo sobre as quantidades termodinâmicas. Se os parâmetros intensivos forem definidos de outra maneira, eles não terão esta propriedade preditiva. O fato de S_{Sh} não ser côncava para o TTI, levanta dúvidas sobre o seu uso para esse tipo de análise termodinâmica. Ainda, a relação entre a termodinâmica e a teoria da informação não é clara na TEE.

A definição de S_T por integração não é uma função de estado, o que também é problemático do ponto de vista da teoria. As violações encontradas, embora pequenas, seguem sendo violações. No caso do TTI, a diferença entre ΔS_T por dois caminhos distintos, aumentou com o aumento do tamanho de rede. Apesar disto nossos resultados não demonstram que no limite termodinâmico ela não seja uma função de estado, o que merece uma futura investigação. Os resultados indicam que uma função cujas derivadas são os parâmetros intensivos não pode ser uma função de estado. A maximização da entropia de Shannon não prediz corretamente a coexistência. A termodinâmica fora do equilíbrio (inclusive a TEE) parece ser fundamentalmente diferente da termodinâmica de equilíbrio.

4 Equivalência de Ensembles para o gás de rede NNE

No Capítulo 2, discutimos como definir parâmetros intensivos usando o método da troca virtual. Recordando, este método é interpretado como uma predição de quais valores de parâmetros intensivos que um reservatório $\mathcal{R}$ tem que ter para coexistir com um sistema $\mathcal{S}$. Para o gás de rede NNE com número fixo de partículas, situação que chamamos de *ensemble canônico* por analogia com o equilíbrio, chegamos na seguinte expressão para o potencial químico adimensional:

$$\mu^* = \ln \frac{\rho}{\tilde{\rho}_{\text{op}}}. \quad (4.1)$$

Naquele Capítulo, também consideremos a coexistência real, em que $\mathcal{S}$ pode de fato trocar partículas com o reservatório $\mathcal{R}$, situação que *chamamos de ensemble grande canônico*. A condição $J_N = 0$, leva a seguinte expressão para o potencial químico adimensional:

$$\mu^* = \ln \frac{\langle \rho \rangle}{\langle \tilde{\rho}_{\text{op}} \rangle}. \quad (4.2)$$

Embora as duas expressões sejam muito parecidas, as quantidades envolvidas são médias tomadas com diferentes distribuições de probabilidade e não é evidente de que elas são iguais. Uma breve inspeção das equações (4.1) e (4.2) nos mostra que se as propriedades macroscópicas dos sistemas não forem iguais nos dois ensembles, teríamos uma inconsistência das duas descrições. Podemos formular a pergunta: as descrições dos dois ensembles são equivalentes?

A questão da equivalência de ensembles não é particular da TEE, aparecendo também na TEq. Um fato conhecido é que para sistemas com interação de curto alcance existe equivalência de ensembles no *limite termodinâmico (LT)* [37]. Para sistemas em que as interações decaem com um lei de potência do tipo $r^{-\gamma}$, com $0 \leq \gamma \leq d$ para valores grandes de r , em que d é dimensão do sistema, pode não existir equivalência de ensembles [37]. De uma maneira geral, interações de longo alcance são a causa de correlações de longo alcance.

Neste Capítulo, investigamos a equivalência de ensembles para o gás de rede NNE no LT. Olhamos para a diferença entre as previsões dos macroestados nos dois ensembles. Os macroestados do sistema estão relacionados às propriedades termodinâmicas do sistema por meio das equações (4.1) e (4.2), de tal maneira que se tivermos a equivalência de macroestados temos também uma equivalência termodinâmica. Por fim, também investigamos se existe alguma evidência de equivalência das distribuições de probabilidade,

o que quer dizer que, embora o as distribuições no ensemble canônico e no grande canônico são definidos sobre conjuntos diferentes, existe uma espécie de convergência em que a distribuição de probabilidade grande canônica tende à distribuição de probabilidade canônica [37].

Como vamos comparar diferentes tamanhos de rede, se faz conveniente uma descrição em termos de densidades, logo vamos denotar a distribuição de probabilidade $\tilde{P}_N$ também como $\tilde{P}(\rho)$, em que $\rho = N/L^2$. Faremos o mesmo para todas as funções de N . Para uma rede de tamanho finito, ρ é uma variável aleatória discreta, em que a diferença entre dois valores sucessivos de densidade é igual $1/L^2$. Essa diferença vai a zero quando $L \rightarrow \infty$ e ρ passa ser uma variável contínua, e a distribuição de probabilidade $\tilde{P}(\rho)$ passa a ser uma densidade de probabilidade $\tilde{\mathcal{P}}(\rho)$. No LT, a probabilidade grande canônica $\tilde{p}_{gc}(\mathcal{C})$ de encontrar o sistema em uma configuração $\mathcal{C}$ é dada por

$$\tilde{p}_{gc}(\mathcal{C}) = \tilde{p}_{\mathcal{C}|\rho(\mathcal{C})}\tilde{\mathcal{P}}(\rho) \quad (4.3)$$

em que $\rho(\mathcal{C})$ é a densidade de partículas da configuração $\mathcal{C}$. Uma condição suficiente para que haja equivalência de distribuições é que no limite termodinâmico a densidade de probabilidade sobre ρ seja uma distribuição delta de Dirac $\tilde{\mathcal{P}}(\rho) = \delta(\rho - \langle \rho \rangle)$. Caso a densidade de probabilidade tenha essa forma, e se houver a equivalência de macroestados, também temos uma equivalência de distribuições.

Em alguns trabalhos da literatura, os autores assumem que, no limite termodinâmico, $\tilde{\mathcal{P}}(\rho)$ é descrita por uma função de grandes desvios, isso quer dizer que $\tilde{\mathcal{P}}(\rho) \asymp \exp[-VI(\rho)]$, onde V é o volume. Aqui o símbolo $\asymp$ significa que quando $V \rightarrow \infty$, a parte exponencial domina $\tilde{\mathcal{P}}(\rho)$ [22]. Mais formalmente, isso quer dizer que

$$I(\rho) = \lim_{V \rightarrow \infty} -\frac{1}{V} \ln \tilde{\mathcal{P}}(\rho) \quad (4.4)$$

Isto implica que o conhecimento de $I(\rho)$ nos permite conhecer a distribuição de probabilidade no LT. A satisfação dessa condição suficiente implicaria na existência de uma função de grandes desvios para a densidade de probabilidade sobre a densidade.

A equivalência de ensembles para o NNE pode ser demonstrada a partir de propriedades de funções que aparecem quando escrevemos expressões para $\tilde{P}_N$. Propriedades estas que são semelhantes à exigência que a função entropia deve ser côncava no equilíbrio. Nas próximas seções, discutiremos como isso pode ser feito, e forneceremos evidências numéricas de que essas condições são satisfeitas.

4.1 Reservatório e a distribuição de probabilidade estacionária $\tilde{P}_N$

Vamos considerar um reservatório $\mathcal{R}$ com potencial químico adimensional μ^* em contato com o gás de rede NNE, $\mathcal{S}$. $\mathcal{R}$ interage com $\mathcal{S}$ inserindo ou retirando uma partícula

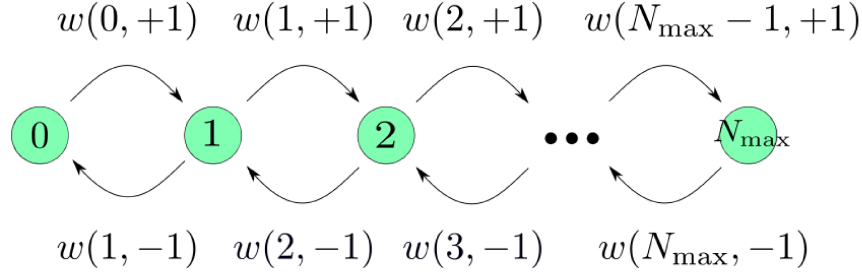


Figura 17 – Processo estocástico definido para a variável aleatória N , o número de partículas em $\mathcal{S}$. Cada círculo representa um estado de N . As taxas de transição são denotadas por $w(N, \Delta N)$. Para transições de inserção, $\Delta N = +1$ e para as de remoção $\Delta N = -1$. Não é possível remover partículas de $\mathcal{S}$ quando $N = 0$ e tampouco é possível inserir partículas quando $N = N_{\max}$.

por vez. Assim, $\Delta N = \pm 1$ e a equação (2.15) fica

$$\frac{dP_N(t)}{dt} = \sum_{\Delta N = \pm 1} [w(N', \Delta N)P_{N'}(t) - w(N, \Delta N)P_N(t)] \quad (4.5)$$

em que $N' = N - \Delta N$. Expandindo a Eq. (4.5), alcançamos

$$\frac{dP_N(t)}{dt} = w(N+1, -1)P_{N+1}(t) + w(N-1, +1)P_{N-1}(t) - (w(N, -1) + w(N, +1))P_N(t) \quad (4.6)$$

O processo estocástico definido pela Eq. (4.6) é um processo com barreiras refletoras em $N = 0$ e $N = N_{\max}$, como ilustrado na Figura 17. No estado estacionário $P_N(t) \rightarrow \tilde{P}_N$ e $d\tilde{P}_N/dt = 0$. Quando $N = 0$, não é possível retirar partículas da rede, então $w(0, -1) = 0$. Uma vez que não existe o estado $N = -1$, então $\tilde{P}_{-1} = 0$ e $w(-1, 1) = 0$. Podemos escrever então

$$\tilde{P}_0 w(0, 1) = \tilde{P}_1 w(1, -1) \quad (4.7)$$

e como consequência,

$$\tilde{P}_{N-1} w(N-1, 1) = \tilde{P}_N w(N, -1). \quad (4.8)$$

Seguindo a discussão da seção 2.2.3.1, a taxa de inserção de uma partícula é dada por

$$w(N, 1) = \epsilon z \tilde{\rho}_{\text{op}}(N) \quad (4.9)$$

com $z \equiv e^{\mu^*}$ e a taxa de remoção de uma partícula é

$$w(N, -1) = \epsilon \rho \quad (4.10)$$

Ainda, podemos escrever a $\tilde{P}_N$ como

$$\tilde{P}_N = \frac{W_N}{\Xi(z)} \quad (4.11)$$

em que W_N é um peso associado ao estado N e $\Xi(z) = \sum_{N=0}^{N_{\max}} W_N$. Assim, a relação (4.8) fica

$$W_{N-1} z \tilde{\rho}_{\text{op}}(N-1) = W_N \rho \quad (4.12)$$

Podemos escrever

$$W_N = z \frac{\tilde{N}_{\text{op}}(N-1)}{N} W_{N-1} \quad (4.13)$$

e considerando $W_0 = 1$, temos

$$W_N = z^N \frac{\Psi(N, D)}{N!} \quad (4.14)$$

em que $\Psi(N, D) \equiv \prod_{i=0}^{N-1} \tilde{N}_{\text{op}}(i)$ (a dependência em D está nas médias estacionárias $\tilde{N}_{\text{op}}(i)$). Podemos então escrever as seguintes relações:

$$\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu^*} = \langle N \rangle \quad (4.15)$$

$$\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu^*} = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \quad (4.16)$$

É notável a semelhança das relações encontradas com as já conhecidas para o equilíbrio. Isso se deve ao fato de que o contato de $\mathcal{S}$ com $\mathcal{R}$ é modelado com taxas de troca que satisfazem o balanço detalhado, em conjunto com a existência de barreiras refletoras em $N = 0$ e em $N = N_{\text{max}}$ e, conseqüentemente, a possibilidade da construção da solução estacionária para $\tilde{P}_N$ a partir da equação (4.8) garantem que a solução estacionária fora do equilíbrio tenha a mesma forma da do ensemble grande canônico de equilíbrio. Contudo, é importante notar que $\Psi(N, D)$ (e logo $\Xi = \Xi(z, D)$), dependem de D e portanto as distribuições de probabilidades são distintas daquela de equilíbrio quando $D > 0$.

4.2 A função $\Xi(z, D)$ no limite termodinâmico e as condições para equivalência de ensembles

A função $\Xi(z, D)$ pode ser escrita como,

$$\Xi(z, D) = \sum_{N=0}^{N_{\text{max}}} W_N(z, D) = \sum_{N=0}^{N_{\text{max}}} z^N \Lambda(N, D) \quad (4.17)$$

em que $\Lambda(N, D) \equiv \Psi(N, D)/N!$. No limite termodinâmico, $L \rightarrow \infty$ com $\rho = N/L^d$ constante. Assim, vamos escrever as funções em termos da densidade. Seja $N = L^d \rho$, $\tilde{N}_{\text{op}}(N) = \tilde{\rho}_{\text{op}}(\rho) L^d$. Então, podemos escrever

$$\Xi(z, D) = \int d\rho \exp \left[L^d (\mu^* \rho + \lambda(\rho, D)) \right] \quad (4.18)$$

onde definimos

$$\lambda(\rho, D) \equiv \frac{1}{L^d} \ln \Lambda(L^d \rho, D). \quad (4.19)$$

Para termos equivalência de ensembles é necessário que $W_N(z, D)$ tenha um único máximo quando $L \rightarrow \infty$. Assim, tomando o logaritmo de $W_N(z, D)$

$$\ln W_N(z) = N \ln z - \ln N! + \ln \Psi \quad (4.20)$$

e usando a aproximação de Stirling $\ln N! \approx N \ln N - N$,

$$\begin{aligned} \ln N! &= \rho L^d \ln(\rho L^d) - \rho L^d + \mathcal{O}(\ln L^d) \\ &= L^d[\rho \ln \rho - \rho] + \mathcal{O}(\ln L^d). \end{aligned} \quad (4.21)$$

Escrevemos então,

$$\ln W_N(z, D) \cong \rho L^d \ln z + L^d \int_0^\rho \ln \tilde{\rho}_{\text{op}}(\rho') d\rho' - L^d[\rho \ln \rho - \rho] \quad (4.22)$$

Maximizando $\ln W_N(z)$ em ρ

$$\frac{d}{d\rho} \frac{\ln W_N(z)}{L^d} = \mu^* + \ln \tilde{\rho}_{\text{op}}(\rho) - \ln \rho = 0 \quad (4.23)$$

que nos leva a já conhecida equação para $\mu^* = \ln[\rho/\tilde{\rho}_{\text{op}}(\rho)]$. Inspeccionando a equação (4.18), vemos que maximizar o integrando é o mesmo que maximizar $\mu^* \rho + \lambda(\rho)$, ou seja

$$\frac{\partial \lambda(\rho)}{\partial \rho} = -\mu^*. \quad (4.24)$$

A condição para que exista uma única solução para (4.24) é que $\lambda(\rho)$ deve ser concava, ou seja $\partial^2 \lambda(\rho)/\partial \rho^2 \leq 0$. Sendo

$$\frac{\partial^2 \lambda(\rho)}{\partial \rho^2} = -\frac{\partial \mu^*}{\partial \rho} = -\frac{1}{\rho} + \frac{1}{\tilde{\rho}_{\text{op}}(\rho)} \frac{\partial \tilde{\rho}_{\text{op}}(\rho)}{\partial \rho} \quad (4.25)$$

e consequentemente podemos encontrar uma condição sobre $\tilde{\rho}_{\text{op}}(\rho)$ para garantir a concavidade de $\lambda(\rho)$, condição esta dada por

$$\frac{\partial \tilde{\rho}_{\text{op}}(\rho)}{\partial \rho} \leq \frac{\tilde{\rho}_{\text{op}}(\rho)}{\rho} \quad (4.26)$$

O lado direito da equação (4.26) é sempre não negativo e mostraremos, mais adiante, evidências numéricas que o lado esquerdo é sempre menor que zero.

4.3 Metodologia

Estudamos o NNE em redes bidimensionais por meio de simulações de Monte Carlo. Um passo de Monte Carlo para uma rede com N partículas consiste em N tentativas de saltos. Usamos 10^5 passos de Monte Carlo para o sistema relaxar para o estado estacionário e 10^6 passos de Monte Carlo para estudar suas propriedades estacionárias e 50 repetições para cada conjunto de parâmetros (L, N, D) .

Uma breve inspeção da equação (4.14) mostra que para obter a distribuição $\tilde{P}_N$ é necessário obter a quantidade $\tilde{N}_{\text{op}}$ para todos os valores possíveis de N , que vai de 0 até N_{max} . Para isso, realizamos simulações de Monte Carlo para todas as densidades possíveis para $L = 10, 20$ e 28.

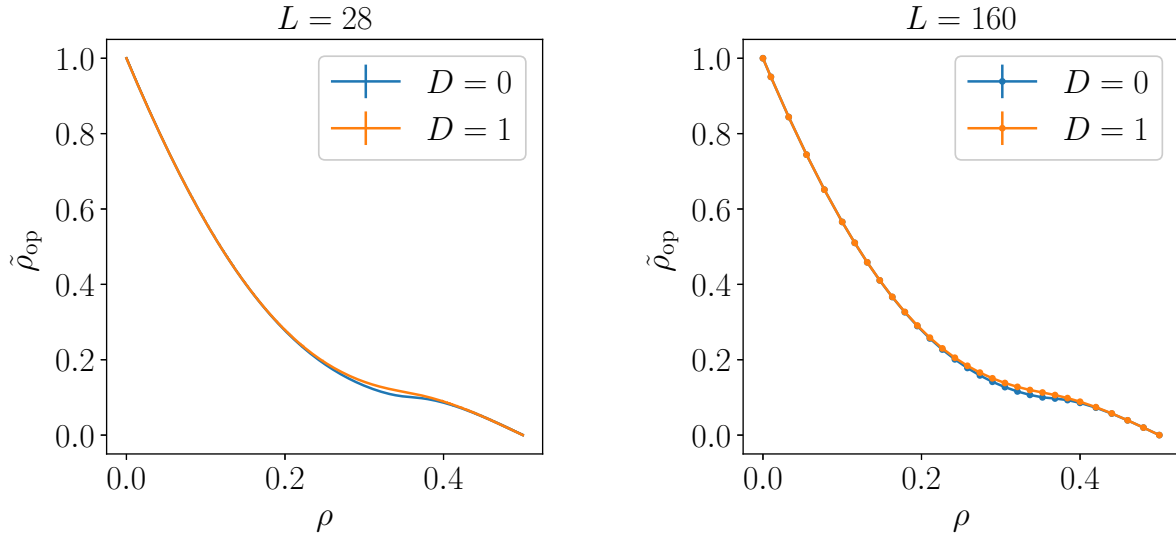


Figura 18 – Densidades de sítios abertos $\tilde{\rho}_{\text{op}}$ determinada por simulação de Monte Carlo. As barras de erro são menores que a espessura das linhas. No gráfico para $L = 160$, as densidades estudadas foram marcadas com pontos.

Embora para estes tamanhos de rede já seja possível observar algumas propriedades do NNE, eles ainda são pequenos para tirar conclusões no limite termodinâmico. Uma dificuldade importante é que o número de densidades possíveis cresce quadraticamente com o tamanho da rede L . Para estudar sistemas maiores, tiramos proveito da continuidade da função $\tilde{\rho}_{\text{op}}(\rho)$. Fizemos simulações de Monte Carlo para $L = 56, 64, 96, 128, 160$ para 30 valores de densidades diferentes. A Figura 18 mostra a densidade estacionária de sítios abertos em função da densidade de partículas computadas nas simulações de redes de tamanho $L = 28$ (à esquerda) e $L = 160$, em que a linha azul é para $D = 0$ e a linha laranja é para $D = 1$. Para $L = 160$, marcamos as densidades estudadas com pontos; as barras de erro são menores que estes pontos. Para $L = 28$, como há uma grande quantidade de pontos, não os marcamos. Ainda assim, as barras de erros são menores que a espessura das linhas. De fato é possível perceber a continuidade das curvas e a semelhança entre elas.

Devido a continuidade de $\tilde{\rho}_{\text{op}}(\rho)$ usamos um polinômio para estimar os valores de $\tilde{\rho}_{\text{op}}(\rho)$ para as densidades não simuladas quando $L > 28$. A maior dificuldade deste método, é que não conseguimos controlar os erros diretamente. No Apêndice A, discutimos como realizamos o tratamento de erros para este método.

4.4 Resultados

4.4.1 Equivalência de Macroestados

Testamos a equivalência de macroestados. Para isto, procedemos assim: no ensemble canônico, computamos o valor de μ^* para diferentes valores de ρ e D pelo método da coexistência virtual usando a equação (4.1). Em seguida, colocamos o sistema em contato real com um reservatório com o mesmo valor de μ^* , computamos sua distribuição de probabilidade e então calculamos $\langle \rho \rangle$ e em seguida verificamos as relações

$$\rho \stackrel{?}{=} \langle \rho \rangle \quad (4.27)$$

$$\tilde{\rho}_{\text{op}}(\rho) \stackrel{?}{=} \langle \tilde{\rho}_{\text{op}}(\rho) \rangle \quad (4.28)$$

$$\tilde{\rho}^{(2)}(\rho) \stackrel{?}{=} \langle \tilde{\rho}^{(2)}(\rho) \rangle \quad (4.29)$$

$$\tilde{\rho}_{\text{op}}^{(2)}(\rho) \stackrel{?}{=} \langle \tilde{\rho}_{\text{op}}^{(2)}(\rho) \rangle. \quad (4.30)$$

Aqui, introduzimos duas quantidades: a densidade de pares de sítios segundos vizinhos ocupados $\rho^{(2)}(\mathcal{C}) \equiv \mathcal{N}^{(2)}(\mathcal{C})/2L^2$ em que $\mathcal{N}^{(2)}(\mathcal{C})$ é o número destes pares na configuração $\mathcal{C}$; e a densidade de pares de sítios segundos vizinhos abertos $\rho_{\text{op}}^{(2)}(\mathcal{C}) \equiv \mathcal{N}_{\text{op}}^{(2)}(\mathcal{C})/2L^2$ em que $\mathcal{N}_{\text{op}}^{(2)}(\mathcal{C})$ é o número destes pares na configuração $\mathcal{C}$ ¹.

A Figura 19 mostra os resultados obtidos para a diferença entre as médias das quantidades computadas nos dois ensembles para o equilíbrio ($D = 0$) para os tamanhos de rede $L = 10, 20, 28, 56, 64, 96, 128, 160$. Como esperado para o equilíbrio, a diferença entre as mesmas quantidades calculadas nos dois ensembles caem rapidamente à medida que L cresce. A Figura 20 mostra o resultado para $D = 1$ e apresenta um comportamento semelhante. Nas duas figuras, as barras de erros são menores que 10^{-4} e mal podem ser vistas na escala dos gráficos.

Definimos a quantidade $\Delta\rho \equiv \max(\langle \rho \rangle - \rho) - \min(\langle \rho \rangle - \rho)$ e analogamente para as outras quantidades. A Figura 21 mostra os valores destas quantidades em função de $1/L$, para $L = 56, 64, 96, 128, 160$. Os círculos azuis são referentes ao equilíbrio ($D = 0$), enquanto que as estrelas verdes dizem respeito a situação fora do equilíbrio ($D = 1$). As retas azuis (verdes) são ajustes lineares relativo aos dados de $D = 0$ ($D = 1$). A tendência do decaimento é perceptível para todas as quantidades estudadas dentro e fora do equilíbrio. Estes resultados indicam que quando $L \rightarrow \infty$, $\langle \rho \rangle = \rho$ e todas as relações (4.28)-(4.30) são satisfeitas no LT.

4.4.2 Concavidade da função $\lambda(\rho, D)$

Usando os dados da simulação, computamos a função $\lambda(\rho, D)$ (equação (4.19)). A Figura 22 mostra o comportamento desta função. A esquerda da figura temos $\lambda(\rho, D)$

¹ As quantidades introduzidas neste parágrafo terão importância no Capítulo 5 onde discutiremos a propriedade de independência de reservatórios.

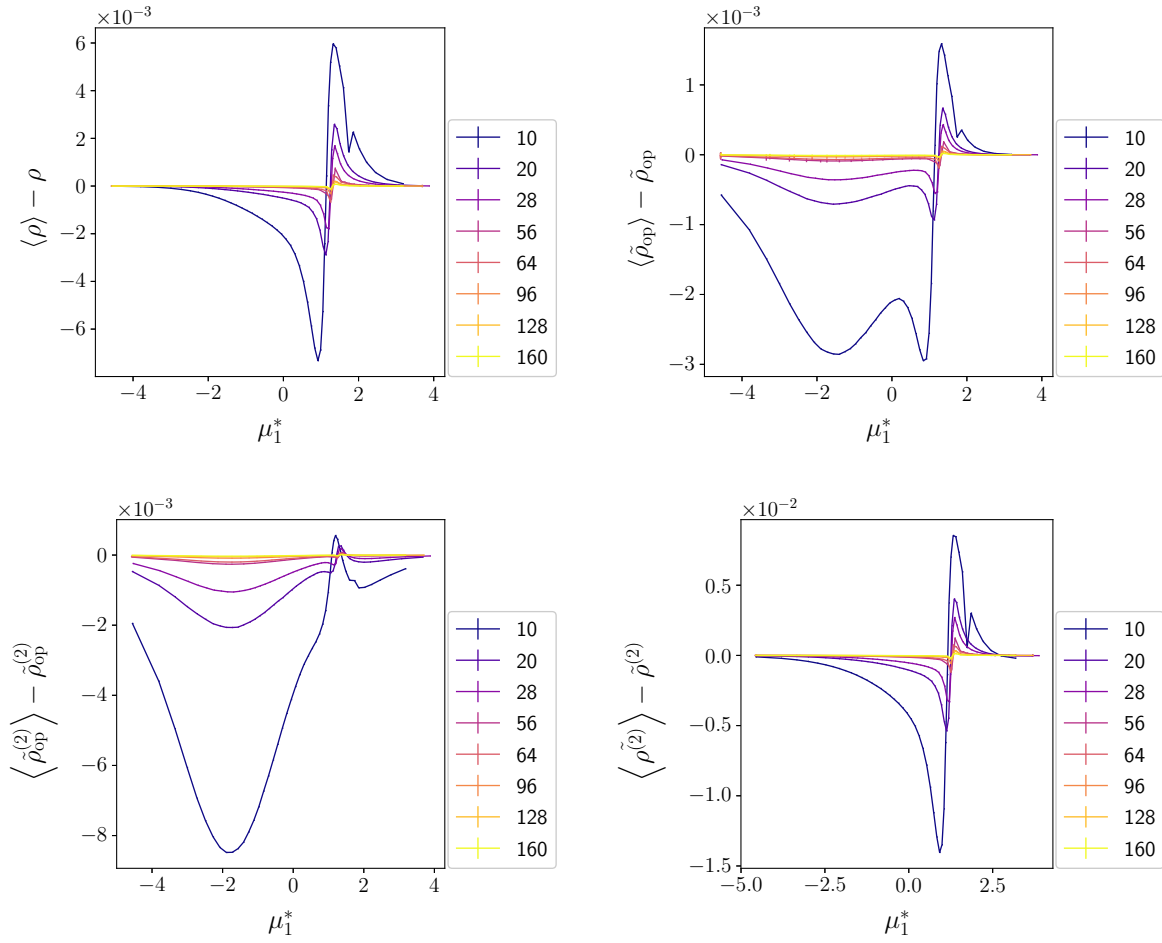


Figura 19 – Diferenças calculadas entre as médias macroscópicas no ensemble grande canônico e no ensemble canônico para $D = 0$. As diferentes cores são para distintos tamanhos de rede. As barras de erros são menores que 10^{-4} . As diferenças entre as mesmas quantidades calculadas no ensemble canônico e grande canônico diminuem à medida que L aumenta.

para $L = 160$ e a linha contínua (azul) é para o equilíbrio ($D = 0$) e a linha tracejada (laranja) é para $D = 1$. Nas duas situações a concavidade da função $\lambda(\rho, D)$ é notável. No gráfico da direita, temos o comportamento de $\lambda(\rho, D = 1)$ para diferentes tamanhos de rede. A função $\lambda(\rho, D)$ vai convergindo à medida que L cresce. Embora não demonstramos formalmente, podemos observar nos resultados das simulações que o lado esquerdo da equação (4.26) em geral é negativo, o que significa que a densidade média de sítios abertos diminui à medida que ρ aumenta, o que pode ser observado na Figura 18. A Figura 23 mostra a derivada de $\tilde{\rho}_{\text{op}}(\rho)$ tomada por diferenças finitas para $L = 160$. A linha azul é para $D = 0$ e a linha tracejada laranja é para $D = 1$. Podemos notar que a derivada $\partial \tilde{\rho}_{\text{op}}(\rho) / \partial \rho < 0$. Cabe ainda ressaltar que, o valor máximo da derivada, tanto no equilíbrio como fora dele, não variam significativamente com os tamanhos da rede. Assim, as evidências numéricas sustentam a concavidade da função $\lambda(\rho, D)$ e consequentemente a equivalência de ensembles.

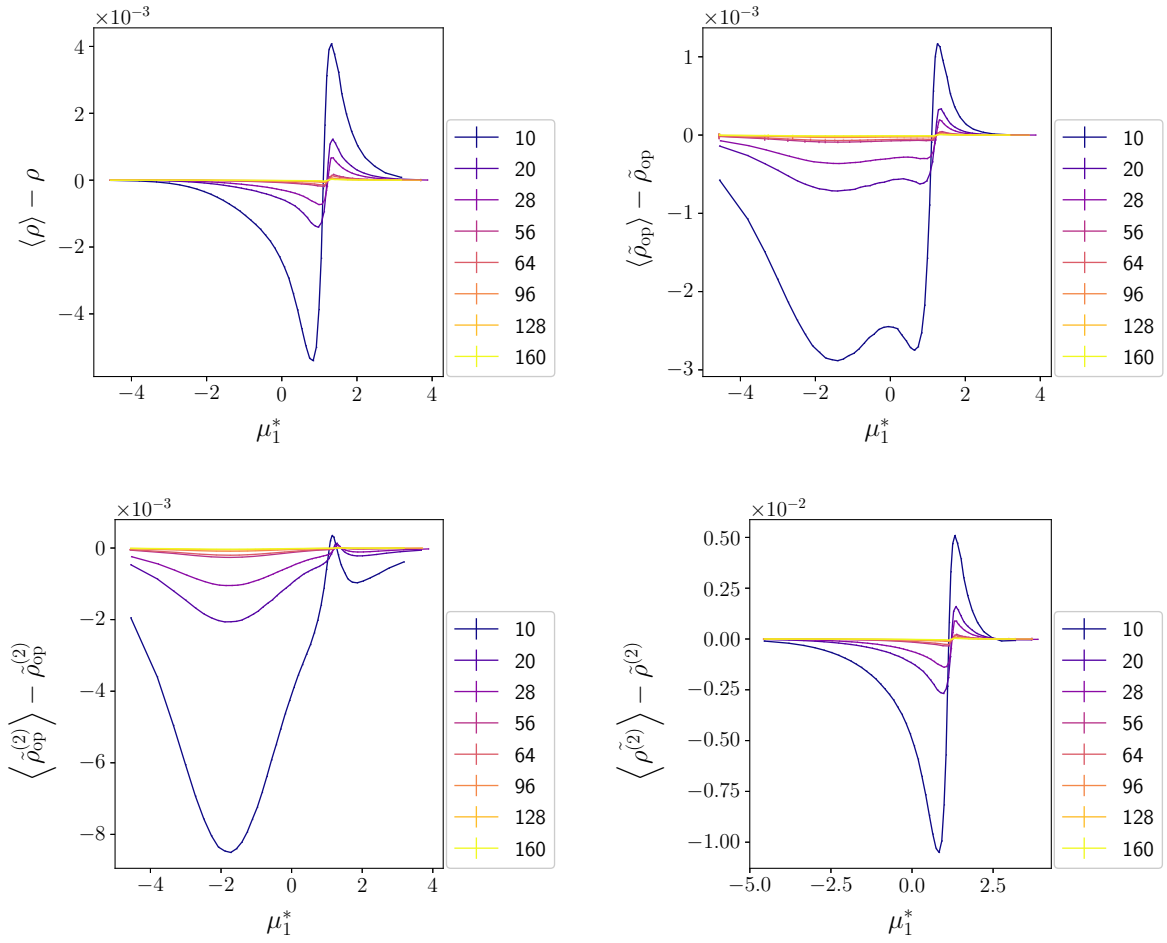


Figura 20 – Diferenças calculadas entre as médias macroscópicas no ensemble grande canônico e no ensemble canônico para $D = 1$. As diferentes cores são para distintos tamanhos de rede. Mesmo fora do equilíbrio, as diferenças entre as mesmas quantidades calculadas no ensemble canônico e grande canônico diminuem à medida que L aumenta.

4.4.3 Função de grandes desvios

Verificamos o comportamento da densidade de probabilidade $\tilde{\mathcal{P}}(\rho)$, quando $L \rightarrow \infty$. Para aproximar a densidade de probabilidade, procedemos da seguinte maneira. Para um tamanho de rede L , o número máximo de partículas que se pode colocar na rede é $N_{\text{max}} = L^2/2$ (para L par), sendo $N_{\text{max}} + 1$ o número de valores de densidades possíveis. Definiremos $\delta\rho$ como

$$\delta\rho \equiv \frac{\rho_{\text{max}} - \rho_{\text{min}}}{N_{\text{max}} + 1} = \frac{0,5}{N_{\text{max}} + 1} \quad (4.31)$$

e escreveremos $\tilde{\mathcal{P}}(\rho)$ como

$$\tilde{\mathcal{P}}(\rho) = \frac{\tilde{P}(\rho)}{\delta\rho}. \quad (4.32)$$

A Figura 24 tem dois gráficos, o da esquerda exibe densidade de probabilidade sobre a densidade de partículas ρ com $\mu^* = 1,15$ para $L = 10, 20, 28, 56, 64, 96, 128, 160$.

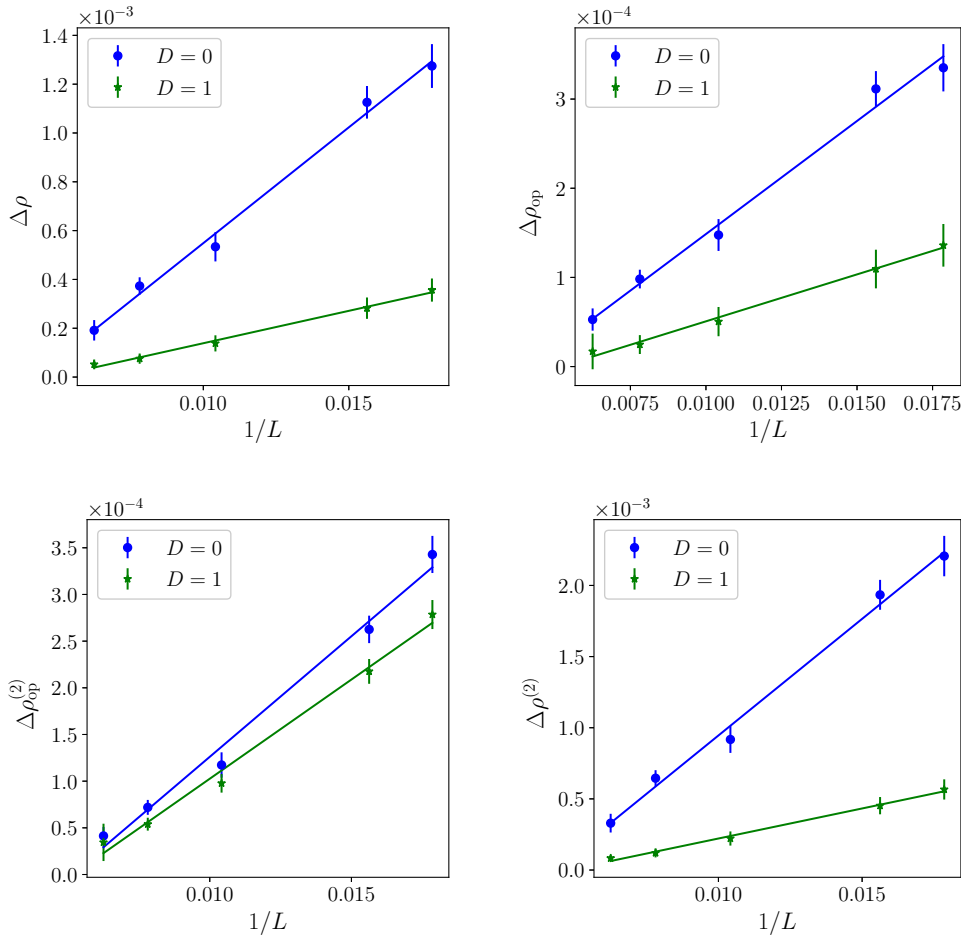


Figura 21 – Gráficos de $\Delta\rho$, $\Delta\rho_{\text{op}}$, $\Delta\rho_{\text{op}}^{(2)}$, $\Delta\rho^{(2)}$ por $1/L$, para $L = 56, 64, 96, 128, 160$. Aqui $\Delta\rho \equiv \max(\langle\rho\rangle - \rho) - \min(\langle\rho\rangle - \rho)$ e $\Delta\rho_{\text{op}}$, $\Delta\rho_{\text{op}}^{(2)}$, $\Delta\rho^{(2)}$ são definidas analogamente. Os círculos azuis são para $D = 0$ e as estrelas verdes são para $D = 1$. As linhas contínuas são ajustes lineares. As diferenças caem à medida que L cresce.

O gráfico da direita, mostra a respectiva aproximação do função de grandes desvios $I(\rho) = -\ln \tilde{\mathcal{P}}(\rho)/L^2$. Ambos são para $D = 1$. A densidade de probabilidade se acumula cada vez mais em torno de $\langle\rho\rangle$ à medida que L cresce, ficando mais pronunciada neste valor. Esta é outra evidência de que existe equivalência de ensemble, pois sugere que $\tilde{\mathcal{P}} \rightarrow \delta(\rho - \langle\rho\rangle)$ quando $L \rightarrow \infty$. O gráfico da direita mostra o comportamento da função $I(\rho)$, ela é convexa e tem o mínimo no máximo da densidade de probabilidade. À medida que L cresce, o valor de I mínimo vai se aproximando de zero, que é o comportamento que se espera para uma função de grandes desvios.

Seja ρ^* o valor de ρ que maximiza $\tilde{\mathcal{P}}(\rho)$. Definimos duas quantidades: $\hat{\rho} \equiv L(\rho - \rho^*)$ e $\hat{Q} \equiv L^{-1}\tilde{\mathcal{P}}(\rho)$. A Figura 25 mostra a quantidade $\hat{Q}$ em função de $\hat{\rho}$ para $L = 28, 56, 64, 96, 128, 160$ e é possível observar o colapso das curvas. Este comportamento é reproduzido para distintos valores de μ^* e D . Note que $\max(\hat{Q}) \rightarrow \text{constante}$, indicando

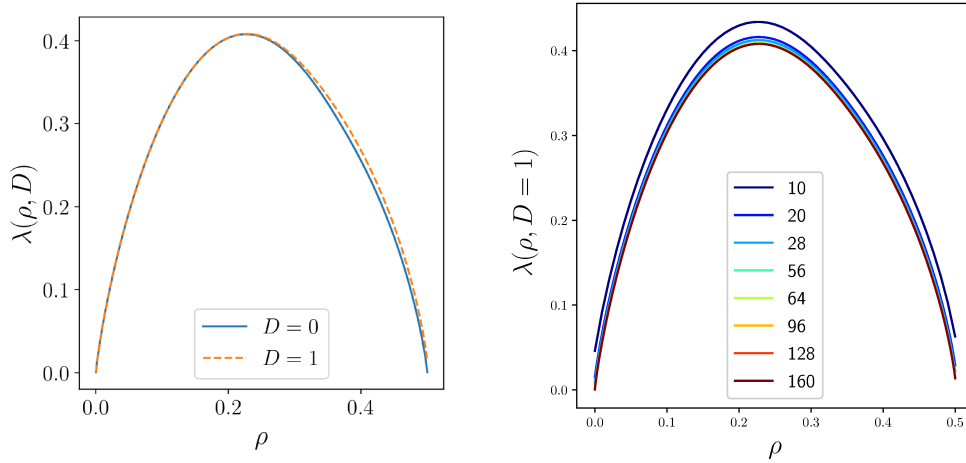


Figura 22 – À esquerda, o gráfico da função $\lambda(\rho, D)$ (equação (4.19)) para $L = 160$, linha contínua (azul) é para o equilíbrio ($D = 0$) e a linha tracejada laranja é para $D = 1$. As barras de erros são menores que a espessura da linha. À direita, $\lambda(\rho, D = 1)$ para diferentes tamanhos de rede (L).

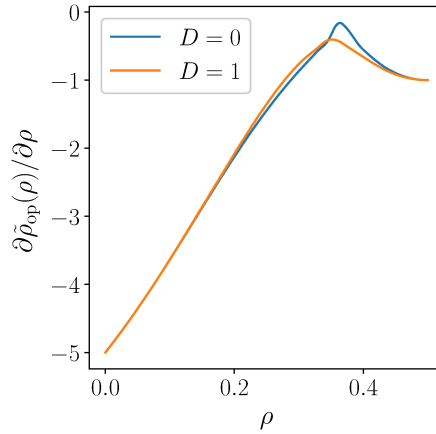


Figura 23 – Taxa de variação de $\tilde{\rho}_{\text{op}}(\rho)$ por ρ . A linha azul é para $D = 0$ equilíbrio e a linha laranja é para $D = 1$. A taxa de variação é sempre negativa, o que leva à satisfação da desigualdade (4.26).

que $\max(\tilde{\mathcal{P}}(\rho)) \rightarrow \infty$. O fato de $\hat{Q}(\hat{\rho})$ estar centrada em 0 é uma evidência de que $\langle \rho \rangle = \rho^*$.

4.5 Conclusão

Neste Capítulo, estudamos a equivalência da descrição do gás de rede NNE no ensemble canônico (com densidade fixa) e no ensemble grande canônico, em que o sistema está em contato com um reservatório de partículas com um valor bem definido de potencial químico adimensional μ^* e o número de partículas pode flutuar. Testamos como as médias estacionárias de quantidades macroscópicas de interesse como a densidade ρ , a densidade

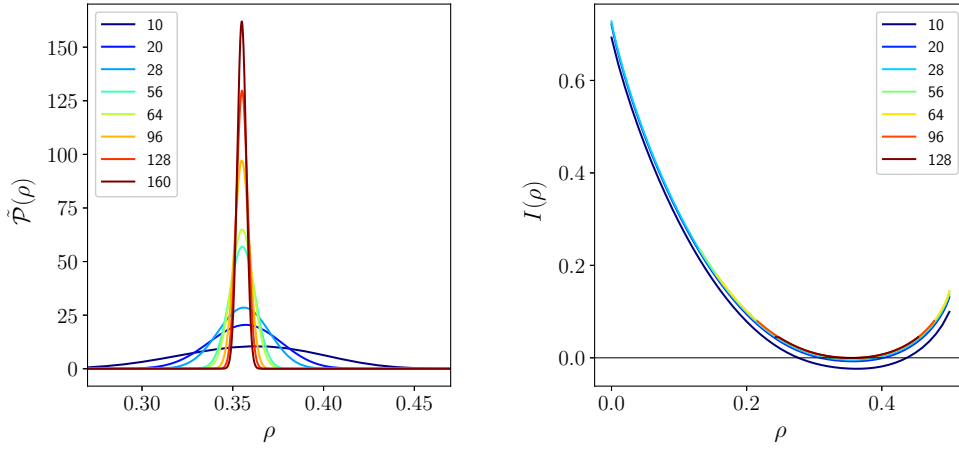


Figura 24 – Comportamento da densidade de probabilidade $\tilde{\mathcal{P}}(\rho)$ e função de grandes desvios $I(\rho)$ para $L = 10, 20, 28, 56, 64, 96, 128, 160$, $\mu^* = 1,15$ e $D = 1$.

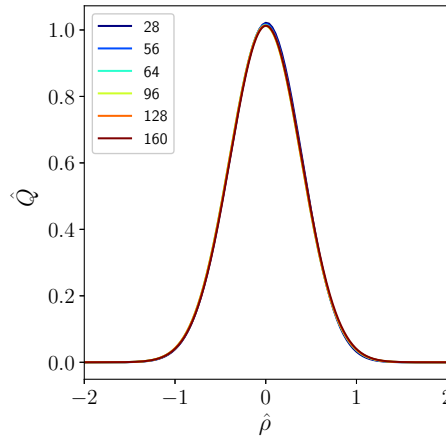


Figura 25 – Função $\hat{Q}$ versus $\hat{\rho}$ em que $\hat{Q} \equiv L^{-1}\tilde{\mathcal{P}}(\rho)$ e $\hat{\rho} \equiv L(\rho - \rho^*)$. Valores calculados quando $\mu^* = 1,15$. Note o colapso quase perfeito das curvas para seis tamanhos de rede distintos.

de sítios abertos $\tilde{\rho}_{\text{op}}$, a densidades de pares de segundos vizinhos abertos $\tilde{\rho}_{\text{op}}^{(2)}$ e a densidade de pares de sítios vizinhos ocupados $\tilde{\rho}^{(2)}$ diferem nos dois ensembles, e mostramos que, tanto no equilíbrio como fora dele, existe uma tendência clara de decaimento entre as médias estacionárias tomadas nos dois ensembles. Estes resultados são evidências de que existe equivalência na descrição dos macroestados nos dois ensembles. Este fato nos dá elementos para explicar porque o método de coexistência virtual funciona de maneira consistente e justifica o seu uso como uma boa definição de parâmetros intensivos fora do equilíbrio. Como μ^* é o único parâmetro intensivo termodinâmico para o gás de rede NNE, a equivalência de macroestados leva a uma igualdade entre as equações (4.1) e (4.2) no limite termodinâmico, implicando também uma equivalência termodinâmica.

Além disso, estudamos o comportamento da distribuição de probabilidade estacioná-

ria sobre o número de partículas $\tilde{P}_N$. Devido à maneira como a troca de partículas é realizada com o reservatório (uma por vez), às taxas de troca satisfazerem o balanço detalhado, e ao fato de ser um processo estocástico com barreiras refletoras em $N = 0$ e $N = N_{\max}$, as expressões encontradas para $\tilde{P}_N$ são muito semelhantes com as do ensemble grande canônico no equilíbrio, embora agora ela é também uma função de D . Consequentemente, podemos escrever as relações (4.15) e (4.16). Mostramos ainda que a equivalência de ensembles está condicionada pela concavidade da função $\lambda(\rho, D)$ (equação (4.19)) que implica em uma condição sobre a função $\tilde{\rho}_{\text{op}}(\rho)$ (desigualdade (4.26)). Fornecemos evidências numéricas que sustentam a concavidade de $\lambda(\rho, D)$ e a satisfação da desigualdade (4.26).

Por fim, mostramos que ao aproximar as densidades de probabilidade $\tilde{\mathcal{P}}(\rho)$ a partir das distribuições $\tilde{P}(\rho)$, reproduzimos o comportamento esperado de quando $\tilde{\mathcal{P}}(\rho) \asymp e^{-L^2 I(\rho)}$. Isso implica que quando $L \rightarrow \infty$, $\tilde{\mathcal{P}}(\rho) \rightarrow \delta(\rho - \langle \rho \rangle)$ no equilíbrio e fora dele. A distribuição de probabilidade no ensemble canônico e no ensemble grande canônico são definidas sobre conjuntos diferentes. A primeira é definida sobre todas as configurações do NNE dado um número de partículas fixo enquanto a outra é definida sobre todas as configurações possíveis com todos os números de partículas. Como vimos, o fato de $\tilde{\mathcal{P}}$ no LT ir para uma função delta faz com que um subconjunto de configurações, aquelas restritas à densidade $\langle \rho \rangle$, seja selecionado como efetivamente possíveis, e todas as outras densidades tem probabilidade zero. Outra consequência da distribuição delta é que para qualquer função $F(\rho)$, temos que $\langle F(\rho) \rangle = F(\langle \rho \rangle)$. Usando o fato de que os estados macroscópicos são equivalentes no LT, podemos concluir que também vale a equivalência das distribuições de probabilidade, gerando as mesmas descrições nos dois ensembles.

Em um trabalho futuro, pretendemos conduzir a investigação desta equivalência para outros modelos como o gás de rede KLS.

5 Independência de Reservatórios

5.1 Introdução

Na termodinâmica de equilíbrio os parâmetros intensivos são funções das variáveis físicas macroscópicas do problema chamadas equações de estado [1]. Eles possuem uma propriedade muito importante para a construção de toda teoria: **as equações de estado que descrevem o sistema isoladamente são iguais àquelas que os descrevem quando em contato um com outro**. Assim, no contexto do equilíbrio, quando vamos descrever um sistema físico em contato com um reservatório, o único que é necessário é especificar os valores dos parâmetros intensivos, sem necessariamente especificar como o reservatório interage com o sistema. A esta propriedade chamamos *independência de reservatórios*.

De uma maneira geral, sabemos que a consistência da TEE depende de como o contato é realizado. Como discutido no Capítulo 2, já é conhecido que se as taxas de troca forem taxas de Metropolis aparecem inconsistências na TEE, uma vez que estas não satisfazem a condição de fatorabilidade de Guioth e Bertin. Também já é sabido, que a escolha da família de taxas, mesmo que elas satisfaçam o critério de fatorabilidade de Guioth e Bertin, levam a diferentes valores de parâmetros intensivos [21].

Neste capítulo discutimos a independência de reservatórios em contato com o gás de rede NNE no contexto de Termodinâmica de Estados Estacionários para uma determinada família de taxas. Definimos dois tipos de reservatórios distintos: $\mathcal{R}_1$ com μ_1^* que troca uma partícula por vez com o sistema e $\mathcal{R}_2$ com μ_2^* que troca duas partículas por vez com o sistema. Para estudarmos esta questão, colocamos $\mathcal{R}_1$ e $\mathcal{R}_2$, ambos com o mesmo valor de μ^* , em contato com o sistema $\mathcal{S}$ e verificamos se o conjunto coexiste quando $\mu_1^* = \mu_2^* = \mu^*$, ou seja, verificamos se existe um fluxo líquido de partículas de um reservatório para o outro. Essa situação corresponderia a que cada reservatório coexiste independentemente com o sistema, e satisfariam o balanço detalhado macroscópico. Contudo, encontramos que fora do equilíbrio nestas circunstâncias a coexistência simultânea de $\mathcal{S}$ com $\mathcal{R}_1$ e $\mathcal{R}_2$ não acontece.

Investigamos então, se alterando o valor de potencial químico de $\mathcal{R}_2$ é possível encontrar um valor de μ_2^* para que $\mathcal{R}_1$ e $\mathcal{R}_2$ coexistam simultaneamente com $\mathcal{S}$. De fato, encontramos que isto é possível e que inclusive a distribuição de probabilidade gerada, quando o ajuste é feito, é sempre igual e independe da frequência com que as trocas acontecem com cada reservatório (o que não acontece de maneira geral). Ainda, devido a propriedade de equivalência de ensembles (Capítulo 4), pudemos usar as relações

alcançadas pelo método da coexistência virtual para entender como que, de uma maneira geral, o esquema de troca altera o valor dos parâmetros intensivos.

5.2 O gás de rede dirigido NNE em contato simultâneo com dois reservatórios

Considere um processo estocástico de um gás de rede NNE em uma rede quadrada de tamanho L , denotado por $\mathcal{S}$, em contato com dois reservatórios distintos $\mathcal{R}_1$ e $\mathcal{R}_2$. $\mathcal{R}_1$, com potencial químico μ_1^* , interage com $\mathcal{S}$ inserindo uma partícula em um sítio aberto, ou removendo-a de um sítio ocupado. Já $\mathcal{R}_2$, com potencial químico μ_2^* , interage inserindo duas partículas em um par de sítios segundos vizinhos que estão abertos ou removendo-as de um par de sítios segundos vizinhos que estão ocupados. Os dois reservatórios são colocados em contato simultaneamente com $\mathcal{S}$ no limite de troca fraca, assim as trocas de partículas com os reservatórios acontecem sempre que $\mathcal{S}$ se encontra em estado estacionário. A Figura 26 mostra um diagrama esquemático da situação física que vamos investigar.

As taxas em que acontecem os eventos de inserção e remoção referente a cada reservatório, respectivamente ε_1 e ε_2 , podem ser diferentes. Note, que se comparadas com as taxas de transições internas do sistema, ε_1 e ε_2 são aproximadamente nulas, entretanto estamos trabalhando em uma escala de tempo relativamente longa em que $\mathcal{S}$ está sempre em estado estacionário. Estas taxas definem escalas de tempo distintas para cada reservatório. Tomando como referência uma unidade de tempo tal que $\varepsilon_2 = 1$ teremos que $\varepsilon_1 = \epsilon$, em que ϵ pode ser interpretada como a razão entre as taxas de interação de $\mathcal{R}_1$ e $\mathcal{R}_2$. Assim que, quando $\epsilon = 1$ os dois reservatórios têm taxas de troca iguais. Se $\epsilon = 0$, apenas $\mathcal{R}_2$ está conectado, e se $\epsilon \rightarrow \infty$, apenas $\mathcal{R}_1$ está conectado.

Um problema relacionado a $\epsilon = 0$ é que o espaço de estados fica dividido em duas regiões inacessíveis uma da outra, uma região com todas as configurações com um número par de partículas e outra com aquelas que têm um número ímpar. Contudo, podemos estudar o limite de valores de $\epsilon \ll 1$.

Como discutido no Capítulo 2, as taxas que descrevem a interação com os reservatórios devem satisfazer o balanço detalhado. Assim que, seja $\mathcal{C}$ uma configuração com N partículas, e $\mathcal{C}'$ uma com $N + \Delta N$ partículas, temos

$$\frac{w(\mathcal{C}'|\mathcal{C})}{w(\mathcal{C}|\mathcal{C}')} = e^{\mu_i^* \Delta N} \quad (5.1)$$

e $i = 1, 2$. Consideraremos que $w(\mathcal{C}'|\mathcal{C}) = \varepsilon_i e^{\mu_i^* \Delta N}$ e $w(\mathcal{C}|\mathcal{C}') = \varepsilon_i$.

A equação mestra que governa P_N , a probabilidade de $\mathcal{S}$ ter N partículas, é dada por

$$\frac{dP_N}{dt} = \sum_{\Delta N = \{\pm 1, \pm 2\}} [w(N', \Delta N)P_{N'} - w(N, \Delta N)P_N] \quad (5.2)$$

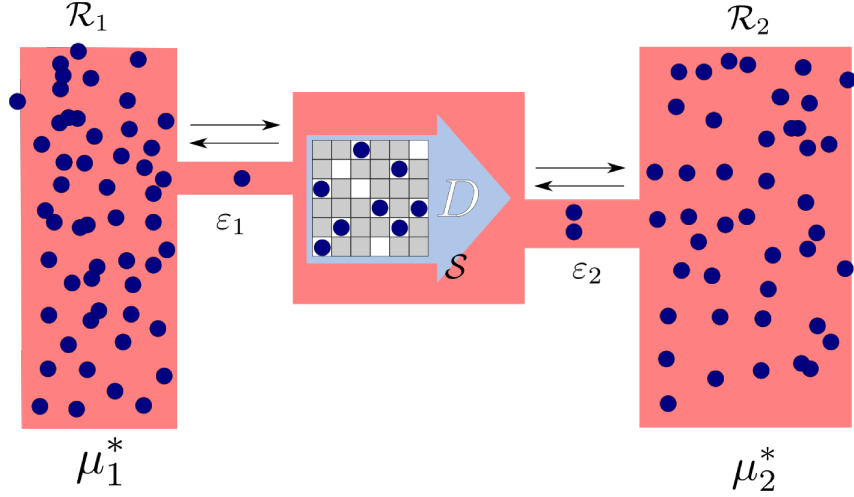


Figura 26 – Diagrama esquemático do problema físico estudado. O reservatório $\mathcal{R}_1$ com potencial químico μ_1^* troca partículas a uma taxa ε_1 com o sistema $\mathcal{S}$, um gás de rede dirigido NNE. Simultaneamente, $\mathcal{R}_2$ com potencial químico μ_2^* troca *pares* de partículas com $\mathcal{S}$ a uma taxa ε_2 . As taxas de troca não são afetadas pelo campo D .

em que $w(N, \Delta N)$ representa a taxa de inserção ou remoção da quantidade ΔN de partículas e $N' = N - \Delta N$. Como já discutido no Capítulo 4, para $\mathcal{R}_1$, temos:

$$w(N, 1) = \epsilon e^{\mu_1^*} \rho_{\text{op}}(N), \text{ e } w(N, -1) = \epsilon \rho. \quad (5.3)$$

Para $\mathcal{R}_2$, $\Delta N = \pm 2$. $\mathcal{R}_2$ interage com $\mathcal{S}$ a taxa unitária. A cada interação dessas, a inserção acontece com probabilidade

$$P_{\text{ins}}^{(2)} = \frac{e^{2\mu_2^*}}{1 + e^{2\mu_2^*}} \quad (5.4)$$

e a remoção com probabilidade $P_{\text{rem}}^{(2)} = 1 - P_{\text{ins}}^{(2)}$. Um entre os $2L^2$ pares de sítios segundos vizinhos é escolhido ao acaso e se ambos forem abertos, temos

$$w(N, 2) = \frac{e^{2\mu_2^*}}{2L^2} \mathcal{N}_{\text{op}}^{(2)}(N) = e^{2\mu_2^*} \tilde{\rho}_{\text{op}}^{(2)}(N), \quad (5.5)$$

e se ambos forem ocupados, temos

$$w(N, -2) = \frac{1}{2L^2} \mathcal{N}^{(2)} = \tilde{\rho}^{(2)}(N). \quad (5.6)$$

A corrente de partículas é determinada pela seguinte expressão:

$$J_N \equiv \frac{dN}{dt} = \sum_{\Delta N} \sum_{N=0}^{N_{\text{max}}} \Delta N w(N, \Delta N) P_N \quad (5.7)$$

em que $N_{\text{max}} = L^2/2$. Logo,

$$J_N(\mu_1^*, \mu_2^*; D) = \sum_{\Delta N} \Delta N \langle w(N, \Delta N) \rangle \quad (5.8)$$

ou seja,

$$J_N(\mu_1^*, \mu_2^*; D) = \epsilon [z_1 \langle \rho_{\text{op}} \rangle - \langle \rho \rangle] + 2 [z_2^2 \langle \rho_{\text{op}}^{(2)} \rangle - \langle \rho^{(2)} \rangle] \quad (5.9)$$

com $z_i \equiv e^{\mu_i^*}$. Chamaremos a corrente devido a $\mathcal{R}_1$ de J_{N_1} e devido a $\mathcal{R}_2$ de J_{N_2} . Portanto,

$$J_N(\mu_1^*, \mu_2^*; D) = J_{N_1} + J_{N_2}. \quad (5.10)$$

Como estamos interessados no estado estacionário, sempre teremos $J_N = 0$ e assim sempre teremos $J_{N_1} = -J_{N_2}$. Um caso especial é $J_{N_1} = J_{N_2} = 0$ e quando isto acontece significa que os dois reservatórios coexistem simultaneamente com $\mathcal{S}$ e o processo satisfaz o balanço detalhado macroscópico [14, 18, 20, 21].

Para construir e resolver a equação (5.2) seguimos os mesmos passos discutidos no Capítulo 4. Porém para o sistema em contato simultâneo com $\mathcal{R}_1$ e $\mathcal{R}_2$, não temos uma expressão explícita para $\tilde{P}_N$ e usamos o método numérico descrito em [36] para obtê-la.

5.3 Resultados $\mu_1^* = \mu_2^*$

Estudamos o caso $\mu_1^* = \mu_2^* = \mu^*$, com diferentes valores de $\epsilon = 0,01, 0,1, 0,5, 1$ e para diferentes valores de μ^* no intervalo de -4 a 2 .

O primeiro resultado a se destacar é a existência de correntes entre os dois reservatórios quando o sistema está fora do equilíbrio. A Figura 27 mostra J_{N_1} em função de μ^* para diferentes valores de D , $L = 28$ (gráfico da esquerda) e $L = 160$. A corrente, tem o seu máximo em torno de $\mu^* \approx 0,9$ e, como era esperado, a corrente cresce quando D cresce. Embora quantitativamente os valores são ligeiramente diferentes para os dois tamanhos de rede, os valores de correntes têm a mesma ordem de grandeza e os comportamentos qualitativos em função de D e μ^* são muito semelhantes. O valor de ϵ altera a intensidade da corrente, mas não o comportamento.

A Figura 28 mostra resultados para as correntes em função do campo D para $\mu^* = 0,9$, ponto de maior intensidades de corrente. A corrente apresenta um crescimento não linear. Como é possível perceber também pelos gráficos da Figura 27, há alguns valores de μ^* em que o sentido da corrente é invertido. De uma maneira geral, quando $|D| > 0$ existe uma corrente de partículas de um reservatório para outro, exceto para algumas combinações bem específicas de valores μ^* , D e ϵ . Assim, encontramos um resultado notável e inesperado: *fora do equilíbrio, não há equivalência de reservatórios!*

5.4 Resultados $\mu_1^* \neq \mu_2^*$

Os resultados da seção anterior podem ser interpretados assim: para $|D| > 0$, os dois reservatórios estão *efetivamente* com potenciais químicos diferentes. Por exemplo, a

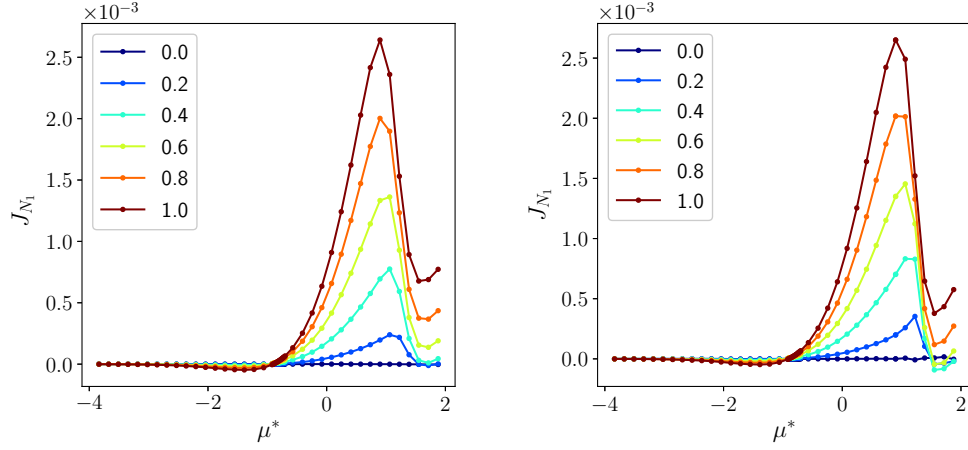


Figura 27 – Gráfico de J_{N_1} , a corrente de partículas do reservatório $\mathcal{R}_1$ para $\mathcal{S}$, por μ^* com $\epsilon = 1$ para diferentes valores D . O gráfico da esquerda é para $L = 28$, e o da direita para $L = 160$. Quando $D \neq 0$ de uma maneira geral, $J_{N_1} \neq 0$.

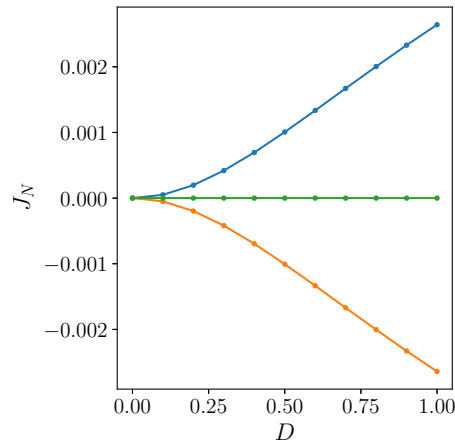


Figura 28 – Correntes de partículas em função de D . J_{N_1} (linha azul), a corrente de partículas fornecida pelo $\mathcal{R}_1$, J_{N_2} (linha laranja), a corrente de partículas fornecida por $\mathcal{R}_2$ e $J_N = J_{N_1} + J_{N_2}$, para $\mu^* = 0.9$ e $\epsilon = 1$ ($L = 28$). As barras de erros são menores que os pontos.

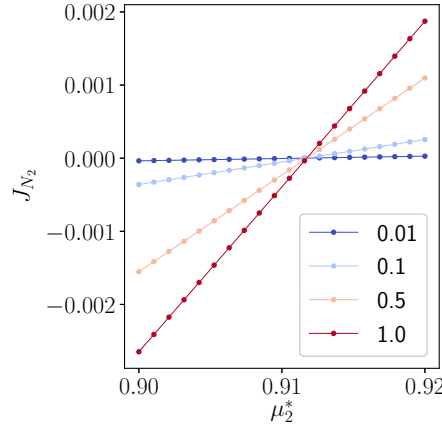


Figura 29 – J_{N_2} , corrente partículas saindo de $\mathcal{R}_2$, em função do valor de μ_2^* , quando $\mu_1^* = 0,9$, $D = 1$. A reta menos inclinada (azul) corresponde a $\epsilon = 0,01$, a reta azul clara é referente a $\epsilon = 0,1$, a reta rosa é referente a $\epsilon = 0,5$ e a reta mais inclinada (vermelha) a $\epsilon = 1$.

Figura 28 mostra que há uma corrente de partículas de $\mathcal{R}_1$ para $\mathcal{R}_2$. Em equilíbrio, este resultado aconteceria se μ_1^* fosse maior que μ_2^* , o que sugere que se aumentarmos o valor de μ_2^* sem modificar o valor μ_1^* podemos fazer cessar a corrente fazendo com que $\mathcal{R}_1$ e $\mathcal{R}_2$ coexistam simultaneamente com $\mathcal{S}$.

Estudamos os casos $\mu_1^* = 0,7, 0,8, 0,9, 1,0$, que estão no intervalo de μ^* onde os efeitos de não equilíbrio são maiores. Para cada valor de μ_1^* , avaliamos J_{N_2} para $\mu_2^* = \mu_1^* + \Delta\mu^*$ para diferentes valores de $\Delta\mu^* \geq 0$. Repetimos o procedimento para distintos ϵ . A Figura 29 mostra os resultados para $L = 160$ e $\mu_1^* = 0,9$. Cada linha representa um valor distinto de ϵ , e seus valores são 0,01 (reta menos inclinada), 0,1, 0,5, 1,0 (reta mais inclinada). Chamaremos de $\overline{\mu_2^*}$ o valor de μ_2^* que zera J_{N_2} . J_{N_2} parece crescer linearmente para pequenos valores de $\Delta\mu^*$ e se anular independente de ϵ para aproximadamente o mesmo valor de $\mu_2^* \approx 0,9117$. Este valor foi calculado interpolando uma reta nos dois pontos (μ_2^*, J_{N_2}) tais que $|J_{N_2}|$ eram mais próximos de zero. Resultados semelhantes foram encontrados para todos os valores de μ_1^* estudados. As pequenas variações de $\overline{\mu_2^*}$ dependendo de ϵ são artefatos numéricos. Ainda, há uma dependência desses valores de $\overline{\mu_2^*}$ com o tamanho da rede L .

A Figura 30 compara as distribuições de probabilidade quando apenas $\mathcal{R}_1$ está conectado e quando os dois reservatórios estão conectados. Denotamos P_N^1 a distribuição de probabilidade quando apenas $\mathcal{R}_1$ está conectado e corresponde a linha preta no gráfico da esquerda. Denotamos P_N^2 a distribuição de probabilidade quando ambos reservatórios estão conectados ($\epsilon = 1$) e corresponde linha azul nos gráficos. O gráfico da esquerda é para $\mu_1^* = \mu_2^* = 0,9$, enquanto o gráfico do centro é para $\mu_1^* = 0,9$ e $\mu_2^* = 0,9116$ valor avaliado que leva à menor corrente J_{N_2} e que é bem próximo do valor de $\overline{\mu_2^*}$ estimado acima. O gráfico da direita mostra a diferença entre $P_N^2 - P_N^1$. Destes gráficos pode-se

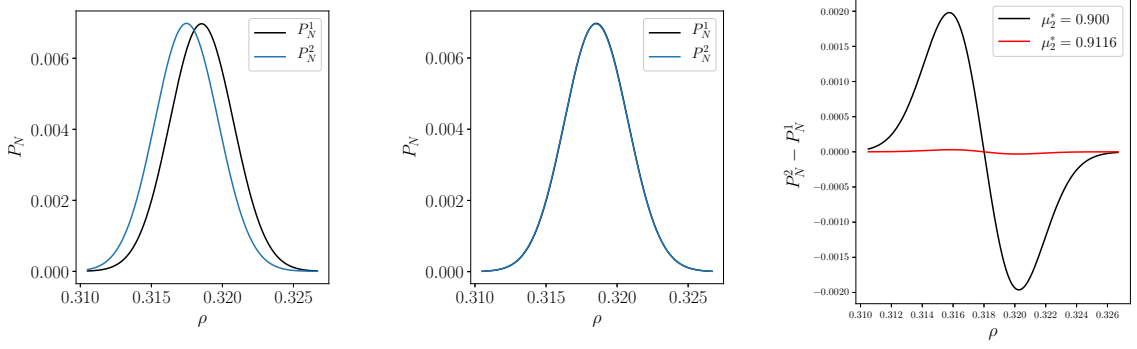


Figura 30 – Distribuições de probabilidade sobre o número de partículas N para $D = 1$: à esquerda, a linha em azul representa P_N^2 , a distribuição quando os dois reservatórios estão em contato com $\mathcal{S}$, com potenciais químicos a $\mu_1^* = \mu_2^* = 0,9$. À direita, quando $\mu_1^* = 0,9$ e $\mu_2^* = 0,9116$. A linha preta corresponde a P_N^1 , a distribuição quando apenas $\mathcal{R}_1$ está conectado com $\mu_1^* = 0,9$.

concluir que, à medida que ajustamos o valor de $\mu_2^* \rightarrow \overline{\mu_2^*}$, $P_N^2 \rightarrow P_N^1$.

A Figura 31 mostra o valor da entropia relativa $H_{\text{rel}}(P_N^1|P_N^2)$ em função do valor de μ_2^* , para diferentes valores de ϵ . O gráfico da esquerda corresponde a $D = 0$ e mostra que as duas distribuições de probabilidades são iguais quando $\mu_1^* = \mu_2^*$. Nesta situação o valor de H_{rel} não depende de ϵ . Qualquer desvio no valor de μ_2^* leva a uma $H_{\text{rel}} > 0$. O gráfico da direita mostra H_{rel} para a situação em que $D = 1$. E a entropia relativa é igual a zero quando $\mu_2^* = \overline{\mu_2^*}$. Calculamos, o valor de $\overline{\mu_2^*}$ ajustando um polinômio de segundo grau e determinando o seu mínimo. Para $L = 128$, $\epsilon = 1$ e $\mu_1^* = 0.9$ encontramos $\overline{\mu_2^*} \approx 0,911714$. Resultados semelhantes a esses foram encontrados para todos os valores de μ_1^* estudados.

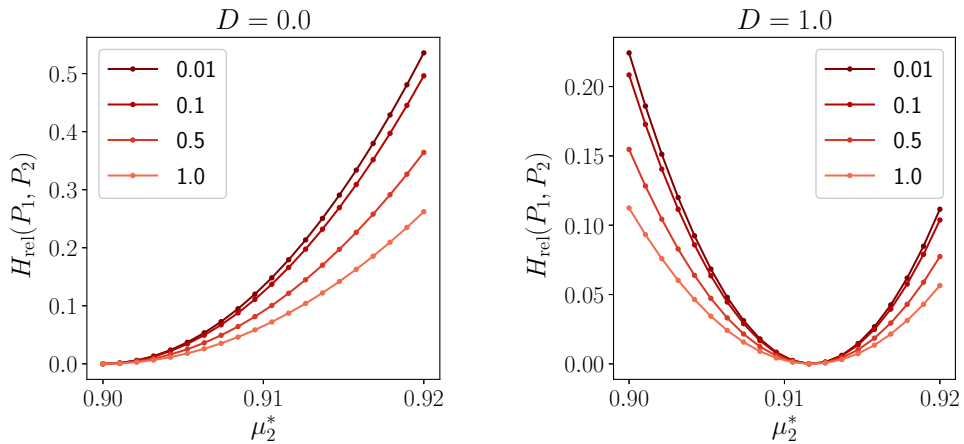


Figura 31 – Entropia relativa medida entre P_N^1 (a distribuição quando apenas $\mathcal{R}_1$ está conectado) e P_N^2 (a distribuição quando ambos reservatórios estão conectado) em função de μ_2^* para $L = 160$, $\mu_1^* = 0,9$ e diferentes valores de ϵ . O gráfico da esquerda mostra os resultados para $D = 0$ e o da direita para $D = 1$. A posição do zero da entropia relativa não depende de ϵ mas depende de D .

Destes resultados, podemos concluir que quando o valor de $\mu_2^* = \overline{\mu_2^*}$, a distribuição de probabilidade no estado estacionário independe de ϵ e é igual àquela quando apenas $\mathcal{R}_1$ está conectado ($P_N^2 = P_N^1$). Quando isso acontece, as propriedades estacionárias do sistema não dependem de ϵ , e o valor de $\overline{\mu_2^*}$ tal que $J_{N_1} = J_{N_2} = 0$ também independe de ϵ . Uma breve inspeção da equação (5.9), mostra que podemos determinar o valor de $\overline{\mu_2^*}$ direto das médias estacionárias determinadas por P_N^1 . Isso implica que, dado um valor de μ_1^* podemos determinar o valor $\overline{\mu_2^*}$ da distribuição P_N^1 . Uma vez $J_{N_1} = J_{N_2} = 0$ quando $\mu_2^* = \overline{\mu_2^*}$, $J_{N_2} = 0$ leva a

$$\overline{\mu_2^*} = \frac{1}{2} \ln \frac{\langle \tilde{\rho}^{(2)} \rangle}{\langle \tilde{\rho}_{\text{op}}^{(2)} \rangle} \quad (5.11)$$

Em que $\langle \tilde{\rho}^{(2)} \rangle$ e $\langle \tilde{\rho}_{\text{op}}^{(2)} \rangle$ foram determinados usando P_N^1 . Assim, para $L = 160$ e $\mu_1^* = 0,9$, encontramos $\overline{\mu_2^*} = 0,911718$. Ajustando μ_2^* nesse valor, computamos uma corrente $J_{N_2} \approx 10^{-7}$.

Podemos usar a equivalência de ensembles e as expressões produzidas pelo método da troca virtual para entender os resultados encontrados no limite termodinâmico. Se permitirmos μ_1^* e μ_2^* terem valores diferentes, e isolamos μ_2^* temos:

$$\mu_2^* = \frac{1}{2} \ln \frac{\epsilon (\rho - \tilde{\rho}_{\text{op}} z_1) + \tilde{\rho}^{(2)}}{\tilde{\rho}_{\text{op}}^{(2)}}. \quad (5.12)$$

É fácil perceber que para μ_2^* não depender de ϵ é necessário que

$$\mu_1^* = \ln \frac{\rho}{\tilde{\rho}_{\text{op}}}, \quad (5.13)$$

e conseqüentemente

$$\mu_2^* = \frac{1}{2} \ln \frac{\tilde{\rho}^{(2)}}{\tilde{\rho}_{\text{op}}^{(2)}}. \quad (5.14)$$

Estas expressões são exatamente as mesmas que alcançamos ao aplicar o método da troca virtual para cada reservatório independentemente e podemos interpretar o valor de μ_2^* como sendo o valor $\overline{\mu_2^*}$, ou seja, o valor de μ_2^* que leva $\mathcal{R}_2$ a coexistir com o $\mathcal{S}$ dado que este coexistiu com $\mathcal{R}_1$. Os gráficos da Figura 32 mostram a diferença entre os valores de μ_1^* e μ_2^* . Os gráficos da coluna da esquerda são referentes ao equilíbrio, enquanto que aqueles da direita são fora do equilíbrio ($D = 1$). Os gráficos da linha de baixo mostram em detalhe a região em que as diferenças são maiores. É possível perceber que, no equilíbrio, $\mu_1^* = \mu_2^*$ no limite termodinâmico, enquanto que fora do equilíbrio, $\mu_1^* \neq \mu_2^*$. Se usarmos a expressão 5.14 para prever em qual valor de μ_2^* faz $\mathcal{R}_2$ coexistir com $\mathcal{S}$ simultaneamente em que este coexiste com $\mathcal{R}_1$, chegamos no valor $\mu_2^* = 0,911862$, muito próximo do valor calculado acima.

Podemos olhar para expressões mais gerais para esquema de trocas genéricas. Suponha um esquema de troca de partículas ζ de um reservatório $\mathcal{R}_\zeta$ que insere e retira

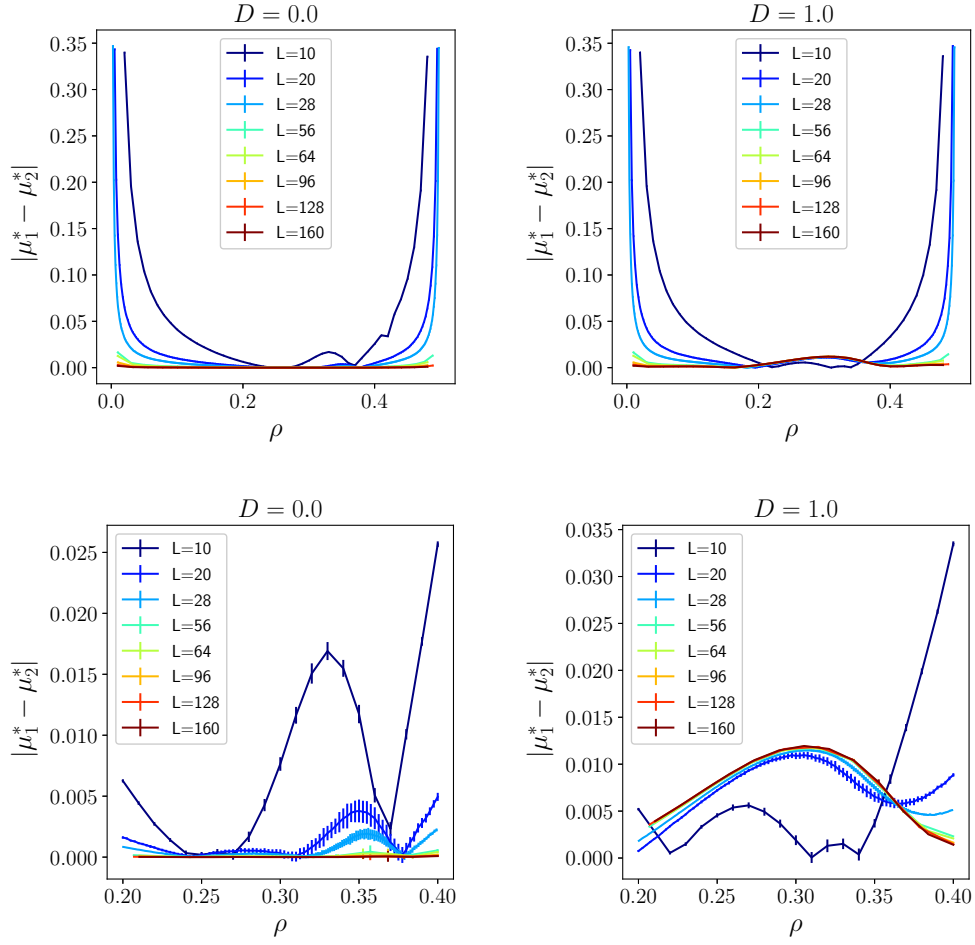


Figura 32 – Efeito de tamanho finito nas diferenças entre os dois potenciais químicos calculados por coexistência virtual. Na coluna da esquerda são gráficos para $D = 0$ e os da direita para $D = 1$. Os gráficos na linha de baixo são detalhes dos de cima na região de densidades em que a diferença entre μ_1^* e μ_2^* são maiores. Note que, quando $L \rightarrow \infty$, em equilíbrio as diferenças decaem para zero, mas persistem fora dele.

uma quantidade ΔN de partículas de $\mathcal{S}$. A corrente de partículas do reservatório para o sistema é dado por

$$J_N^\zeta(\mu_\zeta^*) = \Delta N \sum_{\mathcal{C}} \left[e^{\mu_\zeta^* \Delta N} \Pi_{\text{op}}^\zeta(\mathcal{C}) \tilde{p}_{\mathcal{C}} - \Pi^\zeta(\mathcal{C}) \tilde{p}_{\mathcal{C}} \right] \quad (5.15)$$

onde $\Pi_{\text{op}}^\zeta(\mathcal{C})$ ($\Pi^\zeta(\mathcal{C})$) representa a probabilidade de uma inserção (remoção) acontecer na configuração $\mathcal{C}$. Considere agora que a distribuição de probabilidade possa ser escrita como

$$\tilde{p}_{\mathcal{C}} = f_D(\mathcal{C}) p_{\mathcal{C}}^{\text{eq}} \quad (5.16)$$

onde $f_D(\mathcal{C}) = 1$ para toda $\mathcal{C}$ quando $D = 0$. Note que $\tilde{p}_{\mathcal{C}}$, e consequentemente $f_D(\mathcal{C})$, depende apenas da dinâmica interna do sistema e não depende do esquema ζ . Assim

teremos que μ_ζ^* é dado por:

$$\mu_\zeta^* = \frac{1}{\Delta N} \ln \frac{\langle \Pi^\zeta(\mathcal{C}) f_D(\mathcal{C}) \rangle_{\text{eq}}}{\langle \Pi_{\text{op}}^\zeta(\mathcal{C}) f_D(\mathcal{C}) \rangle_{\text{eq}}} \quad (5.17)$$

A expressão (5.17) mostra por que fora do equilíbrio o valor do potencial químico é diferente daquele do equilíbrio, a não ser que a distribuição de probabilidade fora do equilíbrio seja igual a de equilíbrio. Embora isso seja verdade para alguns modelos, não o é de maneira geral.

No equilíbrio, a escolha de de um esquema ζ que acaba por determinar as funções $\Pi_{\text{op}}^\zeta(\mathcal{C})$ e $\Pi^\zeta(\mathcal{C})$, não é importante, pois a validade do balanço detalhado microscópico garante que a contribuição para corrente de uma transição específica de inserção em $\mathcal{C}$ seja contrabalanceada por outra de remoção para cada configuração existente. Fora do equilíbrio, o balanço detalhado microscópico não vale e a corrente zero é um efeito global, fazendo com que a escolha de ζ seja determinante no valor de μ_ζ^* . Se isto não fosse verdade, dado um valor de D a expressão $(\Pi_{\text{op}}^\zeta(\mathcal{C})/\Pi^\zeta(\mathcal{C}))^{1/\Delta N}$ teria o mesmo valor independentemente de ζ . Os próprios esquemas de troca de $\mathcal{R}_1$ e $\mathcal{R}_2$ já fornecem um contra exemplo.

Note que estes resultados têm implicações na Lei Zero. Considere três gases de rede dirigidos NNE $\mathcal{S}_1$, $\mathcal{S}_2$ e $\mathcal{S}_3$. Considere também que $\mathcal{S}_1$ coexiste com $\mathcal{S}_2$ sob o esquema de troca ζ_1 e que $\mathcal{S}_2$ coexiste com $\mathcal{S}_3$ sob o esquema de troca ζ_2 . Fora do equilíbrio, de uma maneira geral, $\mathcal{S}_1$ não coexistirá com $\mathcal{S}_3$ independente do esquema de troca que determina o contato entre eles.

5.5 Conclusão

Neste capítulo estudamos a validade da independência de reservatórios. Mostramos, que para sistemas fora do equilíbrio, essa propriedade não se sustenta e o valor do potencial químico depende das propriedades de contato, particularmente da maneira como os reservatórios trocam partículas com o sistema.

Verificamos que, de uma maneira geral, dois reservatórios distintos $\mathcal{R}_1$ e $\mathcal{R}_2$ que estão conectados a $\mathcal{S}$ e possuem esquemas de trocas diferentes com ele, não coexistem com $\mathcal{S}$ simultaneamente quando $\mu_1^* = \mu_2^* = \mu^*$ e $D > 0$. Para alcançar essa coexistência simultânea é necessário que eles tenham valores de potenciais químicos diferentes. No limite termodinâmico, estes valores podem ser determinados a partir do método de troca virtual. Como estamos no limite de troca fraca, quando os valores são ajustados corretamente, a distribuição de probabilidade sobre o número de partículas é a mesma independentemente das constantes de acoplamento com os reservatórios, mostrando que então o estado físico do sistema é o mesmo.

Note que a violação da propriedade da independência de reservatórios, leva à uma *aparente* violação da Segunda Lei da Termodinâmica. Mostramos que $\mathcal{S}$ coexiste simultaneamente com $\mathcal{R}_1$ e $\mathcal{R}_2$ quando $\mu_1^* \neq \mu_2^*$. Supondo sem perda de generalidade que $\mu_2^* > \mu_1^*$, se conectarmos o sistema a um reservatório $\mathcal{R}_A$, do mesmo tipo que $\mathcal{R}_1$, simultaneamente com o reservatório $\mathcal{R}_B$, do mesmo tipo de $\mathcal{R}_2$, de tal maneira que

$$\mu_1^* < \mu_A^* < \mu_B^* < \mu_2^*. \quad (5.18)$$

Os valores de μ_A^* e μ_B^* podem ser ajustados de tal maneira que $\tilde{P}_N$ não se altere e teremos um fluxo de partículas de $\mathcal{R}_A$ para $\mathcal{R}_B$ sem alterar o estado de $\mathcal{S}$. Esse sistema bombeia partículas do reservatório com um potencial químico menor para outro com potencial químico maior, sem alterar o estado de $\mathcal{S}$ e sem fluxos adicionais de energia e de partículas. Em contrapartida, $\mathcal{S}$ entrega energia na forma de calor (para um reservatório privado) na mesma taxa que recebe trabalho do campo, que é proporcional à corrente de partículas. Consequentemente, há uma permanente produção de entropia. Cabe ainda ressaltar que as trocas com os reservatórios acontecem no limite de troca fraca, ou seja, saltos de partículas na dinâmica interna de $\mathcal{S}$ acontecem a uma taxa muito maior que àquelas em que acontecem trocas de partículas com os reservatórios, sugerindo que a produção de entropia devido à dinâmica interna é muito maior que àquela devido à torca de partículas com o reservatório. Assim, no processo como um todo existiria uma produção de entropia para “pagar” a diminuição de entropia devido a troca líquida de partículas entre os dois reservatórios.

Embora não vale a propriedade de independência de reservatórios, é possível estabelecer uma relação entre os potenciais químicos devido a diferentes maneiras de fazer a troca. O valor do potencial químico para o qual o sistema coexiste com o reservatório é um efeito macroscópico, relacionado às probabilidades de inserção e de remoção de partículas, cujos valores dependem de uma escolha de como a troca será realizada. Como esta escolha é arbitrária, essas quantidades não têm nenhuma obrigação de satisfazer as mesmas relações de corrente zero para o mesmo valor de potencial químico (no equilíbrio, elas a satisfazem devido ao balanço detalhado). Assim, fora do equilíbrio há efetivamente um excesso de potencial químico como um efeito físico de não equilíbrio e os reservatórios têm efetivamente valores diferentes de potenciais químicos, mesmo que nominalmente valha $\mu^* = \mu_1^* = \mu_2^*$. Se esta diferença for compensada, os dois reservatórios podem coexistir simultaneamente com $\mathcal{S}$. Como consequência destes resultados, a maneira que a troca é realizada influencia nas propriedades físicas de coexistência quando dois gases de rede NNE podem trocar partículas entre si.

6 Conclusão

Nesta tese de Doutorado investigamos as consequências de uma definição consistente de parâmetros intensivos para estados estacionários de não equilíbrio em alguns aspectos de importância para uma teoria de TEE: 1) a existência de uma função entropia para TEE que cumpra o papel de uma relação fundamental que contenha toda a informação termodinâmica sobre o sistema; 2) a equivalência da descrição física entre duas formulações diferentes do mesmo problema e 3) a manutenção de uma propriedade, a qual chamamos de independência de reservatórios, que vale no equilíbrio. Esta investigação está dentro da tentativa de construir a TEE que por sua vez representa um caminho na busca por uma resposta à uma questão muito maior: a possibilidade ou não de uma teoria termodinâmica para sistemas longe de equilíbrio. Por teoria termodinâmica entendemos uma descrição de sistemas físicos em termos de uma quantidade reduzida de variáveis macroscópicas, com poder preditivo sobre as grandezas físicas de interesse.

No Capítulo 2, apresentamos uma formulação clara do problema físico que queremos resolver: a predição de quantidades físicas quando dois sistemas em EENE coexistem após serem colocados em contato e permitidos que troquem quantidades. Sendo o formalismo baseado em parâmetros intensivos a principal linha de investigação existente na literatura para a solução deste problema, fizemos então uma exposição unificada dos principais resultados existentes, reunindo em um só documento a formulação do problema e os dois princípios usados para gerar o formalismo de parâmetros intensivos, o princípio da maximização da distribuição de probabilidade condicional e o da corrente zero, ou coexistência. Discutimos, então, mesmo que brevemente, como tais princípios levam às expressões para parâmetros intensivos e quando eles são equivalentes.

Mostramos no Capítulo 3, que para EENE a entropia de Shannon S_{Sh} é diferente da entropia termodinâmica S_T computada pela integração dos parâmetros intensivos no espaço de estados, e que esta última não é função de estado. S_{Sh} é amplamente usada em contextos fora do equilíbrio por algumas razões, das quais destacamos três: no equilíbrio, ela é igual a S_T ; sendo um funcional da distribuição de probabilidade ela pode ser definida em situações de não equilíbrio e; tem a propriedade de ser aditiva para sistemas independentes. O fato de S_{Sh} ser diferente de S_T mostra que as derivadas daquela não geram os parâmetros intensivos e portanto não prevê coexistência corretamente. Assim, longe do equilíbrio a conexão entre a termodinâmica e teoria da informação não é clara. De fato, encontramos que a entropia de S_{Sh} pode não ser côncava no modelo TTI, o que questiona o seu uso na termodinâmica fora do equilíbrio. Os nossos resultados foram obtidos a partir de uma solução exata numérica da equação mestra para sistemas pequenos. Embora não há razões para pensar que as diferenças encontradas desapareçam no limite

termodinâmico, seria interessante estudar em um trabalho futuro o comportamento da entropia termodinâmica neste limite, onde em geral não é possível obter a distribuição de probabilidade para os sistemas estudados e portanto difícil de estudar S_{Sh} , mas é possível verificar se S_T é uma função de estado.

No Capítulo 4, estudamos a equivalência entre as descrições do gás de rede NNE com número de partículas fixo e quando este está em contato com um reservatório de partículas. A primeira situação, por analogia com o equilíbrio, chamamos de ensemble canônico e o segundo de ensemble grande canônico. Os nossos resultados constituem um conjunto de evidências numéricas de que a descrição termodinâmica no ensemble canônico é equivalente a uma descrição grande canônica no limite termodinâmico. Esse resultado explica o porquê que o método da troca virtual é uma boa maneira para a medição de parâmetros intensivos dentro da TEE. Um estudo mais detalhado da termodinâmica do gás de rede NNE, inclusive das transições de fase no ensemble grande canônico fortaleceria as evidências de equivalência. Um fato notável é que a densidade de probabilidade $\tilde{P}(\rho)$ tende assintoticamente a uma distribuição delta de Dirac no limite termodinâmico, sugerindo a existência de uma função de grandes desvios. Esta hipótese é constantemente usada e fornecer evidências, mesmo que numéricas, é de grande importância para consolidar o seu uso. Uma possível investigação futura seria a busca por uma demonstração formal desta equivalência, que quiçá já exista no campo da probabilidade, de processos estocásticos e teoria de grandes desvios.

Por fim, no Capítulo 5 estudamos a propriedade de independência de reservatórios para o modelo NNE no contexto da TEE. De fato, sabemos que essa propriedade vale no equilíbrio e está relacionada com o fato das equações de estado serem independentes de como o contato entre sistemas é feito. Isso implica que determinar os valores dos parâmetros intensivos são as únicas informações necessárias para caracterizar um reservatório. Perguntamos se essa propriedade seguia valendo fora do equilíbrio e encontramos que não. A maneira que o sistema troca partículas com o reservatório está relacionada diretamente com o valor dos parâmetros intensivos do sistema desde que a distribuição de probabilidade seja diferente da distribuição de equilíbrio. Encontramos que quando dois reservatórios, com esquemas distintos de troca de partículas e mesmo valor de potencial químico, são colocados em contato simultâneo com o sistema há uma corrente de partículas de um reservatório para outro quando o sistema está fora do equilíbrio. Encontramos que dois reservatórios, com esquemas de trocas de partículas distintos, geram o mesmo estado (distribuição de probabilidade) e cessam a corrente de partículas, para diferentes valores de potencial químico. A não independência de reservatórios leva a aparentes violações da Segunda Lei da Termodinâmica, demandando investigações em modelos mais detalhados. Estes resultados estão relacionados com a quebra do balanço detalhado microscópico, e com o fato de que a corrente zero é um efeito macroscópico global e não transição a transição como é o caso do equilíbrio. Sendo assim, uma teoria termodinâmica deveria ser

construída para cada tipo de contato possível.

Outra investigação futura é a equivalência de ensembles para o modelo KLS. Este modelo apresenta duas quantidades importantes na sua descrição, número de partículas e energia e pelo menos dois parâmetros intensivos serão necessários para definição de reservatórios, a temperatura e o potencial químico. Todos os estudos citados aqui consideram o contato de dois sistemas no limite de troca fraca que é uma situação idealizada. Esta simplificação possibilita estudar e construir de maneira mais simples uma termodinâmica longe do equilíbrio. Todavia, seria interessante investigar o comportamento físico dos sistemas longe deste limite. Isto implicaria que as trocas acontecem não mais quando o sistema está em estado estacionário, porém o sistema composto ainda é modelado por um processo markoviano governado pela equação mestra, ainda há uma solução única, desde que haja ergodicidade. De qualquer maneira, os métodos para estudar tais sistemas se aproximariam mais àqueles usados no contexto da termodinâmica estocástica através de um ensemble de trajetórias no espaço de configurações como explorado em [26].

As contribuições dadas nesta tese apontam mais dificuldades na construção da TEE e aumentam a nossa compreensão sobre importantes detalhes na construção dessa teoria. Por fim sugere que uma teoria termodinâmica longe do equilíbrio, caso exista, será fundamentalmente diferente da de equilíbrio.

Referências

- [1] H. B. Callen. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. Wiley, 1985. Citado 3 vezes nas páginas 13, 26 e 71.
- [2] L. Onsager. Reciprocal relations in irreversible processes. i. *Phys. Rev.*, 37:405–426, Feb 1931. Citado na página 13.
- [3] M. L. Bellac, F. Mortessagne, and G. G. Batrouni. *Equilibrium and Non-Equilibrium Statistical Thermodynamics*. Cambridge University Press, 2004. Citado na página 13.
- [4] G. Lebon, D. Jou, and J. Casas-Vázquez. *Understanding non-equilibrium thermodynamics*, volume 295. Springer, 2008. Citado na página 13.
- [5] S. R. de Groot and P. Mazur. *Non-equilibrium Thermodynamics*. Dover Books on Physics. Dover Publications, 1984. Citado na página 13.
- [6] U. Seifert. Stochastic thermodynamics, fluctuation theorems and molecular machines. *Reports on Progress in Physics*, 75(12):126001, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 14.
- [7] C. Van den Broeck and M. Esposito. Ensemble and trajectory thermodynamics: A brief introduction. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 418(Supplement C):6 – 16, 2015. Proceedings of the 13th International Summer School on Fundamental Problems in Statistical Physics. Citado na página 13.
- [8] A. C. Barato and U. Seifert. Thermodynamic uncertainty relation for biomolecular processes. *Phys. Rev. Lett.*, 114:158101, Apr 2015. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 14.
- [9] Y. Oono and M. Paniconi. Steady state thermodynamics. *Progress of Theoretical Physics Supplement*, 130:29, 1998. Citado na página 14.
- [10] S. Sasa and H. Tasaki. Steady state thermodynamics. *Journal of Statistical Physics*, 125(1):125–224, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 15.
- [11] J. Marro and R. Dickman. *Nonequilibrium Phase Transitions in Lattice Models*. Collection Alea-Saclay: Monographs and Texts in Statistical Physics. Cambridge University Press, 2005. Citado 3 vezes nas páginas 14, 15 e 22.
- [12] R. Dickman and R. Motai. Inconsistencies in steady-state thermodynamics. *Phys. Rev. E*, 89:032134, Mar 2014. Citado 11 vezes nas páginas 14, 15, 16, 26, 27, 31, 32, 36, 37, 38 e 39.

- [13] K. Hayashi and S. Sasa. Thermodynamic relations in a driven lattice gas: Numerical experiments. *Phys. Rev. E*, 68:035104, Sep 2003. Citado na página 15.
- [14] E. Bertin, K. Martens, O. Dauchot, and M. Droz. Intensive thermodynamic parameters in nonequilibrium systems. *Phys. Rev. E*, 75:031120, Mar 2007. Citado 5 vezes nas páginas 15, 26, 28, 29 e 74.
- [15] P. Pradhan, C. P. Amann, and U. Seifert. Nonequilibrium steady states in contact: Approximate thermodynamic structure and zeroth law for driven lattice gases. *Phys. Rev. Lett.*, 105:150601, Oct 2010. Citado 3 vezes nas páginas 15, 26 e 31.
- [16] P. Pradhan, R. Ramsperger, and U. Seifert. Approximate thermodynamic structure for driven lattice gases in contact. *Phys. Rev. E*, 84:041104, Oct 2011. Citado 5 vezes nas páginas 15, 26, 29, 31 e 32.
- [17] R. Dickman. Failure of steady-state thermodynamics in nonuniform driven lattice gases. *Phys. Rev. E*, 90:062123, Dec 2014. Citado 4 vezes nas páginas 15, 16, 26 e 38.
- [18] S. Chatterjee, P. Pradhan, and P. K. Mohanty. Zeroth law and nonequilibrium thermodynamics for steady states in contact. *Phys. Rev. E*, 91:062136, Jun 2015. Citado 5 vezes nas páginas 15, 26, 29, 30 e 74.
- [19] R. Dickman. Phase coexistence far from equilibrium. *New Journal of Physics*, 18(4):043034, 2016. Citado 4 vezes nas páginas 15, 16, 26 e 38.
- [20] J. Guioth and E. Bertin. Large deviations and chemical potential in bulk-driven systems in contact. *EPL (Europhysics Letters)*, 123(1):10002, aug 2018. Citado 6 vezes nas páginas 15, 29, 30, 32, 38 e 74.
- [21] J. Guioth and E. Bertin. Nonequilibrium chemical potentials of steady-state lattice gas models in contact: A large-deviation approach. *Phys. Rev. E*, 100:052125, Nov 2019. Citado 10 vezes nas páginas 15, 16, 26, 29, 30, 32, 38, 40, 71 e 74.
- [22] H. Touchette. The large deviation approach to statistical mechanics. *Physics Reports*, 478(1):1 – 69, 2009. Citado 3 vezes nas páginas 15, 29 e 58.
- [23] E. Guioth, J.; Bertin. Large deviations and chemical potential in bulk-driven systems in contact. *eprint arXiv:1801.07483*, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 26.
- [24] M. R. Evans and T. Hanney. Nonequilibrium statistical mechanics of the zero-range process and related models. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 38(19):R195, 2005. Citado na página 15.
- [25] B. Schmittmann and R. K. P Zia. Driven diffusive systems. an introduction and recent developments. *Physics Reports*, 301(1):45 – 64, 1998. Citado 3 vezes nas páginas 15, 22 e 24.

-
- [26] T. S. Komatsu, N. Nakagawa, S. Sasa, and H. Tasaki. Exact equalities and thermodynamic relations for nonequilibrium steady states. *Journal of Statistical Physics*, 159(6):1237–1285, Jun 2015. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 85.
- [27] T. Tomé and M.J. de Oliveira. *Stochastic Dynamics and Irreversibility*. Graduate Texts in Physics. Springer International Publishing, 2014. Citado na página 20.
- [28] R. Dickman. First- and second-order phase transitions in a driven lattice gas with nearest-neighbor exclusion. *Phys. Rev. E*, 64:016124, Jun 2001. Citado na página 21.
- [29] A. Szolnoki and G. Szabó. Influence of extended dynamics on phase transitions in a driven lattice gas. *Phys. Rev. E*, 65:047101, Mar 2002. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 22.
- [30] D. S. Gaunt and M. E. Fisher. Hard-sphere lattice gases. i. plane-square lattice. *The Journal of Chemical Physics*, 43(8):2840–2863, 1965. Citado na página 22.
- [31] L. K. Runnels and L. L. Combs. Exact finite method of lattice statistics. i. square and triangular lattice gases of hard molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 45(7):2482–2492, 1966. Citado na página 22.
- [32] W. Guo and H. W. J. Blöte. Finite-size analysis of the hard-square lattice gas. *Phys. Rev. E*, 66:046140, Oct 2002. Citado na página 22.
- [33] S. Katz, J. L. Lebowitz, and H. Spohn. Phase transitions in stationary nonequilibrium states of model lattice systems. *Phys. Rev. B*, 28:1655–1658, Aug 1983. Citado na página 22.
- [34] H. W. J. Blöte, J. R. Heringa, A. Hoogland, and R. K. Zia. Critical properties of non-equilibrium systems without global currents: Ising models at two temperatures. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 23(16):3799, 1990. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 25.
- [35] Oscar A Barbosa and Tânia Tomé. Entropy production in a glauher–ising irreversible model with dynamical competition. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, 2018(6):063202, jun 2018. Citado na página 25.
- [36] R. Dickman. Numerical analysis of the master equation. *Phys. Rev. E*, 65:047701, Mar 2002. Citado 2 vezes nas páginas 43 e 74.
- [37] H. Touchette. Equivalence and nonequivalence of ensembles: Thermodynamic, macrostate, and measure levels. *Journal of Statistical Physics*, 159(5):987–1016, Feb 2015. Citado 2 vezes nas páginas 57 e 58.

Apêndices

APÊNDICE A – Tratamento de erros para determinação de médias estacionárias do modelo NNE por meio da interpolação de polinômios

Neste apêndice discutimos como realizamos tratamento de erros para o método de estimação de médias estacionárias por meio de interpolação de polinômios proposto na seção 4.3. Note que ao usar um polinômio interpolador estamos cometendo também, além das incertezas devido às quantidades determinadas por simulação (erros aleatórios), um erro sistemático ao usar um polinômio de terceiro grau para aproximar a função. Este erro sistemático pode ser reduzido simulando mais pontos.

Usamos este método com o tamanho de rede $L = 28$ para estimar os erros cometidos devido à interpolação. Escolhemos as mesmas 30 densidades de partículas e estimamos com o polinômio interpolador as densidades restantes e em seguida comparamos os valores estimados com aqueles determinados por simulação. As maiores diferenças encontradas entre os valores de $\tilde{\rho}_{\text{op}}(\rho)$ interpolados e os determinados por simulação foi de $7,98 \times 10^{-5}$ para $D = 0$ e $4,95 \times 10^{-5}$ para $D = 1$. Ambos valores em torno da densidade $\rho \approx 0,33$. Enquanto os erros das quantidades devido às simulações são da ordem de 10^{-6} . Podemos concluir que usar interpolação aumentou os erros em uma ordem de grandeza aproximadamente, entretanto os desvios são pequenos suficientes para usarmos esses valores como uma boa aproximação. Devido à semelhança entre as curvas de $\tilde{\rho}_{\text{op}}(\rho)$ para $L = 28$ e para os maiores tamanhos de rede, vamos assumir que os erros cometidos pelo o polinômio interpolador é de 10 vezes o maior erro da simulação para um D e L . Vamos denotar este valor por $\delta\tilde{\rho}_{\text{op}}^*$.

Por fim, temos que ver como os erros se propagam para as médias estacionárias no ensemble grande canônico. Seja Q uma quantidade que vamos determinar $\langle Q \rangle$ e $\delta\tilde{\rho}_{\text{op}}(N)$ o erro cometido na estimativa de $\tilde{\rho}_{\text{op}}(N)$. O erro cometido $\delta\langle Q \rangle$ pode ser estimado por

$$\delta\langle Q \rangle \approx \sqrt{\sum_N \left[\frac{\partial \langle Q \rangle}{\partial \tilde{\rho}_{\text{op}}(N)} \right]^2 (\delta\tilde{\rho}_{\text{op}}(N))^2}. \quad (\text{A.1})$$

As derivadas foram computadas numericamente por diferenças finitas com um passo $h = 10^{-5}$. Substituindo todos os valores $\delta\tilde{\rho}_{\text{op}}(N)$ por $\delta\tilde{\rho}_{\text{op}}^*$ estamos aptos a encontrar um

limite superior para os erros cometidos dado por

$$\delta \langle Q \rangle \leq |\delta \tilde{\rho}_{\text{op}}^*| \sqrt{\sum_N \left[\frac{\partial \langle Q \rangle}{\partial \tilde{\rho}_{\text{op}}(N)} \right]^2}. \quad (\text{A.2})$$

Anexos

ANEXO A – Artigo publicado na revista Physical Review E

Steady-state entropy: A proposal based on thermodynamic integration

Leonardo Ferreira Calazans^{*} and Ronald Dickman[†]

*Departamento de Física and National Institute of Science and Technology for Complex Systems, ICEx,
Universidade Federal de Minas Gerais, C.P. 702, 30123-970 Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil*



(Received 16 February 2018; revised manuscript received 13 December 2018; published 28 March 2019)

Defining an entropy function out of equilibrium is an outstanding challenge. For stochastic lattice models in spatially uniform nonequilibrium steady states, definitions of temperature T and chemical potential μ have been verified using coexistence with heat and particle reservoirs. For an appropriate choice of exchange rates, T and μ satisfy the zeroth law, marking an important step in the development of *steady-state thermodynamics*. These results suggest that an associated steady-state entropy S_{th} be constructed via thermodynamic integration, using relations such as $(\partial S/\partial E)_{V,N} = 1/T$, ensuring that derivatives of S_{th} with respect to energy and particle number yield the expected intensive parameters. We determine via direct calculation the stationary nonequilibrium probability distribution of the driven lattice gas with nearest-neighbor exclusion, the Katz-Lebowitz-Spohn driven lattice gas, and a two-temperature Ising model so that we may evaluate the Shannon entropy S_S as well as S_{th} defined above. Although the two entropies are identical in equilibrium (as expected), they differ out of equilibrium; for small values of the drive, D , we find $|S_S - S_{th}| \propto D^2$, as expected on the basis of symmetry. We verify that S_{th} is *not* a state function: changes ΔS_{th} depend not only on the initial and final points, but also on the path in parameter space. The inequivalence of S_S and S_{th} implies that derivatives of S_S are not predictive of coexistence. In other words, a nonequilibrium steady state is not determined by maximizing the Shannon entropy. Our results cast doubt on the possibility of defining a state function that plays the role of a thermodynamic entropy for nonequilibrium steady states.

DOI: [10.1103/PhysRevE.99.032137](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.99.032137)

I. INTRODUCTION

A fundamental question in physics and chemistry concerns the possibility of formulating a far-from-equilibrium thermodynamics. Since the notions of irreversibility and approach to equilibrium rest on the postulate that the entropy of a closed system cannot decrease, it is paradoxical that a general definition of entropy out of equilibrium is not available. For systems in *local equilibrium*, the thermodynamic entropy S_{th} is given integrating the equilibrium entropy density over space, so that S_{th} becomes a functional of the slowly varying temperature and chemical potential fields. But this definition does not apply far from equilibrium. Given the simplicity of Shannon entropy S_S as a functional of the probability distribution on phase space, its equality with S_{th} in equilibrium, and the lack of alternatives, S_S is often used as the entropy out of equilibrium as well [1–7]. By contrast, Komatsu *et al.* [8], construct extensions of state functions from equilibrium to nonequilibrium steady states (NESSs), and find that the entropy for a NESS differs from the Shannon form. We note however that the approach of [8] is quite different from that adopted in the present work, which is based on intensive parameters defined operationally, via coexistence.

By thermodynamics we understand a closed description using a small number of macroscopic quantities, capable of

predicting the state of a system when some constraint is removed [9]. There are currently two main approaches to this issue: *stochastic thermodynamics* [5,10–12], and *steady-state thermodynamics* (SST) [12–15]. The latter was proposed by Oono and Paniconi [13], applied to Langevin systems [16] and driven lattice gases [17], and further developed and applied to several models by Sasa and Tasaki [14]. General expressions for intensive parameters were derived by Bertin *et al.* [18]. The consistency of the definition of intensive parameters has been tested numerically and partially verified [19,20]. The notions of intensive parameters and coexistence in nonequilibrium steady states were further developed by Chatterjee *et al.* [21,22]. Recently, consistent definitions of temperature and chemical potential were verified for uniform driven lattice gases in NESSs; the chemical potential correctly predicts the densities of coexisting steady states [23]. The approaches to SST mentioned above are based (as is the present work) on defining intensive parameters; the entropy would then be obtained via thermodynamic integration. An alternative approach eschews the use of intensive parameters far from equilibrium, and is instead based on the (Shannon) entropy [10–12].

While a complete far-from-equilibrium thermodynamics should, in principle, include a definition of the entropy, this is a daunting task, and many studies have focused instead on defining intensive variables such as temperature T and chemical potential μ [14,20,23]. Once an intensive variable has been determined, it is of interest to ask whether the entropy S can be obtained (up to a constant) by integrating

^{*}leonardo.ferreira.calazans@gmail.com

[†]dickman@fisica.ufmg.br

one of the standard thermodynamic relations, for example,

$$S_{th}(E) = \int_{E_0}^E \frac{dE'}{T(E')} + S_0(E_0, N, V), \quad (1)$$

where E , N , and V denote internal energy, particle number, and volume. We call $S_{th}(E)$ the *thermodynamic entropy* (as opposed to, say, information entropy), since by construction its derivative yields an intensive thermodynamic parameter that can be used to predict coexistence between systems. Summarizing, we define intensive variables via coexistence, in a manner consistent with the zeroth law, and attempt to construct an entropy function via thermodynamic integration involving the intensive variables so obtained.

In this work we examine the feasibility of this approach to defining a steady-state entropy in simple lattice models with stochastic dynamics. The models studied all violate global detailed balance, so that the stationary probability distribution on configuration space is not the Boltzmann distribution. Using an exact (numerical) solution of the master equation, we obtain the stationary probability distribution, and then calculate the change ΔS_{th} for a given path in parameter space. Comparing the changes for two paths between the same initial and final points, we test whether S_{th} is a state function. We also examine whether S_{th} is equal to the Shannon entropy S_S . Information on the latter quantity for NESSs is extremely limited, since it requires evaluation of the stationary probability distribution P on configuration space. Here we use a numerically exact method to calculate P for small systems of interacting particles or spins. We find that S_{th} is *not* a state function out of equilibrium. While one might be tempted to attribute this result to our definitions of intensive variables T and μ , we note that the latter follow directly from the principle of zero net flux between systems that share the same values of these variables, which is a cornerstone of thermodynamics. Since S_{th} is not a state function out of equilibrium, it cannot be equal to the Shannon entropy, which is always a state function. This implies that equating the derivatives S_S *does not predict coexistence between nonequilibrium steady states*, or, equivalently, that nonequilibrium steady states are not determined by maximizing the Shannon entropy. [Different from equilibrium, it is not possible, for example, to predict the coexistence energies of systems A and B , with fixed total energy $E = E_A + E_B$, by maximizing $S_{S,A}(E_A) + S_{S,B}(E - E_A)$.] Without a state function whose derivatives yield the intensive parameters associated with coexistence, there is no thermodynamic steady-state entropy out of equilibrium.

The remainder of this paper is organized as follows. In Sec. II we define the models to be investigated, and explain how the relevant intensive parameter (chemical potential or temperature) is determined. In Sec. III we explain our numerical method for determining the stationary probability distribution. Section IV presents our results, followed in Sec. V by a summary and discussion.

II. MODELS

We consider the following stochastic lattice models in order to compare thermodynamic and Shannon entropies. All the models studied here are implemented on $L \times L$ square lattices with periodic boundaries.

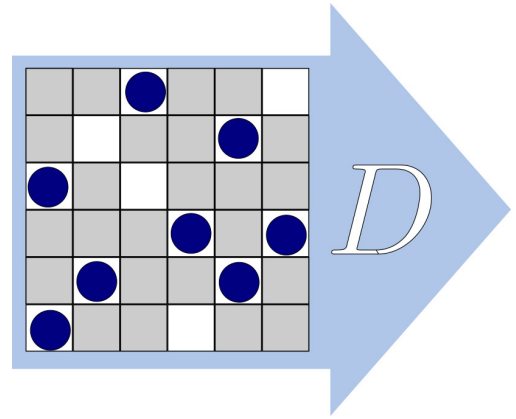


FIG. 1. Schematic of NNE lattice gas. Dark circles denote particles, white squares, open sites. Grey squares are nonopen vacant sites. $\mathbf{D}$ denotes the drive.

A. Driven lattice gas with nearest-neighbor exclusion (NNE model) [24]

Each site may be either vacant or occupied by a particle, with occupation of nearest-neighbor pairs prohibited (see Fig. 1). All allowed configurations possess the same energy, marking this as an athermal model; in equilibrium all are equally probable. A consequence of the athermal nature of this model is that the only intensive parameter is the dimensionless chemical potential, $\mu^* = \mu/k_B T$ (μ is defined in Appendix A), which is a function of N and L , or of the density $\rho = N/L^2$ in the thermodynamic limit. (From here on, we set Boltzmann's constant $k_B = 1$.) The configuration evolves via a particle-conserving, continuous-time Markovian dynamics of single-particle jumps to first or second neighbor sites, i.e., displacements of the form $\Delta \mathbf{x} = \sigma \mathbf{i} + \eta \mathbf{j}$, with $\sigma \in \{-1, 0, 1\}$, and similarly for η , excluding $\sigma = \eta = 0$. (Here, $\mathbf{i}$ and $\mathbf{j}$ denote unit vectors along the positive x and y directions, respectively.) Each particle has the same probability ($1/N$) to be the next to attempt to hop. In the presence of a drive $\mathbf{D} \equiv D \mathbf{i}$, the displacement probabilities are

$$P_{\text{hop}}(\sigma \mathbf{i} + \eta \mathbf{j}) = \frac{1 + \mathbf{D} \cdot \Delta \mathbf{x}}{8} = \frac{1 + \sigma D}{8}. \quad (2)$$

Thus $D = 0$ corresponds to equilibrium, while $D = 1$ corresponds to maximum drive, with jumps in the $-x$ direction prohibited. Any particle displacement yielding a configuration satisfying the NNE condition is accepted; otherwise it is rejected and the system remains in the current configuration. The stationary probability distribution can be calculated numerically from the master equation for small systems (up to $L = 7$ in the present study). For L even and N close to $L^2/2$ (the maximum particle number), this dynamics admits frozen configurations, in which no particle is free to move. (Such configurations are likewise inaccessible from nonfrozen configurations.) We avoid classes (L, N) values for which frozen configurations exist.

In the NNE lattice gas, a site is *open* if it and all its nearest neighbors (NNs) are vacant; particles can only be inserted at open sites. Since we work at fixed volume and all configurations possess the same energy, the parameter space

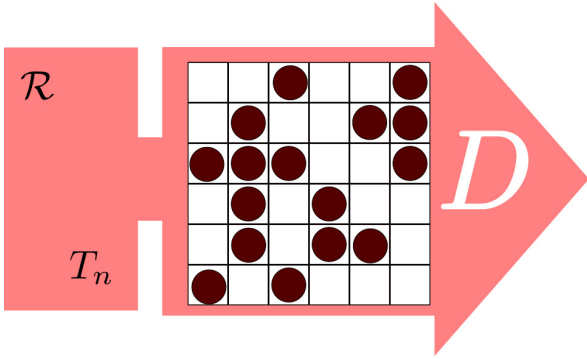


FIG. 2. Schematic of KLS lattice gas. Dark circles denote particles, **D** the drive. Hopping probabilities involve the parameter T_n , associated with a reservoir $\mathcal{R}$. For nonzero drive, there is a steady transfer of energy from the drive to the lattice gas, and from the latter to $\mathcal{R}$.

is restricted to the possible values of N , and the issue of path independence does not arise in this case.

As shown in Appendix A, the thermodynamic and Shannon entropies can only be equal if

$$\sum_{\mathcal{C} \in \Gamma(L, N)} P(\mathcal{C}) \ln P(\mathcal{C}) - \sum_{\mathcal{C} \in \Gamma(L, N-1)} P(\mathcal{C}) \ln P(\mathcal{C}) = \ln \frac{\bar{N}_{op}(L, N-1)}{N}, \quad (3)$$

where $P(\mathcal{C})$ is the stationary probability distribution, $\bar{N}_{op}(L, N)$ is the stationary average of the number of open sites in a system of L^2 sites with N particles, and $\Gamma(L, N)$ is the associated configuration space. Any violation of this relation implies that the Shannon and thermodynamic entropies are unequal.

B. Driven lattice gas with nearest-neighbor attractive interactions or Katz-Lebowitz-Spohn (KLS) model

The KLS model [25–27], is a stochastic lattice gas in which each site i of a lattice is either vacant (occupation variable $\sigma_i = 0$) or occupied ($\sigma_i = 1$). The number of particles N is conserved (see Fig. 2). Hence in this case $\Gamma(L, N)$ consists of all configurations in which exactly N sites of an $L \times L$ lattice are occupied. The interaction energy is

$$E = - \sum_{\langle i, j \rangle} \sigma_i \sigma_j, \quad (4)$$

where the sum is over NN pairs of sites; each NN particle pair lowers the energy by one unit. In equilibrium, this system is equivalent to the NN ferromagnetic Ising model with conserved magnetization. Transitions between configurations in the KLS model occur via hopping of particles to NN sites. (Each hopping event involves movement of a single particle.) A nonequilibrium drive $\mathbf{D} = D\mathbf{i}$ favors displacements along the $+x$ direction, and suppresses those in the opposite sense. The acceptance probability for a particle displacement $\Delta \mathbf{x}$ is

$$p_a(\Delta \mathbf{x}) = \min\{1, \exp[-(\Delta E - D\mathbf{i} \cdot \Delta \mathbf{x})/T_n]\}, \quad (5)$$

where T_n is the “nominal” temperature, i.e., that of a reservoir that exchanges energy with the particle system. (In the steady state, the particle system gains energy from the drive and transfers, on average, an equal quantity of energy per unit time to this reservoir [23].)

We determine the thermodynamic temperature T of a KLS model $\mathcal{S}$ in its stationary state via virtual contact with a heat reservoir $\mathcal{R}$. (Note that in equilibrium, $T = T_n$ but that for nonzero drive, $T > T_n$.) Interaction between $\mathcal{S}$ and $\mathcal{R}$ does not involve the drive, only the configurational energy E . Let $w(\Delta E)$ be the rate at which the reservoir stimulates transitions in $\mathcal{S}$ with energy change ΔE . The defining property of the reservoir is

$$w(\Delta E) = e^{-\Delta E/T} w(-\Delta E). \quad (6)$$

There are, of course, many functions $w(\epsilon)$ that satisfy Eq. (6); here we use Sasa-Tasaki (ST) rates [14], since they lead to a definition of temperature consistent with the zeroth law [23]. The ST rate for a transition from configuration $\mathcal{C}$ to $\mathcal{C}'$ depends only on the energy of the hopping particle in the initial configuration $\mathcal{C}$. This means that if $\mathcal{C}'$ is accessible from $\mathcal{C}$ via displacement of particle j , then

$$w_{ST}[\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}'] = w_0 \exp[E_j(\mathcal{C})/T], \quad (7)$$

where w_0 is an arbitrary fixed rate, and $E_j(\mathcal{C})$ is the energy of interaction between particle j and its neighbors in configuration $\mathcal{C}$, that is, $-m_j$, with m_j the number of occupied NNs of particle j . (Note that in the KLS model, if $\mathcal{C}'$ is accessible from $\mathcal{C}$, then $\mathcal{C}$ is accessible from $\mathcal{C}'$.)

To determine the thermodynamic temperature of system $\mathcal{S}$ we must find the value of T such that the stationary net energy flux between $\mathcal{S}$ and $\mathcal{R}$ is zero, that is

$$J_E = \frac{w_0}{2} \sum_{\mathcal{C}, \mathcal{C}'} [E(\mathcal{C}') - E(\mathcal{C})] [e^{E_j(\mathcal{C})/T} P(\mathcal{C}) - e^{E_j(\mathcal{C}')/T} P(\mathcal{C}')] = 0, \quad (8)$$

where the sum is over all pairs of configurations $\mathcal{C}$ and $\mathcal{C}'$ such that $\mathcal{C}'$ is accessible from $\mathcal{C}$. Then, knowing the internal energy $E(T)$ (given, naturally, as an average over the stationary probability distribution), we can determine S_{th} using Eq. (1).

The parameter space (T_n, N) for the KLS model at fixed volume is two dimensional, so that we may compare entropy changes associated with different paths between the same initial and final points. As shown in Appendix B of Ref. [14], the dimensionless chemical potential of a lattice gas with attractive NN interactions is

$$\mu^*(\beta, N) = \ln \frac{g}{1 - \rho}, \quad (9)$$

where $g = \sum_{j=0}^q \rho^-(j) e^{-\beta j}$, with $\rho^-(j)$ the steady-state average density (in the system with N particles) of occupied sites that have exactly j occupied NNs. Here β is the inverse temperature of the heat reservoir that coexists with the system. (Recall that for nonzero drive, $\beta \neq 1/T_n$.) In a finite system, the denominator must be taken as $1 - \rho = 1 - (N-1)/L^d$, in d dimensions, as shown below in Appendix A. At fixed temperature, the chemical potential represents the difference in Helmholtz free energy, $A = E - TS$, between the system with N particles and that with $N-1$. Thus we write for the

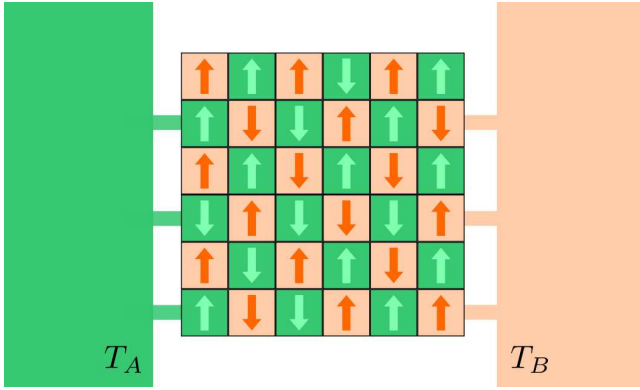


FIG. 3. Schematic of two-temperature Ising model. Sites in the sublattices A and B (arranged in a checkerboard pattern) are in contact with reservoirs at temperature T_A and T_B .

entropy

$$S(\beta, N) - S(\beta, N - 1) = -\mu(\beta, N) + \beta[E(\beta, N) - E(\beta, N - 1)], \quad (10)$$

where $E(\beta, N)$ and $E(\beta, N - 1)$ are the mean energies, evaluated at the same value of β . Now, the right-hand side (r.h.s.) of Eq. (10) represents the entropy change on inserting a particle. The left-hand side (l.h.s.) can be calculated via an alternative path, i.e., using Eq. (1) for particle numbers N and $N - 1$. In the T - N plane, the l.h.s. corresponds to the sum of entropy changes along three lines: (i) from T to $T = \infty$ at fixed particle number, $N - 1$; (ii) from $N - 1$ to N at infinite temperature; (iii) from $T = \infty$ to T at fixed particle number N . The r.h.s. corresponds to jumping from $N - 1$ to N at fixed temperature T . If the two expressions for $S(\beta, N) - S(\beta, N - 1)$ disagree, the entropy change is path dependent.

C. Two-temperature Ising model (TTI)

In the two-temperature Ising model [28,29], the interaction energy is again given by Eq. (4), but with σ_i now a *spin* variable, taking values ± 1 (see Fig. 3). The configuration space $\Gamma(L)$ corresponds to all 2^{L^2} possible assignments of spin variables. The stochastic evolution proceeds via spin flips ($\sigma_i \rightarrow -\sigma_i$), with transition rates

$$w(\sigma_i \rightarrow -\sigma_i) = \exp \left[-\beta_i \sigma_i \sum_{j \text{ NN } i} \sigma_j \right], \quad (11)$$

where the sum is over the nearest neighbors j of site i .

Since there is no preferred direction, there is no particle (or spin) current in the TTI. In this case the nonequilibrium condition arises from having sites in different sublattices in contact with reservoirs at distinct temperatures. Specifically, let sublattice A correspond to sites (i, j) such that $i + j$ is even, and let sublattice B contain those with $i + j$ odd. (On the square lattice, all neighbors of a site in A lie in B , and vice versa.) In the transition rate, Eq. (11), $\beta_i = \beta_A = 1/T_A$ for flipping a spin in sublattice A , while the flip rate in sublattice B involves β_B ; thus $T_A = T_B$ corresponds to the equilibrium Ising

model. For $T_A \neq T_B$ the system cannot reach equilibrium; there is a net flux of energy from the hotter to the colder sublattice. Determination of the thermodynamic temperature and entropy follows the same procedure as in the KLS model. In this case we probe path independence in the T_A - T_B plane.

III. METHODS

To implement our definition of S_{th} , test its path independence, and compare it with the Shannon entropy, we require the stationary probability distribution on configuration space $P(C)$. In this section we provide some details on how we obtain the stationary solution of the master equation using the method developed in [30,31].

To reduce the computational effort, in place of configurations, we consider classes of configurations that are equivalent under lattice translations. Given the periodic boundaries, all members of such an equivalence class have the same stationary probability. Moreover, since we use an initial distribution that is uniform on configuration space, equality of probability for all configurations in the same class holds at all times. Let C_1 and C_2 be two configurations in $\Gamma(L, N)$. We say that C_2 belongs to the same equivalence class of C_1 if there is a lattice translation, denoted by $\mathcal{T}$, such that $C_1 = \mathcal{T}(C_2)$. For each class χ , we store a representative configuration and the number of configurations in the class, $\omega(\chi)$.

It is convenient to write the master equation for $p(C, t)$ in the form

$$\dot{p}(C, t) = -w(C)p(C, t) + r(C, t), \quad (12)$$

where

$$r(C, t) = \sum_{C'} w[C' \rightarrow C] p(C', t) \quad (13)$$

and

$$w(C) = \sum_{C'} w[C \rightarrow C']. \quad (14)$$

Since we work with classes of configurations equivalent under translations, we can analyze a system of equations of this form using just one representative of each class, rather than one for each configuration.

To set up the master equation, we first enumerate all configurations in $\Gamma(L, N)$ and assign them to equivalence classes. Then, for each class, we enumerate all possible transitions (and their corresponding rates) originating from the representative configuration, determining the class to which the new configuration belongs. These data, as well as the exit rates $w(C)$, are stored in lookup tables.

To determine the stationary probability distribution, we use the iterative numerical method described in [30]. Starting from a uniform initial distribution, the k th estimate $p^k(C)$ is obtained via

$$p^k(C) = a p^{k-1}(C) + (1 - a) \frac{r^{k-1}(C)}{w(C)}, \quad (15)$$

where r^{k-1} denotes Eq. (13) evaluated using the probability distribution at step $k - 1$. Here, a is a parameter in the interval $(0, 1)$. Smaller values of a yield faster convergence, but may also lead to numerical instability; in the present work we use

$a = 0.5$. As a stopping criterion, we use the stabilization of the Shannon entropy of $p(C)$. Specifically, we halt the iterative process when $|S_S^k - S_S^{k-1}| \leq 10^{-10}$.

IV. RESULTS

A. Lattice gas with NNE

We applied the method described above to the driven NNE lattice gas with $L = 4-7$. In the present study, the case with the largest number of configuration classes is $L = 7$ and $N = 11$, for which there are 1 906 532 classes and 58 744 440 transitions. In this case the probability distribution converges after 115 iterations.

Varying L and N , we verify in all cases that in equilibrium (drive $D = 0$), Eq. (3) is satisfied to a precision of one part in 10^{10} . The identity is violated, however, for $D \neq 0$. It is convenient to define

$$V(L, N) \equiv \left| \ln \frac{\bar{N}_{op}(L, N-1)}{N} - \Delta S_S(L, N) \right| \quad (16)$$

to quantify the difference between changes in Shannon and thermodynamic entropies. We plot $V(L, N)$ versus N in Fig. 4 for various drives and system sizes. Evidently, the violation of Eq. (3) increases in magnitude with increasing drive. For L even, the violation first increases with density and then its modulus diminishes. For L odd, the magnitude of the violation increases monotonically with N .

Figure 5 shows the difference between thermodynamic and Shannon entropies near equilibrium. The points show values computed directly from the stationary distribution, while the curves are fourth-degree polynomial fits. For small values of the drive, the difference between is $\propto D^2$, as expected on grounds of symmetry.

A key question is whether the observed violations persist in larger systems. A preliminary idea is afforded by plotting $V(L, N)$ versus density at fixed drive, for the four system sizes studied, as in Fig. 6. Evidently, the violation is roughly independent of system size at low densities, while there is a tendency for it to grow with system size at higher densities. Thus, although we are unable to calculate the

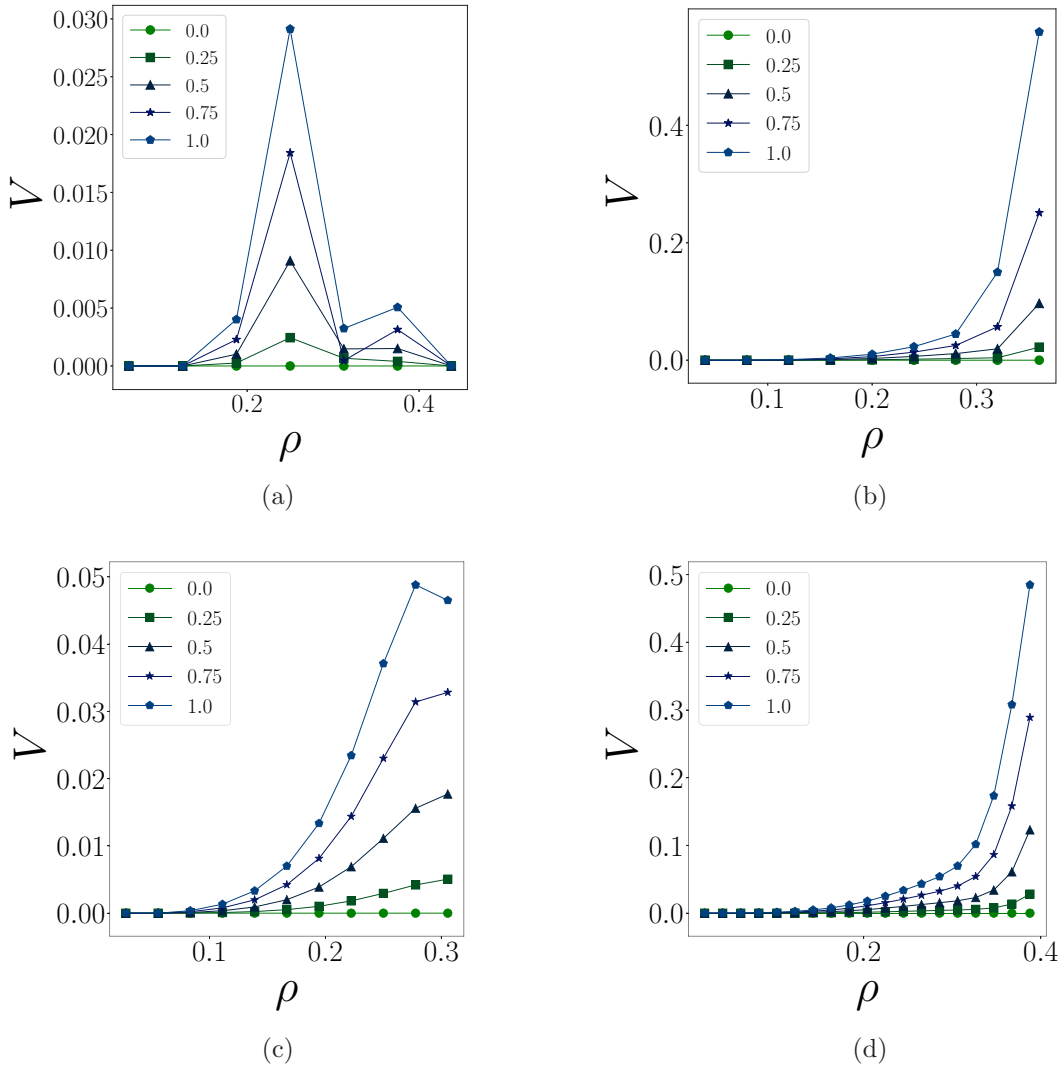


FIG. 4. NNE lattice gas: violation V , Eq. (16) vs density $\rho = N/L^2$, for system sizes $L = 4-7$ [panels (a)–(d), respectively]. Symbol keys denote the drive parameter D ; there is no violation for $D = 0$ (equilibrium).

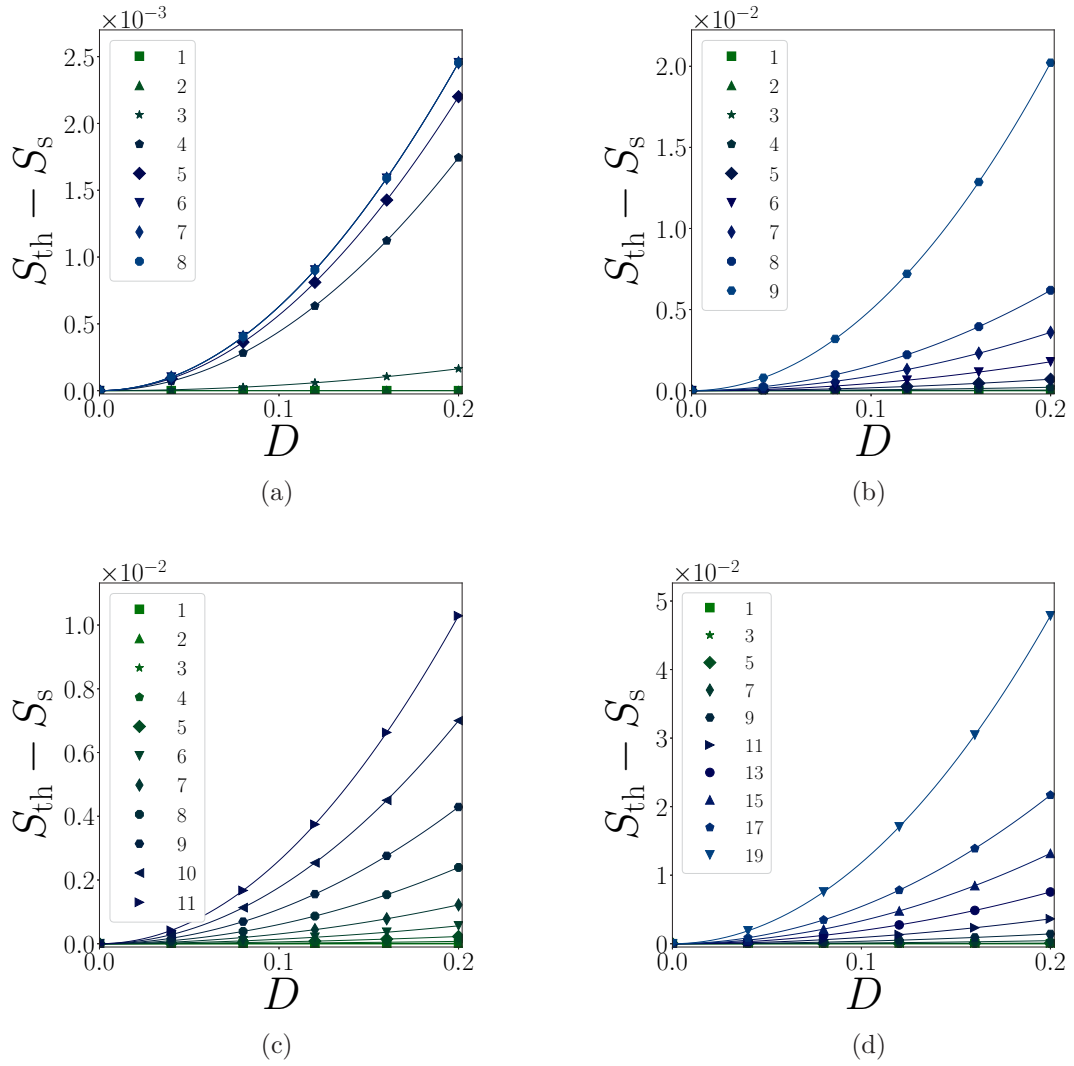


FIG. 5. NNE lattice gas: difference between S_{th} and S_s for small drive D . System sizes $L = 4-7$ [panels (a)–(d), respectively]. Symbol keys denote the particle number N . Curves are fourth-degree polynomial fits to the data.

Shannon entropy for $L > 7$, we find no evidence that, out of equilibrium, the difference between it and S_{th} diminishes with increasing system size.

B. KLS lattice gas

We study the KLS lattice gas on systems of 4×4 sites with periodic boundaries, obtaining the stationary solution to the master equation as described in Sec. IV. We verify equality of the thermodynamic and nominal temperatures, and of S_{th} and S_s , for zero drive. Under a nonzero drive, however, they are different. Note that Eq. (1) determines S_{th} to within an additive constant. We choose the latter by setting the two entropies equal in the high-temperature limit, i.e., $\lim_{T \rightarrow \infty} S_{th} = \lim_{T \rightarrow \infty} S_s = L^2 \ln 2$, since in this limit the effect of the drive is null.

In Fig. 7 we compare S_{th} and S_s as functions of the energy. Evidently, in the presence of a drive, the thermodynamic entropy exceeds its equilibrium value $S_{eq}(E)$, while the Shannon entropy is smaller than $S_{eq}(E)$; the difference grows with increasing drive. For small drives, the difference between

thermodynamic and Shannon entropies is proportional to D^2 (see Fig. 7, inset). The results shown in Fig. 7 are for a system of $N = 8$ particles (half filling); we find similar results for $N = 4$ and $N = 12$.

We turn next to a test of path independence, as expressed in Eq. (10). We denote the l.h.s. of this equation, which expresses the difference in S_{th} between systems at the same thermodynamic temperature, but with different particle numbers, by ΔS , and the r.h.s., which represents the entropy difference calculated using the chemical potential, by ΔS^* . Figure 8 shows the entropy differences versus inverse thermodynamic temperature β in a system of eight particles, for $D = 0$ and $D = 1$. While ΔS and ΔS^* agree perfectly in equilibrium, there are substantial differences for nonzero drive. We verify that the discrepancy, $\Delta S - \Delta S^*$, is proportional to D^2 for small drive.

C. Two-temperature Ising model

We study the TTI on systems of 4×4 sites, integrating Eq. (1) (with T the thermodynamic temperature), to obtain

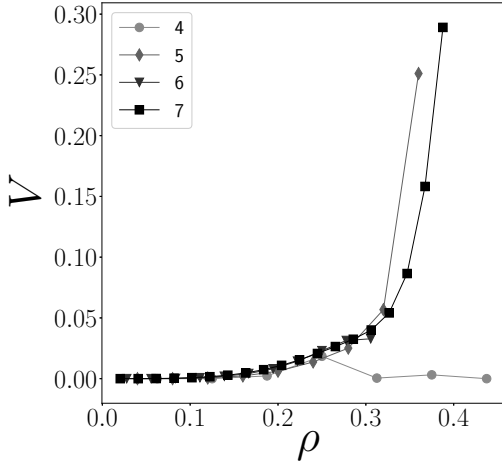


FIG. 6. NNE lattice gas: violation V vs density ρ for drive $D = 0.75$ and system sizes as indicated.

$S_{th}(T, D)$; the Shannon entropy is calculated directly from the stationary probability distribution. In these studies we maintain $T_B/T_A \equiv \alpha$ constant over the path of integration. As in the KLS model, we choose the additive constant in S_{th} by setting $S_{th} = S_S$ in the infinite-temperature limit. In this limit we find $E = -C/T_A$ and $T = C'/T_A$, where C and C' are α -dependent constants, leading to $S_{th} \simeq \lim_{T \rightarrow \infty} S_S - \mathcal{O}(1/T^2)$.

The two entropies are compared in Fig. 9. For $T_A = T_B$ we find $S_{th} = S_S$ as expected, but for unequal temperatures the thermodynamic and Shannon entropies are unequal. Surprisingly, the Shannon entropy is a nonconcave function of energy for $T_B = 5T_A$ (see Fig. 9, inset). By contrast, concavity of S_{th} follows from the energy being an increasing function of the thermodynamic temperature T , as verified numerically. (We have not observed concavity violations of the Shannon entropy in the other models studied.) We verify that $|S_{th} - S_S| \propto (T_B - T_A)^2$.

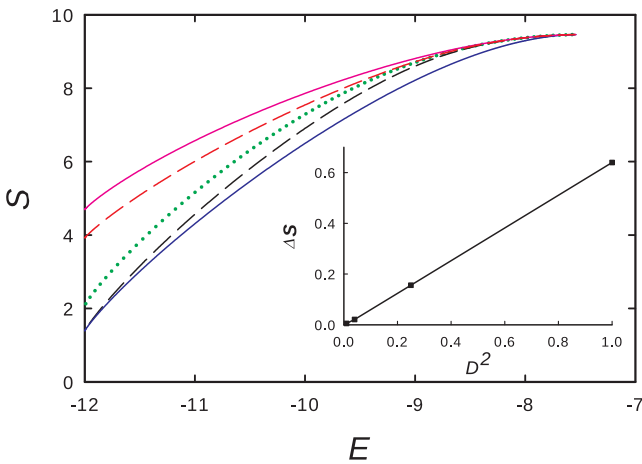


FIG. 7. KLS lattice gas: thermodynamic and Shannon entropies vs energy for a system of $N = 8$ particles on a square lattice of 16 sites. Continuous curves: S_{th} (upper) and S_S (lower) for drive $D = 10$. Broken curves: S_{th} (upper) and S_S (lower) for drive $D = 1$. Dotted line: equilibrium entropy. Inset: $\Delta S \equiv S_{th} - S_S$ vs D^2 for $E = -10$.

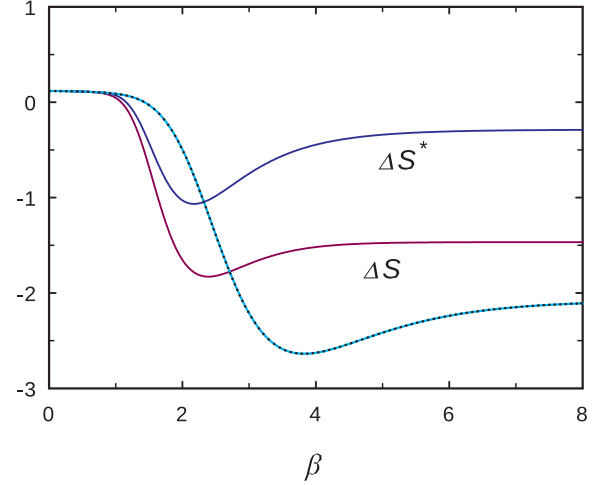


FIG. 8. KLS lattice gas: differences ΔS and ΔS^* in thermodynamic entropy calculated along two paths vs inverse thermodynamic temperature β , for $N = 8$ particles on a square lattice of 16 sites. The labeled curves are for drive $D = 1$. The superposed dotted and solid curves are for equilibrium, for which S_{th} is path independent.

We test path independence in the T_A - T_B plane. For example, consider two paths between the points (3,2) and (4,3) shown in Fig. 10. The change in S_{th} along path a is found to be 3.209, whereas that along path b is 3.253, corresponding to a difference of about 1.4%. Thus path independence is violated in the two-temperature Ising model as well.

It is interesting to note that for a TTI system of just two sites, the thermodynamic and Shannon entropies are equal. In this case the thermodynamic inverse temperature $\beta = (\beta_A + \beta_B)/2$, the energy is $E = -\tanh \beta$, and $dS_S/d\beta = dS_{th}/d\beta = -\beta \cosh^{-2} \beta$ (see Appendix B). In larger systems β is not simply the mean of β_A and β_B , and the two entropies are distinct. For a system of four sites, the exact stationary

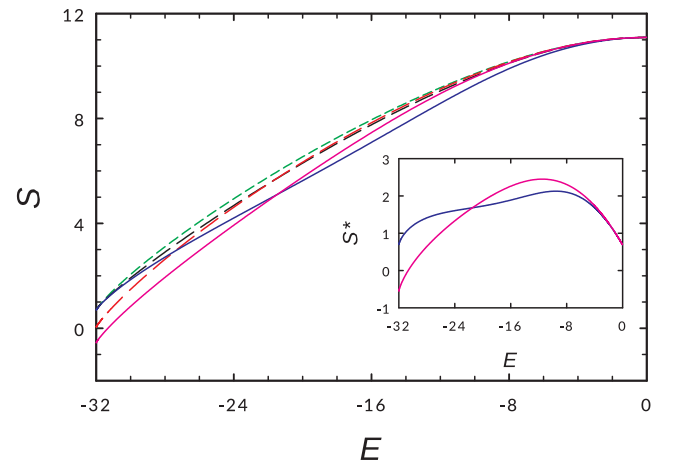


FIG. 9. Two-temperature Ising model on a square lattice of 16 sites. Dashed curves: S_{th} (lower at left) and S_S for $T_B = 2T_A$. Continuous curves: S_{th} (lower at left) and S_S for $T_B = 5T_A$. Short dashed curve: equilibrium entropy. Inset: entropies less the overall linear trend, $S^* \equiv S - 0.3251(E + 32)$ for $T_B = 5T_A$; S_{th}^* is the lower curve at left.

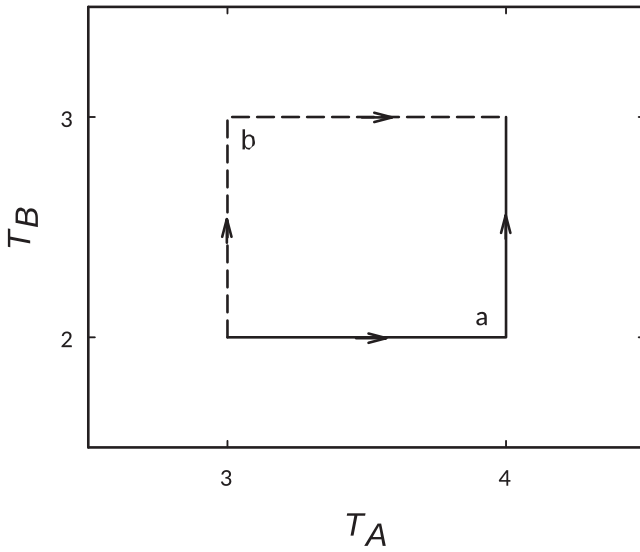


FIG. 10. Paths a and b in the T_A - T_B plane used to calculate ΔS .

solution of the master equation is obtained in Appendix B. Evaluating the effective temperature and the change in S_{th} along the paths shown in Fig. 10, we find that path independence is violated even in this small system, although by only about 0.006%, suggesting that violation of path independence increases with system size. Equivalence of thermodynamic and Shannon entropies is violated in the four-site system.

V. CONCLUSIONS

We attempt to define a nonequilibrium entropy function S_{th} via thermodynamic integration. For nonequilibrium steady states in three models that admit consistent definitions of temperature and/or chemical potential using coexistence with a reservoir, S_{th} differs from the Shannon entropy S_S of the stationary probability distribution; the difference is proportional to the square of the nonequilibrium parameter, be it drive strength (NNE and KLS models) or the difference between sublattice temperatures (TTI model). Thus, out of equilibrium, the derivative of S_S with respect to energy does not yield the temperature defined via coexistence, nor does the derivative (or finite difference) of S_S with respect to particle number yield a chemical potential predictive of coexistence. Adopting some other definition of temperature would imply that equality of temperatures no longer serves as a condition for coexistence between NESS, which goes against the very notion of a thermodynamic temperature. The quantity S_{th} defined via thermodynamic integration is not a state function out of equilibrium, since it is path dependent. Thus we have failed to find a state function that plays the role of a thermodynamic entropy out of equilibrium.

The NNE and KLS models include a drive, hence a steady particle current, but the TTI has none, so that our findings cannot be ascribed to the presence of a particle current and attendant long-range correlations. Although our numerical technique for determining the stationary probability density (and thus the Shannon entropy) is limited to small systems, the results are significant because (1) there is no reason to

expect thermodynamic integration to yield a state function, or equality of thermodynamic and Shannon entropies, for larger systems; (2) a violation for small systems is still a violation. In equilibrium, the thermodynamic entropy is a state function, equal to the Shannon entropy, and any violation, even for the smallest systems, would be remarkable. Nevertheless, our results do not logically exclude equality of Shannon and thermodynamic entropies in the thermodynamic limit. (Note that such an equivalence would imply that thermodynamic integration yields a state function in this limit.) We hope to address this point in future work.

Our results show that the thermodynamics of nonequilibrium systems (even in steady states) is fundamentally different from that of equilibrium. Indeed, the Shannon entropy can be a nonconcave function of energy in the two-temperature Ising model, a fact that calls into question its use in thermodynamic analyses. (Note that the violation of concavity in no way depends on our definitions of T or S_{th} ; these quantities are not involved in calculating S_S .) Since the Shannon entropy provides the link between thermodynamics and information theory, the nature of this connection for far-from-equilibrium systems is unclear.

We believe the failure to define a steady-state entropy stems from the fact that, out of equilibrium, the stationary probability distribution on configuration space is not of the canonical form, i.e., $P(C) \neq (1/Z) \exp[-E(C)/T]$. It is this relation (in the canonical ensemble, and analogous ones in the other ensembles) that leads to equality of thermodynamic and information entropies. A nonequilibrium drive (essentially by definition) alters the stationary probability distribution so it cannot be written in canonical form.

Recently, Guioth and Bertin [32] showed that in the weak-exchange limit it is possible to define a chemical potential for NESS, provided the particle-exchange dynamics between systems takes a factorized form; inconsistencies arise when it does not [33]. Our study shows that even when the Guioth-Bertin conditions are satisfied, the entropy obtained via thermodynamic integration may not be a state function, and that it differs from the Shannon entropy.

Summarizing, a simple, physically motivated approach to defining an entropy for nonequilibrium steady states is found to be inviable. At the same time, maximization of the Shannon entropy does not predict coexistence out of equilibrium. The question of whether a thermodynamic entropy can be defined far from equilibrium remains unanswered.

ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by CNPq and Capes, Brazil.

APPENDIX A: CHEMICAL POTENTIAL FOR SMALL SYSTEMS

The relation between temperature, energy, and entropy expressed in Eq. (1) can be applied directly to the KLS and TTI. The case of the lattice gas with NN exclusion demands more care, since we work with a fixed number of particles N . In the large- L limit, the chemical potential of an athermal

lattice gas, driven or not, is defined so [23]

$$\mu = k_B T \ln \frac{\rho}{\rho_{op}}, \quad (\text{A1})$$

where ρ is the fraction of occupied sites, and ρ_{op} is the stationary average density of open sites (i.e., vacant sites at which a particle can be inserted without violating excluded-volume conditions), over configurations with $N = \rho L^d$ particles. The above relation follows from coexistence with a particle reservoir, is equivalent to the general definition proposed by Sasa and Tasaki [14], and is consistent with the zeroth law of thermodynamics, as verified in [23].

The relation between entropy and chemical potential is $(\partial S / \partial N)_{E,V} = -\mu^*$. For a small system, however, the derivative should be replaced with a finite difference, i.e., $\Delta S \equiv S(N, E, V) - S(N-1, E, V)$. Consider an equilibrium athermal system of size L containing a fixed number N of particles. Denoting the number of distinct configurations by $\Omega(L, N)$, and noting that in equilibrium all such configurations are equally probable, we have

$$S(L, N) = \ln \Omega(L, N), \quad (\text{A2})$$

and

$$\Delta S(L, N) = \ln \frac{\Omega(L, N)}{\Omega(L, N-1)}. \quad (\text{A3})$$

(Recall that we have set Boltzmann's constant to unity.)

Let $\Gamma(L, N)$ denote the space of configurations of system (L, N) , so that $\Omega(L, N) = |\Gamma(L, N)|$ where $|\Lambda|$ denotes the cardinality of set Λ . For each configuration $\mathcal{C} \in \Gamma(L, N)$, let $N_{op}(\mathcal{C})$ be the number of open sites. Given a configuration $\mathcal{C} \in \Gamma(L, N-1)$, we can form $N_{op}(\mathcal{C})$ distinct configurations in $\Gamma(L, N)$ by inserting a particle at one of the open sites. Each of these new, N -particle configurations can be obtained in N distinct manners, since removing a particle from such a configuration generates a configuration in $\Gamma(L, N-1)$ with an open site where the particle was removed. Thus,

$$\Omega(L, N) = \frac{1}{N} \sum_{\mathcal{C} \in \Gamma(L, N-1)} N_{op}(\mathcal{C}). \quad (\text{A4})$$

Introducing the mean number of open sites per configuration in $\Gamma(L, N-1)$,

$$\bar{N}_{op}(L, N-1) \equiv \frac{1}{\Omega(L, N-1)} \sum_{\mathcal{C} \in \Gamma(L, N-1)} N_{op}(\mathcal{C}), \quad (\text{A5})$$

we have

$$\Delta S = -\mu^* = \ln \frac{\bar{N}_{op}(L, N-1)}{N}, \quad (\text{A6})$$

which provides the relation between entropy and particle number in a small athermal system in equilibrium. Equation (A6) is simply the Widom insertion relation [34] specialized to athermal systems. [Dividing numerator and denominator on the r.h.s. by the number of sites, we recover Eq. (A1) in the large- L limit.]

Now, in an athermal lattice gas, all configurations have the same energy, so the chemical potential at fixed drive should depend only on N , $\bar{N}_{op}$, and L . The effect of the drive is to favor certain configurations over others. Thus we use Eq. (A6)

to define μ^* , but with the mean number of open sites now given by

$$\bar{N}_{op}(L, N-1) = \sum_{\mathcal{C} \in \Gamma(L, N-1)} P(\mathcal{C}) N_{op}(\mathcal{C}). \quad (\text{A7})$$

The thermodynamic entropy $S_{th}(L, N)$ is obtained by iterating $\Delta S = \ln[\bar{N}_{op}(L, N-1)/N]$, where we take $S(L, 0) \equiv 0$, as in equilibrium. (The drive cannot alter the entropy if there are no particles for it to act upon.)

We want to know if μ^* as defined by Eq. (A6) is proportional to the finite difference of the *Shannon entropy* of the stationary probability distribution,

$$S_S(L, N) \equiv - \sum_{\mathcal{C} \in \Gamma(L, N)} P(\mathcal{C}) \ln P(\mathcal{C}), \quad (\text{A8})$$

that is, if the following relation holds:

$$\begin{aligned} & \sum_{\mathcal{C} \in \Gamma(L, N)} P(\mathcal{C}) \ln P(\mathcal{C}) - \sum_{\mathcal{C} \in \Gamma(L, N-1)} P(\mathcal{C}) \ln P(\mathcal{C}) \\ &= \ln \frac{\bar{N}_{op}(L, N-1)}{N}. \end{aligned} \quad (\text{A9})$$

(Note that in the two terms on the l.h.s. of the expression above, $P(\mathcal{C})$ refers to two different steady states, one having N particles, the other, $N-1$.) This is the relation that we test numerically.

For a nonathermal lattice gas with nearest-neighbor interactions on a hypercubic lattice of L^d sites in d dimensions, we have

$$\mu^*(\beta, N, L) = -\ln \frac{Z(\beta, N, L)}{Z(\beta, N-1, L)}, \quad (\text{A10})$$

where Z denotes the canonical partition function. Now consider the quantity g defined in Sec. II:

$$\begin{aligned} g &= \sum_{j=0}^q \rho^-(j) e^{-\beta j} = \frac{1}{L^d} \sum_{j=0}^q \frac{e^{-\beta j}}{Z(\beta, N, L)} \sum_{\mathcal{C} \in \Gamma(L, N)} e^{-\beta E(\mathcal{C})} \\ &\times \sum_{i|\sigma_i=1} \delta_{n(i), j}, \end{aligned} \quad (\text{A11})$$

where the final sum is over occupied sites in configuration $\mathcal{C}$ and $n(i)$ is the number of occupied nearest neighbor of site i . Noting that when remove a particle with j occupied neighbors from configuration $\mathcal{C} \in \Gamma(L, N)$, we obtain a configuration $\mathcal{C}' \in \Gamma(L, N-1)$ with energy $E(\mathcal{C}') = E(\mathcal{C}) + j$, we may write

$$\begin{aligned} gZ(\beta, N, L) &= \frac{1}{L^d} \sum_{\mathcal{C} \in \Gamma(L, N)} \sum_{j=0}^q \sum_{i|\sigma_i=1} \delta_{n(i), j} e^{-\beta E(\mathcal{C}')} \\ &= \frac{N}{L^d} \sum_{\mathcal{C}' \in \Gamma(L, N-1)} e^{-\beta E(\mathcal{C}')}. \end{aligned} \quad (\text{A12})$$

Finally, we note that each configuration $\mathcal{C}' \in \Gamma(L, N-1)$ can be obtained in N distinct ways by removing a particle from a configuration $\mathcal{C} \in \Gamma(L, N)$, whereas each configuration in $\Gamma(L, N)$ can be generated in $L^d - (N-1)$ ways by adding a particle to a configuration in $\Gamma(L, N-1)$. Thus the sum over $\mathcal{C} \in \Gamma(L, N)$ in the r.h.s. of Eq. (A12) is

$[L^d - (N - 1)]Z(\beta, N - 1, L)/N$, so that

$$g = \left(1 - \frac{N - 1}{L}\right) \frac{Z(\beta, N - 1, L)}{Z(\beta, N, L)}, \quad (\text{A13})$$

and

$$\mu^*(\beta, N, L) = \ln \frac{g}{1 - \frac{N-1}{L^d}}. \quad (\text{A14})$$

APPENDIX B: TWO-TEMPERATURE ISING MODEL: SYSTEMS OF TWO AND FOUR SPINS

Two-site system. Consider a pair of coupled Ising spins, σ_1 and σ_2 coupled to reservoirs at inverse temperatures β_A and β_B , respectively. The configurations are $\mathcal{C}_1 = (+, +)$, $\mathcal{C}_2 = (+, -)$, $\mathcal{C}_3 = (-, +)$, and $\mathcal{C}_4 = (-, -)$, with energies $E_1 = E_4 = -1$ and $E_2 = E_3 = +1$. Letting $\kappa_i = \exp[\beta_i]$, the master equation for the probabilities p_j ($j = 1, \dots, 4$) can be written

$$\begin{aligned} \dot{p}_1 &= \kappa_B p_2 + \kappa_A p_3 - w_1 p_1, \\ \dot{p}_2 &= \kappa_A^{-1} (p_1 + p_4) - w_2 p_2, \\ \dot{p}_3 &= \kappa_B^{-1} (p_1 + p_4) - w_2 p_3, \\ \dot{p}_4 &= \kappa_A p_2 + \kappa_B p_3 - w_1 p_4, \end{aligned} \quad (\text{B1})$$

where $w_1 = \kappa_A^{-1} + \kappa_B^{-1}$ and $w_2 = \kappa_A + \kappa_B$. Symmetry implies that the stationary probabilities $\bar{p}_j$ satisfy $\bar{p}_1 = \bar{p}_4$ and $\bar{p}_2 = \bar{p}_3$. One readily verifies that

$$\bar{p}_1 = \frac{1}{2(1 + \kappa_A^{-1} \kappa_B^{-1})} \quad (\text{B2})$$

and

$$\bar{p}_2 = \frac{\kappa_A^{-1} \kappa_B^{-1}}{2(1 + \kappa_A^{-1} \kappa_B^{-1})}. \quad (\text{B3})$$

The mean energy in the stationary state is

$$\bar{E} = -\frac{1 - e^{-(\beta_A + \beta_B)}}{1 + e^{-(\beta_A + \beta_B)}} = -\tanh \beta, \quad (\text{B4})$$

if we take $\beta = (\beta_A + \beta_B)/2$, the average of the two inverse temperatures. This simple expression for the effective inverse temperature arises from the fact that the Boltzmann factors $\exp[-\beta_A]$ and $\exp[-\beta_B]$ enter the stationary probability distribution in a multiplicative manner. In this simple case, the thermodynamic temperature is in fact $T = 1/\beta$. To see this, consider the stationary energy flux J_E between the system and a reservoir at temperature T . Considering all eight possible transitions, we have

$$J_E = 4\bar{p}_1 e^{-\beta} - 4\bar{p}_2 e^{\beta} = 0, \quad (\text{B5})$$

because $\bar{p}_1 = e^{2\beta} \bar{p}_2$.

Four-site system. We consider the TTI on a lattice of 2×2 sites. Using symmetries, the configurations are found to fall into five distinct equivalence classes, listed in Fig. 11 along with their associated configuration numbers ω and the classes accessible from each class. Consider class *a*. From the figure, one sees that a configuration in this class is accessible via two transitions from configurations in class *b*, and two in class *c*. The associated transition rates are $e^{2\beta_A} \equiv \kappa_A$ and

Class	Conf.	ω	In/Out
a		2	b(2), c(2)
b		4	a, d, e(2)
c		4	a, d, e(2)
d		2	b(2), c(2)
e		4	b(2), c(2)

FIG. 11. Configuration classes and transitions for the TTI model on a lattice of 2×2 sites. For each of the five classes, a representative configuration is shown, followed by the number ω of configurations in the class. The final column (In/Out) lists the classes accessible from the given class, and from which it is accessible. The number 2 in parentheses indicates that there are two distinct transitions between the classes. Squares with light color: sublattice A; white squares: sublattice B.

$e^{2\beta_B} \equiv \kappa_B$, respectively. A configuration in class *a* can make transitions to classes *b* and *c* (there are again two distinct transitions in each case), with associated rates κ_A^{-1} and κ_B^{-1} , respectively. Enumerating the transitions in this manner, we arrive at the following set of equations of motion, in which the probabilities of a representative configuration of classes *a*, *b*, $\dots$, *e* are denoted by α , β , $\dots$, ϵ :

$$\dot{\alpha} = 2\kappa_A \beta + 2\kappa_B \gamma - 2(\kappa_A^{-1} + \kappa_B^{-1})\alpha, \quad (\text{B6})$$

$$\dot{\beta} = \kappa_A^{-1} \alpha + \kappa_A \delta + 2\epsilon - (2 + \kappa_A + \kappa_A^{-1})\beta, \quad (\text{B7})$$

$$\dot{\gamma} = \kappa_B^{-1} \alpha + \kappa_B \delta + 2\epsilon - (2 + \kappa_B + \kappa_B^{-1})\gamma, \quad (\text{B8})$$

$$\dot{\delta} = 2\kappa_A^{-1} \beta + 2\kappa_B^{-1} \gamma - 2(\kappa_A + \kappa_B)\delta, \quad (\text{B9})$$

$$\dot{\epsilon} = 2\gamma + 2\beta - 4\epsilon. \quad (\text{B10})$$

Using the normalization condition, $\sum_i \omega_i p_i = 1$, straightforward algebra leads to the stationary solution:

$$\alpha^* = \frac{\kappa_A \kappa_B (\kappa_A^2 \kappa_B^2 + \kappa_A^2 \kappa_B + \kappa_A \kappa_B^2 + \kappa_A^2 - \kappa_A \kappa_B + \kappa_B^2)}{W(\kappa_A, \kappa_B)}, \quad (\text{B11})$$

$$\beta^* = \frac{\kappa_A (\kappa_B^3 + \kappa_B^2 + \kappa_A \kappa_B + \kappa_A)}{W(\kappa_A, \kappa_B)}, \quad (\text{B12})$$

$$\gamma^* = \frac{\kappa_B (\kappa_A^3 + \kappa_A^2 + \kappa_A \kappa_B + \kappa_B)}{W(\kappa_A, \kappa_B)}, \quad (\text{B13})$$

$$\delta^* = \frac{\kappa_A^2 - \kappa_A \kappa_B + \kappa_A + \kappa_B^2 + \kappa_B + 1}{W(\kappa_A, \kappa_B)}, \quad (\text{B14})$$

$$\epsilon^* = \frac{\kappa_A^3 \kappa_B + 2\kappa_A^2 \kappa_B + \kappa_A^2 + \kappa_A \kappa_B^3 + 2\kappa_A \kappa_B^2 + \kappa_B^2}{2W(\kappa_A, \kappa_B)}, \quad (\text{B15})$$

where

$$\begin{aligned} W(\kappa_A, \kappa_B) = & 2\kappa_A^3 \kappa_B^3 + 2\kappa_A^3 \kappa_B^2 + 8\kappa_A^3 \kappa_B + 2\kappa_A^2 \kappa_B^3 - 2\kappa_A^2 \kappa_B^2 \\ & + 12\kappa_A^2 \kappa_B + 8\kappa_A^2 + 8\kappa_A \kappa_B^3 + 12\kappa_A \kappa_B^2 - 2\kappa_A \kappa_B \\ & + 2\kappa_A + 8\kappa_B^2 + 2\kappa_B + 2. \end{aligned} \quad (\text{B16})$$

-
- [1] U. Seifert, Entropy Production along a Stochastic Trajectory and an Integral Fluctuation Theorem, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 040602 (2005).
- [2] G. E. Crooks, Entropy production fluctuation theorem and the nonequilibrium work relation for free energy differences, *Phys. Rev. E* **60**, 2721 (1999).
- [3] H. Qian, Mesoscopic nonequilibrium thermodynamics of single macromolecules and dynamic entropy-energy compensation, *Phys. Rev. E* **65**, 016102 (2001).
- [4] K. R. Narayanan and A. R. Srinivasa, Shannon-entropy-based nonequilibrium “entropic” temperature of a general distribution, *Phys. Rev. E* **85**, 031151 (2012).
- [5] U. Seifert, Stochastic thermodynamics, fluctuation theorems and molecular machines, *Rep. Prog. Phys.* **75**, 126001 (2012).
- [6] S. Ray, A. Baura, and B. C. Bag, Nonequilibrium entropic temperature and its lower bound for quantum stochastic processes, *Phys. Rev. E* **89**, 032148 (2014).
- [7] C. Van den Broeck and M. Esposito, Ensemble and trajectory thermodynamics: A brief introduction, *Physica A* **418**, 6 (2015).
- [8] T. S. Komatsu, N. Nakagawa, S.-i. Sasa, and H. Tasaki, Exact Equalities and Thermodynamic Relations for Nonequilibrium Steady States, *J. Stat. Phys.* **159**, 1237 (2015).
- [9] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, 2nd ed. (Wiley, New York, 1985).
- [10] T. Tomé and M. J. de Oliveira, Entropy production in irreversible systems described by a Fokker-Planck equation, *Phys. Rev. E* **82**, 021120 (2010).
- [11] T. Tomé and M. J. de Oliveira, Stochastic approach to equilibrium and nonequilibrium thermodynamics, *Phys. Rev. E* **91**, 042140 (2015).
- [12] T. Tomé and M. J. de Oliveira, Entropy Production in Nonequilibrium Systems at Stationary States, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 020601 (2012).
- [13] Y. Oono and M. Paniconi, Steady state thermodynamics, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **130**, 29 (1998).
- [14] S.-i. Sasa and H. Tasaki, Steady state thermodynamics, *J. Stat. Phys.* **125**, 125 (2006).
- [15] S. R. Williams, D. J. Searles, and D. J. Evans, On the relationship between dissipation and the rate of spontaneous entropy production from linear irreversible thermodynamics, *Mol. Sim.* **40**, 208 (2014).
- [16] T. Hatano and S.-I. Sasa, Steady-State Thermodynamics of Langevin Systems, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3463 (2001).
- [17] K. Hayashi and S.-i. Sasa, Thermodynamic relations in a driven lattice gas: Numerical experiments, *Phys. Rev. E* **68**, 035104(R) (2003).
- [18] E. Bertin, K. Martens, O. Dauchot, and M. Droz, Intensive thermodynamic parameters in nonequilibrium systems, *Phys. Rev. E* **75**, 031120 (2007).
- [19] P. Pradhan, C. P. Amann, and U. Seifert, Nonequilibrium Steady States in Contact: Approximate Thermodynamic Structure and Zeroth Law for Driven Lattice Gases, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 150601 (2010).
- [20] P. Pradhan, R. Ramsperger, and U. Seifert, Approximate thermodynamic structure for driven lattice gases in contact, *Phys. Rev. E* **84**, 041104 (2011).
- [21] S. Chatterjee, P. Pradhan, and P. K. Mohanty, Gammalike Mass Distributions and Mass Fluctuations in Conserved-Mass Transport Processes, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 030601 (2014).
- [22] S. Chatterjee, P. Pradhan, and P. K. Mohanty, Zeroth law and nonequilibrium thermodynamics for steady states in contact, *Phys. Rev. E* **91**, 062136 (2015).
- [23] R. Dickman and R. Motai, Inconsistencies in steady-state thermodynamics, *Phys. Rev. E* **89**, 032134 (2014).
- [24] R. Dickman, First- and second-order phase transitions in a driven lattice gas with nearest-neighbor exclusion, *Phys. Rev. E* **64**, 016124 (2001).
- [25] S. Katz, J. L. Lebowitz, and H. Spohn, Phase transitions in stationary nonequilibrium states of model lattice systems, *Phys. Rev. B* **28**, 1655 (1983).
- [26] B. Schmittmann and R. K. P. Zia, in *Statistical Mechanics of Driven Diffusive Systems*, Phase Transitions and Critical Phenomena Vol. 17, edited by C. Domb and J. L. Lebowitz (Academic, London, 1995).
- [27] J. Marro and R. Dickman, *Nonequilibrium Phase Transitions in Lattice Models* (Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1999).
- [28] H. W. J. Blöte, J. R. Heringa, A. Hoogland, and R. K. P. Zia, Critical properties of non-equilibrium systems without global currents: Ising models at two temperatures, *J. Phys. A* **23**, 3799 (1990).
- [29] J. R. Heringa, H. W. J. Blöte, and A. Hoogland, Critical properties of 3D Ising systems with non-Hamiltonian dynamics, *Int. J. Mod. Phys. C* **05**, 589 (1994).
- [30] R. Dickman, Numerical analysis of the master equation, *Phys. Rev. E* **65**, 047701 (2002).
- [31] R. Dickman, Absorbing-state phase transitions: Exact solutions of small systems, *Phys. Rev. E* **77**, 030102(R) (2008).
- [32] J. Guioth and E. Bertin, Large deviations and chemical potential in bulk-driven systems in contact, *Europhys. Lett.* **123**, 10002 (2018).
- [33] R. Dickman, Failure of steady-state thermodynamics in nonuniform driven lattice gases, *Phys. Rev. E* **90**, 062123 (2014).
- [34] B. Widom, Some topics in the theory of fluids, *J. Chem. Phys.* **39**, 2808 (1963).